

FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA
MATERIALELOR

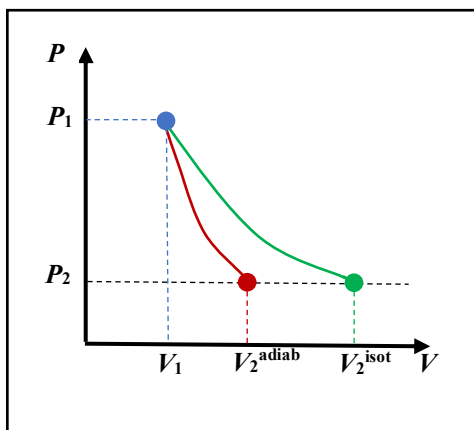
CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE
"C.D. NENIȚESCU"

Ediția a XXIX-a - București, 27 Noiembrie 2021

Chimie Fizică

Subiectul 1.

- a) Demonstrați că pentru un gaz ideal V_2^{adiab} într-o transformare adiabată reversibilă este mai mic decât V_2^{isot} într-o transformare izotermă, știind că pentru un proces izoterm $P \cdot V = \text{const}$ și pentru un proces adiabat $P \cdot V^\gamma = \text{const}$, unde $\gamma = C_p/C_v$.
- b) Considerând transformările din graficul de mai jos cum variază temperatura?



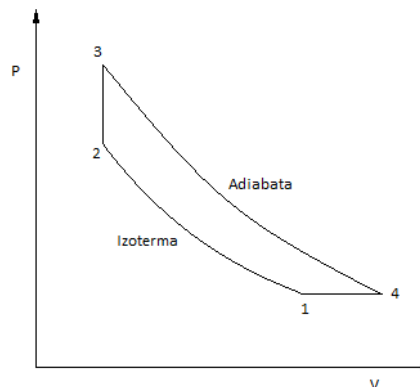
10 puncte

Subiectul 2.

O mașină termică funcționează după ciclul termodinamic prezentat în figura alăturată. Gazul folosit este He și se consideră comportare ideală a gazului.

Cunoscând parametrii de stare din tabelul de mai jos, să se calculeze variația de energie internă, variația de entalpie, căldura și lucrul mecanic pentru fiecare transformare și pentru întregul ciclu.

Starea	P, atm	V, L	T, K
1	1	2	298.15
2		0.4	
3			
4		2.2	



10 puncte

Subiectul 3.

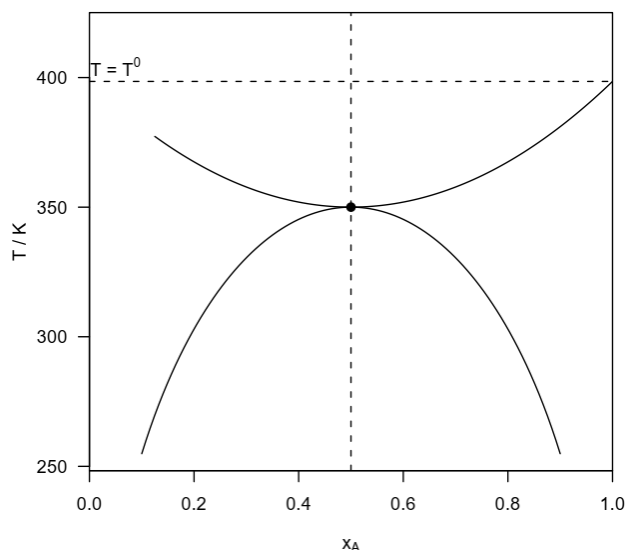
Două substanțe, A și B formează o fază lichidă neideală, caracterizată cu suficientă precizie de modelul Hildebrandt:

$$G^E = K \cdot x_A \cdot x_B$$

unde K este o constantă independentă de temperatură, egală cu 5820 J/mol.

O cantitate de 7 mol de B (la temperatura T^o) este adăugată încet, sub agitare continuă, peste 1 mol de A, aflat la aceeași temperatură. Cunoscând capacitățile calorice molare ale celor doi componenți, $C_{p,A} = C_{p,B} = 30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, să se determine valoarea minimă a temperaturii T^o pentru care sistemul ramane unifazic pe tot parcursul experimentului.

Titrarea are loc la temperatură constantă, în condiții care pot fi considerate adiabate.



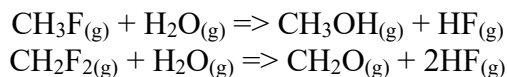
Funcția curbei de miscibilitate este:

$$T = \frac{K}{R} \cdot \frac{2x_A - 1}{\ln \frac{x_A}{1 - x_A}}$$

10 puncte

Subiectul 4.

Considerând datele din tabel să se calculeze dacă reacțiile:



sunt favorizate din punct de vedere termodinamic la temperatura de 298 K. Experimental se observă că doar prima reacție are loc (hidroliza fluorocarburilor are loc în general în mediu acid, și mai puțin în mediu bazic). Să se explice rezultatele obținute pentru aceste reacții.

Substanța	$\Delta^f H_{298}^o$, kJ·mol ⁻¹	S_{298}^o , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
CH ₃ F _(g)	-234.3	222.84
CH ₂ F _{2(g)}	-450.66	246.7
H ₂ O _(g)	-241.83	188.84
CH ₃ OH _(g)	-205	239.9
CH ₂ O _(g)	-115.9	218.95
HF _(g)	-272.55	173.78

10 puncte

Subiectul 5.

Dependența presiunii de vapori cu temperatura pentru SO₂, solid și respectiv lichid este dată de expresiile:

$$SO_2(s) \quad \ln\left(\frac{P}{\text{torr}}\right) = 22.539 - \frac{3892.1}{T/K}$$

$$SO_2(l) \quad \ln\left(\frac{P}{\text{torr}}\right) = 18.009 - \frac{2998.9}{T/K}$$

- Să se calculeze temperatura și presiunea punctului său triplu.
- Să se calculeze entalpiile de topire, vaporizare și sublimare.

Se dă $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

10 puncte

Subiectul 6.

Se dă un vas cilindric de 10 L, prevăzut cu un capac cu ventil. Vasul este încărcat cu 8 L de apă, după care capacul este închis ermetic. Prin ventil, se introduce în vas dioxid de carbon până când aerul este complet înlocuit, iar presiunea în perna de gaz ajunge la 1 MPa. Știind că relația dintre presiunea dioxidului de carbon în faza gazoasă și fracția sa molară în faza lichidă, într-un sistem aflat în echilibru termodinamic, este dată de legea lui Henry:

$$K_{CO_2} \cdot x_{CO_2} = P_{CO_2}$$

unde K_{CO_2} este constanta Henry a dioxidului de carbon în lichidul respectiv, x_{CO_2} este fracția molară a dioxidului de carbon în faza lichidă, iar P_{CO_2} este presiunea sa în faza gazoasă. Să se calculeze câtă apă trebuie introdusă prin ventil, după stabilirea echilibrului, astfel încât presiunea din sistem să devină 0.237 MPa.

Se dau:

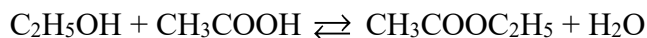
- Constanta Henry a dioxidului de carbon în apă, $K_{CO_2} = 1.25 \times 10^6 \text{ mmHg}$.
- Temperatura sistemului (menținută constantă prin termostatare), $T = 298 \text{ K}$.

Se neglijează presiunea de vapori a apei la temperatura sistemului.

10 puncte

Subiectul 7.

La temperatura de 95°C și presiunea de 1 bar, sistemul etanol + acid acetic + acetat de etil + apă formează două faze, una lichidă și una de vapori. În ambele faze are loc reacția:



Folosind datele de mai jos, să se determine în ce fază este favorizată reacția în aceste condiții de temperatură și presiune.

Substanța	$\Delta^f H_{298}^\circ$, kJ·mol ⁻¹	S_{298}° , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	T_f , K	$\Delta^v H_{T_f}^\circ$, kJ·mol ⁻¹	\overline{C}_p^L , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	\overline{C}_p^V , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Etanol	-276.0	160.7	351.5	42.3	118.72	81.22
Acid acetic	-483.52	158.0	391.2	51.6	137.0	79.66
Acetat de etil	-480.57	259.4	350.2	35.0	168.82	136.22
Apă	-285.83	69.95	373.17	40.70	75.31	35.93

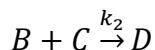
Nota: În tabelul de mai sus, T_f este temperatura normală de fierbere, iar capacitățile calorice au fost mediate pe domeniul relevant de temperatură. De asemenea, mărimile specificate pentru temperatura de 298 K se referă la starea termodinamic stabilă a substanței.

10 puncte

Subiectul 8.

Pentru reacția $A + C \rightarrow D$ se consideră următorul mecanism de reacție:

$A \rightleftharpoons B$ (cu constantele de reacție k_1 pentru reacția directă și k_{-1} pentru reacția inversă)

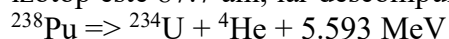


Dacă se presupune că B este un intermediar, pe baza metodei stării staționare, scrieți expresia vitezei de reacție pentru A .

10 puncte

Subiectul 9.

Pentru obținerea energiei electrice necesare funcționării dispozitivelor instalate pe sondele spațiale care studiază planete îndepărtate, din cauza distanței prea mari față de soare, celulele fotovoltaice nu sunt suficiente. De aceea, se folosesc generatoare electrice care utilizează căldura generată prin dezintegrările radioactive. Acestea au o incintă izolată termic în care se găsește sursa radioactivă și mai multe termocupluri de putere care convertesc căldura în curent electric. Astfel, acestea pot funcționa o perioadă lungă de timp fără întreținere. Unul din radioizotopii care se pot folosi în aceste celule este ²³⁸Pu sub formă de oxid, PuO₂. Cunoscând că timpul de înjumătățire al acestui izotop este 87.7 ani, iar descompunerea radioactivă are loc conform ecuației:



să se calculeze:

- a) Constanta de dezintegrare;
 b) Activitatea radioactivă (numărul de atomi care se dezintegrează pe secundă) a 1 g de $^{238}\text{PuO}_2$ proaspăt preparat;
 c) Cantitatea de energie eliberată într-o secundă (puterea generată) prin dezintegrare radioactivă a 1 g de $^{238}\text{PuO}_2$ proaspăt preparat;
 d) Care este activitatea radioactivă și puterea generată de 1 g de $^{238}\text{PuO}_2$ după 50 de ani de la preparare?
 Se cunosc: $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

10 puncte

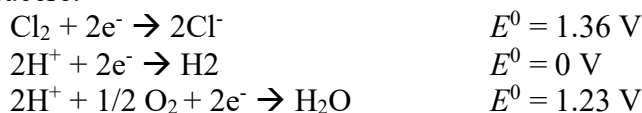
Subiectul 10.

În urmă cu mai mulți ani a fost făcută o propunere îndrăzneță [Chem. Eng. News, 1970] pentru a ridica la suprafață epava Titanicului scufundată în Atlantic la o adâncime de aproximativ 3.2 km (și o presiune de aproximativ 330 atm). Planul implica utilizarea unor flotoare umplute cu hidrogen produs prin electroliza apei de mare la locul scufundării. Astfel, catodii urmau să fie fixați în interiorul flotoarelor pentru a colecta H_2 ; iar anozii în exterior (O_2 și Cl_2 degajate la anod urmând a se disipa în apa mării). Problema a stârnit interes din punctul de vedere al fezabilității de a genera suficient hidrogen prin electroliză.

Pentru a răspunde la această problemă se cer următoarele calcule:

- a) Care este densitatea $\text{H}_2(\text{g})$ la P și T vasului scufundat?
 b) Care este volumul minim de apă de mare ce ar trebui dezlucuit?
 c) Care este numărul de moli de $\text{H}_2(\text{g})$ ce trebuie generat?
 d) Care este sarcina electrică necesară pentru producerea $\text{H}_2(\text{g})$?
 e) Care este diferența minimă de potențial între anod și catod ilustrată de ecuația Nernst?
 f) Care este energia electrică minimă necesară pentru a ridica epava prin procedeul descris?
 În cat timp ar putea fi generată această energie de o centrală electrică cu putere de 20 MW?

Se cunosc: masa epavei $m = 66000$ tone; concentrația ionilor Cl^- și pH-ul apei mării: $C_{\text{Cl}^-} = 0.5 \text{ M}$ și $\text{pH} = 7$; densitatea apei la $t = 4^\circ\text{C}$, $\rho = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$ și următoarele potențiale standard de reducere:



10 puncte

Notă: Toate subiectele sunt notate cu 10 puncte, din care 1 din oficiu. Succes!