

FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA
MATERIALELOR

CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE
"C.D. NENIȚESCU"

Ediția a XXX-a - București, 26 Noiembrie 2022

Chimie Fizică

Subiectul 1.

O mașină termică funcționează după ciclul termodinamic prezentat în figura de mai jos. Se folosesc 0.220 kg CO₂ și se consideră comportare ideală a gazului. Pe baza parametrilor de stare din tabelul de mai jos, să se calculeze lucrul mecanic, l , variația de energie internă, Δu , căldura, q , și variația de entalpie, Δh , pentru fiecare transformare și pentru întregul ciclu.

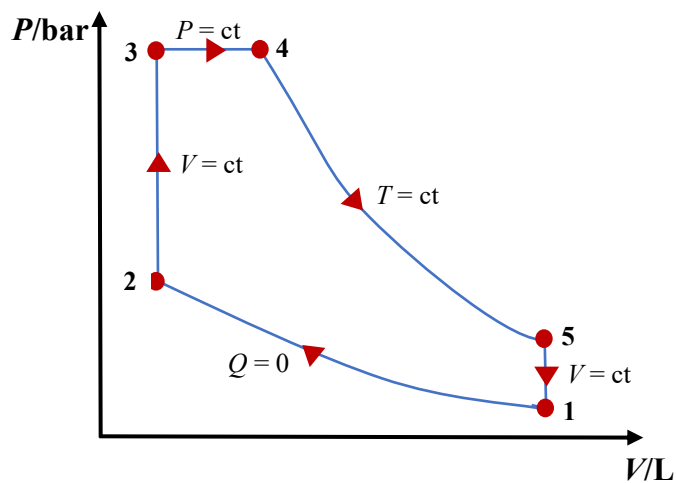
Se cunosc:

$$C_p = 4 \cdot R$$

$$R = 0.085 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$1 \text{ bar} \cdot \text{L} = 98.15 \text{ J}$$

Starea	P , bar	V , L	T , K
1	1.5		300
2	12		
3	30		
4	30		1600
5			1600



10 puncte

Subiectul 2.

O cantitate de gaz monoatomic ideal parcurge următorul ciclu termodinamic:

- din starea 1 definită de parametrii de stare $P = 1 \text{ atm}$, $v = 1 \text{ L}$ și $T = 300 \text{ K}$ este comprimat izoterm până în starea 2 unde presiunea este de 20 atm;
- în starea 2 este încălzit izobar până în starea 3;
- revine în starea 1 printr-o destindere adiabată.

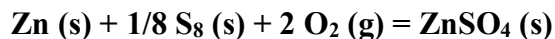
a) Să se calculeze parametrii de stare în stările 2 și 3.

b) Să se schițeze transformările în diagrame P - V , V - T și P - T .

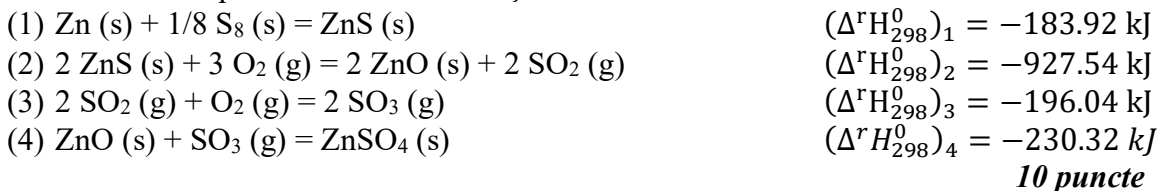
10 puncte

Subiectul 3.

Să se calculeze entalpia de reacție standard, $\Delta^r H_{298}^0$, pentru reacția:



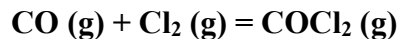
dacă se cunosc entalpiile următoarelor reacții:



10 puncte

Subiectul 4.

Să se calculeze entalpia liberă de reacție, $\Delta^r G_T^0$, la $T = 1000 \text{ K}$ pentru reacția:



dacă se cunosc următoarele date:

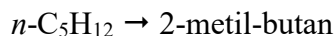
Substanța	$\Delta^f H_{298}^0, \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	$C_p^0, \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
CO(g)	-110.53	197.66	$25.57 + 6.10 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4.05 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Cl ₂ (g)	0	223.08	$33.05 + 12.23 \cdot 10^{-3} \cdot T - 12.07 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
COCl ₂ (g)	-220.08	283.80	$36.65 + 115.13 \cdot 10^{-3} \cdot T - 128.62 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Se dă $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

10 puncte

Subiectul 5.

O posibilitate pentru mărirea cifrei octanice a benzinelor este reacția de izomerizare a n -alcanilor sub influența unor catalizatori de genul halogenurilor de aluminiu cu urme de apă. Cunoscând datele din tabel, să se calculeze compoziția de echilibru la temperatura de 298 K pentru reacția:



știind că aceasta are loc la o presiune la care ambii participanți se găsesc în fază de gaz ideal.

Substanța	$S_{298}^0, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta^f H_{298}^0, \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	263.47	-173.5
2-metil-butan	260.41	-178.2

10 puncte

Subiectul 6.

Reacția $\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ a fost studiată din punct de vedere cinetic folosind metoda vitezelor inițiale.

Să se determine ordinele parțiale de reacție și să se scrie expresia vitezei de reacție cunoscând datele din tabelul de mai jos:

pH	$c\text{Fe}^{2+}$, mol/L	$c\text{CrO}_4^{2-}$, mol/L	$c\text{Fe}^{3+}$, mol/L	v
4	a	a	a	b
3	a	a	a	100b
4	2a	a	a	4b
4	a	2a	a	3.25b
4	a	a	2a	0.5b

10 puncte

Subiectul 7.

Pentru măsurarea presiunii de vapori a apei, un cercetător a construit un aparat cu două compartimente, separate de un piston care alunecă etanș, dar fără frecare. Apa este introdusă în compartimentul din stânga, iar compartimentul din dreapta este dotat cu un senzor pentru măsurarea presiunii. Temperatura întregului sistem poate fi controlată cu ajutorul unei mantale de încălzire. Operarea aparatului implică următorii pași:

1. Se ajustează poziția pistonului, astfel încât compartimentele să aibe volume egale.
2. Se introduce o cantitate suficientă de apă în compartimentul din stânga.
3. Cu ajutorul unei pompe de vid, se evacuează cât mai mult aer din spațiul de deasupra lichidului.
4. Se închide ermetic aparatul și se ajustează temperatura.
5. La stabilirea echilibrului, se citește presiunea din compartimentul din dreapta.

Știind că volumul întregului aparat este de 5 L, volumul de apă introdus în compartimentul din stânga este de 250 mL, temperatura inițială este de 293 K, presiunea inițială (la încărcare) este de 1 bar, iar în etapa de evacuare se elimină 90% din aerul rămas în compartimentul din stânga, să se determine presiunea indicată de aparat la temperaturile de 293 K, 373 K și 473 K, să se compare cu presiunile de saturație ale apei la aceste temperaturi și să se discute rezultatele.

Se neglijează variația de volum a lichidului, solubilitatea gazelor atmosferice în apă și grosimea pistonului. Se consideră că gazele au comportare ideală. Se cunoaște ecuația *Antoine* pentru echilibrul lichid-vapori al apei pure:

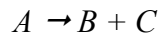
$$\lg(P_w^{sat}/\text{bar}) = 4.6543 - \frac{1435.264}{(T/K) - 64.848}$$

Se știe, de asemenea, că echilibrul lichid-vapori se stabilește atunci când presiunea parțială apei în faza de vapori este egală cu presiunea sa de saturație.

10 puncte

Subiectul 8.

O reacție de tipul:



are loc în fază gazoasă (presupusă ideală), într-un vas etanș, izolat adiabatic (cu izolația pe interior). Variația de energia internă de reacție standard la temperatura de 600 K este $\Delta^r U_{600}^0 = 200 \text{ kJ/mol}$, iar capacitățile calorice ale celor trei reactanți sunt, respectiv, $35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ și $15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Inițial, în vasul de reacție se află doar reactantul pur, la temperatura de 600 K și presiune atmosferică. Să se calculeze compoziția sistemului de reacție, presiunea și temperatura din vas după 1 min de la începutul reacției, dacă viteza acesteia are expresia:

$$v = k \cdot c_A = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot c_A$$

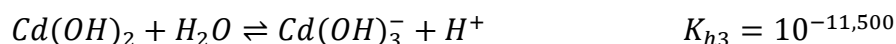
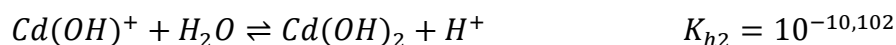
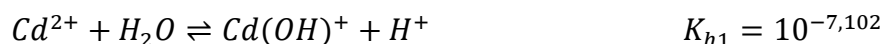
și se cunosc următoarele:

- Constanta de viteză la 25°C este egală cu $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- Concentrația inițială a reactantului este egală cu 1 mol/L
- Energia de activare este egală cu 10^5 J/mol
- La scara de timp a reacției, toate mărimile pot fi considerate constante pe un interval de maximum 20 s.

10 puncte

Subiectul 9.

Datorită toxicității sale deosebite, recuperarea avansată a cadmiului din soluții apoase este deosebit de importantă din punct de vedere ecologic. Studiile experimentale efectuate asupra acestor soluții au arătat că relația dintre solubilitatea cadmiului în apă și pH este puternic neliniară, solubilitatea totală a cadmiului prezentând un minim la $pH = 10,8$. Procesele care au loc într-o soluție apoasă de ioni de cadmiu (și pentru care se dau *constantele de hidroliză*) sunt:



Se cere:

- a) Să se arate că forma curbei de solubilitate observată experimental poate fi explicată numai prin formarea anionului complex $Cd(OH)_3^-$.
- b) Să se calculeze masa maximă de cadmiu care se poate recupera din 10 L de soluție neutră saturată de cadmiu (II) prin alcalinizare la pH -ul optim.

10 puncte

Subiectul 10.

Recipientul de deșeuri din laboratorul de chimie al unui liceu este utilizat pentru depozitarea următoarelor soluții apoase: nitrat de sodiu, sulfat de potasiu, acid clorhidric și clorură de staniu (II). Să se scrie care este reacția redox globală cea mai probabilă care are loc în vasul cu deșeuri.

10 puncte

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