

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII  
CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE  
“C.D. NENIȚESCU”

*Ediția a XXXI-a - București, 24-25 Noiembrie 2023*

***Chimie Fizică – Proba teoretică***

**Subiectul 1.**

Obținerea de biocombustibili este un subiect abordat cu mare entuziasm. Aceasta înseamnă adăugarea de etanol, obținut din zahăr sau porumb, în octan. Poate etanolul să producă energie termică mai mare decât octanul? Justificați răspunsul considerând un volum de 3,8 L de combustibil care alimentează un motor cu combustie internă ce atinge temperatura de 560 K.

Se cunosc:

Substanța	$\Delta_f H_{298}^o$ (kJ/mol)	$C_p^o$ , J/(mol·K)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (l)	-277,7	111,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (g)	-235,1	64,4
O <sub>2</sub> (g)	0	29,4
H <sub>2</sub> O (l)	-285,8	75,3
H <sub>2</sub> O (g)	-241,8	33,6
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	41,3

$$\Delta^{vap} H_{373, H_2O}^o = 40,65 \text{ kJ/mol}; \Delta^{vap} H_{351, CH_3CH_2OH}^o = 38,7 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta^{comb} H_{560, C_8H_{18}}^o = -5200 \text{ kJ/mol}; \rho_{CH_3CH_2OH} = 0,78 \text{ g/cm}^3; \rho_{C_8H_{18}} = 0,7 \text{ g/cm}^3.$$

Să se compare eficiența termică a motorului cu combustie internă alimentat cu fiecare dintre cei doi combustibili.

**Subiectul 2.**

Un amestec combustibil pentru rachetele spațiale constă din metilhidrazină și tetraoxid de diazot, care reacționează astfel:  $4 \text{ CH}_3\text{NHNH}_2 + 5 \text{ N}_2\text{O}_4 \rightarrow 4 \text{ CO}_2 + 9 \text{ N}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O}$ .

a) Să se calculeze entalpia standard de reacție la 3000 K pentru reacția dată.

- b) O rachetă spațială este lansată de pe o stație orbitală din imediata vecinătate a Pământului, având inițial o masă totală de 2000 tone, din care 1900 tone reprezintă amestecul combustibil (aflat în raport stoechiometric). Considerând o viteză constantă de consum de amestec combustibil de 28,8 kg/h la temperatura de mai sus, absența atracției gravitaționale încă de la punctul de plecare, absența frecării în spațiul cosmic, precum și că energia eliberată prin reacție se transpune integral în energie cinetică care pune în mișcare racheta, să se determine distanța pe care ar trebui să reușească să o parcurgă racheta până se epuizează combustibilul. Ar putea ajunge această rachetă pe Marte în condițiile considerate? Distanța Pământ-Marte este de 225 milioane de km.

Se cunosc datele din tabel:

Substanța	$C_p^\circ, \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta^f H_{298}^\circ, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta^{\text{vap}}H^\circ, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (la $T_{\text{vap}}, \text{K}$ )
$\text{CH}_3\text{NHNH}_2(\text{l})$	135	54,14	40,25 (la 360 K)
$\text{CH}_3\text{NHNH}_2(\text{g})$	$28,5 + 14,4 \cdot 10^{-2} T$		
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$83,9 + 3,98 \cdot 10^{-2} T$	9,16	
$\text{CO}_2(\text{g})$	$25 + 5,52 \cdot 10^{-2} T$	-393,5	
$\text{N}_2(\text{g})$	$25,4 + 0,45 \cdot 10^{-2} T$	0	
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	75,2	-285,6	40,65 (la 373 K)
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$30,1 + 10^{-2} T$		

Energia cinetică  $E_c$  este dată de:  $E_c = \frac{m \cdot v^2}{2}$ , în care  $m$  este masa și  $v$  viteza.

Viteza  $v$  reprezintă:  $v = \frac{dx}{d\tau}$ , adică derivata distanței  $x$  în raport cu timpul  $\tau$ .

Se dă și rezultatul integralei nedefinite:

$$\int \sqrt{\frac{x}{a-x}} dx = -\sqrt{a-x} \cdot \sqrt{x} - a \cdot \text{arctg} \left( \frac{\sqrt{a-x}}{\sqrt{x}} \right) + C$$

( $a$  fiind o constantă oarecare, iar  $C$  constanta de integrare)

### **Subiectul 3.**

Presiunea de vapori a naftalinei solide și lichide la diferite temperaturi este dată în tabel:

Substanța	$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$		$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{l})$	
	T, K	P, kPa	T, K	P, kPa
T, K	333,40	349,90	356,50	468,85
P, kPa	0,2448	0,7893	1,1744	53,774

La rezolvarea cerințelor următoare, se va considera că toate entalpiile de tranziție de fază nu depind de temperatură și presiune, iar vaporii se comportă ca un gaz ideal.

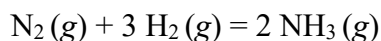
Se cere:

- a) Să se calculeze temperatura normală de fierbere a naftalinei (1 atm = 101,3 kPa).
- b) Să se calculeze variația entropiei la condensarea unui mol de naftalină la aceeași temperatură de mai sus.
- c) Să se calculeze temperatura și presiunea corespunzătoare punctului triplu al naftalinei.
- d) Să se estimeze valoarea entalpiei molare de topire a naftalinei.
- e) O bilă de naftalină solidă cu masa de 80 g, utilizată împotriva moliilor, este introdusă într-o cameră de formă cubică cu latura de 5 m, termostată la 25°C, care a fost vidată chiar înainte de introducerea naftalinei (s-a evacuat complet aerul pre-existent din cameră). Să se arate prin calcul că după un timp suficient de îndelungat va exista o singură fază în camera cubică, cunoscând masa molară a naftalinei egală cu 128 g·mol<sup>-1</sup> și constanta universală a gazelor ideale  $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

#### **Subiectul 4.**

Sinteza amoniacului este calea principală pentru fabricarea îngrășămintelor în agricultură. Procesul comercial utilizat astăzi este în esență același cu cel inventat de chimiștii germani Robert Bosch și Fritz Haber în 1908. În ceea ce privește impactul său asupra vieții umane, sinteza Haber-Bosch poate fi cel mai important proces chimic inventat vreodată, deoarece producția crescută de alimente, posibilă cu îngrășăminte pe bază de amoniac, a permis o creștere mare a populației Pământului în secolul al XX-lea. În anul 2000, peste 2 milioane de tone de amoniac au fost produse pe săptămână utilizând procesul Haber-Bosch, iar peste 98% din azotul anorganic introdus în solurile utilizate în agricultură ca îngrășământ, la nivel mondial, este generat prin procesul Haber-Bosch.

Se presupune că procesul de sinteză a amoniacului se desfășoară astfel: o probă care conține 2 moli de N<sub>2</sub> (g) și 6 moli de H<sub>2</sub> (g) este plasată într-un reactor de 100 L și adusă la echilibru la 750 K, cu formare de NH<sub>3</sub> (g), după reacția:



Entalpia de formare standard și entalpia liberă standard se consideră constante.

Se presupune că toți reactanții și produșii se comportă ca gaze ideale.

- a) Să se calculeze constanta de echilibru,  $K_P$ , la această temperatură;

Se cunosc:

$$\Delta^f H_{298, \text{NH}_3(\text{g})}^o = -45,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta^f G_{298, \text{NH}_3(\text{g})}^o = -16,5 \text{ kJ/mol}$$

- b) Să se calculeze presiunea totală la care se poate considera că gradul de transformare a  $H_2(g)$  la 750 K este 10%;
- c) Care sunt condițiile de presiune și temperatură la care se poate obține un randament maxim de obținere a  $NH_3(g)$ ?
- d) Să se afle temperatura la care s-ar putea inversa sensul de desfășurare spontană a reacției.

### **Subiectul 5.**

Să se determine ordinele parțiale de reacție,  $a$  și  $b$ , conform ecuației de viteză:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b.$$

folosind datele din tabelul de mai jos:

Viteza inițială, $v^0$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,04	0,12	0,36	1,08
$C_{A,0}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,5	0,5	1	1
$C_{B,0}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,5	1	0,5	1

Să se calculeze constanta de viteză,  $k$ .

### **Subiectul 6.**

Pentru dimerizarea acetilenei în fază gazoasă într-un reactor cu volum constant s-au obținut următoarele date cinetice:

-La temperatura de 550°C:

t, s	0	5	15	30	50
P, atm	1	0,980	0,944	0,900	0,853

-La temperatura de 650°C:

t, s	0	0,35	1	2	4
P, atm	1	0,980	0,947	0,905	0,840

Să se determine:

- a) ordinul de reacție și constanta de viteză la fiecare dintre cele două temperaturi;
- b) energia de activare și factorul preexponențial;
- c) temperatura la care 40% din acetilenă dimerizează în 5 secunde pornind de la o concentrație inițială de  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### **Subiectul 7.**

În 100 mL soluție apoasă de KCN 1,00 M la 25°C se dizolvă (fără variație de volum) 1 gram de  $K_3[Co(CN)_6]$  de culoare galbenă și 1 gram de  $K_4[Co(CN)_6]$  de culoare brună.

a) Dacă soluția rezultată mai sus este conectată imediat la borna negativă a unui voltmetru la a cărei bornă pozitivă a fost conectat un electrod de calomel saturat (ECS), să se calculeze valoarea teoretică a tensiunii electromotoare indicate de voltmetru, neglijând orice rezistențe electrice și potențiale de joncțiune.

b) Prin soluția complexilor de cobalt se barbotează  $O_2$  cu presiunea de 1 atm. Ce culoare va avea soluția după un timp suficient de îndelungat? Să se argumenteze răspunsul calculând raportul concentrațiilor celor două combinații complexe la atingerea stării de echilibru.

Se dau:

-masele atomice: K-39; C-12; N-14; Co-59;

-potențialele de reducere:  $E_{Co^{3+}/Co^{2+}}^0 = 1,817 \text{ V}$ ;  $E_{O_2/HO^-}^0 = 0,401 \text{ V}$ ;  $E_{ECS} = 0,244 \text{ V}$ ;

-constantele totale de stabilitate:  $\beta_{[Co(CN)_6]^{3-}} = 1,00 \cdot 10^{64}$  și  $\beta_{[Co(CN)_6]^{4-}} = 1,25 \cdot 10^{19}$ ;

-constanta de aciditate a HCN:  $K_{a,HCN} = 3,52 \cdot 10^{-10}$ .

Se neglijează influența tăriei ionice.

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