

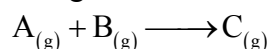


**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE**  
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE**  
**PIATRA-NEAMȚ**  
**31.03. – 06.04. 2013**

**PROBA DE BARAJ**

**CHIMIE FIZICĂ – CINETICĂ CHIMICĂ**

Considerăm reacția în fază gazoasă



Aceasta are loc în reactor închis, la volum constant, la  $T = 300\text{K}$ . Amestecul inițial conține doar A și B, în raport molar 2:1. Cinetica reacției se urmărește măsurând presiunea totală în reactor ca funcție de timp:

t (min)	0	5	10	15	21	30
p (atm)	0,953	0,899	0,858	0,825	0,794	0,759

Dacă reacția este de ordinul 1 în A și 0 în B, atunci ecuația cinetică are forma  $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t$ . Dacă

ordinul de reacție este 1 atât în raport cu A cât și cu B, atunci  $\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0 [B]} = k_2 t$ .

- Determinați, prin calcul numeric, valorile ordinelor parțiale de reacție, ale ordinului total de reacție și constantei de viteză.
- Deduceți ecuația care dă dependența de timp a presiunii totale din reactor și valoarea presiunii finale.
- Calculați timpul de înjumătățire pentru A și pentru B.

Se cunoaște:  $R = 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE  
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE  
PIATRA-NEAMȚ  
31.03. – 06.04. 2013

PROBA DE BARAJ

CHIMIE FIZICĂ – TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

Pentru apă, s-a determinat experimental presiunea de vapori la echilibru ca funcție de temperatură:

$t(^{\circ}\text{C})$	0	10	20	30	40	60	100	140	180
$p(\text{kPa})$	0,611	1,228	2,338	4,245	7,381	19,933	101,325	361,21	1001,9

Pentru echilibrul lichid-vapori, este valabilă ecuația Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_{\text{vap}} V_m} \quad (1)$$

unde  $\Delta_{\text{vap}} H_m$  este entalpia molară de vaporizare, iar  $\Delta_{\text{vap}} V_m$  este variația volumului molar la vaporizare. Se presupune că (i) vaporii se comportă ideal, (ii) volumul molar al vaporilor este mult mai mare decât volumul molar al lichidului și (iii) entalpia molară de vaporizare nu depinde de temperatură.

a) 4 p  
Demonstrați că, în condițiile (i)-(iii), din ecuația (1) putem obține ecuația Clausius-Clapeyron:

$$\ln p = A + \frac{B}{T}, \text{ unde } B = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \quad (2)$$

b) 7 p  
Pe baza datelor din tabel, determinați pe cale grafică entalpia molară de vaporizare și entropia molară de vaporizare la temperatura normală de fierbere.

c) 2 p  
Pentru apă, ce semn are derivata  $dp/dT$  pentru curba de echilibru solid-lichid? Explicați de ce.

d) Care este semnificația punctului triplu din diagrama de fază? 2 p

Se cunoaște:  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$



**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE**  
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE**  
**PIATRA-NEAMȚ**  
**31.03. – 06.04. 2013**

**PROBA DE BARAJ**  
**CHIMIE FIZICĂ – CINETICĂ CHIMICĂ**  
**BAREM DE NOTARE**

a) Constantele de viteză

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{3p - p_0} \quad 2,5 \text{ p}$$

$$k_2 = \frac{3RT}{p_0 t} \ln \frac{3p - p_0}{2(3p - 2p_0)} \quad 2,5 \text{ p}$$

Valori numerice:

**2 p**

t (min)	5	10	15	21	30
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,018	0,016	0,015	0,014	0,012
$k_2$ (L / mol · min)	1,51	1,497	1,501	1,498	1,495

Ordinul de reacție  $n = 2$  ( $n_A = n_B = 1$ ).

**1,5 p**

Constanta de viteză,  $k_2 = 1,5 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$

**1,5 p**

b)  $p = \frac{p_0(e^{-x} - 4)}{3e^{-x} - 6}$ , unde  $x = \frac{p_0 k_2 t}{3RT}$ .

**2 p**

Presiunea finală,  $p_f = \frac{2}{3} p_0 = 0,635 \text{ atm}$

**1 p**

c)  $t_{1/2}^A \longrightarrow \infty$

**1 p**

$$t_{1/2}^B = \frac{1}{k_2 [B]_0} \ln \frac{3}{2} = 20,93 \text{ min}$$

**1 p**



**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE  
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE  
PIATRA-NEAMȚ  
31.03. – 06.04. 2013**

**PROBA DE BARAJ**

**CHIMIE FIZICĂ – TERMODINAMICĂ CHIMICĂ  
BAREM DE NOTARE**

a) **4 p**

$V_m^{\text{vap}} \square V_m^{\text{L}} \Rightarrow \Delta_{\text{vap}} V_m \approx V_m^{\text{vap}}$ . Vaporii se comportă ideal,  $V_m^{\text{vap}} \approx \frac{RT}{p}$ . Din ecuația Clapeyron,

obținem:

$$\frac{d \ln p}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

Prin integrare, se obține ecuația Clausius-Clapeyron.

b) Grafic  $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$  **5 p**

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = 42,301 \text{ kJ/mol} \quad \text{1 p}$$

$$\Delta_{\text{vap}} S_m = 113,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad \text{1 p}$$

c) Derivata are semn negativ (și explicație) **2 p**

d) Punctul triplu este dat de valorile (T,p) pentru care cele trei faze – solidă, lichidă și de vapori – coexistă la echilibru. **2 p**