

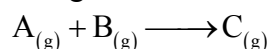


MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

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 ⁻¹) | 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**