

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie fizică - termodinamică

Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

Subiectul I

(10 puncte)

a) ecuația reacției chimice $C_2H_5-OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ $\rho = m/V \Rightarrow m = \rho \cdot V = 0,79 \text{ g/cm}^3 \cdot 1000 \text{ ml} = 790 \text{ g}$ $n = m/M = 790 \text{ g}/46,07 \text{ g/mol} = 17,15 \text{ moli EtOH} \Rightarrow 34,3 \text{ moli } CO_2$	0,5
b) 1 p distribuit astfel: pentru un mol de CO_2 $\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT = \int_{273}^{473} (28,1 + 3,3 \cdot 10^{-2} T) dT =$ $28,1(473 - 273) + \frac{1}{2} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot [(473)^2 - (273)^2] =$ $5620 \text{ J/mol} + 2461,8 \text{ J/mol} = 8081,8 \text{ J/mol}$	0,75
pentru 34,3 moli $\Rightarrow 8081,8 \text{ J/mol} \cdot 34,3 \text{ mol} = 277206 \text{ J} \approx 277,2 \text{ kJ}$ (entalpia sistemului crește, proces endoterm)	0,25
c) în condiții izobare (p-ct) $Q_p = \Delta H = 277,2 \text{ kJ}$ (gazul primește căldură, proces endoterm)	0,5
d) $W = -p\Delta V = -p \cdot (V_f - V_i) = -p \cdot (nRT_f/p - nRT_i/p) = -nR \cdot (T_f - T_i) = -34,3 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/mol K} (473\text{K} - 273\text{K}) = -57034,04 \text{ J} \approx -57 \text{ kJ}$ (gazul produce lucru mecanic destinzându-se izobar)	0,5
e) $\Delta U = Q + W = 277,2 \text{ kJ} - 57 \text{ kJ} = 220,2 \text{ kJ}$ (energia internă a sistemului crește)	0,5
f) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{273}^{473} \frac{(28,1 + 3,3 \cdot 10^{-2} T)}{T} dT = 28,1 \ln \frac{473}{273} + 3,3 \cdot 10^{-2} (473 - 273) =$ $= 15,44 + 6,6 \approx 22 \text{ J/mol K}$ $\Delta S_{\text{total}} = n \cdot \Delta S = 34,3 \text{ moli} \cdot 22 \text{ J/mol K} \approx 755 \text{ J/K}$ (entropia crește, proces spontan)	1
g) semnele sunt explicate în paranteze punctelor b) – f)	5x0,15 = 0,75
h) în condiții izocore (V - ct) $W = 0$	0,5

i) 2 p distribuite astfel: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}_{(l)} + \text{CH}_3\text{-COOH}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\Delta S = [1 S^\circ(\text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5_{(l)}) + 1 S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - [1 S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}_{(l)}) + 1 S^\circ(\text{CH}_3\text{-COOH}_{(l)})]$ $= (62,00 + 16,71) - (38,41 + 38,19) = 2,11 \text{ cal/K}$	0,40
$2,11 \text{ cal/K} = 8,828... \text{ J/K} = 8,83 \text{ J/K}$	0,10
$\Delta H = [1 \Delta_f H^\circ \text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5_{(l)} + 1 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - [1 \Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}_{(l)}) + 1 \Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{-COOH}_{(l)})]$ $= (-479,0) + (-285,8) - [(-277,7) + (-484,5)] = -2,6 \text{ kJ}$	0,40
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2,64 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot (0,00883) \text{ kJ K}^{-1}) = -2,6 \text{ kJ} - 2,63 \text{ kJ} = -5,23 \text{ kJ}$ (procesul poate avea loc spontan la 25 °C, favorizează formarea produşilor de reacţie)	0,35
$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-(\Delta G^\circ / RT)} = e^{5230 / 8,314 \cdot 298} \approx 8,3$	0,5
la echilibru vor fi prezenţi, în concentraţii semnificative, atât reactanţii cât şi produşii de reacţie.	0,25
j) 0,75 p distribuite astfel: $K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{-(\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ) / RT} = e^{-\Delta_r H^\circ / RT} \cdot e^{T\Delta_r S^\circ / RT}$ $= e^{-(-2600) / 8,314 \cdot 298} \cdot e^{8,83 / 8,314} = e^{1,049...} \cdot e^{1,062...} = 2,855... \cdot 2,892... \approx 8,3$	
primul termen ($e^{1,049}$) ne dă contribuţia entalpică, al doilea termen ($e^{1,062}$) ne dă contribuţia entropică.	0,5
Se constata ca cele două contribuţii sunt identice ca mărime.	0,25
k) 2 p distribuite astfel: Pentru o transformare de fază $\text{A}_{(l)} \rightleftharpoons \text{A}_{(g)}$ avem: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T\Delta V}$ $V_g \gg V_l, \Delta V = V_g - V_l \approx V_g$ $pV_g = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{p}$ $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T} \cdot \frac{p}{RT} \Rightarrow \frac{dp}{pdT} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2}$ $\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$	0,5

Forma integrată a ecuației Clapeyron-Clausius. $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$	0,5
De unde entalpia de vaporizare ($\Delta_{vap}H$): $\Delta_{vap}H = R \ln \frac{p_2}{p_1} : \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $= 8,314 \ln \frac{88,655}{7,916} : \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{348} \right) = 20,0855 : 0,0004821 \approx 41663 J / mol$ Se observă că variația $\ln p = f(1/T)$ este liniară. Din oricare două puncte se poate deduce ($\Delta_{vap}H$).	1

Barem elaborat de: Lect. Dr. Ing. Lucian-Cristian Pop, Universitatea "Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca