



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie - 2 mai 2024
Ediția a LVII-a

Proba de baraj
Barem de evaluare și de notare
Subiecte Termodinamică Chimică

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I

(15 puncte)

1) 4 puncte distribuite astfel

$$C_p \text{Ag (s)} = 23,97 - 5,28 \cdot 10^{-3} T - 0,25 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Densitatea variază brusc odată cu schimbarea stării de agregare, din datele oferite se observă că acest fenomen are loc la temperatura de 1235 K care reprezintă temperature de topire.

0,5

$$\Delta H = \int_{T_3}^{T_2} C_p dT - \Delta_f H + \int_{T_2}^{T_1} C_p dT = \int_{1373}^{1235} 30,54 dT - 11,28 + \int_{1235}^{287} (23,97 - 5,28 \cdot 10^{-3} T - 0,25 \cdot 10^5 T^{-2}) dT =$$

$$30,54(1235 - 1373) - 11280 + 23,97(287 - 1235) - \frac{1}{2} \cdot 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot [(287)^2 - (1235)^2] - 0,25 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{287} - \frac{1}{1235} \right) =$$

$$-4215 J / mol - 11280 J / mol - 22724 J / mol + 3809 J / mol - 67 J / mol = -34477 J / mol$$

Precizare:

Același rezultat poate fi obținut dacă se calculează cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi 1 mol de Ag în intervalul 14 - 1100 °C dar, în acest caz, ΔH se va considera cu semn schimbat.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \Delta_f H + \int_{T_2}^{T_3} C_p dT = \int_{287}^{1235} (23,97 - 5,28 \cdot 10^{-3} T - 0,25 \cdot 10^5 T^{-2}) dT + 11,28 + \int_{1235}^{1373} 30,54 dT =$$

$$23,97(1235 - 287) - \frac{1}{2} \cdot 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot [(1235)^2 - (287)^2] - 0,25 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{1235} - \frac{1}{287} \right) + 11280 + 30,54(1373 - 1235) =$$

$$22724 J / mol - 3809 J / mol + 67 J / mol + 11280 J / mol + 4215 J / mol = 34477 J / mol$$

0,75

Cantitatea totală degajată la răcirea 1 Kg de Ag:

$$\Delta H_{total} = 9,26 \text{ mol} \cdot (-34477 \text{ J / mol}) = -319257 \text{ J} \approx -319,3 \text{ KJ}$$

0,75

Pentru ciclohexan:

$$\Delta_{tranzitie \text{ faza}} S = \frac{\Delta_{tr f} H}{T_{tr f}} \Rightarrow \Delta_{tr f} H = 36 \text{ J mol}^{-1} K^{-1} \cdot 186 K = 6696 \text{ J mol}^{-1}$$

0,5

$C_p = 1,43 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} (M_{C_6H_{12}} = 84 \text{ g mol}^{-1}) \quad C_p = 120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\Delta H = C_p \Delta T + \Delta_{tr f} H = 120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (278 \text{ K} - 183 \text{ K}) + 6696 \text{ J mol}^{-1} = 18096 \text{ J / mol} \approx 18,1 \text{ KJ / mol}$	0,5
Cantitatea de ciclohexan încălzită la răcirea 1 Kg de Ag: $n_{ciclohexan} = \frac{319,3 \text{ KJ}}{18,1 \text{ KJ / mol}} = 17,64 \text{ mol (1,48 Kg)}$	1
2) 3 puncte distribuite astfel Pentru transformarea de fază a ciclohexanului din faza II în faza I $C_6H_{12} (II) \rightleftharpoons C_6H_{12} (I)$ avem: $\frac{\Delta p}{\Delta_{tr f} T} \approx \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr f} H}{T_{tr f} \Delta_{tr f} V} = \frac{\Delta_{tr f} H}{T_{tr f} (V_{II} - V_I)} \Rightarrow \Delta_{tr f} T = \frac{T_{tr f} (V_{II} - V_I) \Delta p}{\Delta_{tr f} H}$ tr f = transformare de fază	1
$V_{II} = \frac{M_{C_6H_{12}}}{\rho_{II}} = 98,82 \text{ cm}^3; \quad V_I = 84,34 \text{ cm}^3$	0,25
$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} \Rightarrow 5,7 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 56,3 \text{ atm}$ $\Delta p = 56,3 \text{ atm} - 1 \text{ atm} = 55,3 \text{ atm}$	0,25
$\Delta_{tr f} T = \frac{186 \text{ K} \cdot (98,82 \text{ cm}^3 - 84,34 \text{ cm}^3) \cdot 10^{-3} \cdot 55,3 \text{ atm}}{6696 \text{ J}} = 0,022 \text{ K} \cdot l \cdot atm \cdot J^{-1} \approx 2 \text{ K}$ (1 l · atm = 101,325 J) $T_{tr f} (5,7 \cdot 10^6 \text{ Pa}) = 186 \text{ K} + 2 \text{ K} = 188 \text{ K} (-85 \text{ °C})$	1,5
3) 3 puncte distribuite astfel $M(C_6H_{12}) = 84 \text{ g/mol}; M(C_6D_{12}) = 96 \text{ g/mol}; T = 273 + 57 = 330 \text{ K}$	
Presiunea de vapori pentru cei doi componenți puri (p°): $\ln(p \text{ C}_6\text{H}_{12}) = -9,200 \cdot \ln(330) + -6,35490 \cdot 10^3/330 + 75,65 + 7,375 \cdot 10^{-6} \cdot 330^2 = 3,84...$ $p^\circ(C_6H_{12}) = e^{3,84} = 46,5229 \text{ kPa} = 46.523 \text{ Pa}$ $p^\circ(C_6D_{12})/101325 \text{ Pa} = 0,491 \Rightarrow p^\circ(C_6D_{12}) = 49.751 \text{ Pa}$	1
$n_{C_6H_{12}} = \frac{m_{C_6H_{12}}}{M_{C_6H_{12}}} = \frac{4788}{84} = 57 \text{ mol}; \quad n_{C_6D_{12}} \approx 52 \text{ mol}$	
$x_{C_6H_{12}} = \frac{57}{57 + 52} = 0,523; \quad x_{C_6D_{12}} = 0,477$	0,75
Presiunea parțială de vapori (p):	

$p(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 0,523 \cdot 46.523 \text{ Pa} = 24.332 \text{ Pa}$ $p(\text{C}_6\text{D}_{12}) = 0,477 \cdot 49.751 \text{ Pa} = 23.731 \text{ Pa}$	0,5
$p_{\text{totală}} = p(\text{C}_6\text{H}_{12}) + p(\text{C}_6\text{D}_{12}) = 48.063 \text{ Pa} \approx 48 \text{ kPa}$	0,25
Frația molară în faza de vapori (x_v): $x_{v_{\text{C}_6\text{H}_{12}}} = \frac{24.332 \text{ Pa}}{48.063 \text{ Pa}} = 0,506; \quad x_{v_{\text{C}_6\text{D}_{12}}} = 0,494$	0,5
4) 5 puncte distribuite astfel $2\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons 4\text{Ag}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	
$\Delta_r H = 62,10 \text{ kJ mol}^{-1}$	0,5
$\Delta_r S = 205,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 4 \cdot 42,55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 2 \cdot 121,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 132,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	0,5
$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S = 62,10 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 132,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 22555,4 \text{ J mol}^{-1} (\approx 22,6 \text{ kJ mol}^{-1})$	1,5
$\Delta_r G = -RT \ln K_{p(T_1=298)} \Rightarrow \ln K_{p(T_1=298)} = -\frac{\Delta_r G}{RT} = -\frac{22555,4 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = -9,10$	1
Activitățile compușilor solizi (Ag_2O și Ag) puri sunt egale cu 1 $\Rightarrow K_p = (p_{\text{O}_2})^1 = p_{\text{O}_2}$	0,25
$\ln K_{p(T_2)} = \ln K_{p(T_1=298)} + \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \ln(1) = -9,10 + \frac{62100 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\Rightarrow 9,10 = 25,06 - 7469,33 \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{-7469,33}{-15,96} = 468 \text{ K } (195^\circ\text{C})$	1,25
Precizare: Același rezultat se obține și dacă se folosesc coeficienți stoechiometrici semiîntregi pentru egalarea ecuației reacției chimice. $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(s)} + 1/2 \text{O}_{2(g)}$ $\Delta_r H = 31,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_r S = 1/2 \cdot 205,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 2 \cdot 42,55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 121,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 66,35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S = 31,05 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 66,35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 11277,7 \text{ J mol}^{-1} (\approx 11,3 \text{ kJ mol}^{-1})$ $\Delta_r G = -RT \ln K_{p(T_1=298)} \Rightarrow \ln K_{p(T_1=298)} = -\frac{\Delta_r G}{RT} = -\frac{11277,7 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = -4,55$ $\ln K_{p(T_2)} = \ln K_{p(T_1=298)} + \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \ln(1) = -4,55 + \frac{31050 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\Rightarrow 4,55 = 12,53 - 3734,66 \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{-3734,66}{-7,98} = 468 \text{ K } (195^\circ\text{C})$	