OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
DEVA, 2-7 aprilie 2023
Ediţia a LVI-a

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

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I **(10 puncte)**

a) **2 puncte distribuite astfel**

Folosind ecuația polinomială, pentru t = -7,2 °C

ρ Br_2 solid (-7,2 °C) = -0,0034·(-7,2) + 3,1894 = 3,21 g·cm^{-3}

pentru t = 5 °C

ρ Br_2 lichid (5 °C) = -0,0034·(5) + 3,1894 = 3,17 g·cm^{-3}

0,5

Volum molar Br_2 solid $V_{m,Br2\ solid}$ = M/ρ = 160 g·mol^{-1}/3,21 g·cm^{-3} = 49,84 cm^3·mol^{-1}
Volum molar Br_2 lichid $V_{m,Br2\ lichid}$ = M/ρ = 160 g·mol^{-1}/3,17 g·cm^{-3} = 50,47 cm^3·mol^{-1}
$\Delta V_{solidificare}$ = $V_{m,\ Br2\ lichid}$ - $V_{m,\ Br2\ solid}$ = 50,47 cm^3·mol^{-1} - 49,84 cm^3·mol^{-1} = 0,63 cm^3·mol^{-1}

0,5

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_t H}{T\Delta_t V} \Rightarrow \Delta T = \frac{T\Delta_t V \Delta p}{\Delta_t H} = \frac{266K\cdot(0,63\cdot 10^{-6})m^3\cdot mol^{-1}\cdot(50atm-1atm)\cdot 101325Pa}{10571J\cdot mol^{-1}} = 0,08K$$

Temperatura de topire crește -7,2 °C + **0,08 °C** = -7,12 °C (**1,1%**)

1

b) **2 puncte distribuite astfel**

Folosind ecuația Antoine se estimează presiunea de vapori la t = 5 °C (278 K)

$$\log_{10} P(bar) = A - \left(\frac{B}{T(K)+C}\right) = 2,94529 - \left(\frac{638,258}{278K - 115,144}\right) = -0,9739$$

$$P = 10^{-0,9739} = 0,106\ bar$$

0,5

Folosind ecuația Clausius-Clapeyron se determină $\Delta_{vap}H$:

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow \ln\frac{0,106}{1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{8,314}\left(\frac{1}{278}-\frac{1}{332}\right)$$

$$\Delta_{vap}H = -\frac{\ln 0,106\cdot 8,314}{\left(\frac{1}{278}-\frac{1}{332}\right)} = \frac{18,659}{5,85\cdot 10^{-4}} = 31892J\ mol^{-1}$$

1

$n = \frac{m}{M} = \frac{5,5 \cdot 10^5\ g}{160\ g\ mol^{-1}} = 3437,5\ mol$	
$\Delta_{vap}S = n \cdot \frac{\Delta_{vap}H}{T_f} = 3437,5\ mol \cdot \frac{31892 J\ mol^{-1}}{332\ K} = 330207 J\ K^{-1} \approx 3,3 \cdot 10^5 J\ K^{-1}$	**0,5**
c) **3 puncte distribuite astfel** Se determină variația energiei libere Gibbs (ΔG) la t = 70 °C (343 K) și p = 2,033 atm. $\Delta G = \int_{p1}^{p2} Vdp = nRT \int_{p1}^{p2} p^{-1}dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$ $\Delta G = 1mol \cdot 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 343K \cdot \ln \frac{2,033atm}{1atm} = +2023J \approx 2kJ$	**2**
ΔG este pozitiv, vaporizarea nu va fi spontană în condițiile date.	**1**
sau $\log_{10} P(bar) = A - \left(\frac{B}{T(K)+C}\right) = 4,70827 - \left(\frac{1562,264}{343K + 0,628}\right) => P = 1,452\ bar$ 1,452 bar < 2,033 bar => vaporizarea nu va fi spontană	
d) **3 puncte distribuite astfel** $H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightarrow 2HBr_{(g)}$ Utilizăm legea lui Kirchhoff $\Delta_r H_{500} = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^{500} \Delta_r C_p dT$	**0,25**
$\Delta_r C_p = \sum_{produsi} \nu C_p - \sum_{reactanti} \nu C_p = 2C_p(HBr_{,g}) - \left[C_p(Br_{2,g}) + C_p(H_{2,g})\right]$	**0,25**
$Cp - Cv = R =>$ $Cp_{H2} = Cv + R = 18,970 + 0,00326T + 5,02 \cdot 10^4 T^{-2} + 8,314$ $= 27,284 + 0,00326T + 5,02 \cdot 10^4 T^{-2}$	**0,75**
Cp $HBr_{(g)}$ = 350,7 mJ K^{-1} g^{-1} · 81 g/mol · 10^3 = 28,41 J mol^{-1} K^{-1} Δa = a 2HBr - aBr_2 - aH_2 = 2·28,35 - 37,32 - 27,284 = -7,904 J mol^{-1} K^{-1} Δb = 0 - 0,5·10^{-3} - 3,26·10^{-3} = -3,76·10^{-3} J mol^{-1} K^{-2} Δc = 0 - (-1,26·10^5) - 0,502·10^5 = 0,758·10^5 J mol^{-1} K	**0,5**
$\Delta_r H_{500} = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^{500} \Delta_r C_p dT = -36,29 kJ/mol + \int_{298}^{500} (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2}) dT$ = -36290 + (-7,904)·(500-298) + 0,5·(-3,76)·10^{-3}·(500^2 - 298^2) – 0,758·10^5·(500^{-1}-298^{-1}) = -36290 - 1596,6 - 303,0 +102,8 = -38086,8 = - 38,1 kJ/mol	**1,25**