

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

DEVA, 2-7 aprilie 2023

Ediția a LVI-a

Barem de evaluare și de notare

Proba de baraj

Subiecte Cinetică Chimică

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I

(10 puncte)

a) 1.5p:

Prin operațiile de la pașii 1) și 2) s-a efectuat anhidrizarea totală a piridinei (prin reacția apei cu CaH_2 , urmată de reacția cu K metalic în timpul operației de distilare).

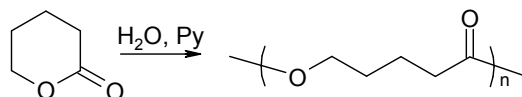
Are loc absorbția umidității din aerul înconjurător (1.8 mg H_2O în 1L soluție) datorită higroscopicității piridinei.

1.5 p

b) 1.5p:

În prezența urmelor de apă, datorită bazicității piridinei, δ -valerolactona polimerizează prin deschidere de ciclu :

=> poliesterul precipită în soluția de piridină.

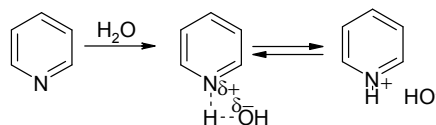


1.5 p

c) 2.5p distribuite astfel:

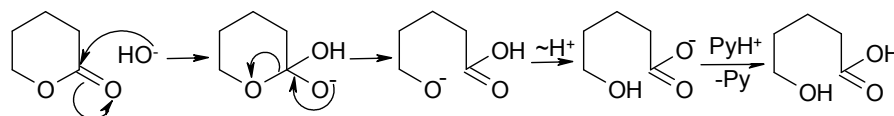
δ -valerolactona este stabilă în absența compușilor ce conțin grupe hidroxil ce provoacă deschiderea ciclului (de aici nevoia de fi anhidrizat foarte bine piridina).

Apa (prezentă la nivel de urme) este polarizată prin interacția cu piridina, activând grupările hidroxil:



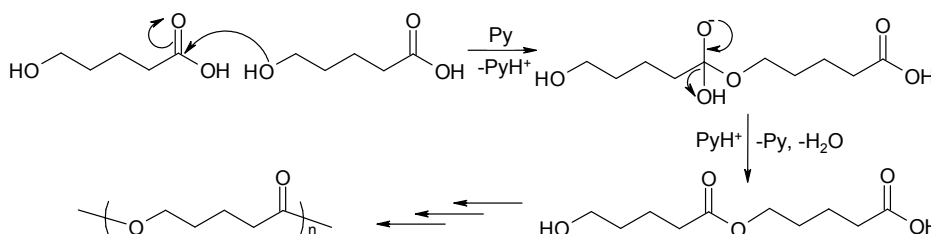
0.5 p

are loc prima deschidere de ciclu (Py = piridină) :



1 p

în continuare, are loc procesul de (poli)esterificare:



1 p

apa rezultată intrând în noi cicluri de deschidere de inel al δ -valerolactonei urmate de esterificare, procese repetate ce asigură creșterea lanțului poliesteric.

d) 3.5p distribuite astfel:

concentrații inițiale:

 δ -valerolactonă (abreviat DVL):

$$\frac{10 \text{ g}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1 \text{ moli} \text{ într-un litru de soluție} \Rightarrow C_{DVL}^0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

 H_2O :

$$\frac{1.8 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10^{-4} \text{ moli} \text{ într-un litru de soluție} \Rightarrow C_{H_2O}^0 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

0.5 p

cantitate poliester: 2503mg ce reprezintă scăderea cantității DVL din soluția inițială de 1L, așadar concentrația DVL la timpul curent este :

$10\text{g} - 2.503\text{g} = 7.497\text{g}$ DVL în 1 L soluție, adică $C_{DVL}^t = 0.07497 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, în consecință

0.5 p

diminuția de concentrație a DVL :

$$\Delta C_{DVL} = 0.02503 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

În absența apei nu este posibilă deschiderea de ciclu a DVL, așadar nu va putea avea loc nici reacția de polimerizare. $\Rightarrow$ Etapa determinantă de viteză este deschiderea ciclului DVL prin reacția cu apa. Conform mecanismului :

1 p

$$v_r = k_2 \cdot C_{DVL} \cdot C_{H_2O}$$

Apa se consumă în reacția cu lactona pentru a genera hidroxiacidul, dar se formează din nou în reacția de polimerizare $\Rightarrow$ Concentrația apei în sistem este constantă, așadar poate fi inclusă, alături de constanta de viteză k_2 într-o nouă constantă k_{obs} :

1 p

$$v_r = k_2 \cdot C_{H_2O} \cdot C_{DVL} = k_{obs} \cdot C_{DVL}$$

având astfel loc o pseudo-degenerare de ordin de reacție de la II la I (k_{obs} se comportă ca o constantă de viteză de ordinul I).

pentru un proces monomolecular :

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \Rightarrow t = \frac{1}{k_{obs}} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \text{ în care : } \left\{ \begin{array}{l} k_{obs} = k_2 \cdot C_{H_2O} ; a = C_{DVL}^0 ; x = \Delta C_{DVL} \\ \text{și (conform enunțului problemei) :} \\ k_2 = 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \end{array} \right.$$

0.5 p

$$\Rightarrow t = \frac{1}{k_2 \cdot C_{H_2O}} \cdot \ln \frac{C_{DVL}^0}{C_{DVL}^0 - \Delta C_{DVL}}$$

$$t = \frac{1}{1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \cdot \ln \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.02503 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2880.82 \text{ min. (48h / 2 zile)}$$

e) 1p:

Apa participă la mecanismul de reacție (în consecință apare în ecuația cinetică) dar se regenerează, așadar la finalul reacției regăsim întreaga cantitate inițială de apă.

1 p

$\Rightarrow$ în acest sistem de reactanți, **apa joacă rol de catalizator** ☺ ☺