

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj Chimie fizică - Cinetică chimică Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I _____ (10 puncte)

Identificare intermediari instabili:

radicalii liberi $H\cdot$ și $\cdot C_2H_5$

2x
0.25
p

Concentrația radicalilor liberi nu variază în timpul reacției, așadar derivata în raport cu timpul va fi nulă:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} = 0$$

$$\frac{dC_{\cdot C_2H_5}}{dt} = 0$$

2x
0.25
p

Detaliem expresiile vitezelor de transformare ale radicalilor liberi conform mecanismului:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} = k_1 \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2} - k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{C_2H_4} + k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2} - k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot} = 0$$

1 p

$$\frac{dC_{\cdot C_2H_5}}{dt} = k_1 \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{C_2H_4} - k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2} - k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot} = 0$$

1 p

Detaliem expresia vitezei de formare a etanului conform mecanismului:

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot} = C_{\cdot C_2H_5} \cdot (k_3 \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_{H\cdot})$$

1 p

Pentru a determina expresiile concentrațiilor radicalilor liberi în funcție de constante de viteză și concentrații ale substanțelor stabile se efectuează suma:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{\cdot C_2H_5}}{dt} = 0 + 0 = 0$$

1 p

de unde $2 \cdot k_1 \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2} = 2 \cdot k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot} \Rightarrow k_1 \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2} = k_4 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H\cdot}$

expresie din care se exprimă concentrația unui radical liber în funcție de celălalt:

$$C_{H\cdot} = \frac{k_1}{k_4} \cdot \frac{C_{C_2H_4}}{C_{\cdot C_2H_5}} \cdot C_{H_2} \text{ sau cealaltă variantă } C_{\cdot C_2H_5} = \frac{k_1}{k_4} \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{H\cdot}} \cdot C_{C_2H_4}$$

0.5 p

o a doua relație similară se obține efectuând diferența:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{\cdot C_2H_5}}{dt} = 0 - 0 = 0$$

1 p

de unde: $2 \cdot k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{C_2H_4} = 2 \cdot k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2} \Rightarrow k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{C_2H_4} = k_3 \cdot C_{\cdot C_2H_5} \cdot C_{H_2}$

din nou, se exprimă concentrația unui radical liber în funcție de celălalt:

$$C_{H\cdot} = \frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{C_{\cdot C_2H_5}}{C_{C_2H_4}} \cdot C_{H_2} \text{ sau cealaltă variantă } C_{\cdot C_2H_5} = \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{C_{H\cdot}}{C_{H_2}} \cdot C_{C_2H_4}$$

0.5 p

În următoarea etapă a rezolvării există mai multe posibilități:

_fie se egalează expresiile:

$$\underbrace{C_{H\cdot}} = \underbrace{C_{H\cdot}} \quad \text{sau} \quad \underbrace{C_{\cdot C_2H_5}} = \underbrace{C_{\cdot C_2H_5}}$$

obținut din $\frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0$ obținut din $\frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0$ obținut din $\frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0$ obținut din $\frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0$

_fie se înlocuiește:

$$\underbrace{C_{H\cdot}} \quad \text{în} \quad \underbrace{C_{\cdot C_2H_5}} \quad \text{sau} \quad \underbrace{C_{\cdot C_2H_5}} \quad \text{în} \quad \underbrace{C_{H\cdot}}$$

obținut din $\frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0$ obținut din $\frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0$ obținut din $\frac{dC_{H\cdot}}{dt} + \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0$ obținut din $\frac{dC_{H\cdot}}{dt} - \frac{dC_{C_2H_5}}{dt} = 0$

cu scopul de a obține expresia concentrației unui radical liber în funcție de constante de viteză și concentrații ale moleculelor stabile, expresie care odată obținută se înlocuiește în relația concentrației celuilalt radical liber.

În urma acestor calcule se obțin:

$$C_{\cdot C_2H_5} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot C_{C_2H_4}$$

1 p

$$C_{H\cdot} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \cdot C_{H_2}$$

1 p

expresiile concentrațiilor radicalilor liberi de mai sus se înlocuiesc în relația vitezei de formare a etanului dedusă conform mecanismului:

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = C_{\cdot C_2H_5} \cdot (k_3 \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_{H\cdot}) = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot C_{C_2H_4} \cdot \left(k_3 \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \cdot C_{H_2} \right)$$

sau

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot C_{C_2H_4} \cdot \left(k_3 + k_4 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \right) \cdot C_{H_2}$$

de unde:

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = \underbrace{\sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot \left(k_3 + k_4 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \right)}_{k_{obs}} \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2}$$

1 p

așadar expresia finală a vitezei de formare a etanului devine foarte simplă:

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = k_{obs} \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2}$$