



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE IAȘI, 23-27 aprilie 2025 Ediția a LVIII-a

Proba de baraj

Subiect Cinetică Chimică

Subiectul I **(10 puncte)**

1) Etapă introductivă 1:

0.1p

1a) Scrieți reacția Diels-Alder dintre butadienă și etenă indicând cu săgeți curbe deplasările de electroni ce au loc;

1b) Pornind de la produsul reacției de la punctul anterior, scrieți reacția retro-Diels Alder, de scindare în reactanții inițiali (arătând cu săgeți curbe deplasările de electroni ce au loc);

1) Etapă introductivă 2:

0.4p

Informație:

Acidul pentanoic prezintă un izomer - acidul pivalic, care este cel mai ramificat.

2a) Scrieți structura celui mai ramificat izomer al acidului pentanoic;

2b) Introduceți în structura dedusă la punctul anterior un atom de clor și scrieți structura acidului cloropivalic;

2c) Reduceți acidul cloropivalic la alcool și scrieți structura alcoolului corespunzător (care prin oxidare ar genera acidul cloropivalic) ;

Informație:

Reacțiile elementare sunt reacții foarte simple, fiind caracterizate de o înșiruire de trei stări: stare inițială (reactanți), stare intermediară (numită stare de tranziție sau complex activat) și stare finală (produși de reacție). Acestea decurg printr-o singură etapă, așadar nu pot fi "descompuse" la un mecanism de reacție ce ar conține un șir format din mai multe etape elementare.

Pe lângă reacțiile elementare monomoleculare foarte simple (de tipul scindării moleculei de brom în doi radicali liberi) există și reacții ce implică molecule cu structuri mai complexe ducând chiar la produși de reacție care sunt stabili. Ca exemple, ar fi tocmai acidul cloropivalic și alcoolul corespunzător.

3) Text problemă

Descompunerea termică în fază gazoasă atât a acidului cloropivalic cât și a alcoolului corespunzător are loc printr-o reacție elementară monomoleculară așadar nu implică formarea unor intermediari activi (radicali liberi, carbocationi, carbanioni sau carbene) deoarece reacția are loc concertat, printr-o stare de tranziție ciclică de 6 atomi. Se obțin în fiecare caz 3 produși de reacție:

reactant	număr de produși organici	număr de produși anorganici	raport între numărul atomilor de hidrogen din moleculele produșilor
acid	1	2	1 : 0.125 : 0
alcool	2	1	1 : 0.25 : 0.125

3a) Deduceți produșii de reacție la care se descompun termic acidul cloropivalic și alcoolul corespunzător și scrieți ecuațiile celor două reacții; indicați cu săgeți curbe deplasările de electroni ce au loc incluzând și structura stării de tranziție (în care reprezentați cu linii punctate legăturile chimice în curs de rupere sau de formare). **1.6p**

Pentru a studia cinetica descompunerii termice în fază gazoasă a acestor compuși s-a intenționat a se lucra inițial numai cu alcoolul s-a constatat că alcoolul era oxidat parțial la acid. Printr-o analiză s-a stabilit că proporția de acid cloropivalic este de 20% (procente molare) în amestecul format cu alcoolul corespunzător.

Un reactor cu volum constant de 1 litru a fost, în mod repetat, vidat și reumplut cu argon pentru a elimina aerul (pentru a evita degradarea termică oxidativă), astfel că în final, după ce a fost termostatat la $T = 691\text{ K}$, reactorul conținea numai argon la o presiune de 1000 Pa.

S-a injectat în reactorul încălzit o cantitate de 5 milimoli amestec alcool+acid cu compoziția menționată anterior. Ambii componenți ai amestecului au trecut instantaneu în fază gazoasă și au început să reacționeze. După 3557 secunde, când presiunea din reactor a atins valoarea de 80740.2 Pa s-a efectuat o analiză prin cromatografie de gaze a atmosferei din reactor din care au rezultat procentajele volumetrice de 5.38% anhidridă anorganică și 31.6% hidrocarbură.

3b) Pe baza datelor din pasajul de mai sus, calculați valorile constantelor de viteză ale descompunerii termice pentru cele două substanțe din amestecul injectat. **7p**

3c) Calculați timpii de înjumătățire corespunzători valorilor constantelor de viteză obținute la punctul anterior. **1p**

Indicații:

_ Se va considera un comportament ideal al gazelor

_ $0^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$

_ $R = 8.31\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 0.082\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{atm})$

_ $1\text{ atm} = 760\text{ mmHg} = 1.013\cdot 10^5\text{ Pa}$

SUCCES !

Subiect elaborat de Bogdan Jurca – Universitatea din București