



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-26 martie 2019 Ediția a LIII-a

Proba practică Clasa a XII-a

Reguli de protecție și tehnica securității muncii

1. În laboratoarele de chimie nu se poartă lentile de contact;
2. În laboratoarele de chimie se va purta întotdeauna echipament de protecție: halat de laborator confecționat din bumbac, ochelari de protecție și pantofii de laborator închiși, mănuși din latex sau cauciuc;
3. La primirea și la utilizarea substanțelor chimice pentru analizele chimice de laborator, trebuie citite cu atenție etichetele de pe flacoane (recipienti);
4. Nu se gustă niciun fel de substanță de laborator;
5. Pentru a mirosi o substanță, vaporii trebuie îndreptați spre utilizator prin mișcarea circulară a mâinii deasupra vasului deschis care o conține, cu mare precauție, neaplecând capul asupra vasului și fără a inspira adânc în plămâni;
6. Este interzis ca utilizatorul să se aplece asupra vasului în care se transvazează sau se încălzește un lichid oarecare, ori să țină vasul înclinat spre sine sau spre alte persoane, pentru a evita stropirea cu picăturile lichidului;
7. Întotdeauna se adaugă acizii concentrați în apă și niciodată apă în acizi concentrați;
8. Recipientii cu reactivi se închid imediat după folosire;
9. Reziduurile rezultate din activitățile desfășurate în laborator nu se aruncă în chiuvetă, ci se depozitează în recipientele speciale, destinate colectării reziduurilor chimice, etichetate corespunzător;
10. Înaintea începerii experimentelor de laborator se verifică calitatea sticlăriei puse la dispoziție; elevii anunță imediat supraveghetorul în cazul în care observă piese de sticlărie care prezintă zgârieturi, crăpături sau alte defecte;
11. Spălarea vaselor se face imediat după utilizare, cu lichide potrivite în care reziduurile sunt solubile, pentru a evita reacțiile violente;
12. Manipularea reactivilor solizi se face cu spatule sau lingurițe curate, pentru a preîntâmpina impurificarea acestora.
13. Soluțiile de reactivi pentru analiză se manipulează astfel încât să nu fie impurificate.
14. Lichidele inflamabile și volatile (diclorometan, toluen, pentan etc.) se manipulează cu atenție.

Studiul reacției nucleofile dintre iod și acetonă

Acetona poate fi halogenată ușor la temperatura camerei. Studiul acestei reacții se va efectua folosind ca halogen iodul (reactivitate moderată) ce nu prezintă inconvenientele clorului (gazos, dificil de dozat) sau bromului (apa de brom poate fi dozată dar are o toxicitate destul de ridicată).

Lucrarea are mai multe etape:

- _determinarea ordinilor de reacție parțiale în raport cu $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ și I_2 ;
- _calculul constantei de viteză;
- _analiza unor aspecte ce pot influența desfășurarea procesului studiat.

Avansarea reacției în timp va fi monitorizată prin observație directă sau prin titrare.

1. Instrumentar

10 eprubete, pipete (1mL, 10 mL și două de 5 mL), vas Erlenmeyer 50 mL (vas de titrare), pahar Berzelius 50 mL (vas pentru nevoi curente: apă distilată, adus biureta la zero, etc.), biuretă 50 mL, pisetă cu H_2O distilată, cronometru.

2. Reactivi la masa de lucru

soluții apoase de: I_2 0.01 mol/L în NaI 4% ; NaOH 1 mol/L; acetonă 0.005 mol/L; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentrație aproximativă 0.01 mol/L; amidon (indicator).

3. Reactivi la catedră

soluție HCl 2 mol/L.

3. Mod de lucru

Pasul 3.1: pregătire experiment

3.1a) Umpleți biureta cu soluția de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dar nu aduceți la zero;

3.1b) Aranjați pipetele pe masă lângă sticla de reactiv corespunzătoare, în această ordine: pipeta de 5 mL pentru acetonă, 10 mL pentru I_2 , 1 mL pentru NaOH, 5 mL pentru apă distilată. Aveți grijă să nu încurcați pipetele între ele în timpul experimentului.

Pasul 3.2: determinare concentrație exactă titrant

(operațiile se efectuează în ordinea menționată)

3.2a) Pipetați 2 mL soluție I_2 în vasul Erlenmeyer, diluați cu H_2O distilată din pisetă;

3.2b) Aduceți biureta la zero folosind paharul Berzelius;

3.2c) Titrați până la o culoare galben pal;

3.2d) Adăugați câteva picături de soluție de amidon;

3.2e) Titrați până la incolor (persistent timp de un minut). Notați volumul de titrant folosit.

3.2f) Goliți și clătiți vasul Erlenmeyer și paharul Berzelius.

Pasul 3.3: pregătire probă martor:

(operațiile se efectuează strict în ordinea menționată)

3.3a) Transvazați din pisetă H_2O dist. în paharul Berzelius până la jumătatea acestuia. Așezați paharul Berzelius lângă pipeta destinată H_2O distilată.

3.3b) În eprubeta notată cu "M" pipetați: 6 mL soluție I_2 , adăugați 1 mL soluție NaOH (observați modificarea), 3 picături de soluție de amidon (observați ce se întâmplă), apoi 5 mL H_2O . Așezați eprubeta în stativ.

Pasul 3.4: pregătire amestec de lucru & efectuare experimente:

(operațiile se efectuează strict în ordinea menționată)

3.4a) Mergeți la catedră cu vasul Erlenmeyer, luați 1 mL HCl 2 mol/L, reveniți la masa de lucru, diluați cu puțină apă distilată din pisetă. Așezați paharul Erlenmeyer la îndemână pentru a putea turna repede în el conținutul unei eprubete.

3.4b) Pregătiți cronometrul pentru a putea porni cronometrarea.

3.4c) Într-o eprubetă uscată pipetați volumul de soluție de acetonă din tabelul următor.

3.4d) În altă eprubetă uscată pipetați în ordinea indicată în tabel volumele de I_2 , NaOH și H_2O

	Eprubetă 1	Eprubetă 2				
Experiment nr.	V acetonă (mL)	V I_2 (mL)	V NaOH (mL)	V H_2O (mL)	Timp Δt (s)	V $Na_2S_2O_3$ titrare (mL)
1	4	6	1	1		
2	2	6	1	3		
3	1	6	1	4		
4	1	7	1	3		nu se titrează
5	1	8	1	2		nu se titrează

3.4e) Se scot din stativ eprubetele cu probă martor și respectiv cea conținând $I_2+NaOH+H_2O$ (eprubeta de lucru); ambele eprubete se țin în mână stângă (cea cu probă martor spre interiorul palmei). Se transvazează acetona în eprubeta cu $I_2+NaOH+H_2O$ și se pornește cronometrul. Se agită ambele eprubete vreme de 5-6 secunde, apoi fundul eprubetelor se așează pe o hârtie cu text. Priviți de deasupra, prin soluțiile din eprubete, încercând să distingeți literele textului de dedesubt.

3.4f) Când nu mai puteți distinge textul de sub eprubeta cu amestecul de lucru, citiți cronometrul (la nivel de secunde, nu zecimi/sutimi de secundă...), rețineți timpul și turnați conținutul eprubetei de lucru în vasul Erlenmeyer ce conține deja HCl + H_2O . Observați aspectul soluției din vasul Erlenmeyer. Adăugați H_2O din pisetă în eprubeta de lucru golită (pentru clătire) și turnați apoi tot în vasul Erlenmeyer.

3.4g) Așezați eprubetele în stativ, notați timpul în tabelul de mai sus.

3.4h) Titrați conținutul vasului Erlenmeyer până la galben pal, adăugați câteva picături de amidon apoi continuați titrarea până la incolor (persistent timp de un minut). Notați în tabelul de mai sus volumul de titrant folosit.

3.4i) Goliți și clătiți vasul Erlenmeyer, apoi **repetăți pasul 3.4 pentru restul experimentelor**. Dacă nu mai aveți eprubete uscate, ștergeți interiorul și exteriorul unei eprubete (clătită bine înainte) cu servetele de hârtie de la masa de lucru.

Pentru experimentele 4 și 5 probele nu se titrează. După efectuarea acestor experimente goliți și clătiți eprubetele de lucru.

Pasul 3.5: reacție cu proba martor

3.5a) Observați aspectul probei martor comparând cu momentul inițial al preparării acesteia.

3.5b) Pipetați 5 mL sol. acetonă în eprubeta cu probă martor fără a agita. Porniți cronometrul. Așezați eprubeta în stativ. Veți observa aspectul acesteia după un timp mai îndelungat.

4. Cerințe

Efectuați experimentele :)

26p

4.1 Scrieți ecuația reacției ce are loc la titrare (pasul 3.2). Calculați concentrația exactă a titrantului.

2p

4.2 Ce ați observat când ați adăugat soluția de NaOH peste cea de I_2 ? (pasul 3.3) Scrieți observația și ecuația de reacție corespunzătoare. Ce se întâmplă când ați adăugat cele 3 picături de amidon ? Explicați constatarea făcută.

4p

4.3 Calculați numărul de moli de NaOH, I_2 și acetonă prezenți inițial ($t=0$) în amestecul de reacție și de asemenea concentrațiile inițiale ale acestor reactanți. Completați coloanele n^0 și C^0 din tabelul final de rezultate (acesta îl găsiți deja liniat la mijlocul foii de concurs).

7p

4.4 Calculați raportul concentrațiilor inițiale ale NaOH : I_2 : acetonă pentru experimentele 1-3. Rezultatul se prezintă sub forma $C^0_{NaOH} : C^0_{I_2} : C^0_{acetonă}$ (de exemplu 4 : 2 : 1) completând coloanele corespunzătoare din tabelul final de rezultate.

1p

4.5 Treceți timpii de apariție ai precipitatului (obținuți în pasul 3.4f) în tabelul final de rezultate (coloana Δt (s)). Calculați ordinele de reacție parțiale pentru experimentele 1-3 și respectiv 4-5. Explicitați modul de calcul utilizat scriind formulele folosite. Pentru experimentele 1-3 se va face o medie a celor două valori și se va rotunji la un număr natural. Pentru experimentele 4-5 se va rotunji de asemenea la un număr natural.

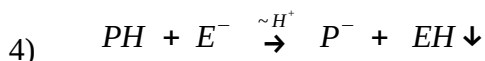
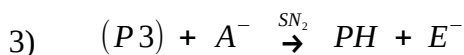
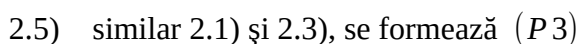
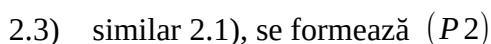
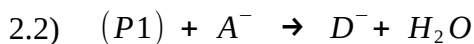
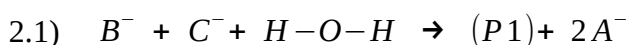
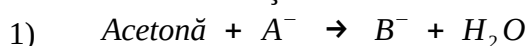
4.6p

Indicații:

viteza de reacție este *proporțională* cu $1/\Delta t$ dar *nu este egală* cu $1/\Delta t$. ($1/\Delta t$ se va folosi numai pentru determinarea ordinilor de reacție. Nu calculați k{obs} considerând $v_r = 1/\Delta t$).

_pentru experimentele 4-5 este posibil să obțineți un rezultat neașteptat. Treceți totuși valoarea obținută în tabel și considerați mai departe în tratarea subiectului că acest ordin parțial de reacție este egal cu zero (vom analiza mai târziu ce s-a întâmplat...).

4.6 Mecanismul reacției ce are loc este de forma:



_A⁻, B⁻, C⁻, D⁻ și E⁻ - specii anionice

_(P1), (P2) și (P3) - molecule stabile dar neizolabile în condițiile acestui experiment

_ipoteză: etapa 1 este determinantă de viteză

a) Scrieți mecanismul de reacție complet, corespunzător schemei de mai sus indicând cu săgeți curbe atacurile ce au loc.

12p

b) Ținând cont de mecanismul de reacție și de rezultatele finale obținute la punctul 4.5 discutați veridicitatea ipotezei privind etapa determinantă de viteză.

4p

4.7 Scrieți ecuația globală a reacției studiate.

2p

4.8 Care este rolul HCl în pasul 3.4f) ? Scrieți ce modificare de aspect a soluției ați observat și explicați pe baza unei ecuații de reacție ce fenomen a avut loc.

4p

4.9 Treceți în tabelul final de rezultate volumele de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cu care ați titrat probele din experimentele 1-3. Pe baza acestora, calculați cantitățile de precipitat formate și exprimați solubilitatea molară și respectiv masică (în miligrame per litru) a acestuia. Rezultatele se trec în tabelul final de rezultate (se va calcula o medie a valorilor solubilității masice). Se va detalia modul de calcul pentru cel puțin un exemplu.

7.2p

4.10 Pe baza mecanismului dedus la punctul 4.6a) scrieți ecuația de viteză sub formă diferențială.

2p

4.11 Ținând cont de condițiile experimentelor 1-3, calculați valorile constantei de viteză observată (k_{obs}). Treceți valorile în tabelul final de rezultate specificând unitatea de măsură în capul de tabel. Detaliați modul de calcul (pentru cel puțin un exemplu) și justificați alegerea formulei de calcul pe care ați utilizat-o.

7p

4.12 Pentru experimentele 1-3 calculați valorile constantei de viteză a reacției (ce apare în ecuația pe care ați scris-o la punctul 4.9). Calculați o medie a acestor valori și treceți rezultatele în tabelul final specificând unitatea de măsură în capul de tabel. Detaliați modul de calcul pentru cel puțin un exemplu.

7.2p

4.13 Examinați aspectul probei martor pe care ați pregătit-o în pasul 3.5b). Ce observați ? Notați observația efectuată. Pe baza acestei observații și a celei efectuate în pasul 3.5a) explicați ce fenomen a avut loc, scriind ecuația de reacție corespunzătoare.

5p

4.14 Ținând cont de punctul 4.13 și 4.6 formulați o explicație pentru valoarea brută a ordinului parțial de reacție calculat direct din datele experimentelor 4-5 (punctul 4.5).

5p

Indicații:

_mase atomice: H-1, C-12, O-16, Na-23, S-32, Cl-35.5, I-127

Subiect elaborat de:

Bogdan Jurca - Universitatea din București

Alina Maieranu - Colegiul Național "Alexandru Ioan Cuza" Focșani

Dorina Fântână - Colegiul Național Militar "Ștefan cel Mare" Câmpulung-Moldovenesc

Georgiana Leontescu - Colegiul Național "Ienăchiță Văcărescu" Târgoviște

Notă:

_Timp de lucru 3 ore

_Reactivii de la masa de lucru NU pot fi suplimentați.

_Se penalizează cu 10 puncte fiecare obiect de instrumentar spart

**Comisia Centrală a Olimpiadei
Naționale de Chimie
vă urează
succes !**

