



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

BUZĂU, 28 aprilie - 2 mai 2024

Ediția a LVII-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 de oxidare a compușilor hidroxilici în mediu acid

O metodă binecunoscută de oxidare a compușilor hidroxilici constă în utilizarea speciilor de Cr în mediu acid. O primă variantă a acestei proceduri a fost descrisă acum aproape 80 de ani (în 1946) de către Ewart Jones și se bazează pe un sistem oxidant obținut prin dizolvarea CrO_3 în soluție apoasă de H_2SO_4 .

Evoluția acestei reacții poate fi monitorizată atât *calitativ* prin observare directă a schimbării culorii soluției în timp (după adăugarea reactantului organic) cât și *cantitativ* prin procedura de *titrare indirectă*: cantitatea de analit se determină în urma reacției cantitative a acestuia cu un exces al unui alt reactant, titrând în cele din urmă produsul rezultat. În cazul de față, alegerea acestei metode de titrare este motivată de ușurința cu care se va putea observa virajul la echivalență.

1. Instrumentar

6 eprubete în stativ, 5 pipete (trei de 5 mL, una de 10 mL și încă una de 25 mL), pară de cauciuc, balon cotat de 100 mL, vase Erlenmeyer: unul de 200 sau 250 mL (vas de reacție) și trei de 50 mL (vase de titrare), biuretă 25 mL, pâlnie de sticlă pentru umplut biureta, pisetă cu H_2O distilată, cronometru.

2. Reactivi la masa de lucru

soluții apoase de: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.034 mol/L; H_2SO_4 3 mol/L; NaI 0.2 mol/L; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 mol/L; soluție amidon (indicator). Reactivi organici: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, soluție apoasă amestec $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ și $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

3. Mod de lucru - experiment preliminar observare viteze de reacție relativePasul 3.1 - pregătire experiment:

3.1a) Așezați cele 6 eprubetele în stativ, câte trei, pe două rânduri: eprubetele de pe rândul din spate vor fi notate 1, 2, 3 iar cele din față 4, 5, 6. Desenați pe ciornă o schemă simplă cu numerotarea eprubetelor pentru a nu le încurca ulterior;

3.1b) Așezați un fundal alb (coală pliată) în spatele stativului de eprubete pentru a putea distinge bine schimbările de culoare sau aspect ale amestecurilor de reacție.

Pasul 3.2 - pregătire amestecuri de lucru:

(operațiile se efectuează strict în ordinea menționată)

3.2a) Folosiți o pipetă de 5 mL pentru a adăuga câte 3 mL soluție $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în eprubetele 1, 2 și 3;

3.2b) Clătiți pipeta folosită cu H_2O distilată și utilizați servetele de la masa de lucru pentru a extrage lichidul din vârful pipetei după clătire;

3.2c) Folosind aceeași pipetă de 5 mL adăugați câte 5 mL soluție H_2SO_4 în eprubetele 4, 5 și 6;

3.2d) Clătiți pipeta folosită cu H_2O distilată și utilizați servetele de la masa de lucru pentru a extrage lichidul din vârful pipetei după clătire;

3.2e) Folosind aceeași pipetă de 5 mL adăugați 2 mL soluție apoasă amestec $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ și $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ în eprubeta 4;

3.2f) Folosind celelalte două pipete de 5 mL, adăugați 2 mL $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ în eprubeta 5 și respectiv 2 mL $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ în eprubeta 6.

Pasul 3.3 - efectuare experiment:

(operațiile se efectuează strict în ordinea menționată)

3.3a) Transvazați conținutul eprubetei 1 peste cel al eprubetei 4; acoperiți gura eprubetei cu folie de plastic pentru a preveni stropirea cu lichid când agitați bine conținutul, apoi așezați eprubeta în stativ și înlăturați folia de plastic;

3.3b) Porniți cronometrul; nu veți nota niciun timp ci veți observa schimbările aspectelor amestecurilor de reacție pentru aproximativ 3 minute;

3.3c) Repetați operațiile menționate la punctul 3.3a) transvazând conținutul eprubetei 2 peste cel al eprubetei 5;

3.3d) Procedați la fel ca la punctul anterior adăugând conținutul eprubetei 3 peste cel al eprubetei 6;

3.3e) Observați comparativ modificările de aspect ale fiecărui amestec, completând observațiile într-un tabel de forma (tabelul se află deja liniat pe foaia de concurs) :

Pereche eprubete / conținut		Schimbare de culoare ? Cât de repede ?	Schimbare aspect soluție ? Cât de repede ?
1 - 4	$C_4H_{10}O$ și C_3H_6O		
2 - 5	C_3H_8O		
3 - 6	C_2H_6O		

4. Mod de lucru - experiment cinetic

Pasul 4.1 - pregătire experiment:

4.1a) Clătiți bine cu H_2O distilată cele 3 pipete folosite în experimentul anterior și utilizați servetele de la masa de lucru pentru a extrage lichidul din vârful pipetelor după clătire;

4.1b) Clătiți bine cu H_2O distilată cele 3 eprubete în care a fost soluție de $K_2Cr_2O_7$ (eprubetele numerotate 1, 2 și 3);

4.1b) Umpleți biureta cu soluția de $Na_2S_2O_3$ dar nu aduceți la zero;

4.1c) Pipetați (folosind o pipetă de 5 mL) câte un volum de 4 mL soluție NaI atât în cele trei vase Erlenmeyer de titrare de 50 mL cât și în eprubetele 1, 2 și 3 (în total 6 operații de pipetare).

Pasul 4.2 - pregătire amestec de lucru:

(operațiile se efectuează strict în ordinea menționată)

4.2a) În balonul cotate de 100 mL pipetați 10 mL soluție $K_2Cr_2O_7$ cu pipeta de 10 mL și 25 mL soluție H_2SO_4 cu pipeta de 25 mL. Se aduce la semn cu H_2O distilată;

4.2b) Transvazați conținutul balonului cotate în vasul de reacție (Erlenmeyer de 200 sau 250 mL);

4.2c) Clătiți bine cu H_2O distilată pipeta de 10 mL folosită la punctul 4.2a) și utilizați servetele de la masa de lucru pentru a extrage lichidul din vârful pipetei după clătire;

4.2d) Folosind o pipetă de 5 mL (altă decât cea folosită la pasul 4.1c) pipetați 1.5 mL C_2H_6O ($\rho = 0.789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) în vasul Erlenmeyer de reacție, omogenizați prin agitare și ulterior porniți cronometrul;

4.2e) Aduceți biureta la zero folosind balonul cotate pe care l-ați golit în pasul 4.2b).

Se vor extrage șase probe de 10 mL din amestecul de reacție (folosind pipeta de 10 mL) din 5 în 5 minute astfel: la 5, 10, 15, 20, 25 și 30 de minute de la pornirea cronometrării, probe ce vor fi titrate conform protocolului următor:

Pasul 4.3 - titrarea probelor de amestec de reacție:

4.3a) Fiecare probă extrasă va fi pipetată într-un vas de titrare (Erlenmeyer de 50 mL) care conține deja 4 mL soluție NaI. Observați modificarea culorii soluției;

4.3b) Titrați până la o culoare galben pal;

4.3c) Adăugați în picături soluție de amidon;

4.3d) Titrați până la incolor. Notați volumul de titrant folosit;

4.3e) Goliți și clătiți cu H_2O distilată vasul Erlenmeyer în care ați titrat apoi transvazați în acesta cei 4 mL soluție NaI (măsurați deja la pasul 4.1c) din eprubeta 1, 2 sau 3.

Atât rezultatele experimentale cât și cele ale calculelor se trec într-un tabel de rezultate pe care îl găsiți deja liniat pe foaia de concurs:

Nr. titrare	Δt (min.)	Volum titrant consumat (mL)	Nr. moli titrant consumat	Concentrație reactant limitativ în amestecul de reacție (mol/L)	$\ln(C_{\text{reactant limitativ}})$
--	0	--	--		
1	5				
2	10				
3	15				
4	20				
5	25				
6	30				

5. Cerințe

Efectuați experimentele :)

18p

5.1) Completați tabelul de observații prezentat la pasul 3.3e)

6p

5.2) Pe baza comportamentului chimic observat, deduceți și scrieți formulele structurale ale tuturor compușilor organici utilizați în pașii 3.2e) → 3.2f) știind că compusul nesaturat reprezintă produsul obținut în urma reacției compusului din eprubeta 5.

2p

5.3) Explicați pe scurt comportamentul chimic observat pe baza schimbărilor de culoare notate în tabelul de la cerința 5.1). Pentru fiecare reactant organic transformat scrieți o singură ecuație de reacție ce va include numai substanțe neutre din punct vedere electric, precizând de asemenea modificarea numerelor de oxidare.

5p

5.4) Calculați concentrațiile inițiale ale reactanților în amestecul de reacție pregătit la pasul 4.2d). Calculați rapoartele molare inițiale ale reactanților (acestea se vor exprima ca multipli de unu). Treceți toate aceste valori în tabelul de rezultate de mai jos care se găsește deja liniat pe foaia de concurs:

4p

Reactant	Concentrație inițială ($t=0$) C^0 (mol/L)	Raport molar inițial ($t=0$)
$K_2Cr_2O_7$		
C_2H_6O		
H_2SO_4		

5.5) Pe baza rezultatelor calculate la cerința 5.4 stabiliți și scrieți care este reactantul determinant de viteză (reactantul limitativ) din acest experiment.

1p

5.6) Scrieți ecuația reacției ce a determinat modificarea culorii soluției observată în pasul 4.3a). Această ecuație de reacție va implica numai substanțe neutre din punct de vedere electric.

1.5p

5.7) Scrieți ecuația reacției ce are loc la titrare - pasul 4.3. Această ecuație de reacție va implica

numai substanțe neutre din punct de vedere electric.

1p

5.8) Calculați evoluția în timp a concentrației reactantului limitativ (stabilit în cadrul cerinței 5.5) în amestecul de reacție și completați tabelul de rezultate prezentat după pasul 4.3.

18p

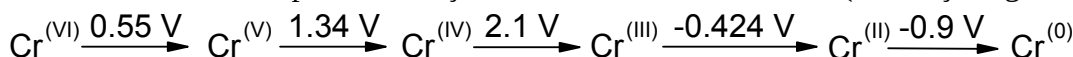
5.9) Efectuați o reprezentare grafică liniară din datele tabelului de la punctul anterior ce permite determinarea valorii constantei de viteză observate (k_{obs}) și ulterior calculați timpul de înjumătățire al reactantului limitativ (detaliind cu formule calculele efectuate). Explicați care este valoarea ordinului de reacție. Liniatura graficului se găsește pe foaia de concurs; se notează (precizând unitatea de măsură) mărimile reprezentate pe axe.

12p

Pentru a aborda mecanismul reacției ce are loc în experimentul cinetic (punctul 4), vom detalia mai întâi câteva elemente necesare. Conform teoriei cuantice, legătura chimică se poate realiza prin punere în comun de electroni (covalent), dar, mai ales în cazul în care aceasta se stabilește între atomi cu Z diferit va apărea o polarizare a sarcinilor (δ^+ , δ^-) căpătând astfel o cotă parte de legătură ionică. Efectele electronice din chimia organică reprezintă o ilustrare incontestabilă a acestei idei. Pentru simplificare, vom considera în continuare că, în soluție, speciile metalului tranzițional având stări de valență superioare (VI-IV) sunt descrise doar prin legături covalente, pe când cele cu valență scăzută (III-II) sunt prezente sub forma ionilor hidratați ($M_{(\text{aq})}^{(\text{III})}$, $M_{(\text{aq})}^{(\text{II})}$).

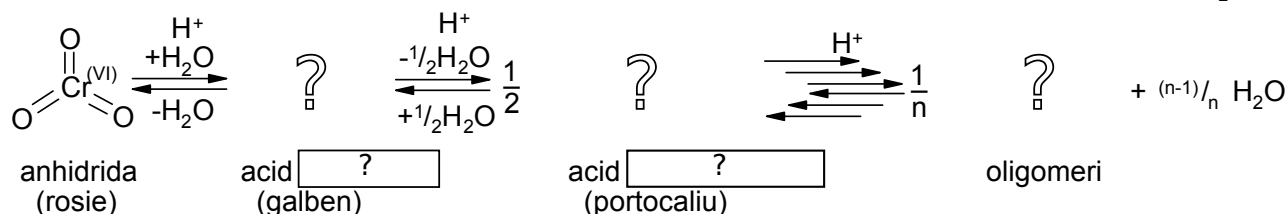
5.10) Pe baza configurației electronice și a diagramei Latimer de mai jos deduceți și scrieți care sunt cele mai stabile două specii în soluție acidă din seria $\text{Cr}^{(\text{VI})} \rightarrow \text{Cr}^{(\text{II})}$ (motivați alegerea):

2p



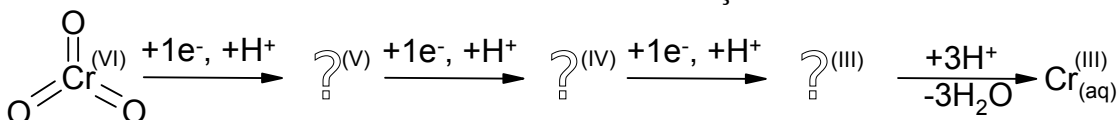
5.11) Deduceți și scrieți structurile (neglijând stereochemia) speciilor cu metal hexavalent, neutre din punct de vedere electric, pornind de la reactivul folosit inițial de către Ewart Jones; denumiți cei doi acizi:

2p



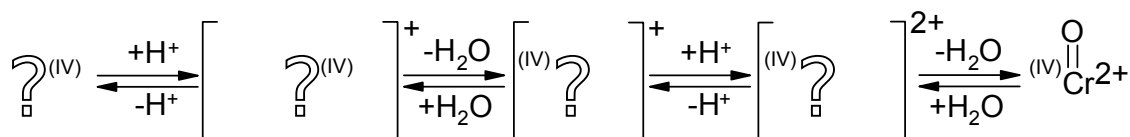
5.12) Deduceți și scrieți structurile (neglijând stereochemia) neutre din punct de vedere electric ce se formează la reducerea succesivă a anhidridei folosită inițial de către Ewart Jones:

1.5p



5.13) Pornind de la structura dedusă la cerința 5.12, deduceți și scrieți evoluția structurilor speciei cu metal tetravalent (neglijând stereochemia). Structurile incluse în paranteze pătrate sunt neizolabile, evoluând spre cationul oxocrom, pus în evidență spectroscopic în soluție:

1.5p



Etapă	unde:
I.1) $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-C-OH \\ \\ re1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \\ O=Cr^{(VI)}=O \\ \\ anhidrida \end{array} \xrightarrow{\sim H^+} ?$ e1	→ compușii necunoscuți sunt marcați cu litere mici, pentru a-i distinge de H^+, H_2O, Cr → sarcinile electrice sunt indicate în fiecare notație; → protonarea are loc preferențial la gruparea hidroxil; → $[stc\ i]^{\neq x+}$ - stare de tranziție ciclică; → $[sta\ i]^{\neq x+}$ - stare de tranziție aciclică; → prī sunt molecule ce conțin carbon.
I.2) $? + H^+ \rightleftharpoons ?$ e1 e1H⁺	
I.3) $? \xrightarrow{\quad} [?]^{\neq +} \xrightarrow{\quad} ? + [?]^{+} + H_2O$ e1H⁺ [stc1]^{≠+} pr1 [c4]⁺	
I.4) $[?]^{+} \xrightarrow{+H^+} [?]^{2+} \xrightarrow{-H_2O} ?$ [c4]⁺ [c4]²⁺ c4stab²⁺ cation oxocrom	
I.5) $? + ? \xrightleftharpoons{\sim H^+} [?]^{2+} \xrightarrow{\quad} [?]^{\neq 2+} \xrightarrow{\quad} ? + ? + H_2O$ re1 c4stab²⁺ [e2]²⁺ [stc2]^{≠ 2+} pr1 c2²⁺	
I.6) $? + \begin{array}{c} O \\ \\ O=Cr^{(VI)}=O \\ \\ anhidrida \end{array} \xrightarrow[+3H^+]{+3H_2O} ? + ?$ c2²⁺ anhidrida c5 c3 $c3 \xrightarrow[+3H_2O]{+3H^+} Cr^{(III)}_{(aq)}$	
I.7) $? + ? \xrightleftharpoons{\sim H^+} [?] \xrightarrow{\quad} [?]^{\neq} \xrightarrow{\quad} ? + [?] + H_2O$ re1 c5 [e3] [stc3][≠] pr1 [c3] $[c3] \xrightarrow{+H_2O} ?$ $Cr^{(III)}_{(aq)} \xleftarrow[+3H_2O]{+3H^+} ?$ c3	

Procesul poate continua:

Etapă



În funcție de natura substituenților R₁ și R₂ ai reactantului re1, procesul poate avansa în continuare, repetându-se etapele I.1) → I.7) de mai sus, având astfel loc transformarea II:



Deduceți structurile marcate cu semne de întrebare și scrieți mecanismul de reacție conform etapelor enumerate mai sus, folosind săgeți curbe pentru a arăta procesele de atac ce au loc. Pentru stările de tranziție indicați cu linii punctate legăturile chimice care tind să se rupă sau să se formeze.

13p

5.15) În mecanismul de mai sus, prima etapă redox este determinantă de viteză. Identificați și scrieți numărul acestei etape. Pe baza acestei informații, deduceți ordinul de reacție parțial în raport cu reactantul limitativ dedus la cerința 5.5.

1p

După elucidarea mecanismului, vom încerca în continuare să explicăm comportamentul chimic din experimentul preliminar (pasul 3), consemnat în tabelul de observații de la cerința 5.1.

5.16) Explicați diferențele privind viteza schimbării de culoare ținând cont de mecanismul elucidat în cerința 5.14 comparând efectele electronice ale substituenților R₁ și R₂ din structura reactanților asupra evoluției stărilor de tranziție ciclice [stc i]^{≠ x+}.

4p

Pentru a explica modificarea aspectului unei soluții din același experiment preliminar (pasul 3, tabelul de observații de la cerința 5.1) vom analiza pe rând:

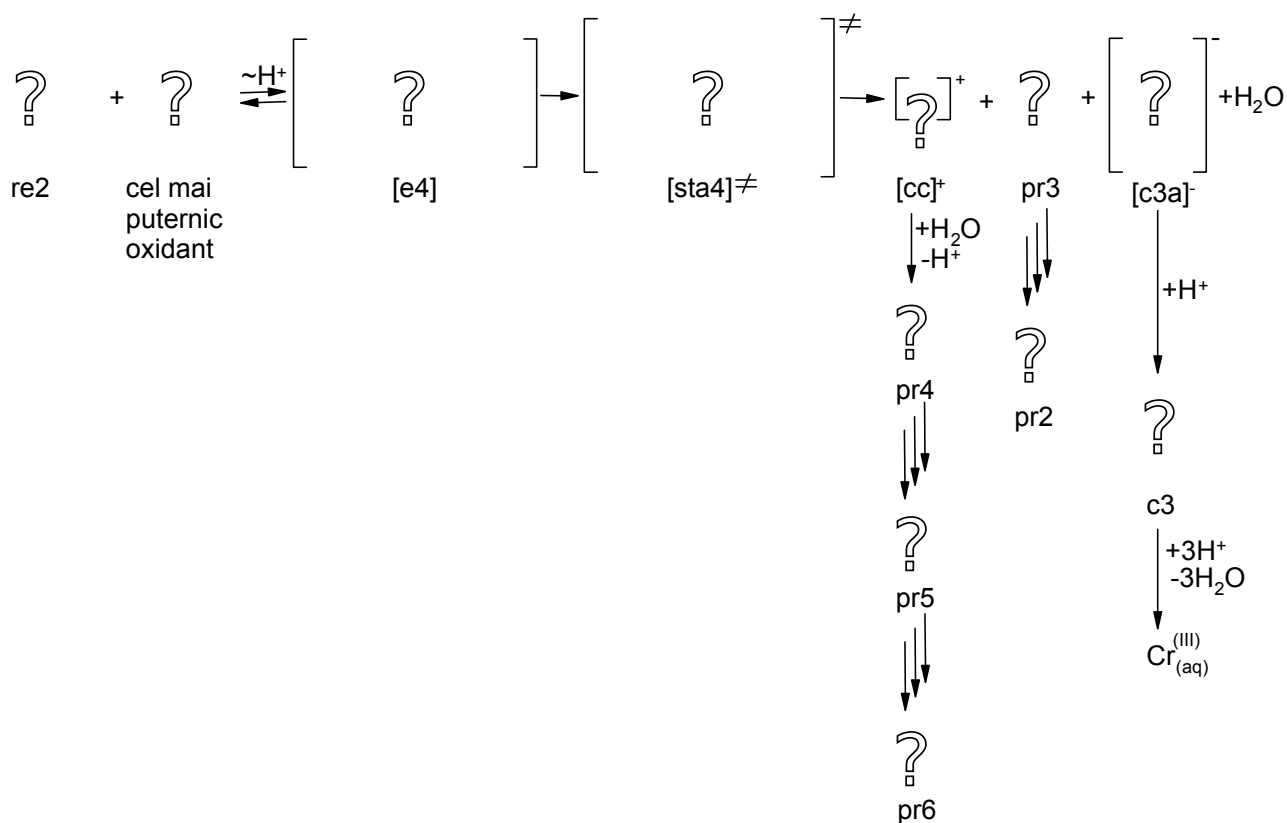
5.17) Pe baza diagramei Latimer de la cerința 5.10, ordonați de la cel mai puternic la cel mai slab agent oxidant care participă în procesele redox din mecanismul dedus la cerința 5.14. Argumentați ordonarea efectuată.

8p

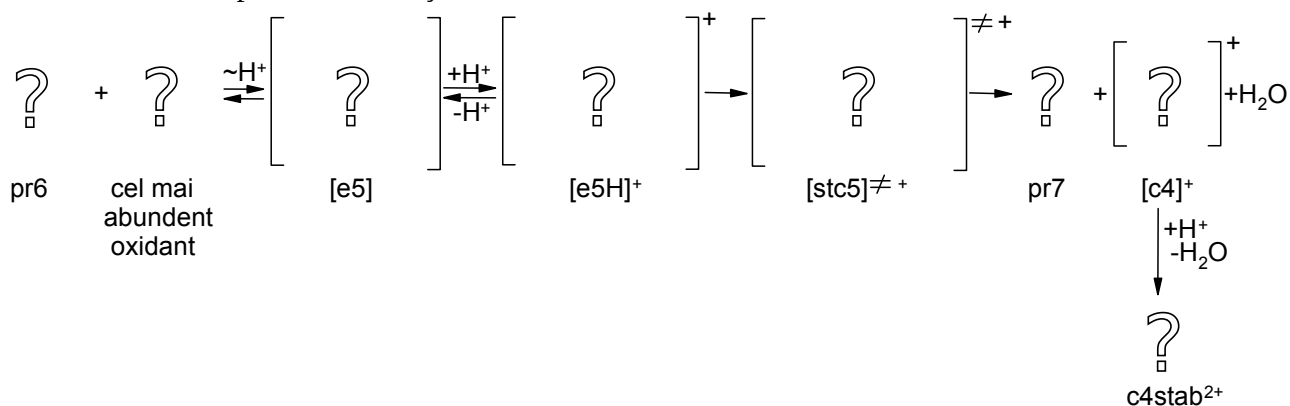
5.18) Reactantul din eprubeta 5 (pasul 3.2f) în prezența celui mai puternic agent oxidant poate urma o cale de reacție diferită, caracterizată prin clivajul catenei ce induce o stare de tranziție aciclică. Pentru elucidarea mecanismului, folosiți formula chimică a substituenților reactantului în locul notației generice R₁ și R₂ utilizată anterior.

Deduceți structurile marcate cu semne de întrebare și scrieți mecanismul de reacție conform etapelor enumerate pe pagina următoare, folosind săgeți curbe pentru a arăta procesele de atac ce au loc. Pentru starea de tranziție indicați cu linii punctate legăturile chimice care tind să se rupă sau să se formeze.

8.5p



5.19) În continuare, produsul notat **pr6** în schema cerinței anterioare reacționează cu cel mai abundent oxidant prezent în soluție conform schemei:



Deduceți structurile marcate cu semne de întrebare și scrieți mecanismul de reacție conform etapelor enumerate mai sus, folosind săgeți curbe pentru a arăta procesele de atac ce au loc. Pentru starea de tranziție indicați cu linii punctate legăturile chimice care tind să se rupă sau să se formeze.

5p

5.20) Pentru transformarea reactantului **re2** (schema cerinței 5.18) în produsul **pr7** (schema cerinței anterioare), utilizând substanțele introduse în acest experiment, scrieți ecuația de reacție globală ce va include numai substanțe neutre din punct vedere electric precizând și modificarea numerelor de oxidare.

3p

Indicații pe pagina următoare

Indicații:

- mase atomice: în tabelul periodic de pe pagina următoare;
- pentru trasarea graficului puteți folosi o ciornă pliată în loc de riglă;
- C_2H_6O : $\rho = 0.789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;
- se neglijează variația de volum la amestecarea lichidelor (comportament ideal al acestora)
- $\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Subiect elaborat de:

Bogdan Jurca - Universitatea din București

Lucian Pop - Universitatea "Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca

Adriana Onțeluș - Colegiul Național Pedagogic "Spiru Haret", Buzău

Iulia Daniela Vlad - Inspectoratul Județean Olt

Valentina Ciulavu - Liceul Teoretic „Mihai Viteazul”, Caracal

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 !**

Tabelul periodic al elementelor

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 11	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20.18
11 Na 23	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 27	14 Si 28	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 40
19 K 39	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 80	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [97]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (269)	107 Bh (270)	108 Hs (269)	109 Mt (278)	110 Ds (281)	111 Rg (282)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (289)	115 Mc (290)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)
		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97		
		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)		