



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

IAȘI, 23-27 aprilie 2025

Ediția a LVIII-a

Barem de evaluare și de notare

Proba practică

Clasa a XII-a

PUNCTAJ EXPERIMENTE (acesta se regăsește inclus în cerințele 4.9, 4.13 și 4.14):

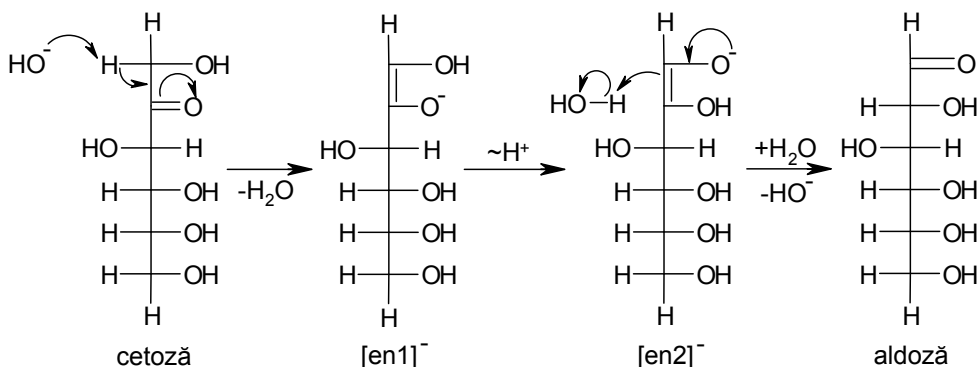
Efectuarea experimentelor în mediu bazic (completare tabel de la cerința 4.9).

8p

Efectuarea celor 6 titrări: stabilire concentrație titrant (4.13) și probe la 2, 4, 6, 8, 10 min. (completarea coloanei V_{titrant} din tabelul de rezultate de la cerința 4.14; V_{titrant} scade în timp).

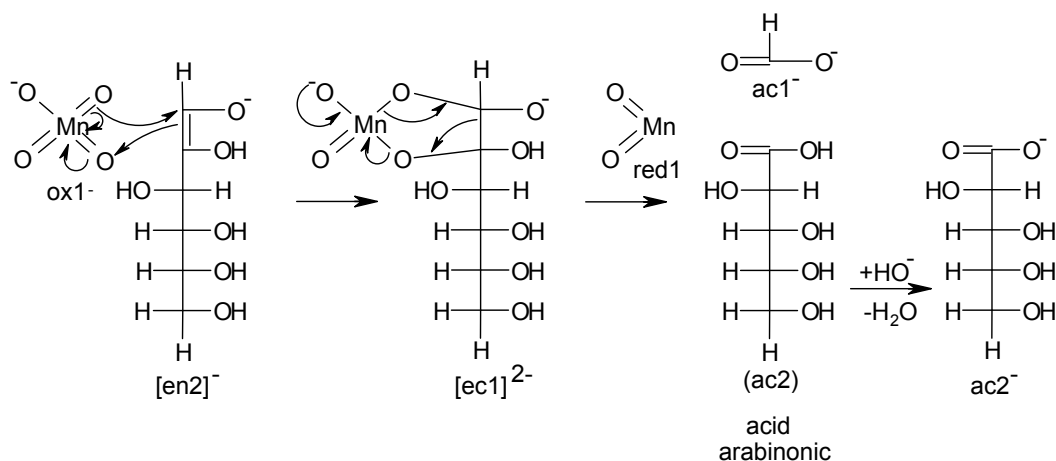
12p

4.1) 4 p distribuite astfel:



4x
1p

4.2) 4.5 p distribuite astfel:



4x
1p

0.5p

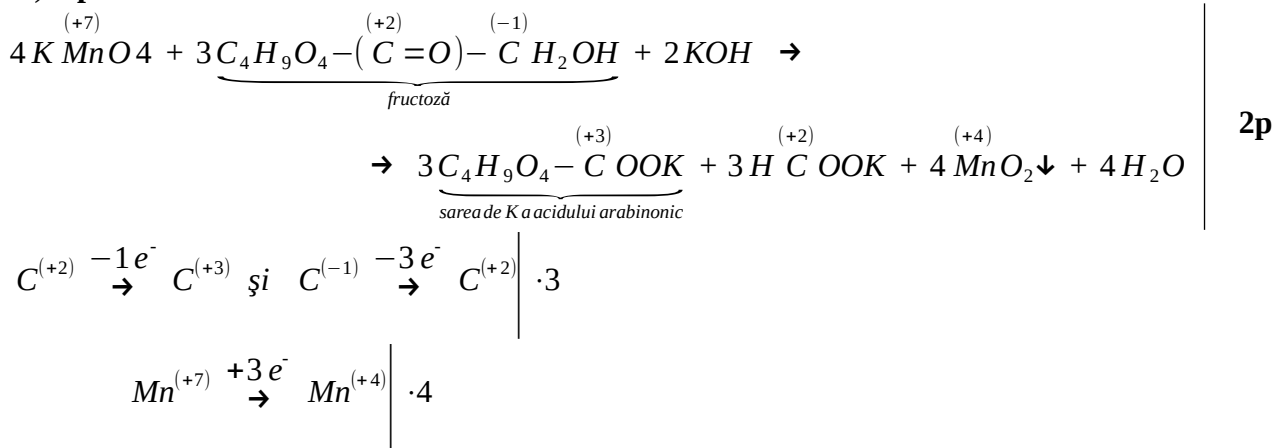
(punctaj: 1p pentru structurile $[ec1]^{2-}$, (ac2), $ac1^-$, red1 ; 0.5p pentru $ac2^-$)

Precizare:

Mecanismul este similar hidroxilării alchenelor la cis-dioli cu MnO_4^- sau OsO_4 ce presupune formarea unui ester ciclic. În cazul de față „alchena” este un en-diol, așadar oxidarea duce la acizi

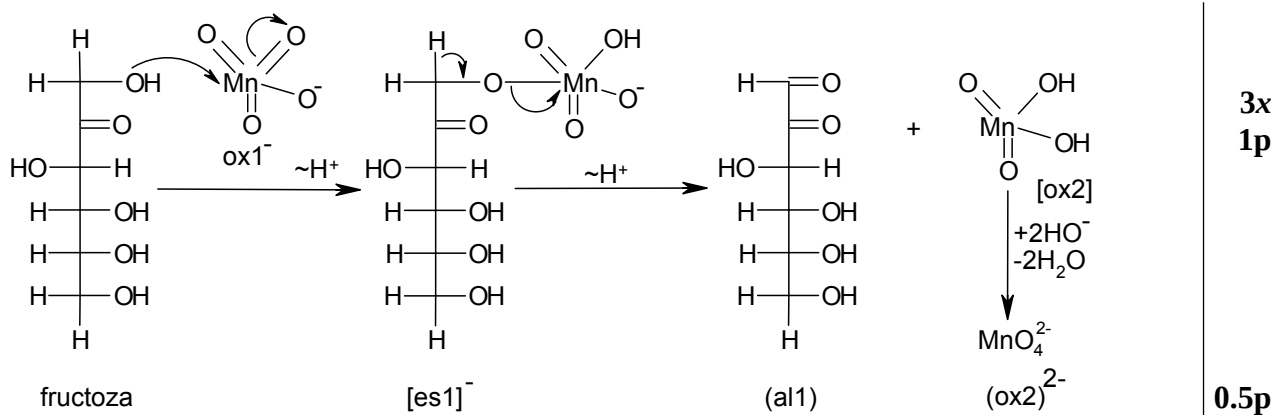
carboxilici. Endiolul este intermediarul comun, de la care evoluția s-ar putea bifurca: în absența oxidantului reacția va evolua lent, prin cataliză bazică, spre izomerizare la glucoză (mecanismul de la punctul 4.1). În prezența MnO_4^- formarea esterului ciclic este predominantă, sub influența caracterului oxidant al MnO_4^- . Un alt aspect este legat de „structura” MnO_2 din mecanism: pentru a putea deduce structura produșilor descompunerii $[ec1]^{2-}$ „rezultă” MnO_2 reprezentat ca și cum ar fi covalent. Este evident că MnO_2 nu „seamănă” deloc cu un gaz de tipul CO_2 , ci este în realitate un precipitat negru-brun așadar solid ionic (pentru care există cel puțin 4 structuri polimorfe: α -, β -, γ -sau δ - MnO_2). Totuși, reprezentarea unei structuri de solid cristalin în mecanismul de mai sus ar reduce semnificativ intuitivitatea deducerii structurilor produșilor organici.

4.3) 2 p distribuite astfel:



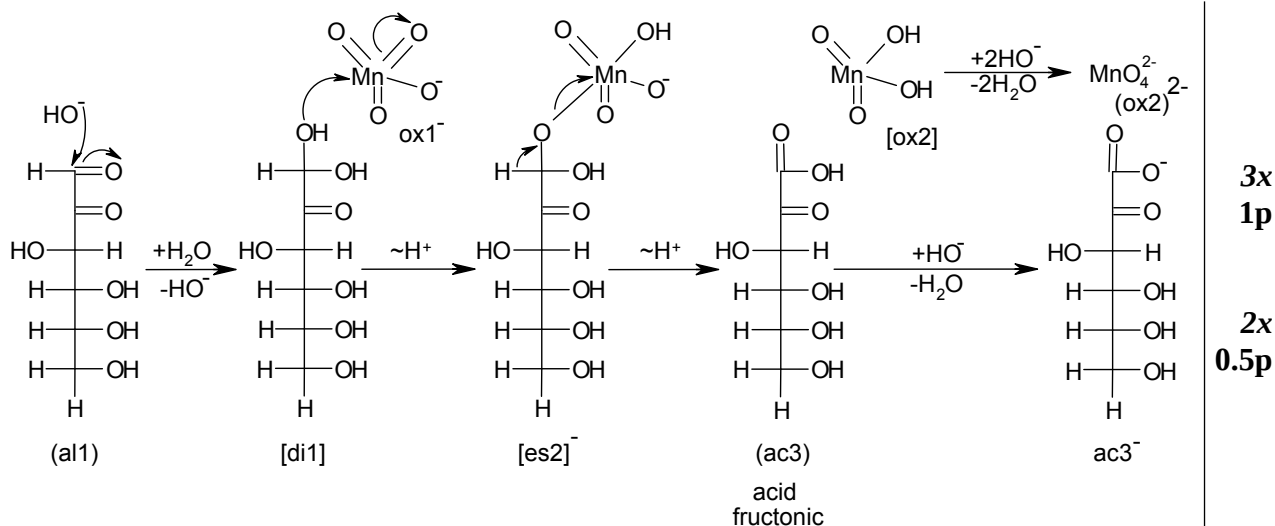
4.4) 12 p distribuite astfel:

Etapa 1: oxidare la aldehydă, sub acțiunea MnO_4^- , cu formare de MnO_4^{2-} :



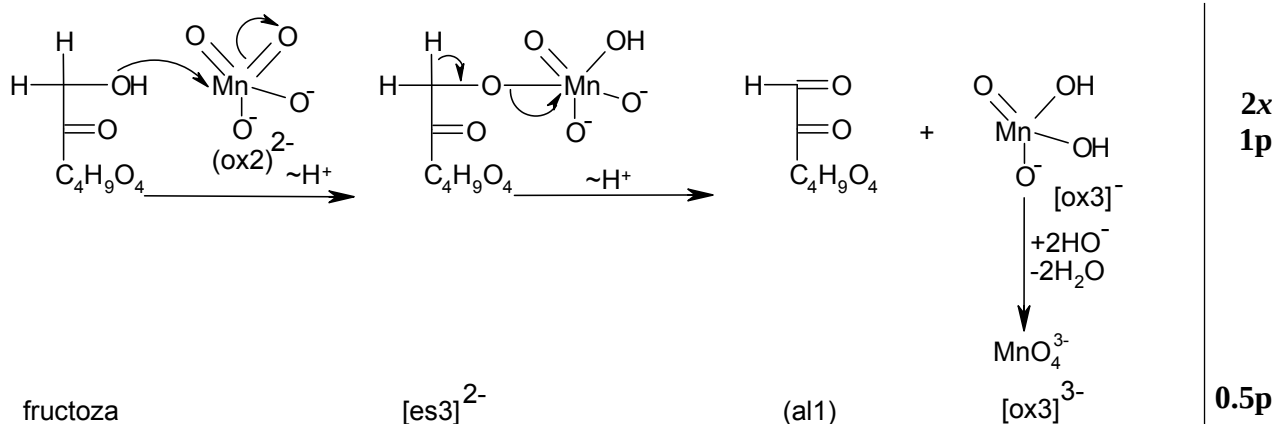
(punctaj: 1p pentru structurile $[es1]^-$, (al1), $[ox2]^{2-}$; 0.5p pentru $(ox2)^{2-}$)

Etapa 2: hidratare aldehydă (în cataliză bazică) la diol geminal și oxidare ulterioară cu MnO_4^- la carboxil/carboxilat; se formează din nou MnO_4^{2-} :



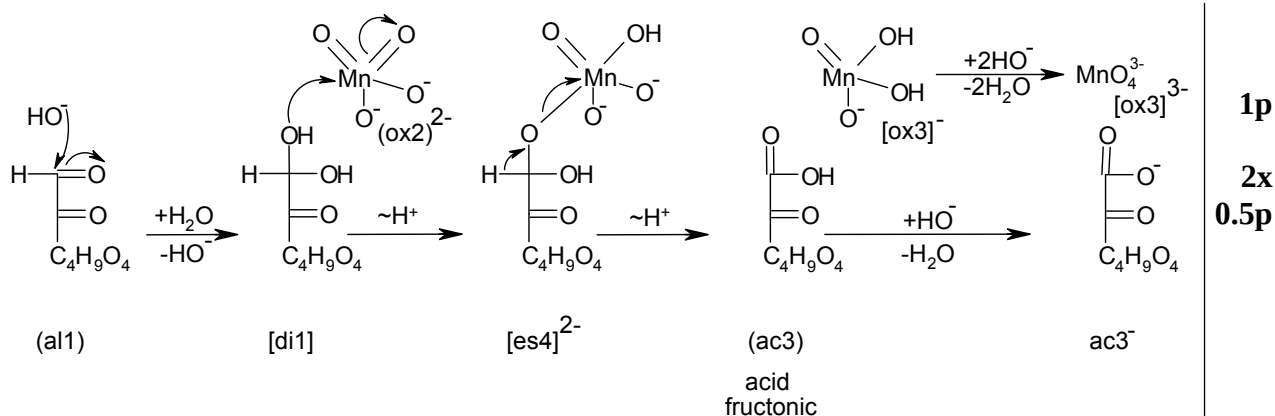
(punctaj: 1p pentru structurile [di1], [es2]⁻, (ac3) ; 0.5p pentru [ox2], ac3⁻)

Etapă 1': oxidare la aldehydă, de data aceasta sub acțiunea MnO_4^{2-} , cu formare de MnO_4^{3-} :



(punctaj: 1p pentru structurile [es3]²⁻, [ox3]⁻ ; 0.5p pentru [ox3]³⁻)

Etapă 2': idem ca în etapa 2, dar sub acțiunea transformării $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^{3-}$



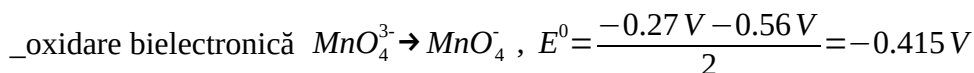
(punctaj: 1p pentru structurile [es4]²⁻ ; 0.5p pentru (ac3), [ox3]⁻)

4.5) 3.5 p distribuite astfel:

Conform diagramei Latimer, procesul de disproporționare implică:



0.5p

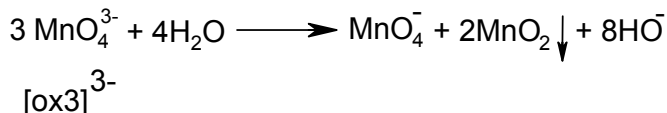


0.5p

$$E_{Mn^{VI} \rightarrow Mn^{VII} + Mn^{IV}}^0 = -\frac{0.27 + 0.56}{2} + 0.96 = +0.545 V$$

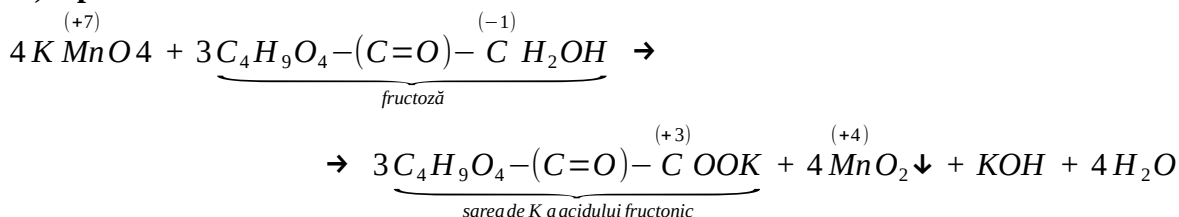
0.5p

cu ecuația reacției redox echilibrată:



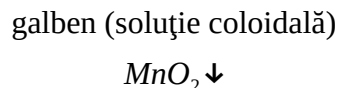
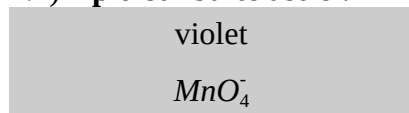
2p

4.6) 2 p distribuite astfel:



2p

4.7) 2 p distribuite astfel:



2x
1p

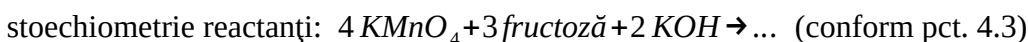
4.8) 2.5 p distribuite astfel:

Reactiv adăugat	V (mL)	$C_{\text{amestec de reacție}}^0$ (mol/L)	pH inițial	pH final minim
H ₂ O	5.5	--	12.00 (0.5p)	11.95 (0.5p)
KMnO ₄ 0.01 mol/L	2	0.002 (0.25p)		
KOH 0.2 mol/L	0.5	0.01 (0.25p)		
Fructoză 0.01 mol/L	2	0.002 (0.25p)		

1.75p

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log_{10}[HO^-]$$

dacă ar avea loc numai oxidarea prin clivaj al catenei:



0.25p

reactant limitativ: KMnO₄

0.5p

la consumarea a 0.002 mol/L KMnO₄ se consumă 0.001 moli/L KOH => $[HO^-]_{\text{final}} = 0.009$

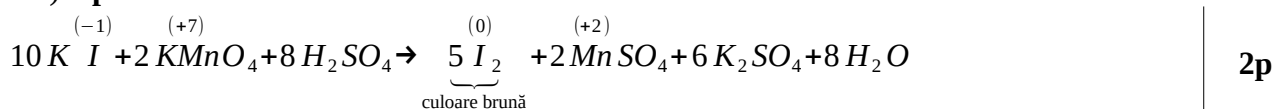
4.9) 10 p distribuite astfel:

	Δt (ultim violet) (s)	Δt (ultim verde) (s)	
Referință	experimente (4 x 1p)	experimente (4 x 1p)	8p
Exp. 2			
Exp. 3			
Exp. 4			
	Δt (%) ultim violet (consumare $[MnO_4^-]$)	Δt (%) ultim verde (consumare MnO_4^{2-}) (0.5p)	0.5p
$\frac{1}{2} \cdot [MnO_4^-]_{inițială}$	calcule corecte (3 x 0.25p)	calcule corecte (3 x 0.25p)	1.5p
$2 \cdot [Fructoză]_{inițială}$			
$\frac{1}{2} \cdot [HO^-]_{inițială}$			

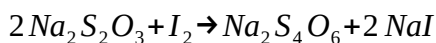
4.10) 6 p distribuite astfel:

Afirmație	Adevărat	Fals	
Oxidarea fructozei în condițiile acestui experiment decurge exclusiv prin clivaj al catenei hexozei (mecanismul de reacție corespunzător implică mai puține etape)		X	0.5p
<i>Mecanismul de reacție nu implică MnO_4^{2-} așadar culoarea verde a acestei specii nu s-ar fi observat în niciun experiment</i>			1p
Interacția inițială a MnO_4^- cu hexoza nu este etapa determinantă de viteză în niciuna din cele două căi de oxidare	X		0.5p
<i>Timpul de consumare al speciei violete (MnO_4^-) nu variază semnificativ la înjumătățirea $[MnO_4^-]_{inițială}$</i>			1p
Speciile chimice ce conțin carbon nu sunt implicate în nicio etapă determinantă de viteză		X	0.5p
<i>Dublarea $[Fructoză]_{inițială}$ influențează semnificativ toți timpii de: consumare MnO_4^-, MnO_4^{2-}, maxim MnO_4^{2-}</i>			1p
O bazicitate mai pronunțată a mediului de reacție avantajează exclusiv oxidarea fără clivaj al catenei (ionul hidroxil nu este implicat în mecanismul de la punctul 4.2)		X	0.5p
<i>Ionul hidroxil este implicat în ambele mecanisme: endiolul $[en2]^-$ de la punctul 4.2 s-a format prin cataliză bazică (în punctul 4.1).</i>			1p

4.11) 2 p:



4.12) 1 p:



1p

4.13) și 4.14) 3 p + 15.5 p distribuite astfel:

Stabilire concentrație titrant:					
Volum titrant consumat (mL)			Concentrație exactă titrant (mol/L)		
experiment - operație de titrare (2p)			calcul corect (1p)		
Experiment în mediu acid:					
Nr. titrare	Δt (min.)	Volum titrant consumat (mL)	Nr. moli titrant consumat	Concentrație reactant limitativ în amestecul de reacție (mol/L)	$k_{1,obs}$ (min ⁻¹) (0.5p)
--	0	--	--	10^{-3} (0.25p)	--
1	2	experimente 5x operații de titrare (5 x 2p)	calcul corecte (5 x 0.25p)	calcul corecte (5 x 0.25p)	utilizare formulă $k_{1,obs} = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A}$ (1p) + calcul corecte (5 x 0.25p)
2	4				
3	6				
4	8				
5	10				

Precizare:

Valorile calculelor vor fi verificate de corectori pe baza volumelor de titrant obținute de fiecare concurent.

4.15) 6.5 p distribuite astfel:

efectuare reprezentare grafică $k_{1,obs}$ vs. t

5x1p

etichetare axe:

abscisă: t

0.25p

unitate de măsură: min.

0.25p

ordonată: $k_{1,obs}$

0.25p

unitate de măsură: min.⁻¹

0.25p

scalare corectă a graficului (punctele distanțate pe cel puțin jumătate din spațiul disponibil pe fiecare axă pentru maximum de lizibilitate a graficului)

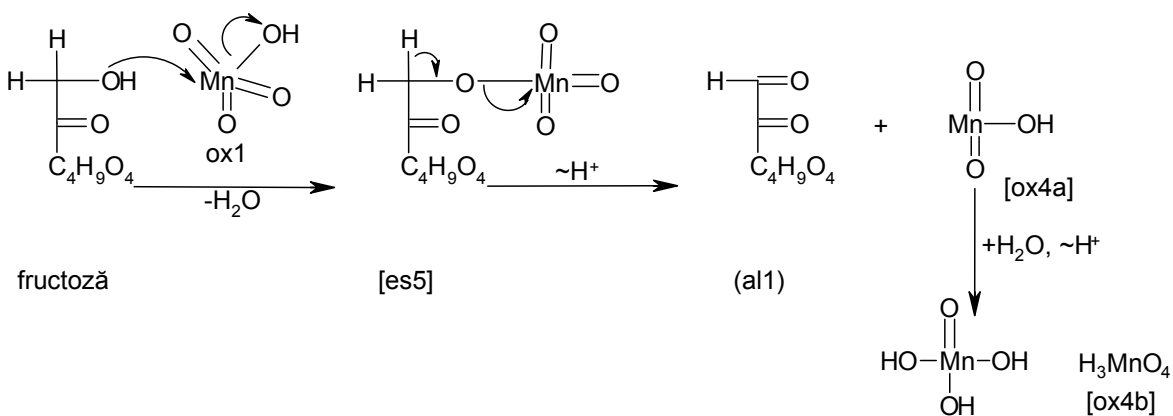
0.5p

4.16) 1.5 p distribuite astfel:

Afirmație	Adevărat	Fals
Procesul de oxidare al fructozei în mediu acid prezintă o cinetică tipică de ordinul I în raport cu reactantul limitativ în cadrul acestui experiment: $k_{1,obs}$ este constantă în timp		X (0.5p)
Procesul de oxidare prezintă un mecanism complex de ordin superior, în consecință valorile $k_{1,obs}$ scad în timp		X (0.5p)
Procesul de oxidare prezintă un mecanism complex de tip autocatalitic: valorile $k_{1,obs}$ cresc în timp, așadar reacția se accelerează în ciuda scăderii în timp a concentrației reactantului limitativ	X (0.5p)	

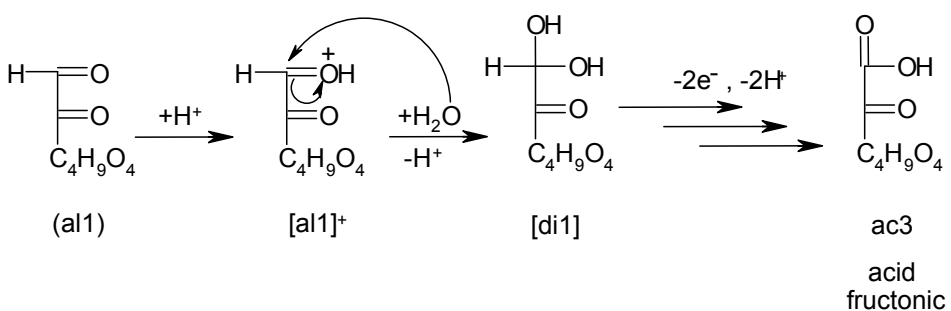
4.17) 11.5 p distribuite astfel:

Eta 1: oxidare la aldehydă, sub acțiunea $HMnO_4$, cu formare de $HMnO_3 \rightarrow H_3MnO_4$:



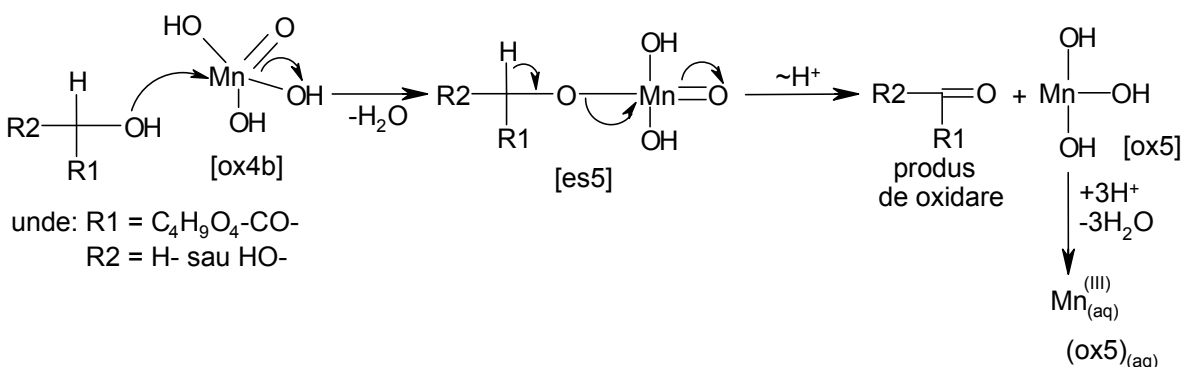
(punctaj: 1p pentru structurile [es5], [ox4a], [ox4b])

Eta 2: hidratare aldehydă (în cataliză acidă) la diol geminal și oxidare ulterioară la carboxil:



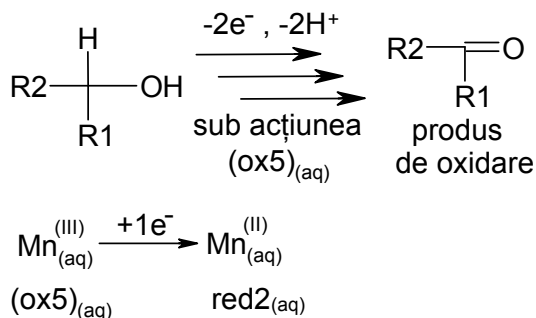
(punctaj: 1p pentru structurile [al1]⁺, [di1], ac3)

Evoluție [ox4b] = H_3MnO_4 :



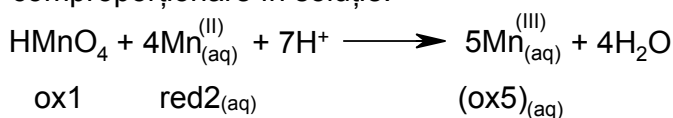
(punctaj: 1p pentru structurile [es5], [ox5], $(ox5)_{(aq)}$)

Evoluție $(ox5)_{(aq)} = Mn_{(aq)}^{(III)}$



(punctaj: 0.5p pentru $red2_{(aq)}$)

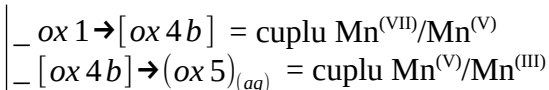
compropoziționare în soluție:



2p

4.18) 3.5 p distribuite astfel:

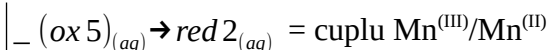
Din mecanism se observă că două procese redox decurg prin transfer bielectronic:



2x

0.5p

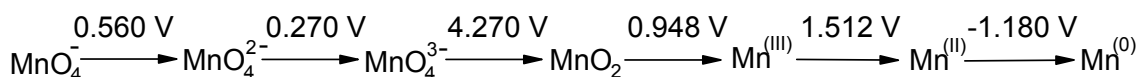
pe când una prin transfer monoelectronic:



0.5p

calcul din diagrama Latimer:

mediu acid:



$$E_{\text{Mn}^{(\text{VII})}/\text{Mn}^{(\text{V})}}^0 = + \frac{1 \cdot 0.56 \text{ V} + 1 \cdot 0.27 \text{ V}}{2} = +0.415 \text{ V}$$

0.5p

$$E_{\text{Mn}^{(\text{V})}/\text{Mn}^{(\text{III})}}^0 = + \frac{1 \cdot 4.27 \text{ V} + 1 \cdot 0.948 \text{ V}}{2} = +2.609 \text{ V}$$

0.5p

$$E_{\text{Mn}^{(\text{III})}/\text{Mn}^{(\text{II})}}^0 = +1.512 \text{ V}$$

0.25p

=> ordinea de la cel mai puternic la cel mai slab agent oxidant: $\text{Mn}^{(\text{V})} \gg \text{Mn}^{(\text{III})} > \text{Mn}^{(\text{VII})}$

$$E_{\text{Mn}^{(\text{V})}/\text{Mn}^{(\text{III})}}^0 = +2.609 \text{ V} \gg E_{\text{Mn}^{(\text{III})}/\text{Mn}^{(\text{II})}}^0 = +1.512 \text{ V} > E_{\text{Mn}^{(\text{VII})}/\text{Mn}^{(\text{V})}}^0 = +0.415 \text{ V}$$

0.75p

4.19) 2 p distribuite astfel:

$$E_{\text{Mn}^{(\text{VII})}/\text{Mn}^{(\text{III})}}^0 = + \frac{1 \cdot 0.56 \text{ V} + 1 \cdot 0.27 \text{ V} + 1 \cdot 4.27 \text{ V} + 1 \cdot 0.948 \text{ V}}{4} = +1.512 \text{ V}$$

0.75p

$$E_{\text{Mn}^{(\text{II})}/\text{Mn}^{(\text{III})}}^0 = -1.512 \text{ V}$$

0.25p

$$E_{\text{Mn}^{(\text{VII})}/\text{Mn}^{(\text{III})}}^0 + E_{\text{Mn}^{(\text{II})}/\text{Mn}^{(\text{III})}}^0 = +1.512 \text{ V} - 1.512 \text{ V} = 0 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 \Rightarrow \Delta G^0 = 0 \Rightarrow \text{echilibru redox}$$

1p

4.20) 3 p:

După acțiunea inițială a $\text{Mn}^{(\text{VII})}$ (cel mai slab agent oxidant) asupra fructozei se obține $\text{Mn}^{(\text{V})}$ (cel mai puternic agent oxidant). Mai departe, consumarea $\text{Mn}^{(\text{V})}$ generează $\text{Mn}^{(\text{III})}$ (agentul oxidant intermediar). Reducerea $\text{Mn}^{(\text{III})}$ formează $\text{Mn}^{(\text{II})}$ care se află în echilibru redox de compropoziționare cu $\text{Mn}^{(\text{VII})}$ regenerând $\text{Mn}^{(\text{III})}$.

Pe măsură ce reacția avansează se generează specii oxidante (în principal $\text{Mn}^{(\text{III})}$, 1.512V) semnificativ mai puternice decât oxidantul inițial ($\text{Mn}^{(\text{VII})}$, 0.415V).

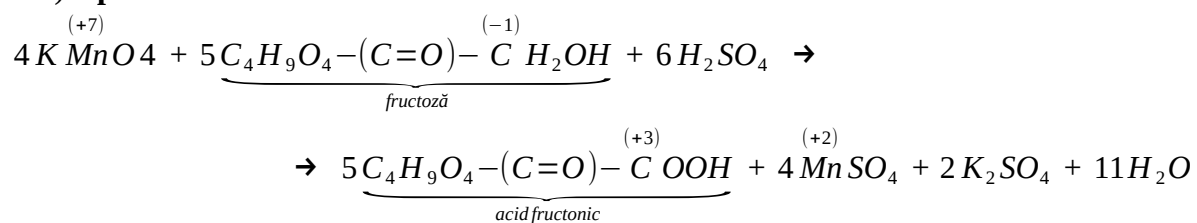
Scăderea concentrației reactanților în timp este astfel compensată de creșterea puterii oxidante, în consecință procesul de oxidare al fructozei din acest experiment se accelerează.

3p

Precizare:

Procesul este într-adevăr autocatalitic, specia $\text{Mn}^{(\text{III})}$ fiind responsabilă de acest efect.

4.21) 2 p distribuite astfel:



2p

NOTĂ:

Pentru orice variantă de rezolvare corectă se va acorda integral punctajul corespunzător.