



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

Barem de evaluare și de notare Proba practică Clasa a XII-a

Efectuarea celor 5 experimente cu eprubete (completarea coloanei Δt din tabelul final de rezultate)	5 x 2p
Efectuarea celor 4 titrări: conc. titrant și titrările din experimentele 1-3 (completarea coloanei V Na ₂ S ₂ O ₃ din tabelul final de rezultate)	4 x 4p

4.1) 2 p distribuite astfel:

$2 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{ NaI}$	1 p
$2 \cdot C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \Rightarrow C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$; efectuare calcul	1 p

4.2) 4 p distribuite astfel:

La adăugarea NaOH peste I ₂ se observă decolorarea soluției de la brun la galben deschis $\text{I}_2 + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{I}^- + \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.5p 2 p
Adăugând amidon nu se obține culoarea albastră persistentă (caracteristică I ₂) ceea ce indică faptul că în soluție iodul se găsește numai sub formă de I ⁻ și IO ⁻ (nu mai există I ₂).	0.5p 1 p

4.3) 7 p distribuite astfel:

Calcul n ⁰ NaOH, I ₂ și acetonă (experimente 1-5)	3.5p
Calcul C ⁰ NaOH, I ₂ și acetonă (experimente 1-5)	3.5p

4.4) 1 p distribuit astfel:

Calcul raport concentrații reactanți (experimente 1-3)	1 p
--	-----

4.5) 4.6 p distribuite astfel:

Examinând raportul concentrațiilor reactanților se constată că NaOH este în exces foarte mare; concentrația acestuia e cvasi-constantă în cursul experimentului => degenerare de ordin de reacție în raport cu NaOH

Se aplică metoda diferențială de determinare a ordinului de reacție:

$v_r = k \cdot C_{\text{acetonă}}^{n_{\text{acetonă}}} \cdot C_{\text{I}_2}^{n_{\text{I}_2}}$; pentru 2 experimente:

$\left(\begin{matrix} v_r \\ v_r \end{matrix} \right)_1 = k \cdot \left(C_1 \right)_{\text{acetonă}}^{n_{\text{acetonă}}} \cdot \left(C_1 \right)_{\text{I}_2}^{n_{\text{I}_2}} \quad \left \quad \Rightarrow \quad \frac{\left(v_r \right)_1}{\left(v_r \right)_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{acetonă}}^{n_{\text{acetonă}}} \cdot \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{I}_2}^{n_{\text{I}_2}}$	0.5p
--	------

$$\text{pentru } (C_1)_{I_2} = (C_2)_{I_2} \Rightarrow \frac{(v_r)_1}{(v_r)_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{\text{acetona}}^{n_{\text{acetona}}} \Rightarrow n_{\text{acetona}} = \frac{\ln \frac{(v_r)_1}{(v_r)_2}}{\ln \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{\text{acetona}}}$$

$$\text{pentru } (C_1)_{\text{acetona}} = (C_2)_{\text{acetona}} \Rightarrow \frac{(v_r)_1}{(v_r)_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{I_2}^{n_{I_2}} \Rightarrow n_{I_2} = \frac{\ln \frac{(v_r)_1}{(v_r)_2}}{\ln \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{I_2}^{n_{I_2}}}$$

2x
0.5p

se obține (după rotunjire):

calcul $1/\Delta t$

calcul n_{acetona} , mediere, rotunjire la număr natural $\Rightarrow n_{\text{acetona}} = 1$

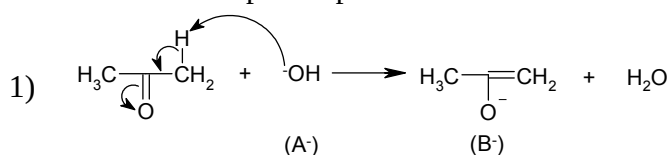
calcul n_{I_2} , rotunjire la număr natural $\Rightarrow n_{I_2} = 0$

1p
1.4p
0.7

Precizare: pentru I_2 este posibil să se obțină o valoare negativă, care, rotunjită la cel mai apropiat număr natural devine zero (explicația pentru acest fenomen va fi dată la punctul 4.13).

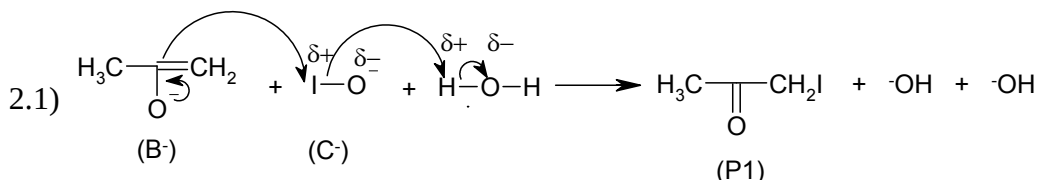
4.6a) 12 p distribuite astfel:

formare ion enolat prin deprotonarea acetonei:



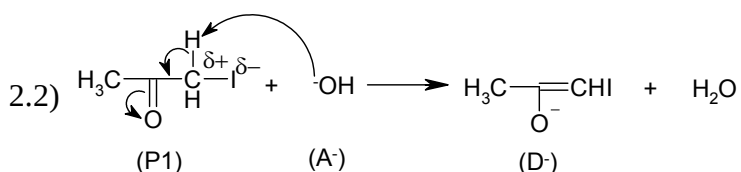
1.5p

reacția nucleofilă a formei enolice cu ionul IO^- :



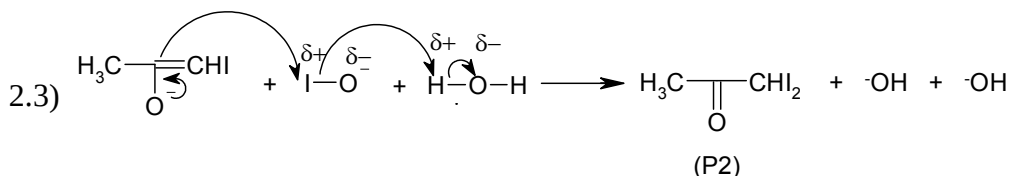
1.5p

formare enolat prin deprotonarea halocetonei (efectul $-I$ al iodului favorizează puternic deprotonarea la același atom de carbon; acesta este motivul pentru care halocetona nu poate fi izolată):



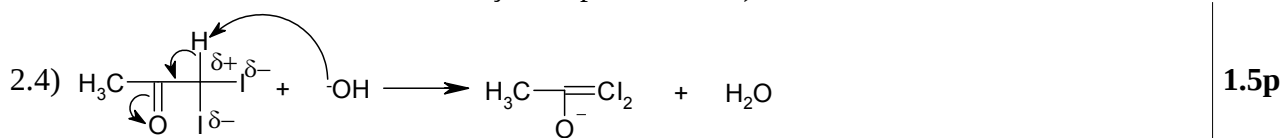
1.5p

reacția nucleofilă a ionului enolat al halocetonei cu încă un ion IO^- :

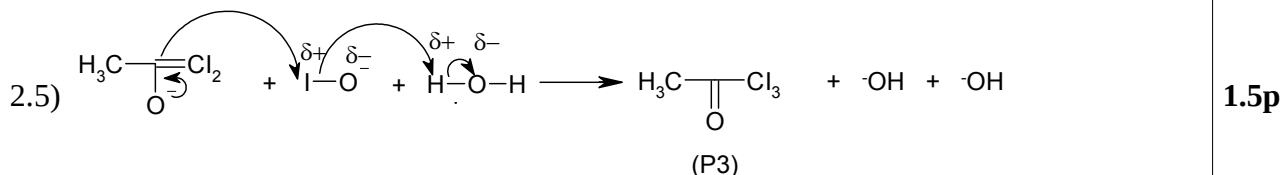


1.5p

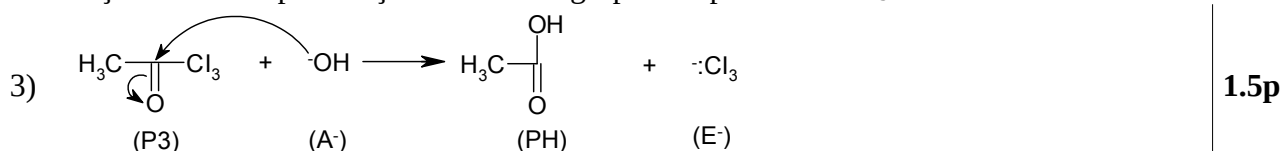
formare ion enolat prin deprotonarea dihalocetonei (efectele -I cumulate ale celor doi atomi de iod măresc mai mult reactivitatea în condițiile experimentului) :



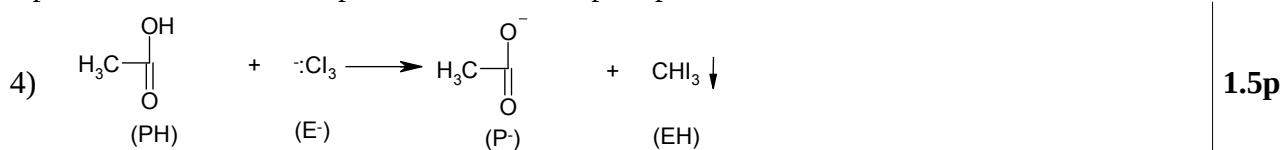
reacția nucleofilă a formei enolice a dihalocetonei cu al treilea ion IO^- :



substituția nucleofilă prin adădire-eliminare a grupării deplasabile Cl_3^- :



deprotonarea CH_3COOH , protonarea $\text{Cl}_3^- \Rightarrow$ precipitarea iodoformului:



Precizări:

_are loc reacția haloformă

_în multe surse de documentare mecanismul este prezentat ca având loc prin intermediul I_2 , ceea ce este adevărat dacă reacția are loc într-un mediu cu bazicitate moderată. Într-un mediu puternic bazic (cazul acestui experiment) I_2 nu mai este prezent în mediul de reacție, fapt dovedit la punctul 4.2 prin rezultatul negativ la testul cu amidon $\Rightarrow$ reacția haloformă are loc prin intermediul ionului IO^- .

4.6b) 4 p distribuite astfel:

_ordinul parțial de reacție în raport cu iodul este zero $\Rightarrow$ etapele 2.1) $\rightarrow$ 2.5) (în care este implicată o specie conținând iod) nu sunt determinante de viteză.

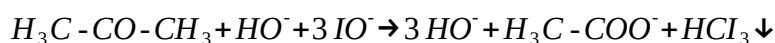
_dacă etapa 3) ar fi determinantă de viteză, în sistem s-ar acumula trihalocetona (P3) așadar ar deveni izolabilă (în enunț se specifică faptul că P1-P3 sunt molecule neizolabile în condițiile acestui experiment).

_dacă etapa 4) ar fi determinantă de viteză, în sistem s-ar acumula atât carbanion liber cât și CH_3COOH (protonat !) într-un mediu puternic bazic (NaOH). Ar fi absurd d.p.d.v. chimic.

_etapa 1) determinantă de viteză este susținută de ordinul parțial de reacție 1 în raport cu acetona.

4 x
1p

4.7) 2 p distribuite astfel:



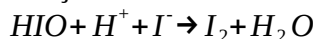
2p

Precizare:

Se consideră corectă orice altă formă a ecuației (corect echilibrată și corectă d.p.d.v. stoichiometric) ce ține cont de reactanții introduși în sistem și duce la formarea acetatului și a iodoformului.

4.8) 4 p distribuite astfel:

Soluția devine brună datorită formării I_2 (trecere de la mediu bazic la mediu acid):



HCl are rolul de:

_a opri reacția prin neutralizarea mediului bazic necesar deprotonării acetonei

_a elibera iodul nereacționat sub formă de I_2 pentru a putea fi dozat prin titrare cu $Na_2S_2O_3$

1p

1p

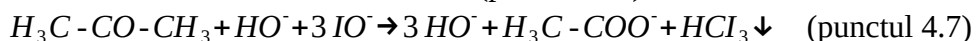
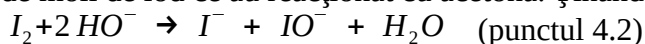
1p

1p

Precizare: reacția ce are loc este inversul procesului observat la punctul 4.2

4.9) 7.2 p distribuite astfel:

Prin titrare se determină numărul de moli de iod nereacționat, apoi prin diferență, numărul de moli de iod ce au reacționat cu acetona. Ținând cont de stoechiometrie:



raportul stoechiometric I_2 : acetona este 3 : 1 $\Rightarrow$ numărul de moli de CHI_3 formați în momentul precipitării acestuia reprezintă o treime din numărul de moli de iod ce au reacționat. Se raportează numărul de moli de CHI_3 la volumul amestecului de reacție (12 mL) calculându-se solubilitatea CHI_3 în mol/L. Se înmulțește cu masa molară a CHI_3 și se obține solubilitatea în grame/L și ulterior în miligrame/L.

3 x

1p

3 x

1p

1p

0.2p

Precizare: punctajele sunt specificate în tabelul final de rezultate (coloane "Cantitate precipitat format", "Solubilitate precipitat" și calculul mediei solubilității masice)

4.10) 2 p distribuite astfel:

$$v_r = -\frac{dC_{\text{acetona}}}{dt} = k \cdot C_{\text{acetona}}^1 \cdot C_{HO^-}^1 \cdot C_{I_2}^0 = k \cdot C_{\text{acetona}}^1 \cdot C_{HO^-}^1$$

2p

ce descrie viteza etapei 1) a mecanismului (etapa determinantă de viteză).

Ordinul de reacție global este 2, așadar ecuația poate fi scrisă: $v_r = k_2 \cdot C_{\text{acetona}} \cdot C_{HO^-}$

4.11) 7 p distribuite astfel:

Experimentele 1-3 sunt efectuate cu exces mare de bază, a cărei concentrație rămâne cvasiconstantă $\Rightarrow$ degenerare de ordin de reacție: $v_r = k_{\text{obs}} \cdot C_{\text{acetona}}$

1p

unde constanta de viteză aparentă are semnificația $k_{\text{obs}} = k_2 \cdot C_{HO^-}$

Se obține o ecuație de viteză ce descrie un proces de ordinul I, pentru care:

1p

$$C_{\text{acetona}} = C_{\text{acetona}}^0 \cdot e^{-k_{\text{obs}} \cdot t} \quad \text{sau} \quad k_{\text{obs}} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{\text{acetona}}^0}{C_{\text{acetona}}}$$

Concentrația curentă a acetonei (C_{acetona}) se obține scăzând solubilitatea CHI_3 (mol/L) (calculată la punctul 4.9) din concentrația inițială de acetona (C_{acetona}^0).

Calcule valori k_{obs} (tabel rezultate finale)

4.5p

Unitate de măsură: $\langle k_{\text{obs}} \rangle = s^{-1}$

0.5p

4.12) 7.2 p distribuite astfel:

Ținând cont de semnificația $k_{\text{obs}} = k_2 \cdot C_{HO^-} \Rightarrow k_2 = \frac{k_{\text{obs}}}{C_{HO^-}}$

1p

C_{HO^-} reprezintă concentrația de ioni HO^- când începe deprotonarea acetonei, adică după ce a avut loc reacția: $I_2 + 2HO^- \rightarrow I^- + IO^- + H_2O$ În consecință: $C_{HO^-} = C_{HO^-}^0 - 2 \cdot C_{I_2}^0$	1p
calcul valori k_2 și medie (tabel rezultate finale) Unitate de măsură: $\langle k_2 \rangle = L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	4.7p 0.5p

4.13) 5 p distribuite astfel:

În proba martor pregătită în pasul 3.5b nu se constată formarea CHI_3 nici după un timp foarte îndelungat.	0.5p
În pasul 3.5a s-a constatat o decolorare a probei martor de la galbui la incolor.	0.5p
Fenomenul ce are loc este disproporționarea IO^- la IO_3^- în mediu puternic bazic: $3IO^- \rightarrow 2I^- + IO_3^-$	3.5p
Anionul IO_3^- nu reacționează cu acetona pentru a forma precipitatul de CHI_3	0.5p

Precizare:

Reacția haloformă trebuie condusă într-un interval foarte restrâns de concentrații pentru a putea cronometra apariția precipitatului de iodoform. Mai mult, acetona trebuie turnată la scurt timp după prepararea soluției ce conține I_2 și NaOH pentru a evita pe cât posibil disproporționarea avansată $I_2 \rightarrow IO^- \rightarrow IO_3^-$.

4.14) 5 p distribuite astfel:

În experimentul 1, raportul concentrațiilor inițiale I_2 : acetona este cel stoechiometric 3:1. În experimentele 2-3, acest raport crește. În experimentele 4-5, acest raport va crește și mai mult.	
Un exces prea mare de ioni IO^- va avantaja disproporționarea acestora la IO_3^- , proces ce are loc în paralel cu reacția de halogenare a cetonei. Pe măsură ce ambele reacții avansează, concentrația de IO^- din sistem scade drastic, așadar etapele 2.1) - 2.5) din mecanism devin din ce în ce mai lente, ajungând să aibă viteză mai mică decât deprotonarea cetonei și astfel devin determinante de viteză. Efectul este cu atât mai pronunțat cu cât concentrația inițială de iod este mai mare (avantajând astfel disproporționarea în defavoarea reacției cu cetona). Fără a lua în considerare reacția de disproporționare $IO^- \rightarrow IO_3^-$ și observând numai faptul că viteza de formare a CHI_3 scade cu creșterea concentrației de iod se ajunge la un ordin de reacție (artificial) cu valoare negativă sau cu valoare pozitivă anormal de mare.	5p
<u>Precizare:</u> valoarea acestui ordin parțial de reacție depinde de temperatura la care a fost efectuat experimentul, energiile de activare ale reacțiilor de halogenare a cetonei, respectiv disproporționare a halogenului fiind diferite.	

NOTĂ:

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

Punctaje tabel final de rezultate:

Exp. nr.	V I ₂ 0.01 M (mL)	V NaOH 1 M (mL)	V H ₂ O (mL)	V acetonă 0.005 M (mL)	n ⁰ NaOH (moli)	n ⁰ I ₂ (moli)	n ⁰ acetonă (moli)	C ⁰ NaOH (mol/L)	C ⁰ I ₂ (mol/L)	C ⁰ acetonă (mol/L)	Raport concentrații inițiale		
											NaOH	I ₂	acetonă
1	6	1	1	4	10 ⁻³ (0.5 p)	6·10 ⁻⁵ (0.5 p)	2·10 ⁻⁵ (0.5 p)	0.083 (0.5 p)	5·10 ⁻³ (0.5 p)	1.67·10 ⁻³ (0.5 p)	50	3	1
											(0.33 p)		
2	6	1	3	2	10 ⁻³	6·10 ⁻⁵	10 ⁻⁵ (0.5 p)	0.083	5·10 ⁻³	8.3·10 ⁻⁴ (0.5 p)	100	6	1
											(0.33 p)		
3	6	1	4	1	10 ⁻³	6·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶ (0.5 p)	0.083	5·10 ⁻³	4.2·10 ⁻⁴ (0.5 p)	200	12	1
											(0.34 p)		
4	7	1	3	1	10 ⁻³	7·10 ⁻⁵ (0.5 p)	5·10 ⁻⁶	0.083	5.83·10 ⁻³ (0.5 p)	4.2·10 ⁻⁴	nu se calculează		
5	8	1	2	1	10 ⁻³	8·10 ⁻⁵ (0.5 p)	5·10 ⁻⁶	0.083	6.67·10 ⁻³ (0.5 p)	4.2·10 ⁻⁴			

Exp. nr.	Δt (s)	$\frac{1}{\Delta t}$ (s ⁻¹)	Ordin de reacție parțial (n)	V Na ₂ S ₂ O ₃ titrare (mL)	Cantitate precipitat format (moli)	Solubilitate precipitat (mol/L)	Solubilitate precipitat (mg/L)	k_{obs} (s ⁻¹) (0.5 p)	k $\left(\frac{L}{mol \cdot s}\right)$ (0.5 p)
1	(2 p)	(0.2 p)	(0.5 p)	(4 p)	(1 p)	(1 p)	(0.33 p)	(1.5 p)	(1.5 p)
2	(2 p)	(0.2 p)		(4 p)	(1 p)	(1 p)	(0.33 p)	(1.5 p)	(1.5 p)
3	(2 p)	(0.2 p)	(0.5 p)	(4 p)	(1 p)	(1 p)	(0.34 p)	(1.5 p)	(1.5 p)
medie n =			(0.2 p)	medie solubilitate precipitat (mg/L) =			(0.2 p)	medie valori k =	(0.2 p)
rotunjire medie n =			(0.2 p)						
4	(2 p)	(0.2 p)	(0.5 p)						
5	(2 p)	(0.2 p)							
rotunjire n =			(0.2 p)						

Notă: Valorile calculelor vor fi verificate de corectori pe baza timpilor/volumelor de titrant obținuți/obținute de fiecare concurent.