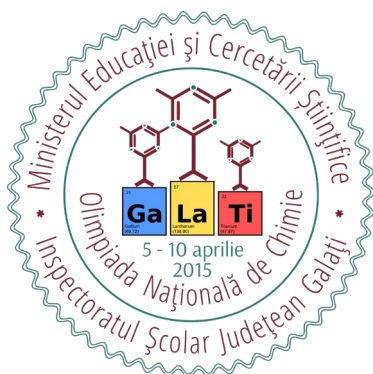




MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

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 (recipienți);
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 în apă și niciodată apă în acizi;
8. Recipienții cu reactivi se închid imediat după folosire;
9. Reziduurile rezultate din activitățile desfășurate în laborator nu se aruncă în chiuvetă, ci se depozitează în recipiente 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 preveni 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 substituției electrofile aromatice

În această lucrare se va determina reactivitatea anilinei ($pK_a=4.87$) și respectiv *m*-toluidinei (3-amino-1-metilbenzen; $pK_a=4.69$) față de iod, în mediu apos (reactant electrofil $[H_2OI]^+$). Aceasta este o reacție de ordinul II a cărei viteză depinde de concentrația arenei și a reactantului electrofil. Avansarea reacției în timp va fi monitorizată prin dozarea halogenului nereacționat (metoda titrimetrică) sau prin măsurarea timpului necesar consumării unei cantități cunoscute de halogen (metoda "clock").

1. Instrumentar

_balon cotate 100 mL, pahar Erlenmayer 200/250 mL (vas de reacție), biuretă 25 mL, două pahare Erlenmayer 50/100 mL (vase de titrare), pipete de 1 și 10 mL

2. Reactivi

_la masa de lucru: soluție HCl 2 mol/L ; soluție titrant $Na_2S_2O_3$ 0.005 mol/L ; soluție indicator amidon 1%

_la catedră: soluție anilină 0.04 mol/L ; soluție *m*-toluidină 0.04 mol/L ; soluție $H_3C-COO^-K^+$ 1.1 mol/L ; soluție I_2 0.05 mol/L în KI 4%

3. Mod de lucru

a) iodurarea anilinei:

Se umple biureta cu soluție de titrant. Se pipetează câte 5 mL soluție HCl 2 mol/L în fiecare vas de titrare. Se șterge exteriorul pipetei folosind șervețel de hârtie de la masa de lucru.

În balonul cotate se adaugă în ordine: 0.5 mL soluție HCl 2 mol/L, 10 mL soluție $H_3C-COO^-K^+$ 1.1 mol/L, H_2O distilată (până aproximativ la jumătate din volumul balonului cotate), 5 mL soluție I_2/KI 0.05 mol/L, se omogenizează apoi se aduce la semn cu apă distilată. Se transvazează amestecul în vasul de reacție. Reveniți la catedră cu cronometrul și vasul de reacție în care se pipetează 25 mL soluție de anilină 0.04 mol/L; se pornește cronometrul după ce s-a terminat adăugarea soluției de anilină, se omogenizează bine prin agitare conținutul vasului de reacție.

Din amestecul de reacție se vor extrage câte 10 mL de probă din 5 în 5 minute de la începutul reacției (la 5, 10, 15 și 20 minute). După extragerea fiecărei probe, se șterge exteriorul pipetei cu șervețel de hârtie.

Fiecare probă extrasă se introduce într-un vas de titrare ce conține deja 5 mL HCl 2 mol/L. Se titrează cu soluția de $Na_2S_2O_3$ până la culoarea galben deschis, se adaugă câteva picături din soluția de indicator și se continuă titrarea până la incolor. După efectuarea titrării, goliți și clătiți vasul de titrare cu apă distilată, apoi adăugați 5 mL soluție HCl 2 mol/L. Ștergeți exteriorul pipetei cu șervețel de hârtie. Aveți la masa de lucru două vase de titrare în cazul în care nu ați încheiat titrarea curentă până la momentul necesar extragerii următoarei probe din amestecul de reacție.

După încheierea experimentului se clătesc cu apă distilată balonul cotate, vasul de reacție, vasele de titrare și pipeta de 10 mL.

b) iodurarea *m*-toluidinei:

În balonul cotate se introduc 7 mL soluție I_2/KI 0.05 mol/L și se aduce la semn cu apă distilată. Se transvazează în cele două vase folosite la titrare în experimentul anterior.

Se clătește bine cu apă distilată balonul cotate, în care se introduc apoi în ordine: 0.5 mL soluție HCl 2 mol/L, 10 mL soluție $H_3C-COO^-K^+$ 1.1 mol/L (din același vas de reactiv, folosind aceeași pipetă ca la experimentul anterior), 25 mL soluție de *m*-toluidină, puțină soluție de amidon (0.5 - 1 mL), se aduce la semn cu apă distilată. Se transvazează în vasul de reacție.

Așezați vasul de reacție pe o foaie de hârtie albă. Pregătiți cronometrul pentru a-l putea porni imediat ce s-a terminat adăugarea I_2/KI . Se agită bine vasul de reacție după ce s-a pipetat soluția de I_2/KI .

Se vor efectua 3 adaosuri succesive a câte 5 mL soluție I_2/KI preparată prin diluție, cronometrând de fiecare dată timpul necesar dispariției culorii (până la incolor sau roz pal).

4. Cerințe

iodurarea anilinei:

4.1 Pe baza efectelor electronice discutați comparativ reactivitatea anilinei și respectiv a cationului de aniliniu față de reactanți electrofili. **6p**

4.2 Scrieți ecuația de reacție dintre anilină și I_2 precizând structura produsului (se obține un singur izomer monoiodurat). **2p**

4.3 Scrieți ecuația de viteză a reacției de iodurare a anilinei pe baza ecuației reacției de la punctul anterior. **2p**

4.4 Scrieți ecuația reacției procesului ce are loc la titrare. Calculați concentrațiile reactanților și constanta de viteză de ordinul II la timpul corespunzător fiecărei probe extrase. Rezultatele se prezintă sub forma de tabel specificând unitățile de măsură:

Timp de reacție (unitate de măsură)	Volum soluție titrant (mL)	Conc. anilină (mol/L)	Conc. I_2 (mol/L)	k_2 (unitate de măsură)
0	--			--
...				

Calculați o medie a valorilor constantei de viteză. **29p**

4.5 De ce este necesară adăugarea în mediul de reacție de HCl și $H_3C-COO^-K^+$? Justificați răspunsul prin calcul și ecuații chimice. **20p**

4.6 Care este rolul soluției de HCl adăugată la fiecare probă înainte de titrare? Justificați răspunsul. **4p**

4.7 Titrarea cu $Na_2S_2O_3$ se efectuează în prezență de HCl . În mediu acid, $Na_2S_2O_3$ poate suferi o reacție chimică binecunoscută ce ar putea să altereze astfel corectitudinea rezultatelor obținute. Scrieți ecuația chimică a acestei reacții. Efectuați un experiment simplu cu ce aveți la masa de lucru pentru a dovedi dacă acest proces secundar influențează rezultatul titrării. Descrieți ce experiment ați realizat și ce concluzie trageți. **10p**

iodurarea m-toluidinei:

4.8 Scrieți ecuația reacției și ecuația de viteză pentru iodurarea m-toluidinei, știind că reacția decurge la fel ca în cazul anilinei (punctul 4.2). Calculați concentrațiile reactanților. Calculați viteza de reacție ca fiind variația concentrației în timp și constanta de viteză de ordinul II.

Adaos I_2/KI nr.	Conc. m-toluidină (mol/L)	Conc. I_2 (mol/L)	Δt (unitate de măsură)	Viteză de reacție (unitate de măsură)	k_2 (unitate de măsură)
1					
...					

Calculați o medie a valorilor constantei de viteză. **20p**

4.9 Ce se poate afirma despre precizia metodei folosite la determinarea constantei de viteză în condițiile acestui experiment față de metoda utilizată la iodurarea anilinei ? **1p**

4.10 Cât de mult influențează gruparea alchil reactivitatea aminei aromatice în reacția de substituție electrofilă studiată ? Trageți concluzia atât pe baza efectelor electronice cât și prin compararea valorilor medii ale k_2 pentru anilină și *m*-toluidină. **6p**

Se dau:

_relația Henderson:

pentru $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$

; $H_3C-COOH$ $pK_a = 4.76$

_forma integrală a ecuației cinetice pentru un proces:

$A + B \rightarrow \text{produși}$

$t = 0$

t

Mase atomice:

H-1, C-12, N-14, O-16, Na-23, S-32, Cl-35.5,
K-39, I-127

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Notă :

_Timp de lucru 3 ore

_Fiecare experiment poate fi repetat cel mult o dată

_Se penalizează cu 10 puncte fiecare obiect de instrumentar spart

Subiecte elaborate de:

Constantin Mihailciuc – Universitatea din București

Bogdan Jurca – Universitatea din București

Carmen Bodea – Colegiul Național "Silvania" Zalău

Nicoleta Predoiu - Colegiul Național "Gheorghe Șincai" Baia Mare

Silvia Petrescu - Colegiul Național "Nicolae Bălcescu" Brăila

Constantin Guceanu - Colegiul Național "Mihai Eminescu" Botoșani