

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

DEVA, 2-7 aprilie 2023

Ediția a LVI-a

Barem de evaluare și de notare

Proba practică

Clasa a XII-a

Efectuarea experimentului colorimetric (completare coloană tabel de la punctul 5.8).

12x
0.5p

Efectuarea celor 2 titrări: proba martor și proba la 30 min. (completarea coloanei V_{titrant} din tabelul de rezultate de la punctul 5.14; $V_{\text{probă martor}} > V_{t=30 \text{ min.}}$)

2x
3p

5.1) 4 p distribuite astfel:

Reactant	Concentrație inițială ($t=0$) C^0 (mol/L)	Raport molar inițial ($t=0$)
KMnO ₄	$6.67 \cdot 10^{-4}$ (1p)	1 (0.33p)
MnSO ₄	$2.67 \cdot 10^{-3}$ (1p)	4 (0.33p)
(COOH) ₂	$1.07 \cdot 10^{-2}$ (1p)	16 (0.33p)

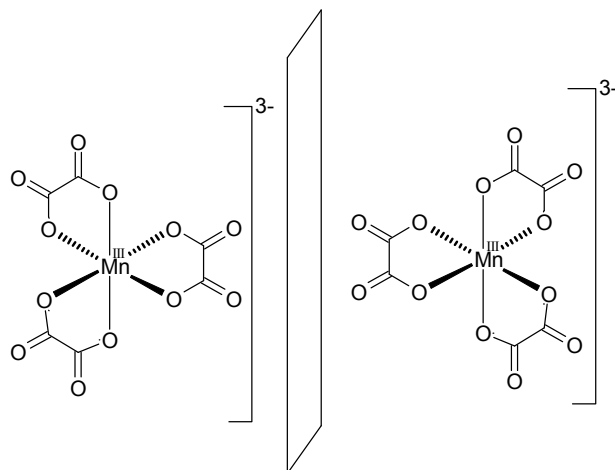
5.2) 1 p:



1p

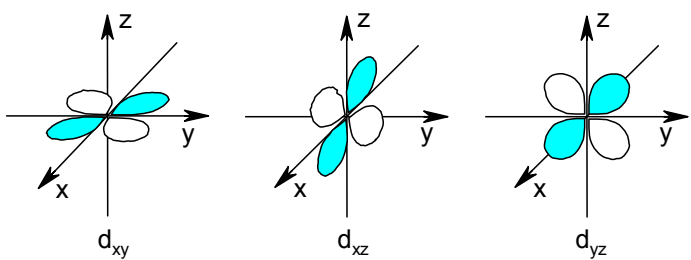
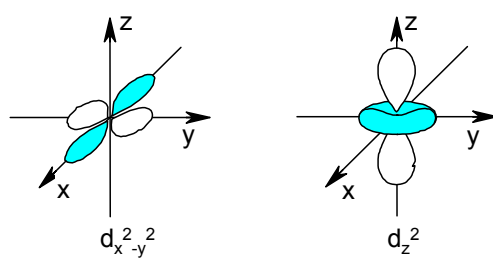
5.3) 4 p distribuite astfel:

raport molar $\text{Mn}^{\text{III}} : (\text{COOH})_2 = 5:16 \approx 1:3$



2x
2p

5.4) 8 p distribuite astfel:

t2g:	eg:
 d_{xy} d_{xz} d_{yz} Lobii bisectează în plan axele $ox-oy$; $ox-oz$; $oy-oz$	 $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} Lobii de-a lungul axelor ox, oy; respectiv oz

t2g:

desen orbitali cu poziționarea corectă a lobilor

3x 1p

notația corect atribuită orbitalilor: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}

3x 0.4p

etichetarea axelor în concordanță cu notația orbitalilor reprezentați: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}

3x 0.2p

eg:

desen orbitali cu poziționarea corectă a lobilor

2x 1p

notația corect atribuită orbitalilor: $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

2x 0.4p

etichetarea axelor în concordanță cu notația orbitalilor reprezentați: $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

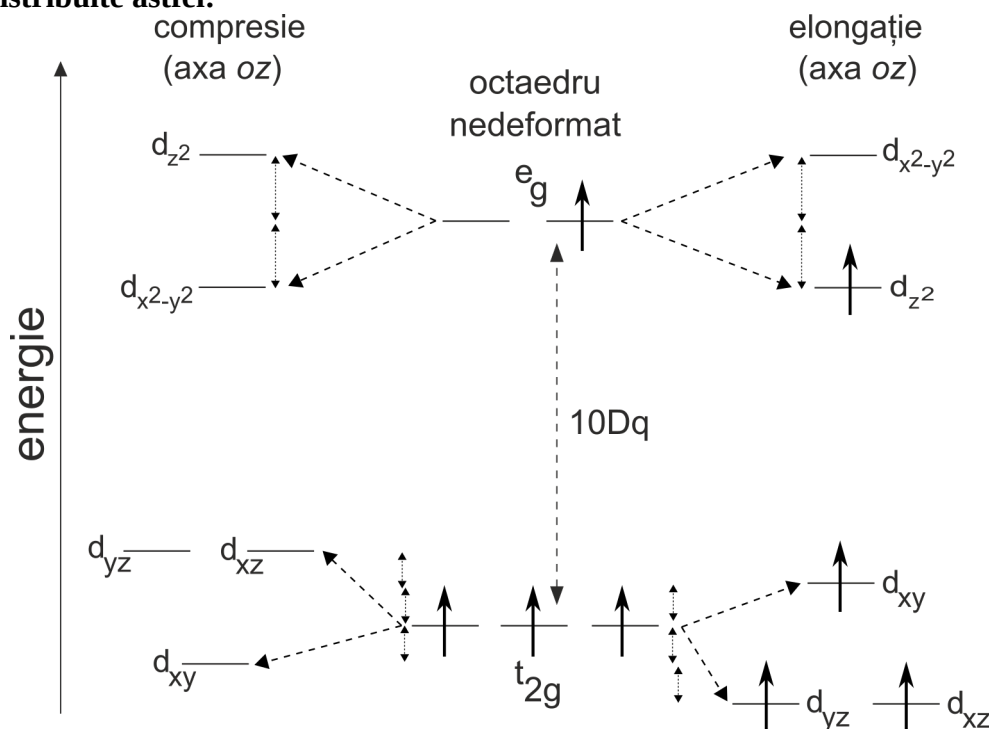
2x 0.2p

5.5) 1 p:

Mn^{III} : $[Ar]3d^4$

1p

5.6) 10 p distribuite astfel:



Precizare:

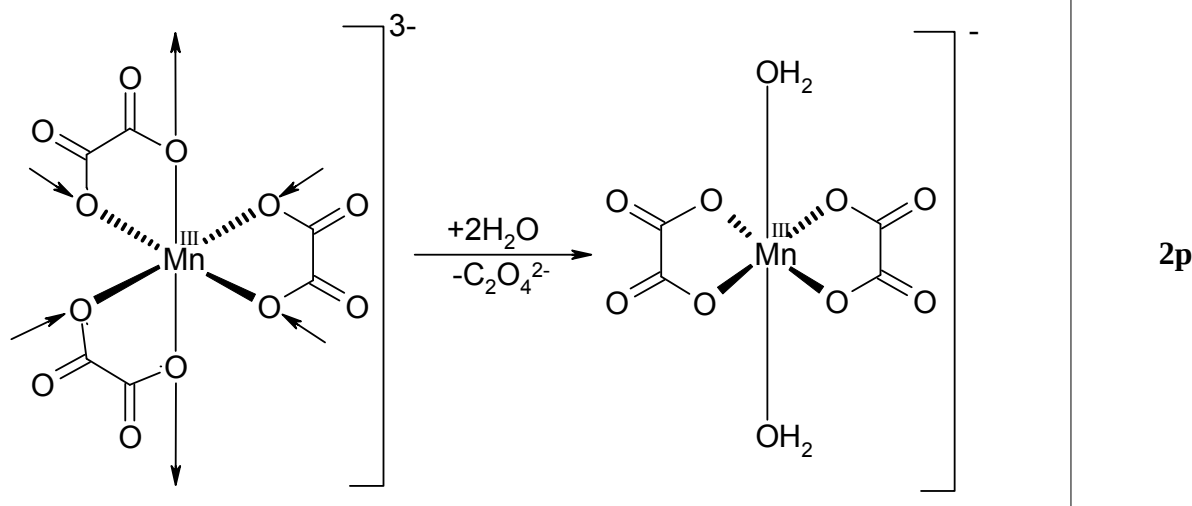
Datorită elongației pe axa oz , cu creșterea distanței se diminuează repulsia electrostatică (dintre electronii ligandului și electronii d ai ionului central) așadar scade energia orbitalilor în funcție de gradul de orientare pe axa oz : d{z^2} , respectiv d_{xz} și d_{yz} ;

Datorită compresiei în planul xoy crește repulsia electrostatică așadar crește energia orbitalilor aflați în planul xoy : $d{x^2-y^2}$, respectiv d_{xy} ;

Pentru configurația Mn^{III} : $3d^4 = (t_{2g})^3 (e_g)^1$ („high spin”) deformarea geometriei octaedrice (efect Jahn-Teller) prin elongație induce per total o stabilizare energetică: scade energia a trei orbitali populați cu electroni (d_{xz} , d_{yz} și d_{z^2}) și crește energia unui singur orbital populat (d_{xy}).

octaedru nedeformat: ocupare cu electroni $(t_{2g})^3 (e_g)^1$ (configurație „high spin”)	4x 0.25p
identificare corectă a zonei diagramei (în partea dreaptă) corespunzătoare elongației	3p
octaedru alungit: ocupare cu electroni $d_{xz}^1, d_{yz}^1, d_{xy}^1, d_{z^2}^1$ (configurație „high spin”)	4x 0.25p
octaedru alungit: notarea corectă a orbitalilor (în ordinea energiei) $d_{xz}, d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$	5x 1p

5.7) 2 p:



5.8) 15 p distribuite astfel:

Valoare inițială “Blue”:

Timp (minute)	Valoare intensitate “Blue”	A	ln(A)
1...20 (12 valori)	experiment (12x 0.5p)	(12x 0.5p)	(12x 0.25p)

5.9) 18 p distribuite astfel:

Conform indicațiilor de la enunțul punctului 5.8, descompunerea $[Mn^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ are loc printr-o reacție redox intramoleculară => Reacție monomoleculară => Cinetică de ordinul întâi.

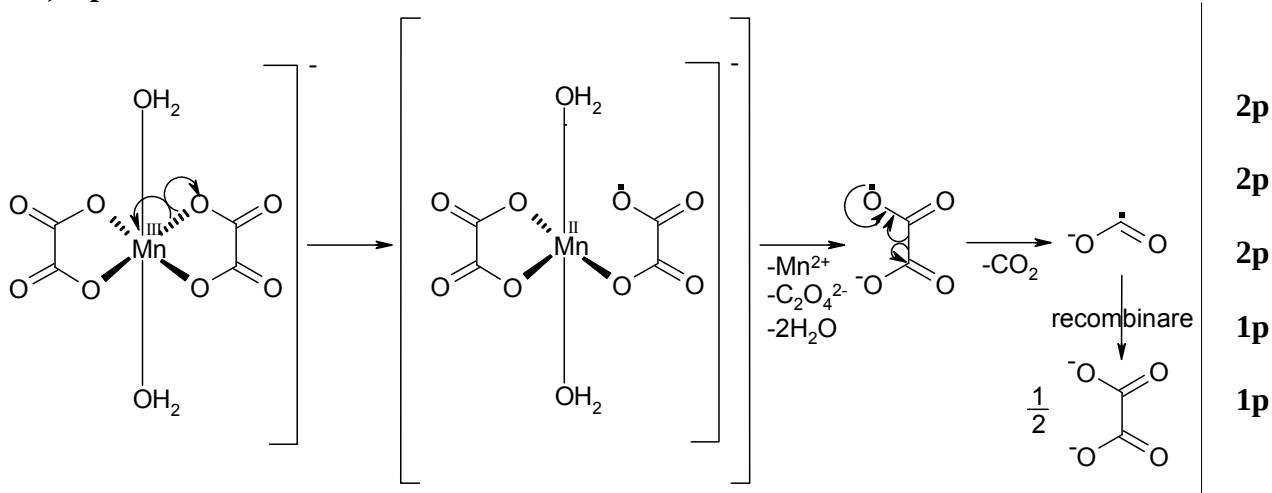
0.5p

$A_{(t)} = A_{(t=0)} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \Rightarrow \underbrace{\ln(A_{(t)})}_y = \underbrace{\ln(A_{(t=0)})}_b - \underbrace{k_1}_a \cdot \underbrace{t}_x$ corespunde ecuației unei drepte $y = a \cdot x + b$	1p
în care panta $tg(\alpha) = a = (-k_1)$	0.5p
efectuare reprezentare grafică $\ln(A_{(t)})$ vs. t	12x 1p
etichetare axe:	
abscisă: t	0.25p
unitate de măsură: min.	0.25p
ordonată: $\ln(A_{(t)})$	0.25p
scalare corectă a graficului (punctele distanțate pe cel puțin două treimi din spațiul disponibil pe fiecare axă pentru a permite un calcul cât mai precis al pantei)	0.5p
dreapta trasată astfel încât să reprezinte cât mai bine tendința de variație ("printre puncte", nu doar între primul și ultimul punct)	0.5p
calculul valorii pantei pe baza dreptei de variație:	
$tg(\alpha) = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$ unde x_i, y_i sunt puncte alese la extremitățile dreptei, în funcție de liniatura graficului	1p
exprimare valoare $k_1 = a = -tg(\alpha)$ unitatea de măsură a pantei/constantei $k_1 : \text{min.}^{-1}$	0.25p
calculul timpului de înjumătățire pentru o reacție de ordinul întâi:	
$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_1} = \dots \text{min.}$	1p

Precizare:

Valorile rezultate din calcule vor fi verificate de corectori pe baza rezultatelor experimentului colorimetric (Valoare intensitate Blue, punctul 5.8) obținute de fiecare concurent.

5.10) 8 p distribuite astfel:



5.11) 10 p distribuite astfel:

identificare specii: H_2A , HA^- , A^{2-}	3x 0.33p
---	----------

$$H_2A + H_2O = HA^- + H_3O^+ \quad K_{a_1} = \frac{[HA^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2A]} \quad 0.5p$$

$$HA^- + H_2O = A^{2-} + H_3O^+ \quad K_{a_2} = \frac{[A^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HA^-]} \quad 0.5p$$

ecuație de bilanț:

conservarea cantității inițiale/totale de acid dibazic ($a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):

$$a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

Din expresiile K_{a_1} și K_{a_2} scrise anterior:

$$K_{a_1} = \frac{[HA^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2A]} \Rightarrow [HA^-] = \frac{K_{a_1} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]} \quad (1)$$

$$K_{a_2} = \frac{[A^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HA^-]} \Rightarrow [A^{2-}] = \frac{K_{a_2} \cdot [HA^-]}{[H_3O^+]} \quad \text{în care se introduce relația dedusă anterior}$$

$$\text{pentru } [HA^-]: [A^{2-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2} \quad (2)$$

Introducând $[HA^-]$ și $[A^{2-}]$ în relația de bilanț $a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$:

$$a = [H_2A] + \frac{K_{a_1} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2} \quad \text{unde, aducând la același numitor:}$$

$$a = \frac{[H_2A] \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_2A] \cdot [H_3O^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2} \quad \text{sau}$$

$$a = [H_2A] \cdot \frac{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_3O^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H_3O^+]^2} \quad \text{de unde se obține:}$$

$$[H_2A] = \frac{a \cdot [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_3O^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

care, introdusă în expresiile (1) și (2) ale $[HA^-]$ și respectiv $[A^{2-}]$ ce implică $[H_2A]$ conduc la:

$$[HA^-] = \frac{K_{a_1} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a_1}}{[H_3O^+]} \cdot \frac{a \cdot [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_3O^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

$$[HA^-] = \frac{a \cdot K_{a_1} \cdot [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_3O^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad \text{și respectiv:}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2} = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H_3O^+]^2} \cdot \frac{a \cdot [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_3O^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{a \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_3O^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

5.12) 6 p distribuite astfel:

Conform indicațiilor de la punctul 3.5g), virajul de culoare are loc de la roșu (specie acidă a

indicatorului) la galben (specie bazică) în momentul apariției culorii oranj, datorată concentrațiilor egale de specie acidă (roșie) și bazică (galbenă).

Din relația Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_{a_{indicator}} + \log_{10} \frac{[specie\ bazică]_{galbenă}}{[specie\ acidă]_{roșie}} = pK_{a_{indicator}} + \log_{10} 1 = pK_{a_{indicator}}$$

Întrucât $pK_{a_{indicator}} = 5.1 \Rightarrow$ virajul de culoare are loc la $pH = 5.1$

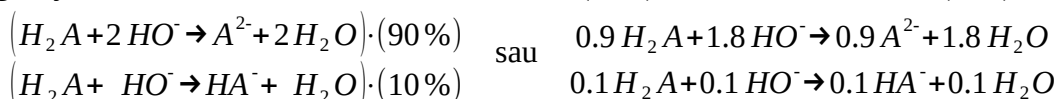
1p

a (concentrație inițială H_2A) =	$1.7 \cdot 10^{-2}$ (0.25p)	mol/L
pH =	5.1	$\Rightarrow [H_3O^+] = 7.94 \cdot 10^{-6}$ (0.25 p) mol/L

specie H_2A	concentrație (mol/L)	pondere procentuală (%)
H_2A sau $H_2C_2O_4$ (0.25p)	$1.52 \cdot 10^{-7}$ (1p)	0.0014 % $\approx$ 0 % (neglijabil) (0.25p)
HA^- sau $HC_2O_4^-$ (0.25p)	$1.08 \cdot 10^{-3}$ (1p)	10.08 % $\approx$ 10 % (semnificativ) (0.25p)
A^{2-} sau $C_2O_4^{2-}$ (0.25p)	$9.6 \cdot 10^{-3}$ (1p)	89.91 % $\approx$ 90 % (predominant) (0.25p)

5.13) 2 p distribuite astfel:

La $pH=5.1$ (când are loc virajul indicatorului) titrarea $H_2C_2O_4$ rămâne incompletă; în soluție se găsește ~10% din cantitatea totală de $H_2C_2O_4$ (H_2A) sub formă de $HC_2O_4^-$ (HA^-). Au loc procesele:



1p

care însumate conduc la ecuația globală:



1p

$\Rightarrow$ coeficientul stoechiometric global al titrantului este 1.9 $\Rightarrow$ la titrarea unui mol de $H_2C_2O_4$ se consumă 1.9 moli NaOH.

5.14) 11 p distribuite astfel:

Timp de reacție (min.)	Volum probă prelevată pentru titrare (mL)	Volum titrant consumat (mL)	Nr. moli titrant consumat	Nr. moli acid în proba titrată	Concentrație acid în proba titrată (mol/L)
0 (proba martor)	5	experiment (3p)	(0.25p)	$\left(\frac{\text{moli titrant}}{1.9} \right)$ (0.5p)	(0.25p)
30	5	experiment (3p)	(0.25p)	$\left(\frac{\text{moli titrant}}{1.9} \right)$ (0.5p)	(0.25p)

se calculează $\Delta C_{H_2C_2O_4} = (C_{H_2C_2O_4})_{t=0} - (C_{H_2C_2O_4})_{t=30 \text{ min.}}$

Acidul oxalic se află în exces față de cationul Mn^{III} (exces necesar pentru formarea inițială a complexului *tris-oxalato* Mn^{III}), așadar nu este reactant limitativ din punct de vedere cinetic.

Cantitatea maximă de acid oxalic ce poate fi transformată depinde de cantitatea de Mn^{III} .

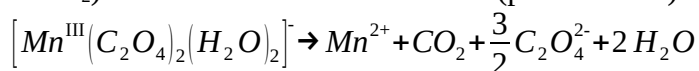
calcul concentrație inițială Mn^{III} în amestecul de reacție:

conform stoechiometriei deduse la punctul 5.2: $Mn^{VII} + 4 Mn^{II} \rightarrow 5 Mn^{III} \Rightarrow$

$$\Rightarrow C_{Mn^{III}}^0 = 5 \cdot C_{Mn^{VII}}^0 = 5 \cdot C_{KMnO_4}^0 = 5 \cdot 6.67 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

0.5p

diminuția maximă de concentrație $H_2C_2O_4$ (în condiții de conversie totală: $C_2O_4^{2-}$ transformat în CO_2) va fi conform stoechiometriei (punctul 5.10):



1p

adică jumătate din concentrația inițială a speciei Mn^{III} :

$$C_{H_2C_2O_4}^0 = \frac{C_{Mn^{III}}^0}{2} = \frac{3.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}}{2} = 1.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

din care, după 30 minute, s-a transformat $\Delta C_{H_2C_2O_4}$ așadar a mai rămas:

$$C_{H_2C_2O_4}^0 - \Delta C_{H_2C_2O_4} = 1.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} - \Delta C_{H_2C_2O_4}$$

0.5p

în final se aplică forma integrală a ecuației cinetice pentru un proces de ordinul I:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{30 \text{ min.}} \ln \frac{1.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}}{1.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} - \Delta C_{H_2C_2O_4}} = \dots \text{ min}^{-1}$$

1p

Precizare:

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

NOTĂ:

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

Precizări pentru cei ce doresc să reproducă experimentul colorimetric cu telefonul (tentant, nu-i așa ?) :

Lungimea de undă la care se poate monitoriza cu rezultate bune avansarea reacției de descompunere a complexului galben-marونی $[Mn^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ este în jur de 455 nm, ceea ce corespunde unei culori (cod hexa') #0061FF . Culoarea complementară va fi (aproximativ...) #FF9E00, ce se apropie OK de nuanța complexului $[Mn^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$.

Saturația culorii #FF9E00 nu va fi nici pe departe atât de puternică în timpul experimentului datorită concentrației reduse a $[Mn^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ în soluție (la concentrație mare s-ar descompune mult prea rapid...), așadar și culoarea albastră complementară trebuie să aibă o saturație a culorii comparabilă. Iată de ce e avantajos să folosim în locul unui fundal optic solid (printat) un fundal alb în fața căruia să așezăm o soluție albastră colorată a cărei saturație de culoare să o putem ajusta ușor (fie prin diluție, fie adăugând colorant).

Ce colorant ? Pentru proba practică am folosit cerneală (nu vreau să sune a reclamă...) Waterman Inspired Blue. Funcționează foarte bine și cu Pelikan Edelstein Topaz, Diamine Aqua Blue, etc... Oricare cerneală care bate spre turcoaz. Totuși, ceva foarte la îndemână este albastrul de metilen: paharul Berzelius folosit ca fundal poate fi umplut cu spirt sanitar (și diluat cu apă dacă e necesar). Pentru un singur experimentator într-o sală nu sunt probleme dacă se folosește spirt sanitar; la proba practică însă... din câteva zeci de pahare Berzelius deschise, vaporii de EtOH în mod cert n-ar fi ajutat la „inspirația” concurenților... Iată de ce am preferat cerneala Inspired Blue în apă (aveam deja o călimară, așadar, de ce nu ?...).