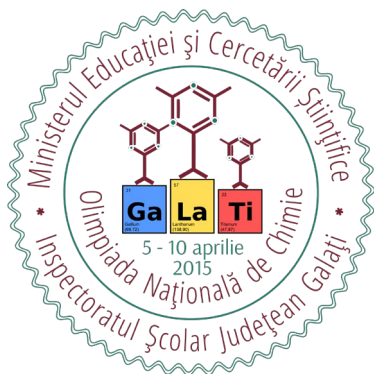




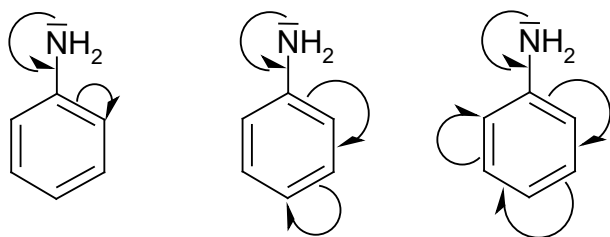
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

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

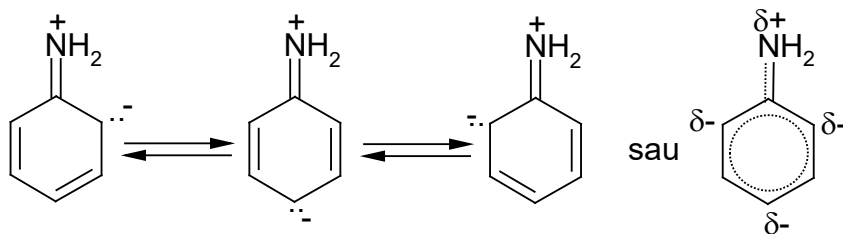
Subiectul I **(100 puncte)**

4.1 6p distribuite astfel:

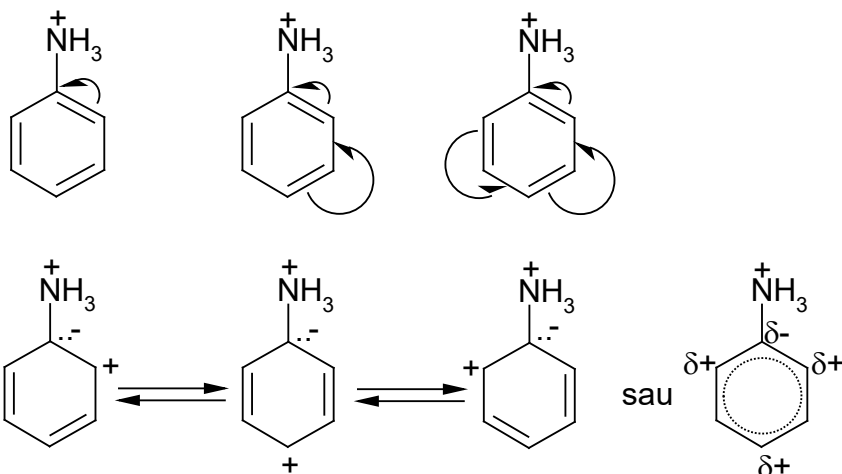
Datorita efectului +E al grupării amino (substituent de ordinul I) crește densitatea electronică în pozițiile *orto*, *orto'* și *para* măbind astfel reactivitatea față de reactanții electrofili: **1p**



2p



Gruparea $-\text{NH}_3^+$ din ionul aniliniu prezintă efect -I (substituent de ordinul II) scăzând densitatea electronică pe nucleul aromatic. În consecință, prin protonarea anilinei, reactivitatea față de reactanți electrofili scade semnificativ: **1p**



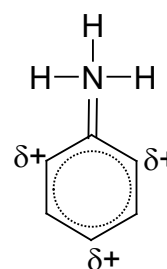
2p

Precizare:

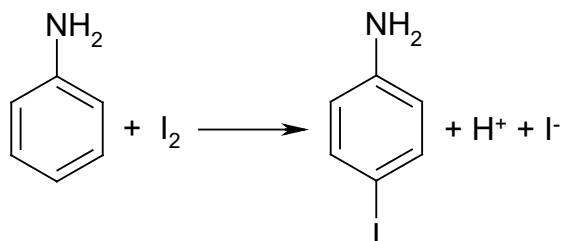
În cazul ionului aniliniu nu se poate lua în considerare un efect -E conducând la o structură cu azot pentavalent deoarece:

_contravine regulii octetului (N are 10 electroni)

_azotul nu poate completa orbitali d (acesta este motivul pentru care NF_5 nu poate exista decât sub formă ionică $[\text{NF}_4]^+\text{F}^-$ pe când PF_5 și PCl_5 sunt covalente).



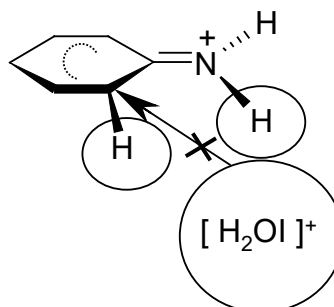
4.2 2p distribuite astfel:



2p

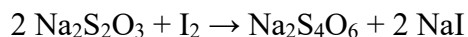
Precizare:

Efectele sterice sunt importante în etapa de atac datorită volumului reactantului electofil. Se obține așadar izomerul *para*.



4.3 2p distribuite astfel:

2p

4.4 29p distribuite astfel:**2p**

Volumul amestecului de reacție: 125 mL. Se folosește relația

Timp de reacție (min.)	Volum soluție titrant* (mL)	Conc. anilină (mol/L)	Conc. I_2 (mol/L)	k_2^* ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	unitate de măsură k_2 - 1p
0	--	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	--	conc. inițiale $2 \cdot 1\text{p} = 2\text{p}$
5					V, C, C, k_2 $4 \cdot 1.5\text{p} = 6\text{p}$
10					$4 \cdot 1.5\text{p} = 6\text{p}$
15					$4 \cdot 1.5\text{p} = 6\text{p}$
20					$4 \cdot 1.5\text{p} = 6\text{p}$

k_2 mediu:

*-valorile k_2 corespunzătoare volumelor de titrant depind de temperatura la care a fost efectuat experimentul.

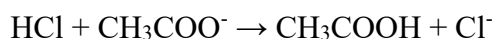
Precizare: Valorile constantelor de viteză vor fi calculate/verificate de către corectori pe baza volumelor de titrant obținute de fiecare concurent.

4.5 20p distribuite astfel:

În soluția din vasul de reacție ($V=125$ mL): $[\text{HCl}]=0.008$ mol/L și $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=0.088$ mol/L.

2p

HCl (acid tare) va fi transformat integral în CH_3COOH :

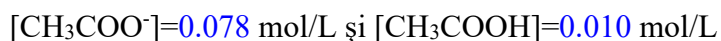
**1p**

rezultând $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=0.080$ mol/L și $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.008$ mol/L ce formează un amestec tampon cu rolul de a controla pH-ul mediului de reacție:

1+1=2p**3p**

pH inițial ($t=0$) :

În urma iodurării unui mol de anilina se formează un mol de HI (acid tare);
după 20 minute $[\text{HI}]=8 \cdot 10^{-3}$ - (**C**anilină) ${t=20 \text{ min.}} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L ce este transformat în CH_3COOH rezultând (valoarea de $2 \cdot 10^{-3}$ este dată ca exemplu, fiind obținută dintr-un experiment efectuat la 21°C):

**2p****3p**

pH final ($t=20$ min.) :

Variația de pH în cursul experimentului este neglijabilă (concentrația ionului acetat este mult mai mare decât cea a reactanților).

Controlul pH-ului este important datorită caracterului bazic al anilinei:



3p

În absența unui amestec tampon o parte din anilina nereacționată ar fi protonată (de HI eliberat) la ion aniliniu ce prezintă o reactivitate foarte scăzută față de reactantul electrofil. Acest fenomen ar diminua semnificativ concentrația anilinei neprotonate afectând viteza de reacție:

4p

Precizare:

Pentru un calcul de precizie al constantei de viteză k_2 se poate ține cont de proporția de anilină neprotonată, așadar concentrația acesteia va fi introdusă în ecuația cinetică.

La valoarea pH-ului la care s-a lucrat, proporția de anilină protonată inițial este:

=>

=>

,

de unde: anilină neprotonată 88.59 % și anilină protonată 11.41 %

4.6 4p distribuite astfel:

O probă de 10 mL amestec de reacție la timpul $t=0$ conține cantitatea maximă de anilină nereacționată ($8 \cdot 10^{-5}$ moli) și ioni acetat ($8 \cdot 10^{-4}$ moli). Cei 5 mL HCl 2 mol/L adăugați conțin 10^{-2} moli, ceea ce reprezintă un exces mare pentru a protona integral ionul acetat și anilina din fiecare probă extrasă. Formarea ionului de aniliniu cu reactivitate foarte scăzută împiedică avansarea reacției de iodurare în timpul necesar efectuării titrării.

2+2=4p

4.7 10p distribuite astfel:



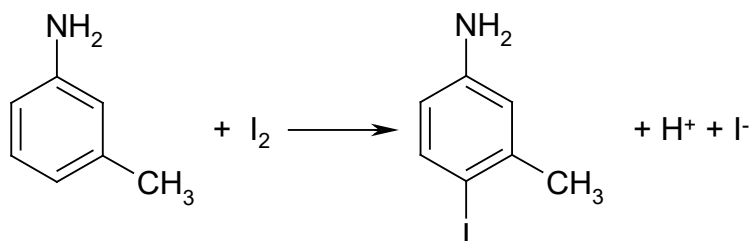
2p

Experiment:

Într-un vas de titrare se introduc: 10 mL apă distilată (în locul probei extrase din vasul de reacție), 5 mL HCl 2 mol/L și volumul maxim de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.005 mol/L cu care s-a titrat (~3 mL). Nu se observa apariția sulfului coloidal după 5-6 minute (timpul necesar efectuării unei titrări). Viteza de formare a sulfului coloidal (datorită concentrației mici a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e mult mai mică decât cea a reacției dintre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ și I_2 . În consecință, reacția de formare a sulfului coloidal nu interferează în mod semnificativ.

8p

4.8 20p distribuite astfel:



2p

Volumul amestecului de reacție:

105 mL (prima adăugare de I_2),

110 mL (a doua adăugare de I_2),

115 mL (a treia adăugare de I_2).

Se folosește relația

unde

Adaos I ₂ /KI nr.	Conc. <i>m</i> -toluidină (mol/L)	Conc. I ₂ (mol/L)	Δt (s)	Viteză de reacție (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)	k ₂ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	unități de măsură: v _r , k ₂ 0.5+0.5=1p
1	9.53·10 ⁻³	1.67·10 ⁻⁴				C, C, t, v _r , k ₂ 1*5=5p
2						1*5=5p
3						1*5=5p

k₂ mediu: ...

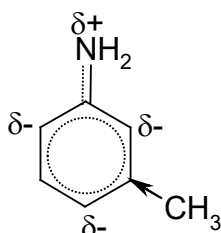
valorile depind de temperatura la care a fost efectuat experimentul.

4.9 1p distribuit astfel:

Precizia metodei este mai mică (împrăștiere mai mare a valorilor k₂) decât în cazul metodei titrimetrice datorită timpilor mai mici de reacție (eroare mai mare la cronometrare) și de asemenea datorită dificultății de a opri cronometrarea la aceeași nuanță de roz pal a indicatorului. 1p

4.10 6p distribuite astfel:

Gruparea metil mărește densitatea de sarcină electronică pe nucleul aromatic datorită efectului +I ce se suprapune peste efectul +E al grupării amino, potențând sarcina negativă în pozițiile *orto*, *orto'* și *para*. 1p



sau cele trei
structuri limită

2p

Comparând valorile medii ale k₂ (se aduc la aceeași unitate de măsură):

k₂ anilină+I₂: ... L·mol⁻¹·min⁻¹ sau ... L·mol⁻¹·s⁻¹

k₂ *m*-toluidină+I₂: ... L·mol⁻¹·min⁻¹ sau ... L·mol⁻¹·s⁻¹

comparare k₂ aduse
la aceeași unitate de
măsură: 1p

CONCLUZIE: Reactivitatea *m*-toluidinei este mai mare decât cea a anilinei în reacția de substituție electrofilă.

concluzie: 2p

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

NOTĂ:

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