



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

Proba practică Clasa a VIII-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 concentrați în apă și niciodată apă în acizi concentrați;
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 recipientele 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. Soluțiile de reactivi pentru analiză se manipulează astfel încât să nu fie impurificate.

Subiectul I**(60 de puncte)**

O fabrică de produse chimice utilizează soluții de azotați ai următorilor cationi:
 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ,
 Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Pb^{2+}

Unul dintre angajați a încurcat etichetele a 5 recipiente. Pentru a se determina conținutul recipientelor s-au luat probe și au fost preparate soluții apoase diluate din fiecare recipient, care au fost introduse în sticle numerotate cu cifre de la **1 la 5**.

Identificați cationul din fiecare sticlă, utilizând reactivii din sticlulele picurătoare (**Na_2CO_3 , KI , HCl , K_2CrO_4**).

ATENȚIE! Reactivii se adaugă în picătură și sub agitare! După ce s-a terminat lucrarea, este obligatoriu ca în fiecare din cele 5 probe să rămână câțiva mililitri de soluție.

Cerința 1. În **Tabelul 1** de pe foaia de concurs treceți observațiile experimentale astfel:

- formula compusului chimic rezultat, marcând cu ↓ formarea unui precipitat și cu ↑ degajarea unui gaz;
- în cazul precipitatelor, culoarea și aspectul acestora;
- dacă precipitatul este solubil în exces de reactiv, scrieți formula compusului rezultat și culoarea soluției obținute;
- marcați cu „X” dacă nu se observă nicio schimbare.

Cerința 2. Scrieți în **Tabelul 2** de pe foaia de concurs ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

Subiectul II**(40 de puncte)**

În sticlele notate **A, B, C, D** de pe masa de lucru se găsesc soluțiile apoase diluate ale următoarelor săruri: **iodură de potasiu, azotat de bariu, clorură de aluminiu și azotat de plumb**. Folosind soluție de hidroxid de sodiu, precum și prin teste efectuate între câte 2 soluții din sticlele **A, B, C, D**, asociați corect numele substanței cu literele asociate fiecărei sticlei.

ATENȚIE! Reactivii se adaugă în picătură și sub agitare! După ce s-a terminat lucrarea, este obligatoriu ca în fiecare din cele 4 probe să rămână câțiva mililitri de soluție.

Cerința 1. În **Tabelul 1** de pe foaia de concurs treceți observațiile experimentale astfel:

- formula compusului chimic rezultat, marcând cu ↓ formarea unui precipitat și cu ↑ degajarea unui gaz;
- în cazul precipitatelor, culoarea și aspectul acestora;
- dacă precipitatul este solubil în exces de reactiv, scrieți formula compusului rezultat și culoarea soluției obținute;
- marcați cu „X” dacă nu se observă nicio schimbare.

Cerința 2. Scrieți în **Tabelul 2** de pe foaia de concurs ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

Subiect elaborat de:

Delia-Laura Popescu - Universitatea din București
Nadia Guluță - Colegiul Național "A. T. Laurian" Botoșani
Belamiea Ichim – Școala Gimnazială "Bogdan Vodă" Câmpulung Moldovenesc
Irsai Izabella – Liceul Teoretic „Bolyai Farkas” Târgu Mureș
Liliana Lupșa – Liceul Național de Informatică - Arad

Notă: Timp de lucru 3 ore

Reactivii de la masa de lucru NU pot fi suplimentați.

**Comisia Centrală a Olimpiadei
Naționale de Chimie
vă urează
succes !**



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Proba practică Clasa a IX-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 recipientele 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 preîntâmpina 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.

Identificarea substanțelor din eprubetele 1-6

În fiecare din cele șase eprubete numerotate, aflate în stativul de pe masa de lucru și numerotate de la 1-6 se găsește soluția apoasă a uneia dintre următoarele substanțe: NaCl, MnCl₂, BaCl₂, PbCl₂, MgCl₂, ZnCl₂.

În urma testelor efectuate cu soluțiile reactivilor (H₂SO₄ și NaOH) aflați în sticlulele picurătoare de pe masă, identificați substanțele 1-6.

Treceți rezultatele obținute în tabelul 1, din foaia de concurs, scriind în fiecare dreptunghi corespunzător intersecției dintre coloanele și liniile tabelului, după caz:

- formula compusului chimic rezultat, marcând cu „↓” formarea unui precipitat și precizați culoarea lui; dacă nu se formează precipitat, dar se formează un complex sau o altă specie căreia i se datorează schimbarea culorii soluției, precizați schimbarea culorii;
- marcați cu „x” dacă în urma reacției efectuate nu se observă nici o schimbare;
- Dacă precipitatul este solubil în exces de reactiv, scrieți formula compusului rezultat, iar dacă precipitatul este insolubil, scrieți această constatare în tabel.
- Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare cerințelor din tabelul 2, din foaia de concurs.

Subiectul al II-lea

(50 de puncte)

Determinarea conținutului de Na₂CO₃ și NaHCO₃ dintr-o probă

1. Proba de analizat se află în balonul cotelat de pe masa de lucru.

2. Din balonul se iau 5 mL și se transferă într-un pahar Erlenmeyer aflat pe masa de lucru. Se diluează cu aproximativ 20 – 30 mL apă distilată, se omogenizează, se adaugă 2 picături soluție de fenolftaleină și se titrează cu soluția de HCl ~ 0,1N cu factor de corecție F=1,0258 până la slab roz, care persistă minimum 30 de secunde. În această etapă se consumă în titrare V₁ mL din soluția de HCl.

3. Se adaugă 2 picături soluție de metiloranj și se titrează cu soluția de HCl ~ 0,1N cu factor de corecție F=1,0258 până la portocaliu. Se fierbe soluția (2-3 minute), iar după răcire se titrează din nou dacă este cazul până ce culoarea soluției devine portocalie. În această etapă se consumă în titrare V₂ mL din soluția de HCl.

4. Se repetă determinările de la punctele (2) și (3) folosind al 2-lea pahar Erlenmeyer.

5. Notați în foaia de concurs volumele V₁ și V₂ pentru determinările efectuate și calculați valoarea medie în fiecare caz.

6. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc la utilizarea fiecărui indicator în determinările efectuate.

7. Determinați masele de Na₂CO₃ și NaHCO₃ exprimate în grame, din cei 5 mL de probă analizată, precizând relațiile de calcul utilizate.

8. Determinați concentrațiile molare ale Na₂CO₃ și NaHCO₃ în probă, precizând relațiile de calcul utilizate.

9. Calculați [H₃O⁺] la echivalență în titrarea efectuată în prezență de fenolftaleină.

Rezultatele determinărilor se trec în tabelul 3.

Se dau: M_{Na₂CO₃} = 105,988 M_{NaHCO₃} = 84

Pentru acidul carbonic: K_{a1} = 3,72 × 10⁻⁷; K_{a2} = 5,7 × 10⁻¹¹

Metiloranj are domeniu de viraj 3,1 - 4,4 (roșu - galben)

Fenolftaleina are domeniu de viraj 8,2–10,0 (incolor – roșu)

Mase atomice: H = 1, Cl = 35,5

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

Prof. Univ. Dr. Ion Ion, Universitatea Politehnica din București

Prof. Tudor Daniela, Colegiul Național Mihai Viteazul, București

Prof. Mureșan Lavinia, Lic. Teoretic Eugen Pora, Cluj-Napoca

Prof. Radu Daniel, Colegiul Economic Ion Ghica, Tîrgoviște

Prof. Timotin Ana, Liceul Teoretic Ioan Petruș, Otopeni

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

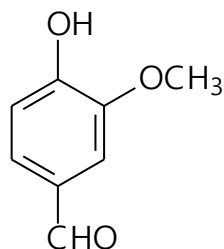
Succes!



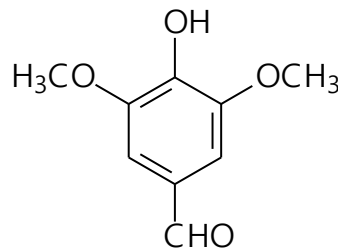
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Proba practică Clasa a X-a

Vanilina și syringaldehida sunt compuși care se găsesc în mod natural în diferite specii de plante. Astfel, vanilina este unul dintre cei mai utilizați aromatizanți din industria alimentară, dar este folosită și în scopuri de diagnostic.



Vanilină



Syringaldehidă

Syringaldehida se găsește în cantități reduse în lemnul de stejar și de arțar și este unul dintre aromatizanții responsabili pentru gustul băuturilor alcoolice concentrate cărora le conferă un gust afumat și picant.

Syringaldehida se poate obține din vanilină prin halogenare urmată de tratament cu metoxid de sodiu.

Lucrarea de față își propune iodurarea vanilinei prin reacție de substituție la nucleul aromatic. Faptul că gruparea -OH de pe nucleu nu se substituie va fi evidențiat prin reacție cu soluție de FeCl_3 care dă colorații specifice grupărilor fenolice.

Pe masa de lucru se găsesc:

- o eprubetă notată cu **P** în care se găsește vanilină dizolvată în 5 mL alcool etilic;
- 3 pipete de 5 mL necesare adăugării soluțiilor de reactanți (**atenție**: folosiți câte o pipetă pentru fiecare tip de soluție);
- hârtiute pentru cântărire;
- recipiente pentru gheață (băi de răcire).

La masa centrală se găsesc:

- soluție de vanilină;
- iodură de potasiu;
- soluție de hipoclorit de sodiu;
- soluție de sulfat acid de sodiu 40%;
- soluție de acid clorhidric 10%;
- balanțe;
- hârtie de pH;
- spatule;
- soluție de clorură ferică;
- pipete pentru soluțiile de vanilină și FeCl_3 .

Procedura de lucru:

I. Cântăriți 0,33 g iodură de potasiu și adăugați-le în eprubeta **P**. Agitați eprubeta până la solubilizarea totală a iodurii de potasiu – cel puțin 15 minute. Apoi răciți eprubeta timp de 15 minute, în baie de apă și gheață, și adăugați 2,5 mL soluție de hipoclorit de sodiu în decurs de 20 minute.

Scoateți eprubeta din baia de apă și gheață și lăsați-o în repaus timp de 20 - 25 minute la temperatura camerei.

Adăugați 0,3 mL soluție de sulfat acid de sodiu 40%; apoi ajustați pH-ul până la valoarea de 3,5, folosind soluție de acid clorhidric 10%.

II. 1. Cereți supraveghetorului 1 ml de soluție de vanilină și treceți-l într-o eprubetă notată în prealabil cu **M**. Adăugați 2-3 picături de soluție de clorură ferică, observați culoarea apărută.

2. Luați 1 ml de soluție de produs final obținut la punctul I în eprubeta notată cu **P** și introduceți-l într-o eprubetă notată în prealabil cu **N**. Adăugați 2-3 picături de soluție de clorură ferică, observați culoarea apărută.

Se cere:

I. 1. Efectuați reacțiile de sinteză descrise în rețeta de mai sus. Notați culoarea soluției după fiecare adăugare a unui reactant. Introduceți hârtia indicatoare de pH cu care ați verificat ajustarea pH-ului într-un plic și cereți supraveghetorului să-l capseze pe foaia de concurs.

2. Scrieți ecuația reacției chimice de obținere a produsului majoritar la iodurarea vanilinei. Justificați răspunsul dat.

3. Scrieți formulele structurale ale altor produși care s-ar putea obține în proporție mai scăzută la iodurarea vanilinei.

4. Precizați pentru fiecare modificare de culoare motivul schimbării acesteia. Scrieți, acolo unde este cazul, ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

5. Explicați de ce ați agitat minim 15 minute eprubeta pentru solubilizarea iodurii de potasiu.

80 puncte

II. 1. Efectuați cele 2 reacții cu clorură ferică și notați pe foaia de concurs culorile observate.

20 puncte

Notă: Din punctajul maxim, pentru solicitare de probă suplimentară se scad 10 puncte.

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Subiecte elaborate de:

Conf. dr. Ștefan Tomas Theodor – Universitatea Politehnică București

Prof. Geanina Grigoraș – Colegiul Național Iași

Prof. Elena Mitrescu – Liceul „I. C. Vissarion” Titu

Prof. Silvia Petrescu – Colegiul Național „Nicolae Bălcescu” Brăila

Prof. Iuliana Trifan – Liceul cu Program Sportiv Galați



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Proba practică Clasa a XI-a

Echipamentul de protecție necesar în laboratorul de chimie

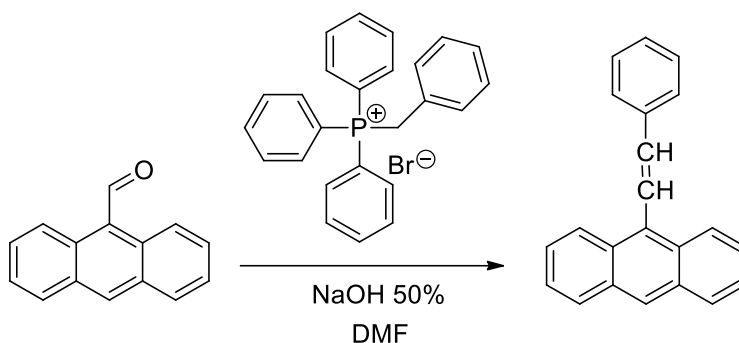
- Halat de laborator confecționat din bumbac.
- Pantofii de laborator trebuie să fie închiși și cu rizuri pe talpă pentru a se evita alunecarea.
- Mănușile din latex sau cauciuc, cu talc sau cu pudră, trebuie purtate în permanență.

Reguli de protecție și tehnica securității muncii

- În laboratoarele de chimie nu se poartă lentile de contact;
- În laboratoarele de chimie se va purta întotdeauna echipament de protecție;
- La primirea și la utilizarea substanțelor chimice pentru analizele chimice de laborator, trebuie citite cu atenție etichetele de pe flacoane (recipienți);
- Nu se gustă niciun fel de substanță de laborator;
- 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;
- 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;
- Întotdeauna se adaugă acizii în apă și niciodată apă în acizi;
- Recipienții cu reactivi se închid imediat după folosire;
- Reziduurile rezultate din activitățile desfășurate în laborator nu se aruncă în chiuvetă, ci se depozitează în recipientele speciale, destinate colectării reziduurilor chimice, etichetate corespunzător;
- 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;
- Spălarea vaselor se face imediat după utilizare, cu lichide potrivite în care reziduurile sunt solubile, pentru a evita reacțiile violente;
- Manipularea reactivilor solizi se face cu spatule sau lingurițe curate, pentru a preîntâmpina impurificarea acestora.
- Soluțiile de reactivi pentru analiză se manipulează astfel încât să nu fie impurificate.
- Lichidele inflamabile și volatile (diclorometan, toluen, pentan etc.) se manipulează cu atenție.

Sinteza prin reacție de tip Wittig a unei diariletene

Sinteza Wittig se bazează pe o reacție importantă în chimia organică prin se formează noi legături carbon-carbon. Această reacție, apărută cu mult înaintea reacțiilor de cuplare catalizate de metale tranzitionale a fost și este o sursă importantă de diversitate a scheletelor hidrocarbonate.



Cerințe:

Realizați reacția Wittig prin procedura descrisă mai jos, analizați produsul obținut prin cromatografie în strat subțire și răspundeți la o serie de întrebări.

A. Sinteza organică

55 puncte

Mod de lucru:

În paharul Berzelius de 25 mL etichetat cu **1** se află 300 mg (0,69 mmoli, 1 echiv.) bromură de benziltriphenilfosfoniu. Peste acest solid se adaugă 150 mg (0,73 mmoli, 1,05 echiv.) 9-formilantracen care se găsește pe masa de lucru individuală pe sticla de ceas etichetată „**9-formilantracen**”. Se amestecă substanțele cu o baghetă și peste amestec se adaugă 1 mL de *N,N*-dimetilformamidă (DMF) cu ajutorul unei seringi (disponibilă pe masa comună). Se continuă agitarea cu bagheta timp de 1-2 minute. Se adaugă în picături, cu ajutorul unei seringi, 0,4 mL soluție NaOH 50% (disponibilă pe masa comună). Se continuă agitarea timp de 30 de minute.

Produsul de reacție se izolează prin precipitarea cu 6 mL (măsurat cu cilindrul disponibil pe masa comună) de amestec 1-propanol:H₂O= 1:1 (disponibil pe masa comună), urmată de filtrare la vid (se efectuează la punctele special amenajate în fiecare laborator). Precipitatul obținut se spală pe hârtia de filtru cu 1 mL de 1-propanol (măsurat cu o pipetă Pasteur, cât poate lua para disponibilă la punctul de filtrare) și se lasă la uscat 3-5 minute pe sticla de ceas etichetată „**produs brut**”.

Se reține aproximativ jumătate din cantitatea de produs brut pe sticla de ceas și cealaltă jumătate se recrystalizează în modul următor: se introduce produsul în eprubeta de 20 mL etichetată „**recrystalizare**” și se adaugă 5 mL 1-propanol (disponibil pe masa comună), măsurat cu cilindrul gradat etichetat „**1-propanol**”; se încălzește eprubeta pe baie de nisip până la dizolvarea solidului (este posibil ca soluția să rămână puțin opalescentă), apoi se răcește eprubeta într-o baie de gheață (disponibilă la masa comună), până la cristalizarea produsului (se poate induce cristalizarea prin frecarea cu bagheta, având grijă de a nu sparge eprubeta); solidul obținut se separă prin filtrare la vid și se spală cu 1 mL de 1-propanol (măsurat cu o pipetă Pasteur, cât poate lua para disponibilă la punctul de filtrare). Se lasă la uscat 3-5 minute pe sticla de ceas etichetată „**produs recrystalizat**”.

! Produsul recrystalizat se va introduce la finalul probei într-una din pungile cu fermoar și se capsează pe foaia de concurs în locul special destinat. Absența produsului conduce la neacordarea punctajului.

B. Realizarea și interpretarea investigațiilor cromatografice

20 puncte

Într-un pahar aveți disponibile 4 eprubete mici etichetate în care trebuie să realizați 3 soluții pentru analiza cromatografică; 9-formil-antracen (aproximativ 1 mL soluție stoc disponibilă pe masa comună, măsurat cu pipeta Pasteur notată cu **1**) și soluții diluate (câteva cristale în 1 mL

de acetat de etil, măsurat cu pipeta Pasteur disponibilă pe masă comună) ale produsului brut și respectiv, produsului recristalizat; în cea de a patra eprubetă etichetată **Solvent** se găsesc trei capilare peste care adăugați 1-2 mL acetat de etil (măsurat cu pipeta Pasteur notată cu **2**, disponibil pe masa comună) pentru spălarea capilarelor.

Pentru analiza calitativă a reacției se realizează un experiment de cromatografie în strat subțire (vezi materialul suplimentar pentru modul de lucru detaliat) pe o plăcuță cromatografică de silicagel pe care aplicați 3 spoturi (9-formilantracen, produsul brut și produsul recristalizat). Sistemul de eluție utilizat este AcOEt:n-heptan=1:9 (disponibil pe masă comună), în volum de maxim 5 mL, măsurat cu un cilindru etichetat. Vizualizarea plăcuțelor se face sub lampa UV, unde se marchează cu creionul spoturile observate.

! Plăcuța cromatografică se introduce în punța cu fermoar și se capsează în zona indicată pe foaia de concurs. Absența plăcuței conduce la neacordarea punctajului.

C. Răspundeți la următoarele cerințe și întrebări 25 puncte

1. Desenați în lucrare rezultatele obținute la cromatografie (o copie a plăcuței cu spoturile observate).
2. Calculați R_f -urile pentru 9-formilantracen și pentru produsul de reacție (brut și recristalizat).
3. Arătați cum ați putea obține altfel alchena țintă, folosind tot reacția Wittig. Scrieți formulele reactivilor folosiți.
4. Scrieți formulele structurale ale stereoisomerilor compusului sintetizat.
5. Prezentați mecanismul reacției Wittig și structura produsului secundar de reacție.

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

Prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Lect. dr. Mihaela Matache, Universitatea din București

Prof. Rodica Băruță, Colegiul Național "Horea, Cloșca și Crișan", Alba-Iulia

Prof. Ruxanda Șerban, Colegiul Național "Vasile Alecsandri", Galați

Prof. Laura Moșteanu, Colegiul Național "Ion Minulescu", Slatina

Prof. Daniela Iftode, Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!



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

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 concentrați în apă și niciodată apă în acizii concentrați;
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 recipientele 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 preîntâmpina 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 reacției nucleofile dintre iod și acetonă

Acetona poate fi halogenată ușor la temperatura camerei. Studiul acestei reacții se va efectua folosind ca halogen iodul (reactivitate moderată) ce nu prezintă inconvenientele clorului (gazos, dificil de dozat) sau bromului (apa de brom poate fi dozată dar are o toxicitate destul de ridicată).

Lucrarea are mai multe etape:

- _determinarea ordinelor de reacție parțiale în raport cu $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ și I_2 ;
- _calculul constantei de viteză;
- _analiza unor aspecte ce pot influența desfășurarea procesului studiat.

Avansarea reacției în timp va fi monitorizată prin observație directă sau prin titrare.

1. Instrumentar

10 eprubete, pipete (1mL, 10 mL și două de 5 mL), vas Erlenmeyer 50 mL (vas de titrare), pahar Berzelius 50 mL (vas pentru nevoi curente: apă distilată, adus biureta la zero, etc.), biuretă 50 mL, pisetă cu H_2O distilată, cronometru.

2. Reactivi la masa de lucru

soluții apoase de: I_2 0.01 mol/L în NaI 4% ; NaOH 1 mol/L; acetonă 0.005 mol/L; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentrație aproximativă 0.01 mol/L; amidon (indicator).

3. Reactivi la catedră

soluție HCl 2 mol/L.

3. Mod de lucru

Pasul 3.1: pregătire experiment

3.1a) Umpleți biureta cu soluția de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dar nu aduceți la zero;

3.1b) Aranjați pipetele pe masă lângă sticla de reactiv corespunzătoare, în această ordine: pipeta de 5 mL pentru acetonă, 10 mL pentru I_2 , 1 mL pentru NaOH, 5 mL pentru apă distilată. Aveți grijă să nu încurcați pipetele între ele în timpul experimentului.

Pasul 3.2: determinare concentrație exactă titrant

(operațiile se efectuează în ordinea menționată)

3.2a) Pipetați 2 mL soluție I_2 în vasul Erlenmeyer, diluați cu H_2O distilată din pisetă;

3.2b) Aduceți biureta la zero folosind paharul Berzelius;

3.2c) Titrați până la o culoare galben pal;

3.2d) Adăugați câteva picături de soluție de amidon;

3.2e) Titrați până la incolor (persistent timp de un minut). Notați volumul de titrant folosit.

3.2f) Goliți și clătiți vasul Erlenmeyer și paharul Berzelius.

Pasul 3.3: pregătire probă martor:

(operațiile se efectuează strict în ordinea menționată)

3.3a) Transvazați din pisetă H_2O dist. în paharul Berzelius până la jumătatea acestuia. Așezați paharul Berzelius lângă pipeta destinată H_2O distilată.

3.3b) În eprubeta notată cu "M" pipetați: 6 mL soluție I_2 , adăugați 1 mL soluție NaOH (observați modificarea), 3 picături de soluție de amidon (observați ce se întâmplă), apoi 5 mL H_2O . Așezați eprubeta în stativ.

Pasul 3.4: pregătire amestec de lucru & efectuare experimente:

(operațiile se efectuează strict în ordinea menționată)

3.4a) Mergeți la catedră cu vasul Erlenmeyer, luați 1 mL HCl 2 mol/L, reveniți la masa de lucru, diluați cu puțină apă distilată din pisetă. Așezați paharul Erlenmeyer la îndemână pentru a putea turna repede în el conținutul unei eprubete.

3.4b) Pregătiți cronometrul pentru a putea porni cronometrarea.

3.4c) Într-o eprubetă uscată pipetați volumul de soluție de acetonă din tabelul următor.

3.4d) În altă eprubetă uscată pipetați în ordinea indicată în tabel volumele de I₂, NaOH și H₂O

Experiment nr.	Eprubetă 1	Eprubetă 2			Timp Δt (s)	V Na ₂ S ₂ O ₃ titrare (mL)
	V acetonă (mL)	V I ₂ (mL)	V NaOH (mL)	V H ₂ O (mL)		
1	4	6	1	1		
2	2	6	1	3		
3	1	6	1	4		
4	1	7	1	3		nu se titrează
5	1	8	1	2		nu se titrează

3.4e) Se scot din stativ eprubetele cu probă martor și respectiv cea conținând I₂+NaOH+H₂O (eprubeta de lucru); ambele eprubete se țin în mâna stângă (cea cu probă martor spre interiorul palmei). Se transvazează acetona în eprubeta cu I₂+NaOH+H₂O și se pornește cronometrul. Se agită ambele eprubete vreme de 5-6 secunde, apoi fundul eprubetelor se așează pe o hârtie cu text. Priviți de deasupra, prin soluțiile din eprubete, încercând să distingeți literele textului de dedesubt.

3.4f) Când nu mai puteți distinge textul de sub eprubeta cu amestecul de lucru, citiți cronometrul (la nivel de secunde, nu zecimi/sutimi de secundă...), rețineți timpul și turnați conținutul eprubetei de lucru în vasul Erlenmeyer ce conține deja HCl + H₂O. Observați aspectul soluției din vasul Erlenmeyer. Adăugați H₂O din pisetă în eprubeta de lucru golită (pentru clătire) și turnați apoi tot în vasul Erlenmeyer.

3.4g) Așezați eprubetele în stativ, notați timpul în tabelul de mai sus.

3.4h) Titrați conținutul vasului Erlenmeyer până la galben pal, adăugați câteva picături de amidon apoi continuați titrarea până la incolor (persistent timp de un minut). Notați în tabelul de mai sus volumul de titrant folosit.

3.4i) Goliți și clătiți vasul Erlenmeyer, apoi **repețiți pasul 3.4 pentru restul experimentelor**. Dacă nu mai aveți eprubete uscate, ștergeți interiorul și exteriorul unei eprubete (clătită bine înainte) cu servetele de hârtie de la masa de lucru.

Pentru experimentele 4 și 5 probele nu se titrează. După efectuarea acestor experimente goliți și clătiți eprubetele de lucru.

Pasul 3.5: reacție cu proba martor

3.5a) Observați aspectul probei martor comparând cu momentul inițial al preparării acesteia.

3.5b) Pipetați 5 mL sol. acetonă în eprubeta cu probă martor fără a agita. Porniți cronometrul. Așezați eprubeta în stativ. Veți observa aspectul acesteia după un timp mai îndelungat.

4. Cerințe

Efectuați experimentele :)

26p

4.1 Scrieți ecuația reacției ce are loc la titrare (pasul 3.2). Calculați concentrația exactă a titrantului.

2p

4.2 Ce ați observat când ați adăugat soluția de NaOH peste cea de I₂ ? (pasul 3.3) Scrieți observația și ecuația de reacție corespunzătoare. Ce se întâmplă când ați adăugat cele 3 picături de amidon ? Explicați constatarea făcută.

4p

4.3 Calculați numărul de moli de NaOH, I₂ și acetonă prezenți inițial (t=0) în amestecul de reacție și de asemenea concentrațiile inițiale ale acestor reactanți. Completați coloanele n⁰ și C⁰ din tabelul final de rezultate (acesta îl găsiți deja liniat la mijlocul foii de concurs).

7p

4.4 Calculați raportul concentrațiilor inițiale ale NaOH : I₂ : acetonă pentru experimentele 1-3. Rezultatul se prezintă sub forma C⁰_{NaOH} : C⁰_{I₂} : C⁰_{acetonă} (de exemplu 4 : 2 : 1) completând coloanele corespunzătoare din tabelul final de rezultate.

1p

4.5 Treceți timpii de apariție ai precipitatului (obținuți în pasul 3.4f) în tabelul final de rezultate (coloana Δt (s)). Calculați ordinele de reacție parțiale pentru experimentele 1-3 și respectiv 4-5. Explicitați modul de calcul utilizat scriind formulele folosite. Pentru experimentele 1-3 se va face o medie a celor două valori și se va rotunji la un număr natural. Pentru experimentele 4-5 se va rotunji de asemenea la un număr natural.

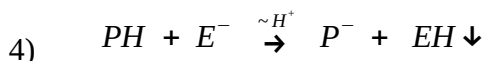
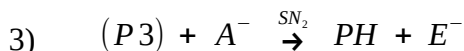
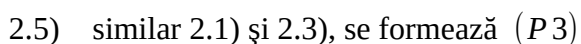
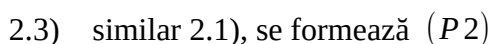
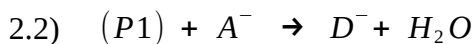
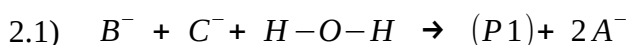
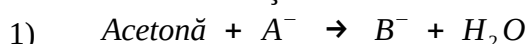
4.6p

Indicații:

viteza de reacție este *proporțională* cu 1/Δt dar *nu este egală* cu 1/Δt. (1/Δt se va folosi numai pentru determinarea ordinilor de reacție. Nu calculați k{obs} considerând v_r = 1/Δt).

_pentru experimentele 4-5 este posibil să obțineți un rezultat neașteptat. Treceți totuși valoarea obținută în tabel și considerați mai departe în tratarea subiectului că acest ordin parțial de reacție este egal cu zero (vom analiza mai târziu ce s-a întâmplat...).

4.6 Mecanismul reacției ce are loc este de forma:



_A⁻, B⁻, C⁻, D⁻ și E⁻ - specii anionice

_(P1), (P2) și (P3) - molecule stabile dar neizolabile în condițiile acestui experiment

_ipoteză: etapa 1 este determinantă de viteză

a) Scrieți mecanismul de reacție complet, corespunzător schemei de mai sus indicând cu săgeți curbe atacurile ce au loc.

12p

b) Ținând cont de mecanismul de reacție și de rezultatele finale obținute la punctul 4.5 discutați veridicitatea ipotezei privind etapa determinantă de viteză.

4p

- 4.7 Scrieți ecuația globală a reacției studiate. **2p**
- 4.8 Care este rolul HCl în pasul 3.4f) ? Scrieți ce modificare de aspect a soluției ați observat și explicați pe baza unei ecuații de reacție ce fenomen a avut loc. **4p**
- 4.9 Treceți în tabelul final de rezultate volumele de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cu care ați titrat probele din experimentele 1-3. Pe baza acestora, calculați cantitățile de precipitat formate și exprimați solubilitatea molară și respectiv masică (în miligrame per litru) a acestuia. Rezultatele se trec în tabelul final de rezultate (se va calcula o medie a valorilor solubilității masice). Se va detalia modul de calcul pentru cel puțin un exemplu. **7.2p**
- 4.10 Pe baza mecanismului dedus la punctul 4.6a) scrieți ecuația de viteză sub formă diferențială. **2p**
- 4.11 Ținând cont de condițiile experimentelor 1-3, calculați valorile constantei de viteză observată (k_{obs}). Treceți valorile în tabelul final de rezultate specificând unitatea de măsură în capul de tabel. Detaliați modul de calcul (pentru cel puțin un exemplu) și justificați alegerea formulei de calcul pe care ați utilizat-o. **7p**
- 4.12 Pentru experimentele 1-3 calculați valorile constantei de viteză a reacției (ce apare în ecuația pe care ați scris-o la punctul 4.9). Calculați o medie a acestor valori și treceți rezultatele în tabelul final specificând unitatea de măsură în capul de tabel. Detaliați modul de calcul pentru cel puțin un exemplu. **7.2p**
- 4.13 Examinați aspectul probei martor pe care ați pregătit-o în pasul 3.5b). Ce observați ? Notați observația efectuată. Pe baza acestei observații și a celei efectuate în pasul 3.5a) explicați ce fenomen a avut loc, scriind ecuația de reacție corespunzătoare. **5p**
- 4.14 Ținând cont de punctul 4.13 și 4.6 formulați o explicație pentru valoarea brută a ordinului parțial de reacție calculat direct din datele experimentelor 4-5 (punctul 4.5). **5p**

Indicații:

_mase atomice: H-1, C-12, O-16, Na-23, S-32, Cl-35.5, I-127

Subiect elaborat de:

Bogdan Jurca - Universitatea din București

Alina Maieranu - Colegiul Național "Alexandru Ioan Cuza" Focșani

Dorina Fântână - Colegiul Național Militar "Ștefan cel Mare" Câmpulung-Moldovenesc

Georgiana Leontescu - Colegiul Național "Ienăchiță Văcărescu" Târgoviște

Notă:

_Timp de lucru 3 ore

_Reactivii de la masa de lucru NU pot fi suplimentați.

_Se penalizează cu 10 puncte fiecare obiect de instrumentar spart

**Comisia Centrală a Olimpiadei
Naționale de Chimie
vă urează
succes !**

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									
2	6	1	3	2									
3	6	1	4	1									
4	7	1	3	1							nu se calculează		
5	8	1	2	1									

Exp. nr.	Δt (s)	$\frac{1}{\Delta t}$ (s ⁻¹)	Ordin de reacție parțial	V Na ₂ S ₂ O ₃ titrare (mL)	Cantitate precipitat format (moli)	Solubilitate precipitat (mol/L)	Solubilitate precipitat (mg/L)	<i>k</i> _{obs}	<i>k</i>
1									
2									
3									
medie n =				medie solubilitate precipitat (mg/L) =				medie valori k =	
rotunjire medie n =									
4									
5									
rotunjire n =									