

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 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 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 I₂/KI. Se agită bine vasul de reacție după ce s-a pipetat soluția de I₂/KI.

Se vor efectua 3 adăosuri succesive a câte 5 mL soluție I₂/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 I₂ 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)	Voluim 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 H₃C-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 Na₂S₂O₃ se efectuează în prezență de HCl. În mediu acid, Na₂S₂O₃ 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					
...					

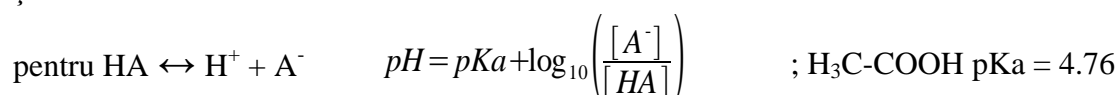
Calculați o medie a valorilor constantei de viteză. **20p**

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**

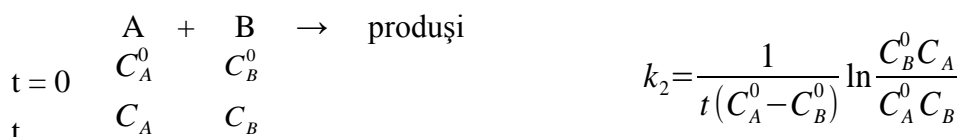
4.10 Cât de mult influențează gruparea alchil reactivitatea aminei aromatice în reacția de substituție electrofilă studiată ? Trageți concluzia atât pe baza efectelor electronice cât și prin compararea valorilor medii ale k_2 pentru anilină și *m*-toluidină. **6p**

Se dau:

_relația Henderson:



_forma integrală a ecuației cinetice pentru un proces:



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

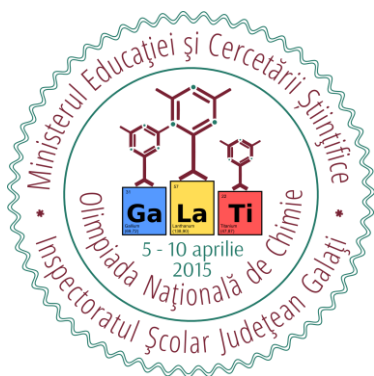
Bogdan Jurca – Universitatea din București

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



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

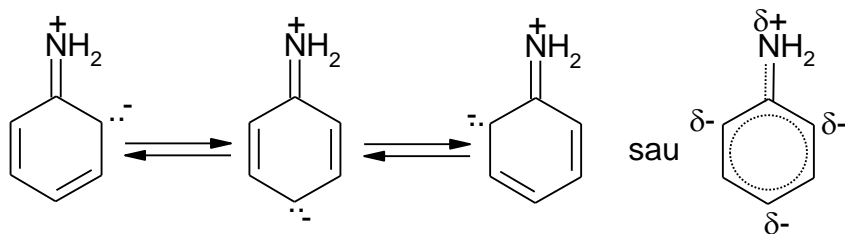
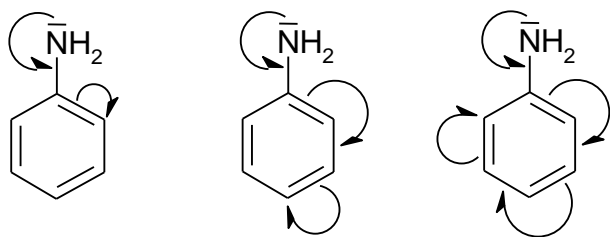
Barem de evaluare și de notare
Proba practică
Clasa a XII-a

Subiectul I

(100 puncte)

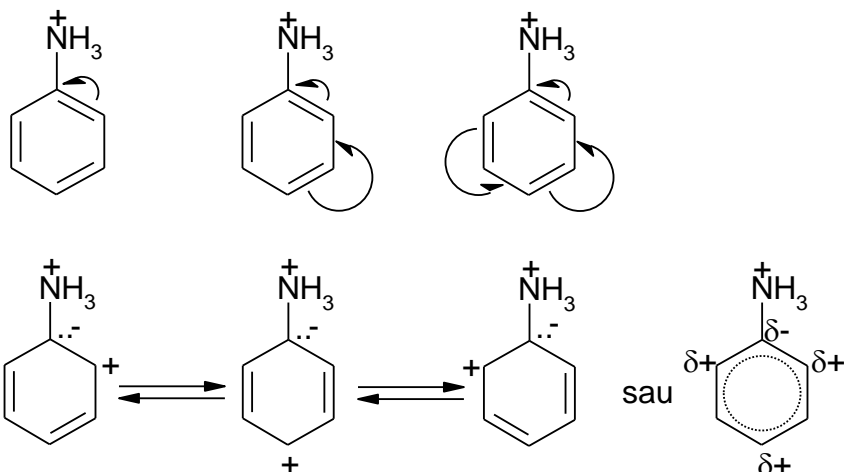
4.1 6p distribuite astfel:

Datorita efectului +E al grupării amino (substituent de ordinul I) crește densitatea electronică în pozițiile *orto*, *orto'* și *para* mărind 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**

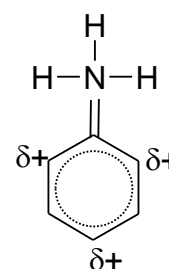


2p

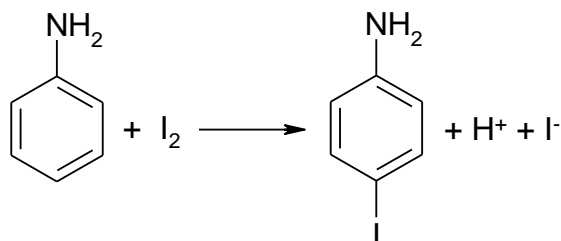
Precizare:

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).



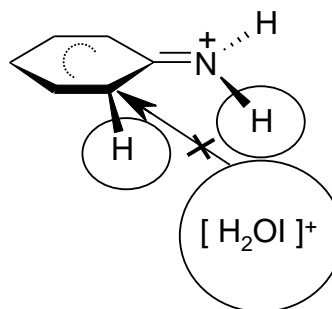
4.2 2p distribuite astfel:



2p

Precizare:

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

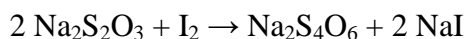


4.3 2p distribuite astfel:

$$v_r = k_2[\text{anilină}][\text{I}_2]$$

2p

4.4 29p distribuite astfel:



2p

$$k_2 = \frac{1}{t(C_A^0 - C_B^0)} \ln \frac{C_B^0 C_A}{C_A^0 C_B}$$

Volumul amestecului de reacție: 125 mL. Se folosește relația

Timpe de reacție (min.)	Volum soluție titrant* (mL)	Conc. anilină (mol/L)	Conc. I ₂ (mol/L)	k ₂ * (L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)	unitate de măsură k ₂ - 1p
0	--	8·10 ⁻³	2·10 ⁻³	--	conc. inițiale 2*1p = 2p
5					V, C, C, k ₂ 4*1.5p = 6p
10					4*1.5p = 6p
15					4*1.5p = 6p
20					4*1.5p = 6p

k₂ mediu:

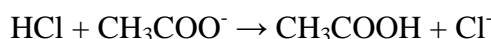
*-valorile k₂ corespunzătoare volumelor de titrant depind de temperatura la care a fost efectuat experimentul.

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): [HCl]=0.008 mol/L și [CH₃COO⁻]=0.088 mol/L. 2p

HCl (acid tare) va fi transformat integral în CH₃COOH:



1p

rezultând [CH₃COO⁻]=0.080 mol/L și [CH₃COOH]=0.008 mol/L ce formează un amestec tampon cu rolul de a controla pH-ul mediului de reacție: 1+1=2p

$$\text{pH inițial (t=0)} : \text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.76 + \log_{10} \frac{0.080}{0.008} = 5.76 \quad 3p$$

În urma iodurării unui mol de anilina se formează un mol de HI (acid tare);

după 20 minute [HI]=8·10⁻³- (C{anilină})_{t=20 min.} ≈ 2·10⁻³ mol/L ce este transformat în CH₃COOH rezultând (valoarea de 2·10⁻³ este dată ca exemplu, fiind obținută dintr-un experiment efectuat la 21°C):

[CH₃COO⁻]=0.078 mol/L și [CH₃COOH]=0.010 mol/L 2p

$$\text{pH final (t=20 min.)} : \text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.76 + \log_{10} \frac{0.078}{0.010} = 5.65 \quad 3p$$

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:



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:

$$v_r = k_2[\text{anilină}][\text{I}_2] \quad 4\text{p}$$

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:

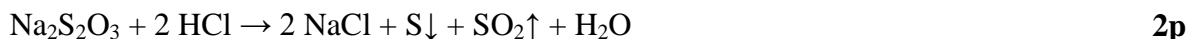
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log_{10} \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+]} \Rightarrow 5.76 = 4.87 + \log_{10} \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+]} \Rightarrow \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+]} = 7.762$$

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

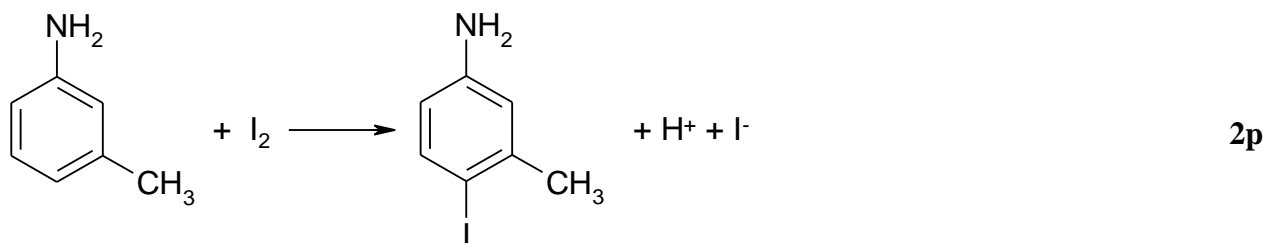
4.7 10p distribuite astfel:



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 interferă în mod semnificativ. 8p

4.8 20p distribuite astfel:



$$v_r = k_2[m\text{-toluidină}][\text{I}_2] \quad 2\text{p}$$

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 $k_2 = \frac{v_r}{[m\text{-toluidină}][I_2]}$ unde $v_r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$

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: ...

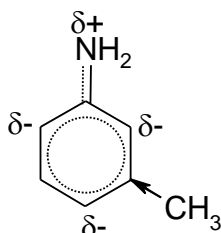
valorile depind de temperatura la care a fost efectuat experimentul.

4.9 1p distribuit astfel:

Precizia metodei este mai mică (împrăștiere mai mare a valorilor k₂) decât în cazul metodei titrimetrică 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.