



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE BUZĂU, 28 APRILIE - 2 MAI 2024 Ediția a LVII-a

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

PUNCTAJ EXPERIMENTE (acesta se regăsește inclus în cerințele 5.1 și 5.8): Efectuarea experimentului preliminar (completare tabel de la cerința 5.1).	6p
Efectuarea celor 6 titrări: 5, 10, 15, 20, 25 și 30 min. (completarea coloanei V_{titrant} din tabelul de rezultate de la cerința 5.8; V_{titrant} scade în timp).	12p

5.1) 6 p distribuite astfel:

Pereche eprubete / conținut	Schimbare de culoare ? Cât de repede ?	Schimbare aspect soluție ? Cât de repede ?	
1 - 4 $C_4H_{10}O$ și C_3H_6O	<i>fără schimbare de culoare</i>	<i>fără schimbare de aspect</i>	2x 1p
2 - 5 C_3H_8O	<i>portocaliu → verde foarte rapid</i>	<i>apariție bule de gaz lent</i>	2x 1p
3 - 6 C_2H_6O	<i>portocaliu → verde/albastru lent</i>	<i>fără schimbare de aspect</i>	2x 1p

5.2) 2 p distribuite astfel:

$C_4H_{10}O$	C_3H_6O	C_3H_8O	C_2H_6O	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	4x 0.5p

5.3) 5 p distribuite astfel:

$C_4H_{10}O$ nu se oxidează => este <i>alcool terțiar</i>	0.5p
C_3H_6O nu se oxidează => este <i>cetonă</i> (dacă ar fi fost aldehydă s-ar fi oxidat așadar culoarea soluției ar fi trebuit să se schimbe din portocaliu în verde)	0.5p
Dacă C_3H_6O este cetonă și (conform indicației din cerința 5.2) reprezintă produsul de oxidare al C_3H_8O => C_3H_8O este <i>alcool secundar</i>	1p
$3 \overset{(0)}{\text{CH}_3\text{C}} \overset{(0)}{\text{HOHCH}_3} + \overset{(+6)}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} + 4 \overset{(+2)}{\text{H}_2\text{SO}_4} \rightarrow 3 \overset{(+2)}{\text{CH}_3\text{C}} \overset{(+3)}{\text{OCH}_3} + \overset{(+3)}{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3} + \overset{(+3)}{\text{K}_2\text{SO}_4} + 7 \overset{(+1)}{\text{H}_2\text{O}}$	1.5p
$3 \overset{(-1)}{\text{CH}_3\text{C}} \overset{(+1)}{\text{H}_2\text{OH}} + 2 \overset{(+6)}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} + 8 \overset{(+2)}{\text{H}_2\text{SO}_4} \rightarrow 3 \overset{(+3)}{\text{CH}_3\text{C}} \overset{(+3)}{\text{OOH}} + 2 \overset{(+3)}{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3} + 2 \overset{(+3)}{\text{K}_2\text{SO}_4} + 11 \overset{(+1)}{\text{H}_2\text{O}}$	1.5p

5.4) 4 p distribuite astfel:

Reactant	Concentrație inițială (t=0) C ⁰ (mol/L)	Raport molar inițial (t=0)
K ₂ Cr ₂ O ₇	3.35·10 ⁻³ (1p)	1 (0.33p)
C ₂ H ₆ O	0.253 (1p)	~75 (0.33p)
H ₂ SO ₄	0.739 (1p)	~220 (0.33p)

5.5) 1 p:

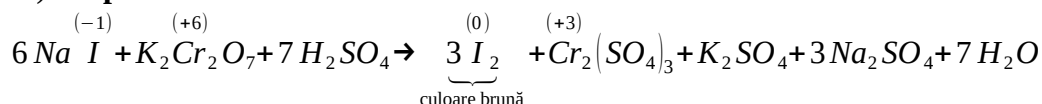
Raport stoichiometric (conform ecuației de reacție) $K_2Cr_2O_7 : EtOH : H_2SO_4 = 1 : 1.5 : 4$

Raport molar inițial $K_2Cr_2O_7 : EtOH : H_2SO_4 = 1 : 75 : 220$; EtOH și H₂SO₄ exces de peste 50 de ori

K₂Cr₂O₇ este reactant limitativ

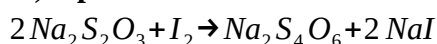
1p

5.6) 1.5 p:



1.5p

5.7) 1 p:



1p

5.8) 18 p distribuite astfel:

Nr. titrare	Δt (min.)	Volum titrant consumat (mL)	Nr. moli titrant consumat	Concentrație reactant limitativ în amestecul de reacție (mol/L)	ln(C _{reactant limitativ})
--	0	--	--	3.35·10 ⁻³	-5.70
1	5	experiment 6x operații de titrare (6 x 2p)	calcule corecte (6 x 0.25p)	calcule corecte (6 x 0.5p)	calcule corecte (6 x 0.25p)
2	10				
3	15				
4	20				
5	25				
6	30				

Precizare:

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

5.9) 12 p distribuite astfel:

Conform indicațiilor de la enunțul punctului 5.9, din datele tabelului de rezultate se va trasa graficul $\ln(C_{(t)})$ vs. $t \Rightarrow$ CINETICĂ DE ORDINUL ÎNTÂI.

0.5p

$$C_{(t)} = C_{(t=0)} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \Rightarrow \underbrace{\ln(C_{(t)})}_y = \underbrace{\ln(C_{(t=0)})}_b - \underbrace{k_1}_a \cdot \underbrace{t}_x \text{ corespunde ecuației unei drepte } y = a \cdot x + b$$

0.5p

în care panta $tg(\alpha) = a = (-k_1)$

0.5p

efectuare reprezentare grafică $\ln(C_{(t)})$ vs. t

7x1p

etichetare axe:

abscisă: t	0.25p
unitate de măsură: min.	0.25p
ordonată: $\ln(C_{(t)})$	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:

$$tg(\alpha) = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \text{ unde } x_i, y_i \text{ sunt puncte alese la extremitățile dreptei, în funcție de liniatura graficului} \quad \text{0.5p}$$

exprimare valoare $k_1 = a = -tg(\alpha)$
unitatea de măsură a pantei/constantei k_1 : $min.^{-1}$ 0.25p

calculul timpului de înjumătățire pentru o reacție de ordinul întâi:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_1} = \dots \text{ min.} \quad \text{1p}$$

Precizare:

Valorile rezultate din calcule vor fi verificate de corectori pe baza rezultatelor experimentului cinetic obținute de fiecare concurent.

5.10) 2 p distribuite astfel:

în ordinea descrescătoare a stabilității:

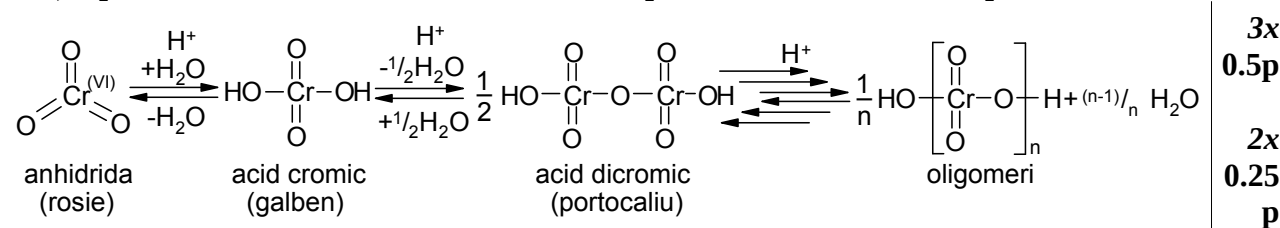
1) $Cr^{(III)}$: potențial pozitiv la stânga, negativ la dreapta în diagrama Latimer 1p

2) $Cr^{(VI)}$: configurație de gaz nobil - $[Ar] 3d^0$ 1p

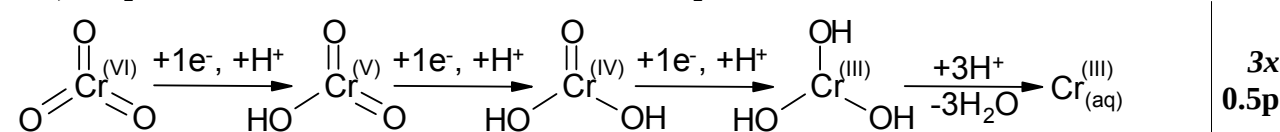
Precizare:

Explicația privind stabilitatea ridicată a $Cr^{(III)}$ constă în formarea în mediu acid a speciei $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (culoare albastră) în care electronii $3d^3$ ai $Cr^{(III)}$ semioocupă orbitalii $(t_{2g})^3$ care în urma scindării în câmp cristalin octaedric capătă o energie mai scăzută decât orbitalii d degenerați ai unui cation izolat, adică fără liganzi. Pentru unele explicații, citiți subiectul probei practice de anul trecut.

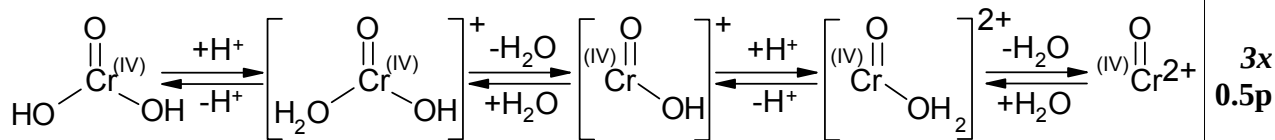
5.11) 2 p distribuite astfel: structuri: **3 x 0.5p**; denumiri acizi: **2 x 0.25p**



5.12) 1.5 p distribuite astfel: structuri: **3 x 0.5p**



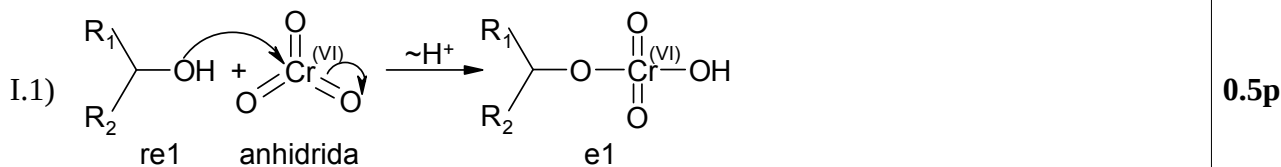
5.13) 1.5 p distribuite astfel: structuri: 3 x 0.5p



3x
0.5p

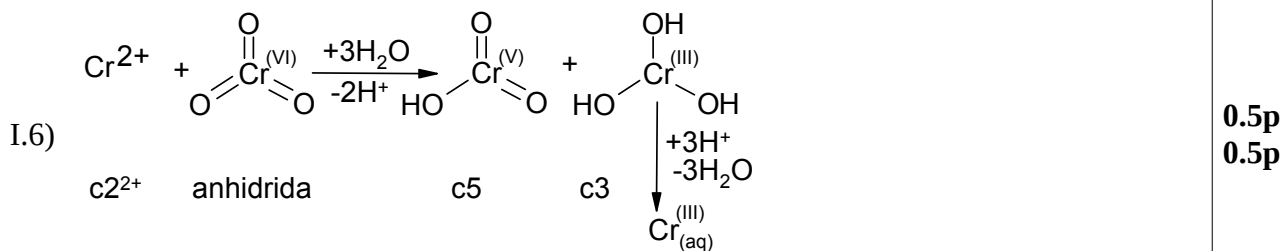
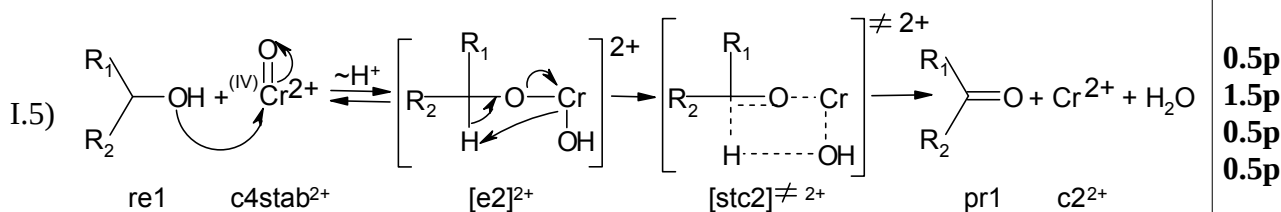
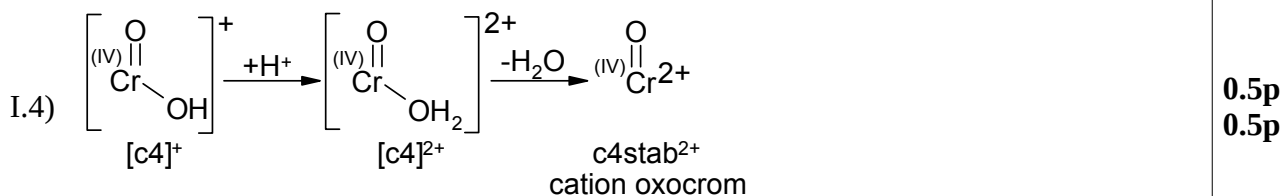
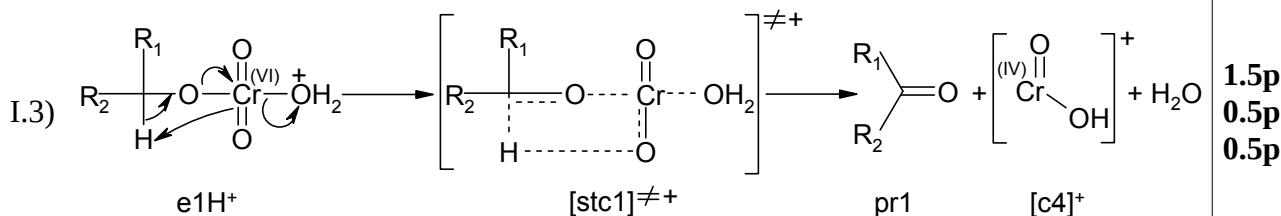
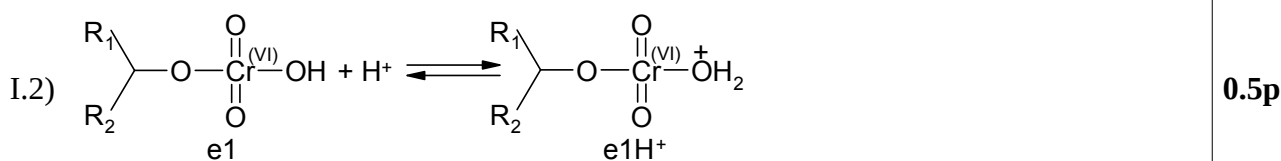
5.14) 13 p distribuite astfel:

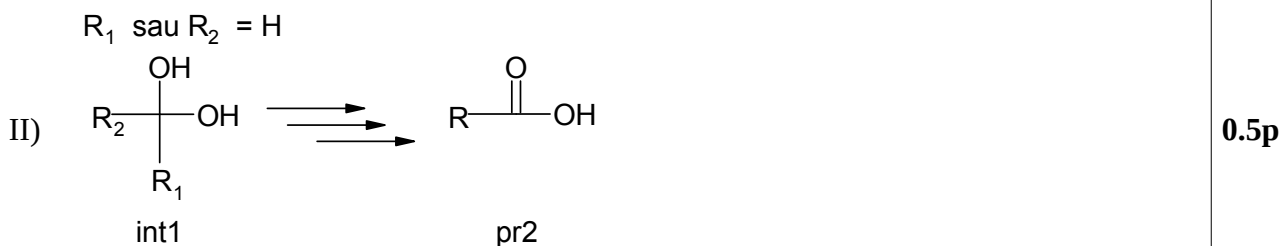
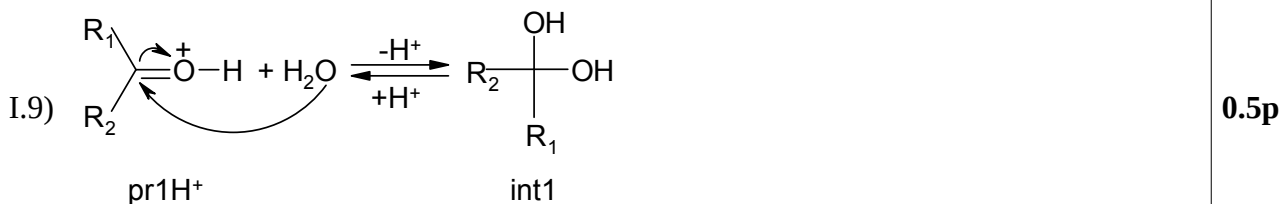
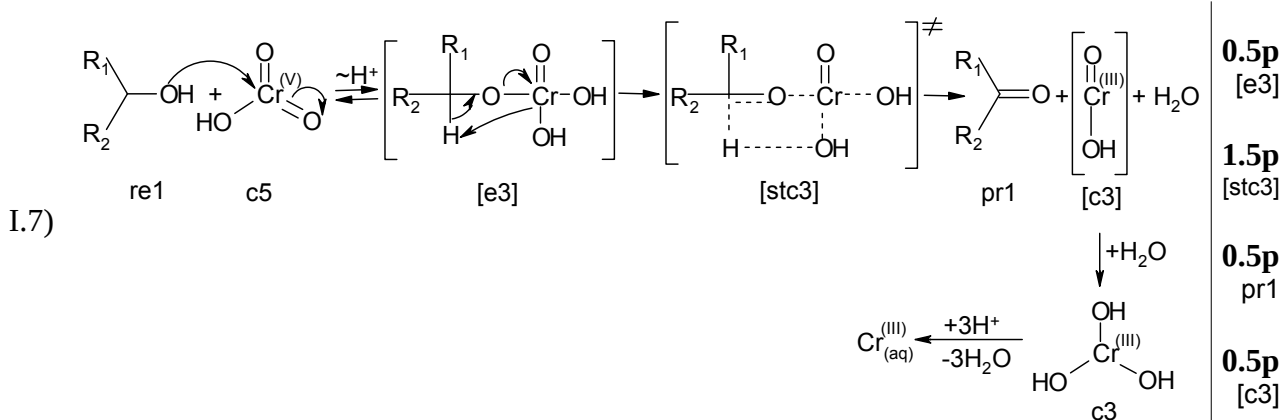
Punctaje: structură dedusă 0.5p; stare de tranziție 1.5p



Precizare:

Atac nucleofil are loc la Cr (cel mai susceptibil să primească electroni datorită nivelelor d vacante)





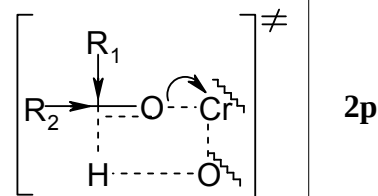
5.15) 1 p distribuit astfel:

Prima etapă redox: I.3) 0.5p

Conform etapei I.1 care precede etapa determinantă de viteză, ordinul parțial de reacție în raport cu specia $Cr^{(VI)}$ (reactant limitativ) este unu. 0.5p

5.16) 4 p distribuite astfel:

Ruperea legăturii O-Cr este favorizată de substituenți R_1 și R_2 respingători de electroni (+I):



=> În lipsa împiedicării sterice (cum este cazul *i*Pr-OH) alcoolii secundari vor reacționa mai rapid decât cei primari; 1p

=> În cea de-a doua etapă de oxidare a unui alcool primar aldehida hidratată (diol geminal) va reacționa mai lent decât alcoolul inițial datorită efectului -I al -OH; 1p

5.17) 8 p distribuite astfel:

Din mecanism se observă că etapele redox decurg prin transfer bielectronic:
 _etapa I.3 implică cuplul Cr^(VI)/Cr^(IV)
 _etapa I.5 implică cuplul Cr^(IV)/Cr^(II)
 _etapa I.7 implică cuplul Cr^(V)/Cr^(III)

1p

calcul $E^0_{Cr^{(VI)}/Cr^{(IV)}}$ din diagrama Latimer:

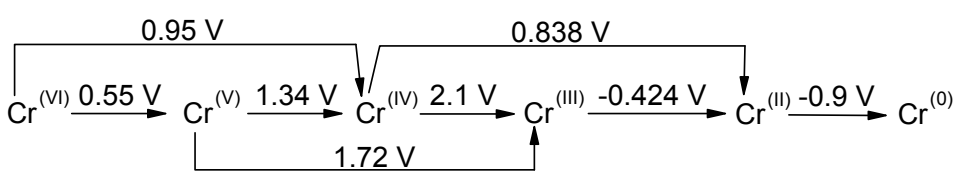
$$Cr^{(VI)} \xrightarrow{0.55 V} Cr^{(V)} \xrightarrow{1.34 V} Cr^{(IV)} \xrightarrow{2.1 V} Cr^{(III)} \xrightarrow{-0.424 V} Cr^{(II)} \xrightarrow{-0.9 V} Cr^{(0)}$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta G^0_{Cr^{(VI)}/Cr^{(V)}} = -z_{Cr^{(VI)}/Cr^{(V)}} \cdot FE^0_{Cr^{(VI)}/Cr^{(V)}} = -1 \cdot (0.55 V) \cdot F = -0.55 F V \\ \Delta G^0_{Cr^{(V)}/Cr^{(IV)}} = -z_{Cr^{(V)}/Cr^{(IV)}} \cdot FE^0_{Cr^{(V)}/Cr^{(IV)}} = -1 \cdot (1.34 V) \cdot F = -1.34 F V \end{cases}$$

$$\Delta G^0_{Cr^{(VI)}/Cr^{(IV)}} = \Delta G^0_{Cr^{(VI)}/Cr^{(V)}} + \Delta G^0_{Cr^{(V)}/Cr^{(IV)}} = -(0.55 + 1.34) F V = -1.89 F V$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} \Rightarrow E^0_{Cr^{(VI)}/Cr^{(IV)}} = -\frac{\Delta G^0_{Cr^{(VI)}/Cr^{(IV)}}}{z_{Cr^{(VI)}/Cr^{(IV)}} F} = -\frac{-1.89 F V}{2 F} = 0.95 V$$

Se deduc astfel: $E^0_{Cr^{(VI)}/Cr^{(IV)}} = 0.95 V$; $E^0_{Cr^{(V)}/Cr^{(III)}} = 1.72 V$; $E^0_{Cr^{(IV)}/Cr^{(II)}} = 0.838 V$, sau:



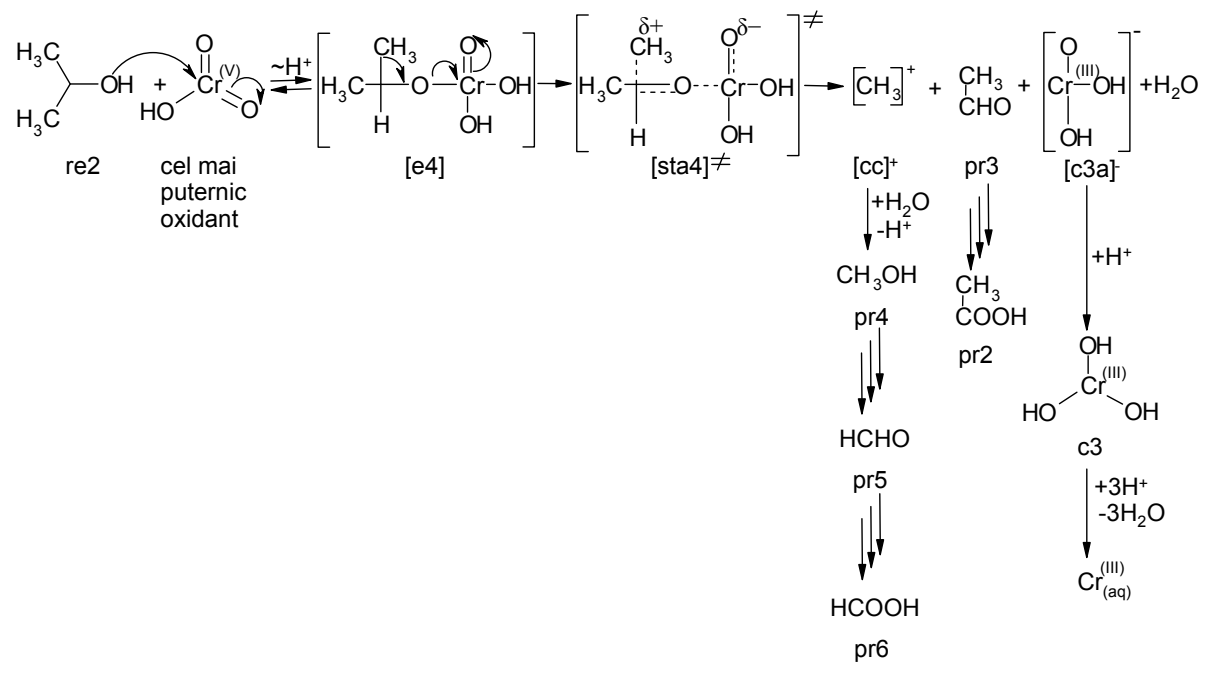
3x
2p

=> ordinea de la cel mai puternic la cel mai slab agent oxidant: Cr^(V) >> Cr^(VI) > Cr^(IV)

$$E^0_{Cr^{(V)}/Cr^{(III)}} = 1.72 V \gg E^0_{Cr^{(VI)}/Cr^{(IV)}} = 0.95 V > E^0_{Cr^{(IV)}/Cr^{(II)}} = 0.838 V$$

1p

5.18) 8.5 p distribuite astfel:



0.5p
2p
0.5p
1.5
0.5p
0.5p
0.5p
0.5p
0.5p
0.5p
0.5p

Punctaje: re2 0.5p; cel mai puternic oxidant ales corect 2p; [e4] 0.5p; [sta4][≠] 1.5p; [cc]⁺ 0.5p; pr3 0.5p; [c3a] 0.5p; pr4 0.5p; pr2 0.5p; c3 0.5p; pr5 0.5p; pr6 0.5p.

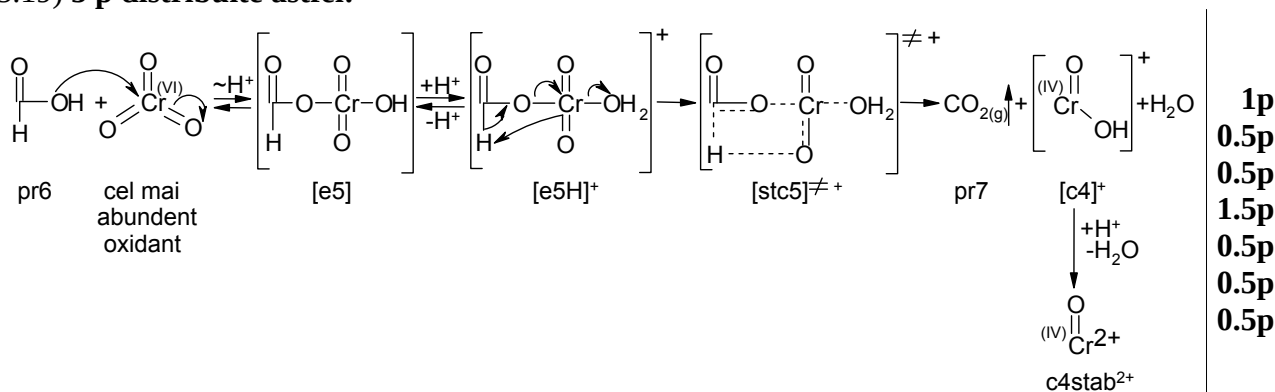
Precizare:

Prin această cale de reacție ce implică clivajul catenei (prin detașarea celui mai stabil carbocation) ar putea reacționa atât terțbutanolul cât și acetona (hidratată ca diol geminal). Totuși, în

experimentul preliminar, s-a observat că amestecul de terțbutanol și acetonă este stabil la oxidare deoarece în soluție este prezent inițial doar $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ - oxidant prea slab ($E_{\text{Cr}^{(\text{VI})}/\text{Cr}^{(\text{IV})}}^0 = 0.95 \text{ V}$) pentru această cale de reacție. Conform mecanismului, generarea $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ - cel mai puternic oxidant ($E_{\text{Cr}^{(\text{VI})}/\text{Cr}^{(\text{III})}}^0 = 1.72 \text{ V}$), are loc după acțiunea redox inițială a $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ asupra compusului organic.

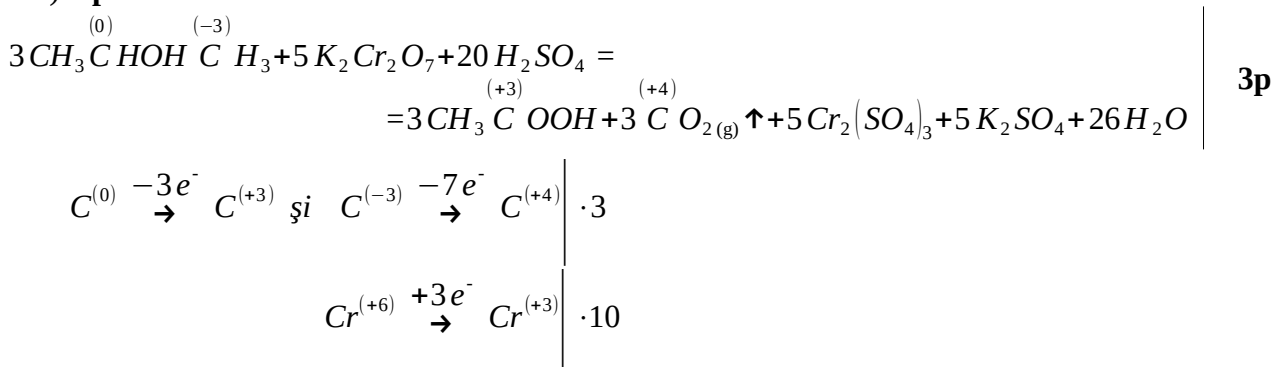
În cazul izopropanolului, această cale secundară de reacție are loc în proporție redusă datorită stabilității limitate a carbocationului metil rupt din catenă (de aceea nu se observă efervescentă ci doar formarea lentă a unor bule de CO_2 în soluție). Pentru alcoolii secundari a căror structură permite detașarea unor carbocationi stabilizați (de tipul benzil, alil, etc...) această cale de reacție începe să devină semnificativă.

5.19) 5 p distribuite astfel:



Punctaje: cel mai abundent oxidant ales corect **1p**; [e5] **0.5p**; [e5H]⁺ **0.5p**; [stc5]^{≠+} **1.5p**; pr7 **0.5p**; [c4]⁺ **0.5p**; c4stab²⁺ **0.5p**.

5.20) 3 p distribuite astfel:



NOTĂ:

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