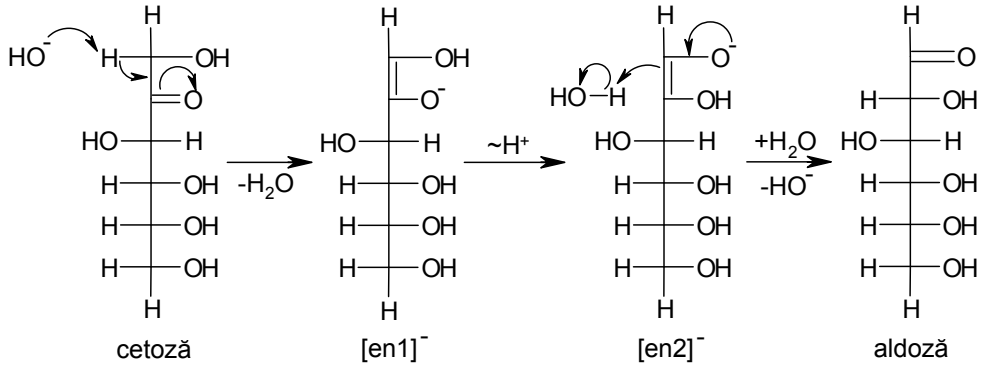
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
IAŞI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a

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

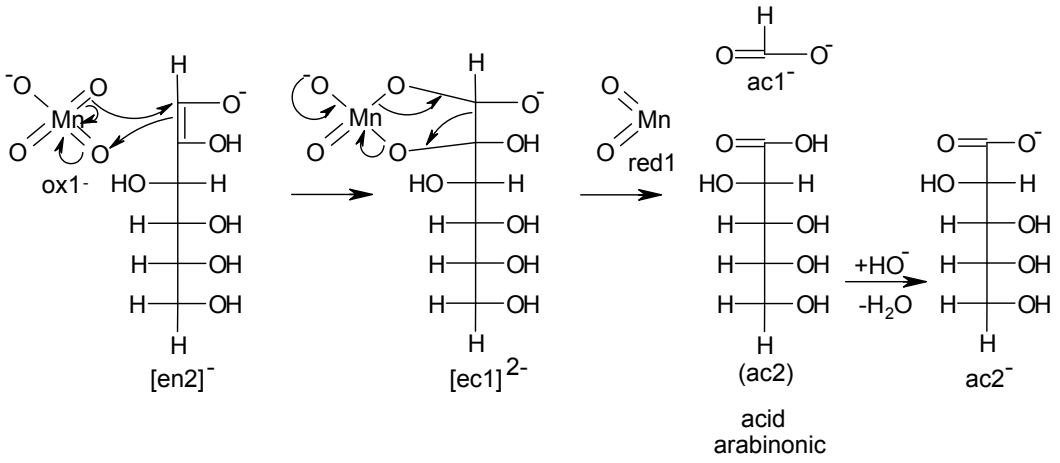
PUNCTAJ EXPERIMENTE (acesta se regăseşte inclus în cerinţele 4.9, 4.13 şi 4.14):	
Efectuarea experimentelor în mediu bazic (completare tabel de la cerinţa 4.9).	**8p**
Efectuarea celor 6 titrări: stabilire concentraţie titrant (4.13) şi probe la 2, 4, 6, 8, 10 min. (completarea coloanei $V_{titrant}$ din tabelul de rezultate de la cerinţa 4.14; $V_{titrant}$ scade în timp).	**12p**

4.1) **4 p distribuite astfel:**



4*x* 1p

4.2) **4.5 p distribuite astfel:**



4*x* 1p

0.5p

(punctaj: 1p pentru structurile $[ec1]^{2-}$, (ac2), $ac1^-$, red1 ; 0.5p pentru $ac2^-$)

Precizare:

Mecanismul este similar hidroxilării alchenelor la cis-dioli cu MnO_4^- sau OsO_4 ce presupune formarea unui ester ciclic. În cazul de faţă „alchena” este un en-diol, aşadar oxidarea duce la acizi

carboxilici. Endiolul este intermediarul comun, de la care evoluţia s-ar putea bifurca: în absenţa oxidantului reacţia va evolua lent, prin cataliză bazică, spre izomerizare la glucoză (mecanismul de la punctul 4.1). În prezenţa MnO_4^- formarea esterului ciclic este predominantă, sub influenţa caracterului oxidant al MnO_4^-. Un alt aspect este legat de „structura” MnO_2 din mecanism: pentru a putea deduce structura produşilor descompunerii $[ec1]^{2-}$ „rezultă” MnO_2 reprezentat ca şi cum ar fi covalent. Este evident că MnO_2 nu „seamănă” deloc cu un gaz de tipul CO_2, ci este în realitate un precipitat negru-brun aşadar solid ionic (pentru care există cel puţin 4 structuri polimorfe: α-, β-, γ- sau δ-MnO_2). Totuşi, reprezentarea unei structuri de solid cristalin în mecanismul de mai sus ar reduce semnificativ intuitivitatea deducerii structurilor produşilor organici.

4.3) **2 p distribuite astfel:**

$$4K\overset{(+7)}{Mn}O4 + 3\underbrace{C_4H_9O_4-(\overset{(+2)}{C}=O)-\overset{(-1)}{C}H_2OH}_{fructoză} + 2KOH \rightarrow$$

$$\rightarrow 3\underbrace{C_4H_9O_4-\overset{(+3)}{C}OOK}_{sarea\ de\ K\ a\ acidului\ arabinonic} + 3H\overset{(+2)}{C}OOK + 4\overset{(+4)}{Mn}O_2\downarrow + 4H_2O$$

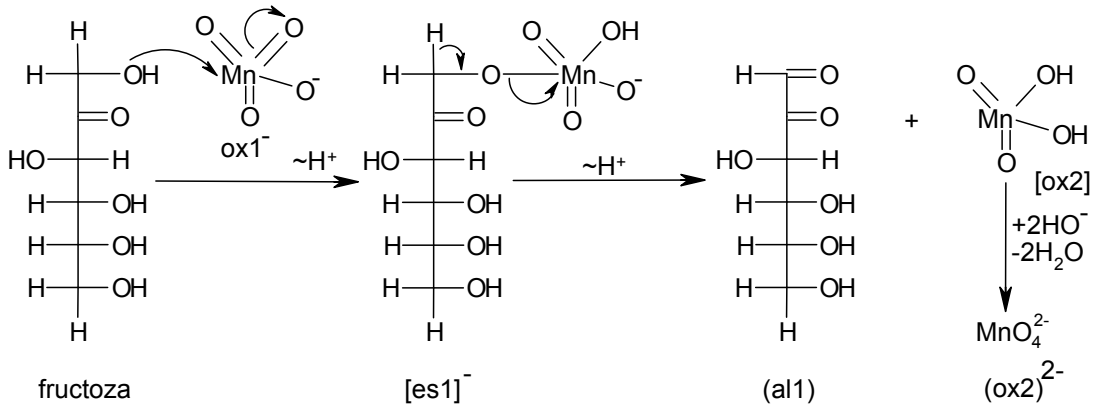
2p

$$C^{(+2)} \xrightarrow{-1e^-} C^{(+3)} \quad şi \quad C^{(-1)} \xrightarrow{-3e^-} C^{(+2)} \quad \cdot 3$$

$$Mn^{(+7)} \xrightarrow{+3e^-} Mn^{(+4)} \quad \cdot 4$$

4.4) **12 p distribuite astfel:**

Etapa 1: oxidare la aldehidă, sub acţiunea MnO_4^-, cu formare de MnO_4^{2-} :

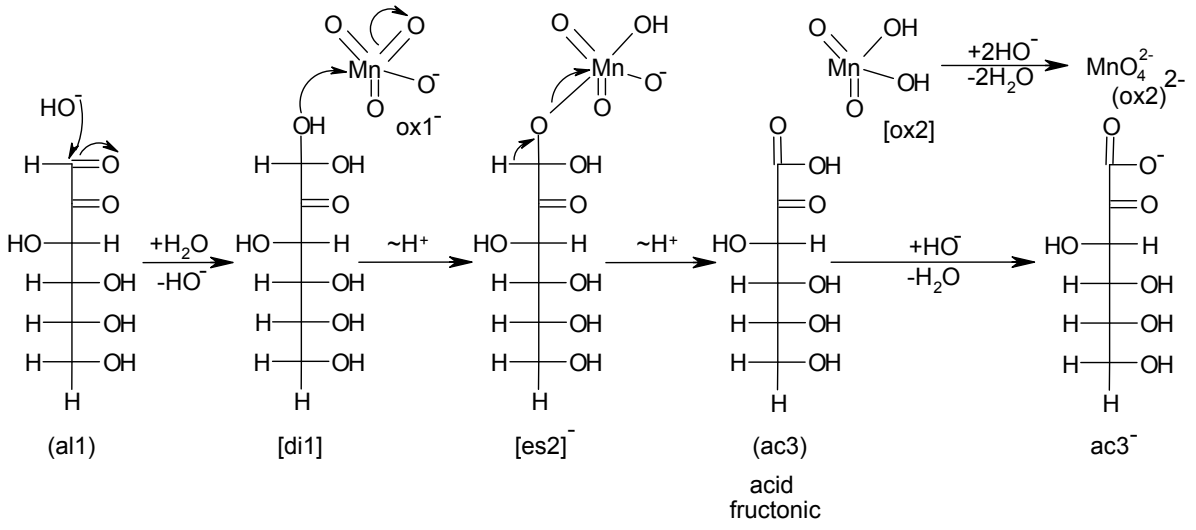


3x 1p

0.5p

(punctaj: 1p pentru structurile $[es1]^-$, (al1), [ox2] ; 0.5p pentru $(ox2)^{2-}$)

Etapa 2: hidratare aldehidă (în cataliză bazică) la diol geminal şi oxidare ulterioară cu MnO_4^- la carboxil/carboxilat; se formează din nou MnO_4^{2-} :

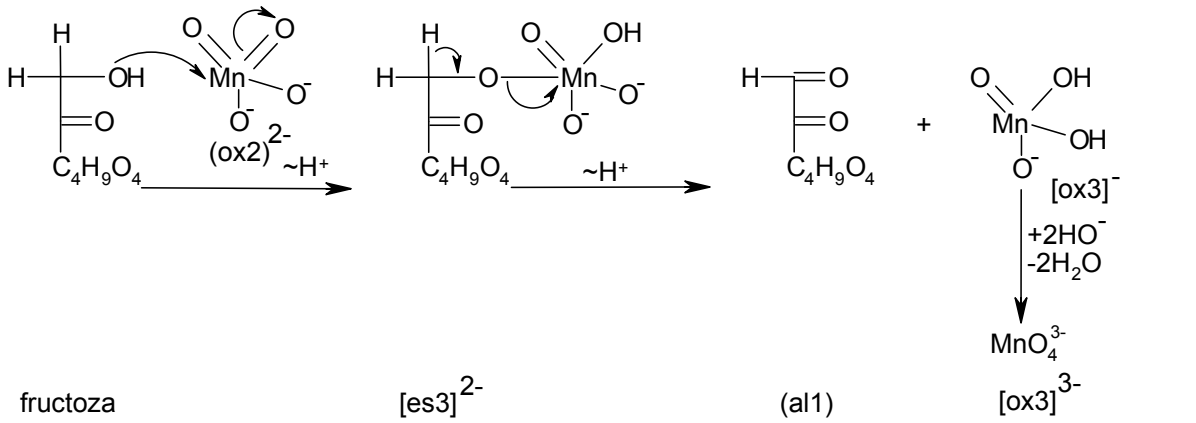


3x
1p

2x
0.5p

(punctaj: 1p pentru structurile [di1], [es2]⁻, (ac3) ; 0.5p pentru [ox2], ac3⁻)

Etapa 1': oxidare la aldehidă, de data aceasta sub acţiunea MnO_4^{2-} , cu formare de MnO_4^{3-} :

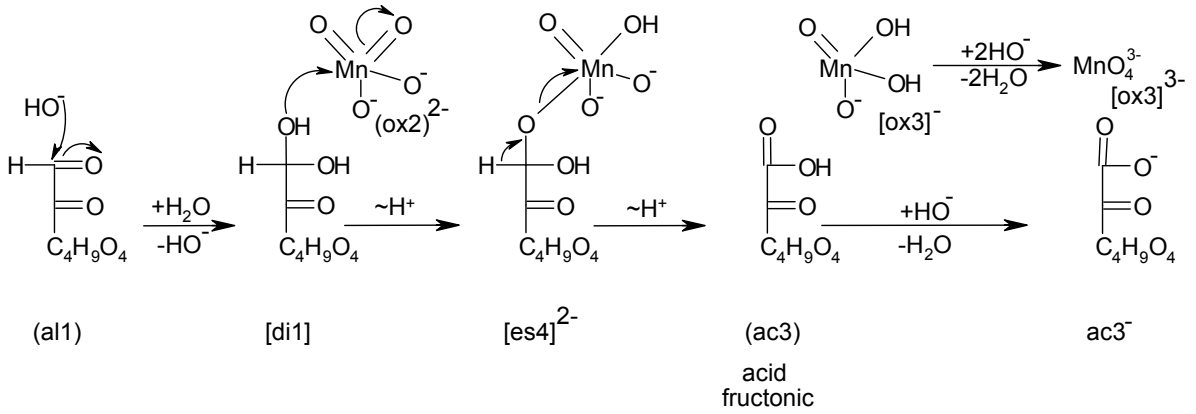


2x
1p

0.5p

(punctaj: 1p pentru structurile $[es3]^{2-}$, $[ox3]^{-}$; 0.5p pentru $[ox3]^{3-}$)

Etapa 2': idem ca în etapa 2, dar sub acţiunea transformării $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^{3-}$



1p

2x
0.5p

(punctaj: 1p pentru structurile $[es4]^{2-}$; 0.5p pentru (ac3), $[ox3]^{-}$)

4.5) **3.5 p distribuite astfel:**

Conform diagramei Latimer, procesul de disproporţionare implică:

_reducere monoelectronică $MnO_4^{3-} \rightarrow MnO_2\downarrow$, $E^0 = +0.96\,V$ **0.5p**

_oxidare bielectronică $MnO_4^{3-} \rightarrow MnO_4^-$, $E^0 = \frac{-0.27\,V - 0.56\,V}{2} = -0.415\,V$ **0.5p**

$$E^0_{Mn^{V} \rightarrow Mn^{VII} + Mn^{IV}} = -\frac{0.27+0.56}{2} + 0.96 = +0.545\,V$$ **0.5p**

cu ecuaţia reacţiei redox echilibrată:

$$\underset{[ox3]^{3-}}{3\,MnO_4^{3-}} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 2MnO_2\downarrow + 8HO^-$$ **2p**

4.6) **2 p distribuite astfel:**

$$4\,K\overset{(+7)}{Mn}O4 + 3\underbrace{C_4H_9O_4-(C=O)-\overset{(-1)}{C}H_2OH}_{fructoză} \rightarrow$$

$$\rightarrow 3\underbrace{C_4H_9O_4-(C=O)-\overset{(+3)}{C}OOK}_{sarea\ de\ K\ a\ acidului\ fructonic} + 4\overset{(+4)}{Mn}O_2\downarrow + KOH + 4\,H_2O$$ **2p**

4.7) **2 p distribuite astfel:**

violet	verde	galben (soluţie coloidală)	**2x 1p**
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$MnO_2\downarrow$	

4.8) **2.5 p distribuite astfel:**

Reactiv adăugat	*V (mL)*	$C^0_{amestec\ de\ reacţie}(mol/L)$	*pH iniţial*	*pH final minim*	
H_2O	5.5	--	12.00 (**0.5p**)	11.95 (**0.5p**)	**1.75p**
$KMnO_4$ 0.01 mol/L	2	0.002 (**0.25p**)			
KOH 0.2 mol/L	0.5	0.01 (**0.25p**)			
Fructoză 0.01 mol/L	2	0.002 (**0.25p**)			

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log_{10}[HO^-]$$

dacă ar avea loc numai oxidarea prin clivaj al catenei:

stoechiometrie reactanţi: $4\,KMnO_4 + 3\,fructoză + 2\,KOH \rightarrow ...$ (conform pct. 4.3) **0.25p**

<u>reactant limitativ</u>: $KMnO_4$ **0.5p**

la consumarea a 0.002 mol/L $KMnO_4$ se consumă 0.001 moli/L KOH => $[HO^-]_{final}$ = 0.009

4.9) **10 p distribuite astfel:**

	Δt (ultim violet) (s)	Δt (ultim verde) (s)	
Referinţă	**experimente** **(4 x 1p)**	**experimente** **(4 x 1p)**	**8p**
Exp. 2			
Exp. 3			
Exp. 4			

	$\Delta t(\%)$ ultim violet (consumare $[MnO_4^-]$)	$\Delta t(\%)$ ultim verde (consumare MnO_4^{2-}) **(0.5p)**	**0.5p**
$\frac{1}{2}\cdot[MnO_4^-]_{iniţială}$	**calcule corecte (3 x 0.25p)**	**calcule corecte (3 x 0.25p)**	**1.5p**
$2\cdot[Fructoză]_{iniţială}$			
$\frac{1}{2}\cdot[HO^-]_{iniţială}$			

4.10) **6 p distribuite astfel:**

Afirmaţie	**Adevărat**	**Fals**	
Oxidarea fructozei în condiţiile acestui experiment decurge exclusiv prin clivaj al catenei hexozei (mecanismul de reacţie corespunzător implică mai puţine etape)		**X**	**0.5p**
Mecanismul de reacţie nu implică MnO_4^{2-} aşadar culoarea verde a acestei specii nu s-ar fi observat în niciun experiment			**1p**
Interacţia iniţială a MnO_4^- cu hexoza nu este etapa determinantă de viteză în niciuna din cele două căi de oxidare	**X**		**0.5p**
Timpul de consumare al speciei violete (MnO_4^-) nu variază semnificativ la înjumătăţirea $[MnO_4^-]_{iniţială}$			**1p**
Speciile chimice ce conţin carbon nu sunt implicate în nicio etapă determinantă de viteză		**X**	**0.5p**
Dublarea $[Fructoză]_{iniţială}$ influenţează semnificativ toţi timpii de: consumare MnO_4^-, MnO_4^{2-}, maxim MnO_4^{2-}			**1p**
O bazicitate mai pronunţată a mediului de reacţie avantajează exclusiv oxidarea fără clivaj al catenei (ionul hidroxil nu este implicat în mecanismul de la punctul 4.2)		**X**	**0.5p**
Ionul hidroxil este implicat în ambele mecanisme: endiolul [en2]$^-$ de la punctul 4.2 s-a format prin cataliză bazică (în punctul 4.1).			**1p**

4.11) **2 p:**

$$10\,K\overset{(-1)}{I} + 2\,K\overset{(+7)}{Mn}O_4 + 8\,H_2SO_4 \rightarrow \underbrace{5\,\overset{(0)}{I_2}}_{\text{culoare brună}} + 2\,\overset{(+2)}{Mn}SO_4 + 6\,K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

2p

4.12) **1 p:**

$2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$ | **1p**

4.13) şi 4.14) **3 p + 15.5 p distribuite astfel:**

Stabilire concentraţie titrant:					
Volum titrant consumat (mL)				Concentraţie exactă titrant (mol/L)	
experiment - operaţie de titrare (2p)				**calcul corect (1p)**	
Experiment în mediu acid:					
Nr. titrare	Δt (min.)	Volum titrant consumat (mL)	Nr. moli titrant consumat	Concentraţie reactant limitativ în amestecul de reacţie (mol/L)	$k_{1,obs}$ (min^{-1}) **(0.5p)**
--	0	--	--	10^{-3} **(0.25p)**	--
1	2	**experimente** **5x operaţii de titrare (5 x 2p)**	**calcule corecte (5 x 0.25p)**	**calcule corecte (5 x 0.25p)**	**utilizare formulă** $k_{1,obs} = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A}$ **(1p)** + **calcule corecte (5 x 0.25p)**
2	4				
3	6				
4	8				
5	10				

Precizare:
Valorile calculelor vor fi verificate de corectori pe baza volumelor de titrant obţinute de fiecare concurent.

4.15) **6.5 p distribuite astfel:**

efectuare reprezentare grafică $k_{1,obs}\, vs.\, t$ | ***5x*1p**

etichetare axe:

abscisă: t | **0.25p**
unitate de măsură: min. | **0.25p**
ordonată: $k_{1,obs}$ | **0.25p**
unitate de măsură: $min.^{-1}$ | **0.25p**

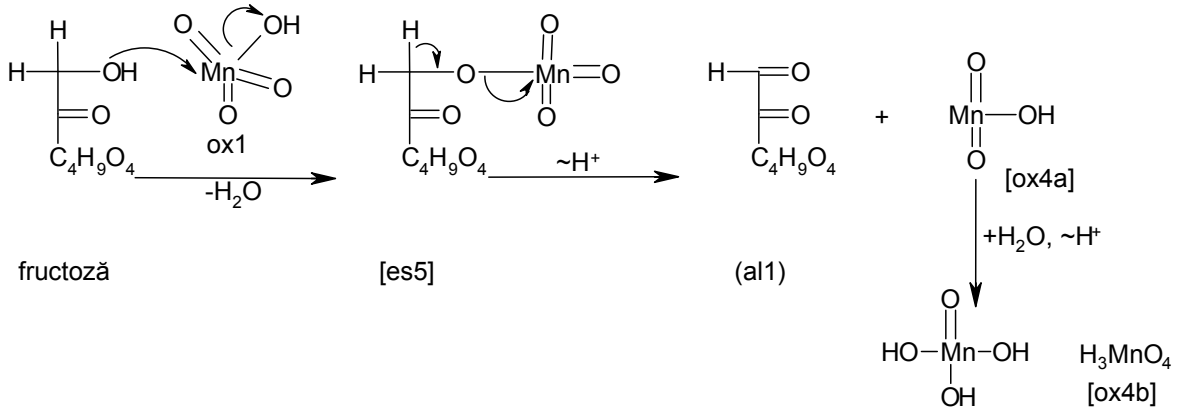
scalare corectă a graficului (punctele distanţate pe cel puţin jumătate din spaţiul disponibil pe fiecare axă pentru maximum de lizibilitate a graficului) | **0.5p**

4.16) **1.5 p distribuite astfel:**

Afirmaţie	**Adevărat**	**Fals**
Procesul de oxidare al fructozei în mediu acid prezintă o cinetică tipică de ordinul I în raport cu reactantul limitativ în cadrul acestui experiment: $k_{1,obs}$ este constantă în timp		**X (0.5p)**
Procesul de oxidare prezintă un mecanism complex de ordin superior, în consecinţă valorile $k_{1,obs}$ scad în timp		**X (0.5p)**
Procesul de oxidare prezintă un mecanism complex de tip autocatalitic: valorile $k_{1,obs}$ cresc în timp, aşadar reacţia se accelerează în ciuda scăderii în timp a concentraţiei reactantului limitativ	**X (0.5p)**	

4.17) **11.5 p distribuite astfel:**

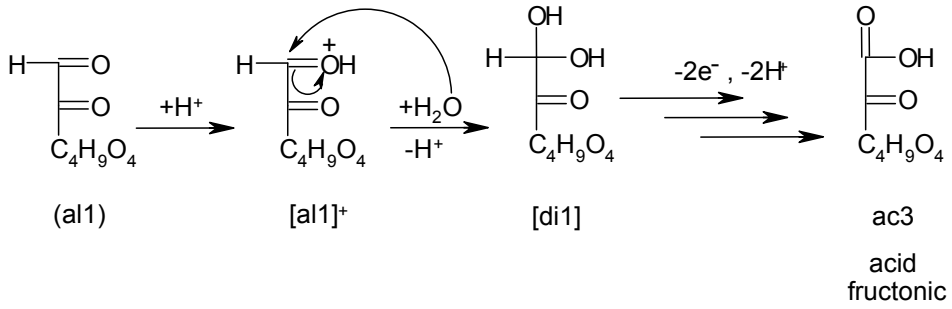
Etapa 1: oxidare la aldehidă, sub acţiunea $HMnO_4$, cu formare de $HMnO_3 \rightarrow H_3MnO_4$:



3*x* 1p

(punctaj: 1p pentru structurile [es5], [ox4a], [ox4b])

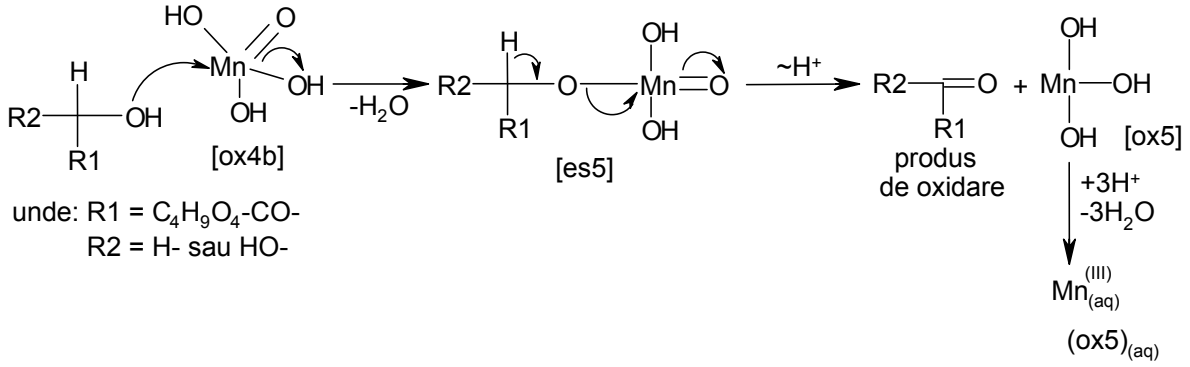
Etapa 2: hidratare aldehidă (în cataliză acidă) la diol geminal şi oxidare ulterioară la carboxil:



3*x* 1p

(punctaj: 1p pentru structurile $[al1]^+$, [di1], ac3)

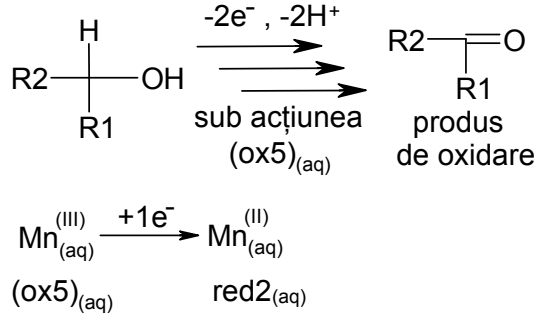
Evoluţie [ox4b] = H_3MnO_4 :



***3x* 1p**

(punctaj: 1p pentru structurile [es5], [ox5], $(ox5)_{(aq)}$)

Evoluţie $(ox5)_{(aq)}$ = $Mn_{aq}^{(III)}$



0.5p

(punctaj: 0.5p pentru $red2_{(aq)}$)

comproporționare în soluție:

$$HMnO_4 + 4Mn^{(II)}_{(aq)} + 7H^+ \longrightarrow 5Mn^{(III)}_{(aq)} + 4H_2O$$

ox1 red2$_{(aq)}$ (ox5)$_{(aq)}$ **2p**

4.18) **3.5 p distribuite astfel:**

Din mecanism se observă că două procese redox decurg prin <u>transfer bielectronic</u>:

_ $ox\,1 \rightarrow [ox\,4b]$ = cuplu $Mn^{(VII)}/Mn^{(V)}$ **2x**

_ $[ox\,4b] \rightarrow (ox\,5)_{(aq)}$ = cuplu $Mn^{(V)}/Mn^{(III)}$ **0.5p**

pe când una prin <u>transfer monoelectronic</u>:

_ $(ox\,5)_{(aq)} \rightarrow red\,2_{(aq)}$ = cuplu $Mn^{(III)}/Mn^{(II)}$ **0.5p**

calcul din diagrama Latimer:

mediu acid:

$$MnO_4^- \xrightarrow{0.560\ V} MnO_4^{2-} \xrightarrow{0.270\ V} MnO_4^{3-} \xrightarrow{4.270\ V} MnO_2 \xrightarrow{0.948\ V} Mn^{(III)} \xrightarrow{1.512\ V} Mn^{(II)} \xrightarrow{-1.180\ V} Mn^{(0)}$$

$$E^0_{Mn^{(VII)}/Mn^{(V)}} = +\frac{1\cdot 0.56\,V + 1\cdot 0.27\,V}{2} = +0.415\,V$$ **0.5p**

$$E^0_{Mn^{(V)}/Mn^{(III)}} = +\frac{1\cdot 4.27\,V + 1\cdot 0.948\,V}{2} = +2.609\,V$$ **0.5p**

$$E^0_{Mn^{(III)}/Mn^{(II)}} = +1.512\,V$$ **0.25p**

=> ordinea de la cel mai puternic la cel mai slab agent oxidant: $Mn^{(V)} >> Mn^{(III)} > Mn^{(VII)}$

$E^0_{Mn^{(V)}/Mn^{(III)}} = +2.609\,V$ >> $E^0_{Mn^{(III)}/Mn^{(II)}} = +1.512\,V$ > $E^0_{Mn^{(VII)}/Mn^{(V)}} = +0.415\,V$ **0.75p**

4.19) **2 p distribuite astfel:**

$$E^0_{Mn^{(VII)}/Mn^{(III)}} = +\frac{1\cdot 0.56\,V + 1\cdot 0.27\,V + 1\cdot 4.27 + 1\cdot 0.948}{4} = +1.512\,V$$ **0.75p**

$$E^0_{Mn^{(II)}/Mn^{(III)}} = -1.512\,V$$ **0.25p**

$E^0_{Mn^{(VII)}/Mn^{(III)}} + E^0_{Mn^{(II)}/Mn^{(III)}} = +1.512\,V - 1.512\,V = 0\,V$

$\Delta G^0 = -z\cdot F\cdot \Delta E^0$ => $\Delta G^0 = 0$ => echilibru redox **1p**

4.20) **3 p:**

După acţiunea iniţială a $Mn^{(VII)}$ (cel mai slab agent oxidant) asupra fructozei se obţine $Mn^{(V)}$ (cel mai puternic agent oxidant). Mai departe, consumarea $Mn^{(V)}$ generează $Mn^{(III)}$ (agentul oxidant intermediar). Reducerea $Mn^{(III)}$ formează $Mn^{(II)}$ care se află în echilibru redox de comproporţionare cu $Mn^{(VII)}$ regenerând $Mn^{(III)}$.

Pe măsură ce reacţia avansează se generează specii oxidante (în principal $Mn^{(III)}$, 1.512V) semnificativ mai puternice decât oxidantul iniţial ($Mn^{(VII)}$, 0.415V).

Scăderea concentraţiei reactanţilor în timp este astfel compensată de creşterea puterii oxidante, în consecinţă procesul de oxidare al fructozei din acest experiment se accelerează. **3p**

<u>Precizare:</u>

Procesul este într-adevăr autocatalitic, specia $Mn^{(III)}$ fiind responsabilă de acest efect.

4.21) **2 p distribuite astfel:**

$$4\,K\overset{(+7)}{Mn}O4 + 5\underbrace{C_4H_9O_4-(C=O)-\overset{(-1)}{C}H_2OH}_{fructoză} + 6\,H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 5\underbrace{C_4H_9O_4-(C=O)-\overset{(+3)}{C}OOH}_{acid\,fructonic} + 4\,\overset{(+2)}{Mn}SO_4 + 2\,K_2SO_4 + 11H_2O$$

2p

NOTĂ:

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