

# OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE TÂRGOVIȘTE, 19-24 aprilie 2017 Ediția a I-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 (recipienti);
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. Recipientii 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 (aparent banale) dintre tiosulfat de sodiu și acid clorhidric

Probabil că pentru majoritatea chimiștilor, studiul cineticii chimice a început cu acest experiment simplu: comportamentul tiosulfatului de sodiu în mediu acid. Să vedem dacă acest experiment banal poate fi efectuat astfel încât să reprezinte o provocare pentru clasa maximă a Olimpiadei Naționale de Chimie.

Această lucrare are mai multe etape:

- \_determinarea ordinelor parțiale de reacție în raport cu fiecare reactant;
- \_interpretarea rezultatelor experimentale și deducerea unui mecanism de reacție;
- \_determinarea valorii constantei de viteză la temperatură ambiantă;
- \_evaluarea solubilității fazei solide aflate în suspensie;
- \_evaluarea numărului de particule / cm<sup>3</sup> pentru faza solidă aflată în suspensie.

Avansarea reacției în timp va fi monitorizată atât prin observație directă cât și titrimetric prin metoda iodimetrică.

#### 1. Instrumentar

zece eprubete, pahar Berzelius 50 mL (vas de reacție), trei pahare Erlenmeyer 50 mL (vase de titrare), biuretă 50 mL, pipete de 1, 5 și 25 mL, pisetă H<sub>2</sub>O distilată, cronometru

#### 2. Reactivi la masa de lucru

soluție HCl 0.3 mol/L ; soluție Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3 mol/L ; soluție titrant I<sub>2</sub> (în KI 4%) de concentrație aproximativă 0.005 mol/L ; soluție indicator - amidon

#### 3. Mod de lucru

##### 3.1 Determinarea ordinelor parțiale de reacție

Așezați eprubetele pe două rânduri în stativ. Pe un rând veți avea soluții de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pe celălalt rând HCl. Folosiți pipeta de 5 mL pentru a pipeta la rând, în cinci eprubete, volumele de soluție de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indicate în tabelul următor:

Experiment nr.	Volum Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3 mol/L (mL)	Volum H <sub>2</sub> O (mL)	Volum HCl 0.3 mol/L (mL)	Timp (s)
1a / 2a	5	0	5	
1b	4	1	5	
1c	3	2	5	
1d	2	3	5	
1e	1	4	5	

Clătiți pipeta cu apă distilată, apoi adăugați volumele de apă distilată astfel încât în fiecare eprubetă să aveți în final câte 5 mL de lichid. Ștergeți pipeta cu servetel de hârtie de la masa de lucru, apoi pipetați câte 5 mL soluție HCl în celălalt rând de 5 eprubete. Pregăți cronometrul. Amestecați conținutul primei perechi de eprubete într-una dintre ele, pornind cronometrul imediat ce ați terminat de transvazat. Agitați amestecul soluțiilor pentru omogenizare și opriți cronometrul când se vede prima opalescență (tulbureală) a soluției. Notați timpul în tabel. Goliți eprubeta și clătiți cu apă distilată ambele eprubete și apoi le așezați în stativ cu deschiderea în jos pentru a se scurge. Procedați la fel pentru restul perechilor de eprubete.

Se va realiza un al doilea set similar de experimente, utilizând volumele de soluție indicate în

tabelul următor. Se va pipeta mai întâi soluția de HCl în cele 4 eprubete, se va clăti bine pipeta de 5 mL, apoi se adaugă apa distilată și în final câte 5 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.3 mol/L în celelalte 4 eprubete.

Experiment nr.	Volum $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.3 mol/L (mL)	Volum $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	Volum HCl 0.3 mol/L (mL)	Timp (s)
2b	5	1	4	
2c	5	2	3	
2d	5	3	2	
2e	5	4	1	

Nu uitați să goliți și să clătiți fiecare pereche de eprubete imediat după ce ați notat timpul în tabel.

### 3.2 Determinarea constantei de viteză

Folosind pipeta de 5 mL, pipetați 5 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.3 mol/L în paharul Berzelius. Adăugați apoi 15 mL apă distilată folosind pipeta de 25 mL. Omogenizați soluția. Într-un pahar Erlenmeyer pipetați 1 mL de soluție  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (folosind pipeta corespunzătoare) din paharul Berzelius apoi adăugați apă distilată până la aproximativ o treime din volumul paharului Erlenmeyer. Adăugați 5-6 picături din soluția de amidon. Umpleți biureta cu soluția de titrant ( $\text{I}_2/\text{KI}$ ). Titrați soluția din paharul Erlenmeyer până la apariția primei nuanțe de albastru. Notați volumul de titrant folosit. Goliți și clătiți paharul Erlenmeyer pe care l-ați folosit la titrare. Goliți și clătiți paharul Berzelius apoi ștergeți-l în interior cu șervețel de hârtie de la masa de lucru. Clătiți și ștergeți pipeta de 1 mL.

Folosind pipeta de 5 mL, pipetați 10 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.3 mol/L în paharul Berzelius. Adăugați apoi 10 mL apă distilată folosind pipeta de 25 mL. Clătiți bine pipeta de 5 mL, ștergeți-o cu șervețel. Într-un pahar Erlenmeyer uscat pipetați 10 mL HCl 0.3 mol/L peste care adăugați 10 mL apă distilată. Pregătiți celelalte pahare Erlenmeyer (vase de titrare) astfel: adăugați apă distilată până la aproximativ o treime din volumul vasului, apoi adăugați 5-6 picături de soluție de amidon. Transvazați soluția de HCl din paharul Erlenmeyer în paharul Berzelius și porniți cronometrul. Omogenizați amestecul. Din amestecul de reacție se vor extrage trei probe de 1 mL la 3; 8 și 18 minute de la începutul reacției. După extragerea fiecărei probe, se șterge exteriorul pipetei cu șervețel de hârtie. Fiecare probă extrasă se introduce într-un vas de titrare pregătit ca mai sus și se titrează cu soluția de  $\text{I}_2/\text{KI}$ . După efectuarea titrării, goliți și clătiți vasul de titrare cu apă distilată. Aveți la masa de lucru mai multe vase de titrare în cazul în care nu ați încheiat titrarea curentă până la momentul necesar extragerii următoarei probe din amestecul de reacție.

## 4. Cerințe

4.1 Scrieți ecuația reacției studiate.

**1p**

4.2 Calculați concentrațiile reactanților în amestec. Viteza de reacție se consideră proporțională cu inversul timpului măsurat. Pentru ordinele parțiale de reacție scrieți formulele utilizate. Rezultatele se prezintă sub forma unui tabel:

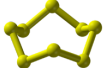
**35 p**

Exp. nr.	V Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mL)	V H <sub>2</sub> O (mL)	V HCl (mL)	C <sup>0</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol/L)	C <sup>0</sup> HCl (mol/L)	t (s)	v <sub>r</sub> ≈ 1/t (s <sup>-1</sup> )	ordin Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ordin HCl
1a / 2a	5	0	5						
1b	4	1	5						
1c	3	2	5						
1d	2	3	5						
1e	1	4	5						
1a / 2a	5	0	5						
2b	5	1	4						
2c	5	2	3						
2d	5	3	2						
2e	5	4	1						

Căsuțele coloanelor cu ordinele de reacție se completează doar acolo unde este cazul. Ordinul parțial de reacție se rotunjește la valoare întregă.

4.3 Scrieți structura anionului tiosulfat, localizând sarcinile pe atomi cu mase atomice diferite. **1p**

4.4 Reacția decurge după următorul mecanism:

I.1	$A + B \rightleftharpoons C_1$
II.1	$C_1 + A \rightarrow D + C_2$
II.2	$C_2 + A \rightarrow D + C_3$
...	...
II.n	$C_{n-1} + A \rightarrow D + C_n$
III	$C_n \rightleftharpoons E + B$
IV	$E \rightarrow$  $+ D$

- \_Toate literele din mecanism denotă ioni.
- \_Toți coeficienții stoichiometrici sunt egali cu 1.
- \_A și B sunt reactanții.
- \_B se leagă la atomul cu masă atomică mai mare.
- \_Etapela II au loc similar mecanismului S<sub>N</sub>2 din chimia organică.

Deduceți formulele compușilor notați cu litere și scrieți mecanismul de reacție conform schemei din tabelul de mai sus. Pentru etapele II.1, II.2 și III arătați cu săgeți curbe procesele de atac ce au loc. **7p**

4.5 Care dintre etapele I-IV ale mecanismului poate fi determinantă de viteză ? Argumentați răspunsul analizând pe rând fiecare etapă a mecanismului. **3p**

4.6 Conform mecanismului de la punctul 4.4, ce rol joacă HCl ? **1p**

4.7 După un timp de reacție foarte îndelungat, se constată că pH-ul amestecului de reacție a crescut. Cum se poate explica acest fenomen ? **1p**

4.8 Calculați concentrația titrantului. **6p**

4.9 Pentru determinarea constantei de viteză, rezultatele cinetice se prezintă într-un tabel de forma celui de mai jos. Notați în tabel volumele de titrant. Scrieți ecuațiile de reacție necesare calculelor stoichiometrice. Specificați unitatea de măsură a constantei de viteză. Calculați o medie a valorilor constantei de viteză. **38p**

Timp de reacție (s)	Volum de titrant (mL)	Concentrație Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol/L)	k (unitate de măsură)
0	--		--
180			
480			
1080			
k mediu =			

4.10 Calculați solubilitatea fazei solide (în moli per litru) în condițiile experimentului 1e (punctul 4.2). **4p**

4.11 Un studiu recent (Garcia & al., *Geochemical Transactions*, 2014) indică o dimensiune liniară (diametru) a particulei solide aflată în suspensie de aproximativ 100 nanometri. Considerând particule sferice, calculați numărul de particule per centimetru cub de soluție necesare pentru a putea distinge opalescența acesteia în condițiile experimentului 1e (punctul 4.2). Se cunoaște densitatea formei  $\alpha$  a solidului: 2.07 g·cm<sup>-3</sup>. **3p**

Se dau:

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

\_valori pKa: H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : pKa<sub>1</sub> = 1.857 ; pKa<sub>2</sub> = 7.172  
 H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : pKa<sub>1</sub> = 0.6 ; pKa<sub>2</sub> = 1.74

$$-V_{sferă} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

Subiect elaborat de:

Bogdan Jurca - Universitatea din București

Ruxandra Șerban - Colegiul Național "Vasile Alecsandri" Galați

Irina Popescu - Colegiul Național "Ion L. Caragiale" Ploiești

Daniel Panțuru - Colegiul Național "Gheorghe Munteanu Murgoci" Brăila

**Notă:**

**\_Timp de lucru 3 ore**

**\_Reactivii de la masa de lucru pot fi suplimentați cel mult o dată**

**\_Se penalizează cu 10 puncte fiecare obiect de instrumentar spart**

<b>Comisia Centrală a Olimpiadei          Naționale de Chimie          vă urează          succes !</b>
--