



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

IAȘI, 23-27 aprilie 2025

Ediția a LVIII-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.

Pregătire telefon mobil - instalare aplicație gratuită:

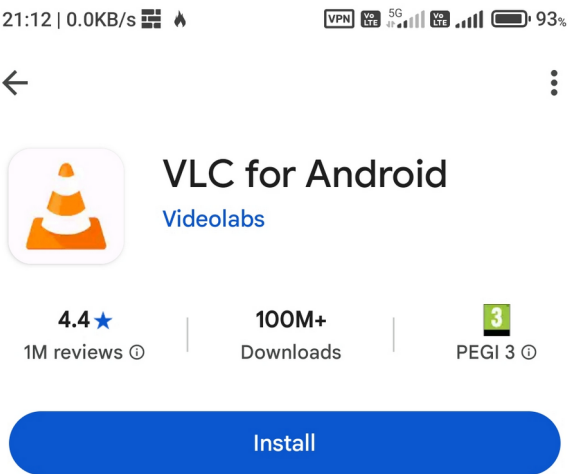
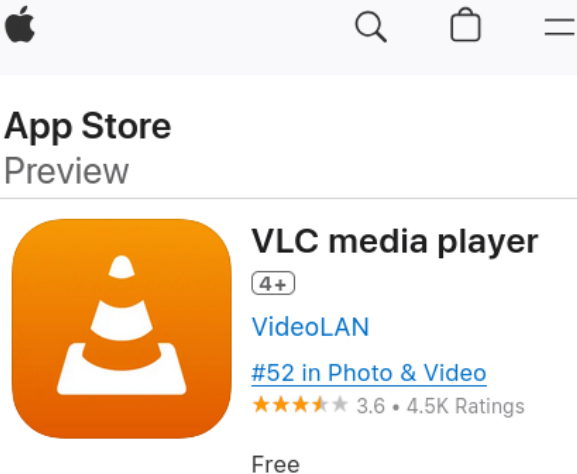
În cadrul probei practice veți filma o serie de experimente cu telefonul mobil.

Aveți nevoie de o aplicație de tip video-player care:

- _să poată reda filmulețele înregistrate;
- _să permită derularea filmării înainte-înapoi pentru a observa detalii;
- _să afișeze timpul scurs (minute:secunde) atunci când este redată filmarea.

Cel mai probabil, aplicația video-player implicită a telefonului îndeplinește aceste cerințe; **verificați totuși că aplicația implicită permite afișarea timer-ului la redarea unei filmări.**

În situația în care această cerință nu este îndeplinită, se poate instala multimedia player-ul gratuit VLC:

Android:	iOS:
	

Confecționare suport pentru telefon:



Setați ecranul telefonului mobil să nu se stingă după un anumit timp (“Sleep” - “never”).

**TRECEȚI TELEFONUL PE „mod avion”
ÎNAINTE DE A INTRA ÎN SALA PROBEI PRACTICE !**

Partea întâi:

„Experimente necunoscute” filmate cu telefonul mobil

1. Instrumentar

7 pipete (câte una de 1 și 5 mL; două de 2 mL și trei de 10 mL), pară de cauciuc, vase Erlenmeyer (unul de 200 mL și șase de 50 mL), două pahare Berzelius de 100 mL, biuretă de 25 mL, pâlnie de sticlă pentru umplut biureta, pisetă cu H₂O distilată, cronometru.

2. Reactivi la masa de lucru

2.a) șapte soluții apoase în sticlele de reactiv, notate:						
KMnO ₄	B	FOO1	FO1	HaP	VT	TiO ₂
2.b) soluție în sticluța picurătoare:						
indicator						

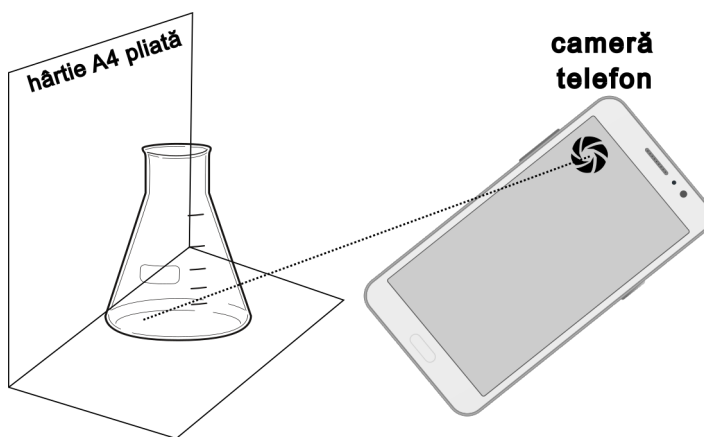
3. Mod de lucruPasul 3.1: operații preliminare:

3.1a) Asigurați-vă că aveți pregătit suportul pe care veți așeza ulterior telefonul pentru a filma fiecare experiment.

3.1b) Asigurați-vă că aveți telefonul mobil trecut în „mod avion”.

3.1c) Pliati o foaie de hârtie A4 albă și așezați pe aceasta vasul Erlenmeyer de 200 mL, în dreptul căruia veți așeza telefonul pe suport, pentru a filma prin lichid, către hârtia albă de sub fundul vasului Erlenmeyer.

3.1d) Umpleți aproximativ două treimi din volumul unui pahar Berzelius de 100 mL cu apă distilată (pentru a putea pipeta ulterior din acest vas).



3.1.e) Aduceți la îndemână, în ordine, următoarele recipiente de reactiv lângă care vom așeza pipetele corespunzătoare:

H ₂ O dist.	KMnO ₄	B	FOO1
pipetă de 10 mL	pipetă de 2 mL	pipetă de 1 mL	pipetă de 5 mL

Atenție, veți folosi FOO1, **nu FO1** !

Pasul 3.2: pregătire amestecuri de lucru, efectuare și filmare experimente:

3.2a) În vasul Erlenmeyer de 200 mL (vas de reacție) se vor pipeta în ordine soluțiile indicate în tabelul următor; după efectuarea fiecărui experiment goliți și clătiți cu H₂O dist. vasul de reacție și ștergeți-l cu șervețel de hârtie atât în interior cât și pe exterior (pentru a nu se uda coala de hârtie albă de dedesubt).

Experiment	H ₂ O dist. (mL)	KMnO ₄ (mL)	B (mL)	Focalizați imaginea și porniți filmarea pe telefon.	FOO1 (mL)	_Omogenizați amestecul de reacție după adăugarea FOO1 _Opriți filmarea după ce s-a ajuns la culoarea galbenă (cel mult 4 minute după adăugarea FOO1)
Referință	5	2	1		2	
Exp. 2	6	1	1		2	
Exp. 3	3	2	1		4	
Exp. 4	5.5	2	0.5		2	

3.2b) Analizați filmele de pe telefon; în tabelul următor treceți timpii de reacție corespunzători:
 _ultimei nuanțe de **violet** ce mai poate fi distinsă;
 _ultimei nuanțe de **verde** ce mai poate fi distinsă;
 (timpul t=0 de început al reacției se consideră momentul în care s-a terminat adăugarea ultimului reactant în vasul Erlenmeyer).

(tabelul se află deja liniat pe foaia de concurs)

	Δt (ultim violet) (s)	Δt (ultim verde) (s)
Referință		
Exp. 2		
Exp. 3		
Exp. 4		

Nu pierdeți prea multă vreme cu vizualizarea filmelor pentru a extrage valori precise ale timpilor de mai sus; aceștia trebuiesc estimați cu o toleranță de aproximativ 5 secunde. Valorile estimate nu vor fi utilizate în calcule exacte (de genul ordinilor parțiale de reacție sau a constantelor de viteză) ci vor servi la observarea influenței relative a variației concentrațiilor față de experimentul de referință.

Opriți telefonul mobil și predați-l la catedră pentru a primi partea a doua a subiectului și formularul tipizat pentru concurs :)

Partea a doua:
Experimentele devin cunoscute (în absența telefonului mobil...)

Lucrarea practică pe care o efectuăm este:
Studiul cinetic al oxidării fructozei în prezența KMnO_4

KMnO_4 este un agent oxidant versatil, ușor disponibil și necostisitor, fiind frecvent utilizat în multe ramuri ale chimiei (organică, anorganică, analitică, etc.). Comportamentul oxidant depinde pe de o parte de concentrația acestuia în soluția de lucru, dar mai ales de pH-ul la care sunt realizate procesele de oxidare.

Fructoza este una dintre cele mai des întâlnite hexoze - un îndulcitor pe care îl consumăm adesea în numeroase produse alimentare, cum ar fi: dulciuri, cafea și băuturi răcoritoare.

În cadrul acestei probe practice ne propunem să studiem procesul de oxidare a fructozei la acizi carboxilici, utilizând permanganatul de potasiu atât în mediu bazic (experimentul pe care l-ați efectuat deja) cât și în mediu acid (pe care îl vom aborda în cele ce urmează).

Monitorizarea avansării reacțiilor se efectuează fie prin observare directă (în cazul experimentelor filmate), în care schimbarea de culoare arată evoluția temporală a speciilor ce conțin metalul tranzițional, sau prin titrare redox (în cazul experimentului ce va fi efectuat în mediu acid).

2'. Reactivi la masa de lucru

2.a) șapte soluții apoase în sticlele de reactiv, notate:						
KMnO_4 0.01 mol/L	Bază: KOH 0.2 mol/L	FOO1 Fructoză 0.01 mol/L	FO1 Fructoză 0.1 mol/L	Halogenură de Potasiu KI 0.01 mol/L	ViTriol H_2SO_4 0.3 mol/L	TiO_2 TiO sulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentrație aproximativă $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L
2.b) soluție în sticluța picurătoare:						
indicator (amidon)						

3'. Mod de lucru - continuare - pregătirea și efectuarea experimentului în mediu acid

Pasul 3.3: stabilirea concentrației exacte a titrantului:

3.3a) Umpleți biureta cu titrant (soluție „**TiO2**” - **TiO**sulfat de Na $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L), dar nu aduceți încă la zero;

3.3b) Clățiți bine cu H_2O distilată pipeta de 5 mL folosită în experimentul anterior și utilizați servetele de la masa de lucru pentru a extrage lichidul din vârful pipetei după clătire;

3.3c) Aduceți la îndemână, în ordine, următoarele recipiente de reactiv lângă care vom așeza pipetele corespunzătoare:

H_2O dist.	KMnO_4	ViTriol (H_2SO_4)	Halogenură de Potasiu (KI)	FO1 (Fructoză 0.1 mol/L)
(aceeași) pipetă de 10 mL	(aceeași) pipetă de 2 mL	pipetă (nefolosită) de 10 mL	pipeta de 5 mL clătită anterior	pipetă (nefolosită) de 10 mL

Atenție, veți folosi FO1, **nu FOO1** !

De asemenea, așezați la îndemână și pipeta nefolosită de 2 mL, pe care o vom utiliza la prelevarea probelor pentru analiza cantitativă (titrare).

3.3d) Într-un vas Erlenmeyer de 50 mL (vas de titrare) pipetați 5 mL de soluție KI;

3.3e) În alt vas Erlenmeyer de 50 mL pipetați:

- 2 mL soluție KMnO_4
- 10 mL soluție H_2SO_4
- 8 mL H_2O

3.3f) Prelevați o probă de 2 mL din amestecul preparat în pasul anterior (3.3e) și transvazați-o în vasul Erlenmeyer ce conține deja 5 mL soluție KI. Observați modificarea culorii soluției;

3.3g) Așezați o coală de hârtie albă sub biuretă (ca fond de culoare pentru titrări), apoi aduceți la zero biureta folosind paharul Berzelius gol;

3.3h) Titrați până la o culoare galben pal;

3.3i) Adăugați în picături soluție de amidon;

3.3j) Titrați până la incolor. Notați volumul de titrant folosit;

3.3k) Clătiți bine cu H_2O distilată pipeta de 2 mL folosită la prelevarea probei în pasul 3.3f) și utilizați servetele de la masa de lucru pentru a extrage lichidul din vârful pipetei după clătire;

Pasul 3.4: efectuarea experimentului în mediu acid:

3.4a) Goliți și clătiți cu H_2O dist. vasele Erlenmeyer de 50 mL folosite în experimentul anterior la pașii 3.3d) și 3.3e).

3.4b) Păstrați un vas Erlenmeyer de 50 mL uscat (nefolosit) pentru a-l utiliza ulterior ca vas de reacție;

3.4c) În fiecare dintre celelalte 5 vase Erlenmeyer de 50 mL (vase de titrare) pipetați câte 5 mL de soluție KI și așezați-le într-un șir pentru a putea preleva probe succesive din amestecul de reacție;

3.4d) Pregătiți cronometrul;

3.4e) În vasul Erlenmeyer 50 mL (vasul de reacție) pipetați în ordine:

- 2 mL soluție KMnO_4
- 10 mL soluție H_2SO_4
- 8 mL soluție fructoză 0.1 mol/L (**FO1**)

3.4f) Porniți cronometrul imediat după ce s-a terminat adăugarea soluției de fructoză;

3.4g) Prelevați câte 2 mL de probă din amestecul de reacție la fiecare 2 minute și transvazați pe rând în cele 5 vase Erlenmeyer de titrare ce conțin fiecare câte 5 mL soluție KI. Se vor preleva în total 5 probe astfel: la 2, 4, 6, 8 și 10 minute. Pipeta de 2 mL NU se va clăti între prelevările succesive de probe;

3.4h) Titrați cele cinci probe prelevate urmând pașii 3.3h) → 3.3j)

Atât rezultatele experimentale cât și cele ale calculelor se trec într-un tabel de rezultate pe care îl găsiți deja liniat pe foaia de concurs:

Stabilire concentrație titrant:					
Volum titrant consumat (mL)			Concentrație exactă titrant (mol/L)		
Experiment în mediu acid:					
Nr. titrare	Δt (min.)	Volum titrant consumat (mL)	Nr. moli titrant consumat	Concentrație reactant limitativ în amestecul de reacție (mol/L)	$k_{1,obs}$ (specificați unitatea de măsură)
--	0	--	--		--
1	2				
2	4				
3	6				
4	8				
5	10				

4. Cerințe

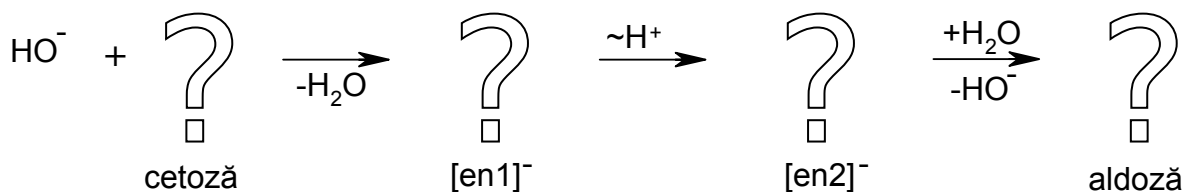
Efectuați experimentele :)

20p

Pentru început, vom examina unele aspecte teoretice necesare interpretării rezultatelor seriei de experimente efectuate în mediu bazic:

Informație:

În experimentele efectuate în mediu bazic (pasul 3.2a) ultimul reactant adăugat în sistem a fost hexoza, care, în prezența oxidantului, se va transforma preferențial prin oxidare (proces mai rapid) în detrimentul unui proces lent de izomerizare a hexozei în cataliză bazică, ce ar fi putut avea loc în absența unei specii oxidante. Să examinăm mecanismul acestui proces de izomerizare a hexozei pe care am încercat să-l evităm:



unde:

- mecanismul include *numai* structuri **acidice**;
- toți compușii necunoscuți sunt marcați cu litere mici, pentru a-i distinge de formulele speciilor chimice: H^+ , HO^- , H_2O , Mn , etc.
- sarcinile electrice sunt indicate în fiecare notație;
- speciile incluse în paranteze pătrate sunt intermediari neizolabili.

4.1) Deduceți formulele structurale marcate cu semne de întrebare din schema mecanismului de mai sus și scrieți mecanismul complet. Utilizați săgeți curbe pentru a evidenția procesele de atac ce au

loc.

4p

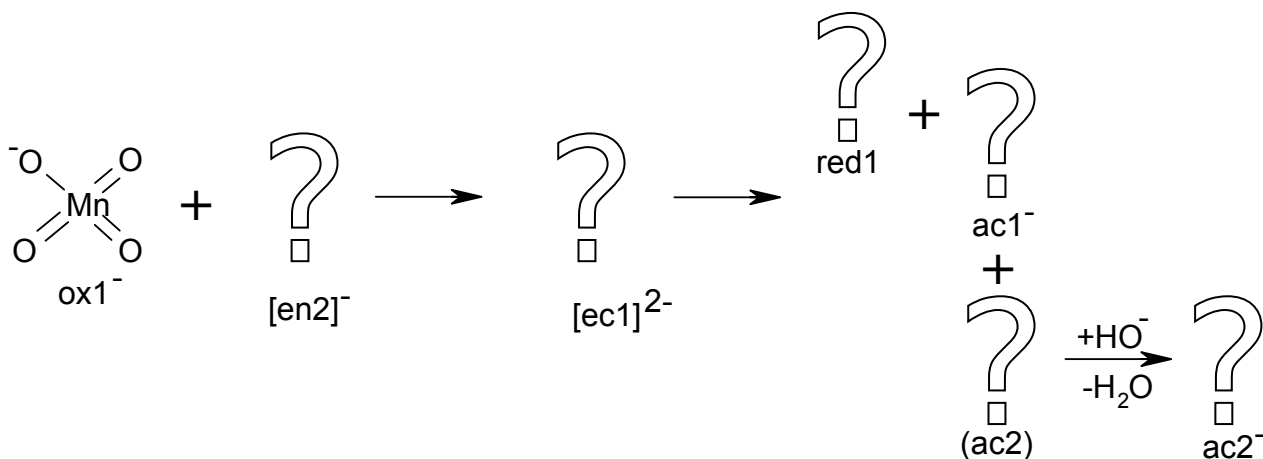
Informație generală:

Pentru a aborda mecanismele reacțiilor ce au loc, vom detalia mai întâi câteva elemente necesare. Conform teoriei cuantice, legătura chimică se poate realiza prin punere în comun de electroni (covalent), dar, mai ales în cazul în care aceasta se stabilește între atomi cu Z diferit va apărea o polarizare a sarcinilor (δ^+ , δ^-) căpătând astfel o cotă parte de legătură ionică. Efectele electronice din chimia organică reprezintă o ilustrare incontestabilă a acestei idei. Pentru simplificare, vom considera în continuare că, în soluție, speciile metalului tranzițional având stări de valență superioare (VII-IV) sunt descrise doar prin legături covalente, pe când cele cu valență scăzută (III-II) sunt prezente sub forma ionilor hidratați ($M_{(aq)}^{(III)}$, $M_{(aq)}^{(II)}$).

Informație:

Oxidarea în mediu bazic a hexozei studiate conduce la molecule a căror structură conține o grupare funcțională carboxilat, putând urma două căi de reacție: una în care are loc clivajul catenei hexozei și alta în care scheletul de atomi de carbon al moleculei nu este fragmentat.

Să examinăm mecanismul ce presupune clivajul catenei, ce pornește de la formula structurală $[en2]^-$ dedusă anterior:



unde:

- stoechiometria $ox1^- : [en2]^-$ este 1 : 1;
- $ac1^-$ este cea mai simplă structură chimică ce conține o grupare carboxilat;
- se vor considera numai structurile aciclice ale zaharidelor;
- notațiile incluse în paranteze rotunde denotă specii chimice stabile care însă nu sunt izolabile în condițiile acestui experiment;

4.2) Deduceți formulele structurale marcate cu semne de întrebare din schema mecanismului de mai sus și scrieți mecanismul complet. Utilizați săgeți curbe pentru a evidenția procesele de atac ce au loc.

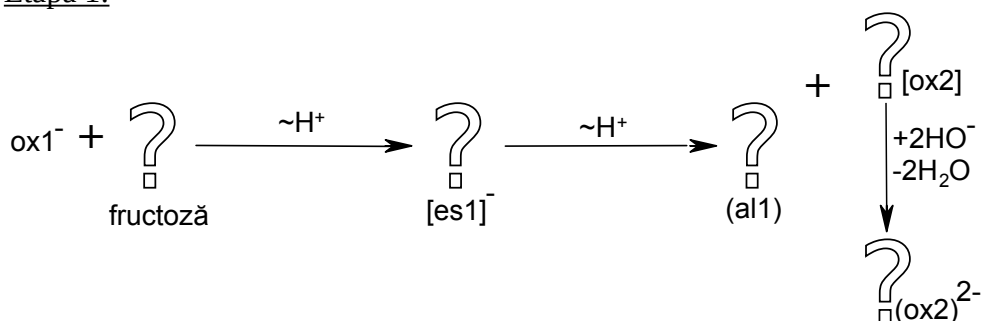
4.5p

4.3) Pentru procesul de oxidare al cărui mecanism a fost dedus la punctul anterior scrieți ecuația reacției redox globale ce va include numai substanțe neutre din punct vedere electric precizând modificarea numerelor de oxidare. Se va ține cont de reactanții introduși în sistem la pasul 3.2a) și de produșii finali (deduși din mecanismul de reacție).

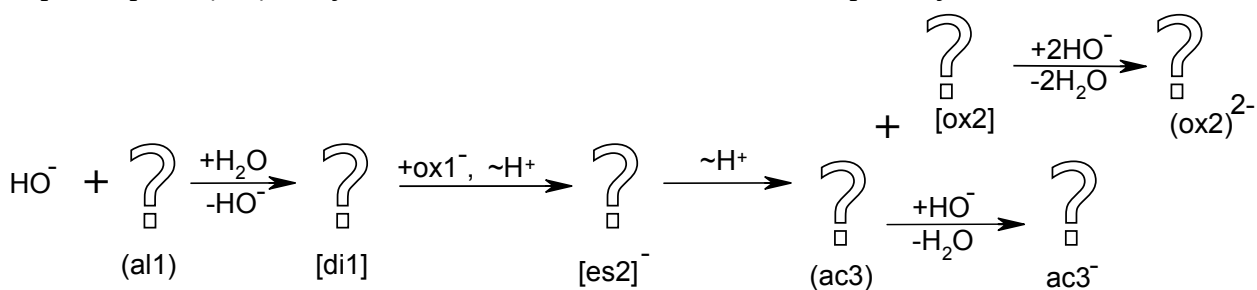
2p

Informație:

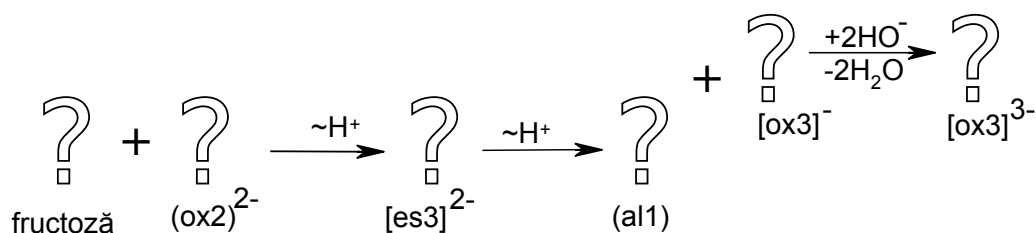
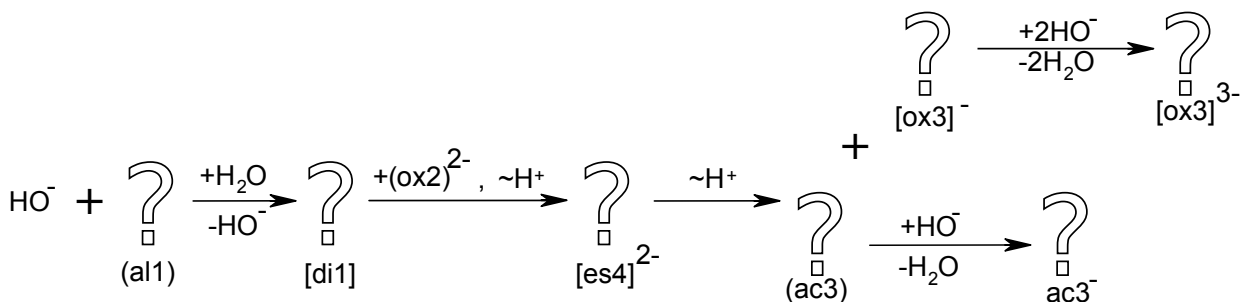
Să examinăm acum și mecanismul celeilalte reacții de oxidare în mediu bazic, ce are loc fără clivajul catenei. Primul proces este reprezentat de un atac nucleofil către un atom ce dispune de nivele vacante (ce pot primi electroni). La finalul etapei 1 se generează o altă specie cu caracter oxidant, $(ox2)^{2-}$.

Etapă 1:

Etapă 2: Specia $(al1)$ reacționează în continuare în mediu bazic în prezența $ox1^-$:



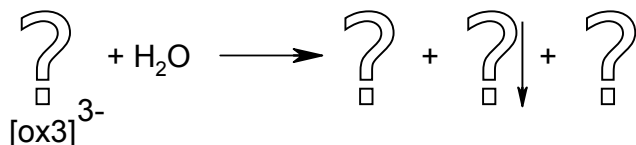
Specia $(ox2)^{2-}$ generată reacționează cu fructoza și respectiv $(al1)$ în același mod ca $ox1^-$, având loc etapele 1 prim și 2 prim:

Etapă 1':Etapă 2':

În final, ultima specie oxidantă disproporționează:

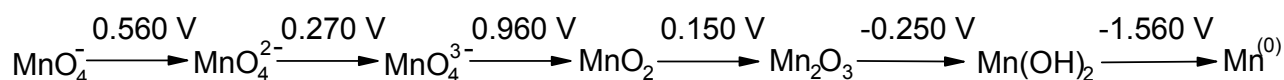
Etapa 3:

disproporționare în soluție pentru care $E^0 = 0.545 \text{ V}$ (raport 1:1)



Informație: diagrama Latimer în mediu bazic:

mediu bazic:



4.4) Deduceți formulele structurale marcate cu semne de întrebare din etapele 1, 2, 1' și 2' ale mecanismului de mai sus și scrieți mecanismul complet. Utilizați săgeți curbe pentru a evidenția procesele de atac ce au loc. Din nou, se vor utiliza numai forme aciclice ale zaharidelor și derivaților acestora. Pentru fragmentul moleculei ce nu este implicat în transformarea chimică se poate utiliza notația $\text{-C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ (specificând valorile x, y și z). **12p**

4.5) Deduceți și justificați prin calcul speciile implicate în etapa 3 de disproporționare în soluție. Scrieți ecuația reacției redox ce are loc. **3.5p**

4.6) Pentru procesul de oxidare ce decurge fără clivajul catenei, al cărui mecanism a fost dedus la punctele 4.4) și 4.5) scrieți ecuația reacției redox globale ce va include numai substanțe neutre din punct vedere electric precizând modificarea numerelor de oxidare. Se va ține cont de reactanții introduși în sistem la pasul 3.2a) și de produșii finali (deduși din mecanismul de reacție). **2p**

4.7) Pe baza observațiilor din experimente (punctul 3.2b) și a informațiilor deduse din mecanismele de reacție atribuiți culorile speciilor chimice implicate:

violet	verde	galben (soluție coloidală)
MnO_4^-	?	?

2p

Informație:

Specia de culoare verde este stabilă (de fapt, observabilă) numai în mediu puternic bazic ($\text{pH} > 11.8$). În experimentul 4 (pasul 3.2a) poate avea loc cea mai mare scădere a pH-ului în cursul reacției. Să examinăm dacă această variație a pH-ului ar putea influența stabilitatea speciei verzi.

4.8) Pe baza cantităților de reactanți introduse în experimentul 4 (pasul 3.2a) calculați concentrațiile inițiale ale acestora în amestecul de reacție, valoarea pH inițială apoi estimați valoarea ipotetică de minim a pH-ului dacă ar avea loc cantitativ numai o singură reacție redox din cele două ce implică oxidarea fructozei (valorile pH se calculează cu două zecimale). Stabiliți reactantul limitativ și detaliați calculele efectuate. Rezultatele se trec în tabelul următor (acesta se află deja liniat pe foaia de concurs). **2.5p**

Reactiv adăugat	V (mL)	$C_{\text{amestec de reacție}}^0$ (mol/L)	pH inițial	pH final minim
H ₂ O	5.5	--		
KMnO ₄ 0.01 mol/L	2			
KOH 0.2 mol/L	0.5			
Fructoză 0.01 mol/L	2			

4.9) Pe baza timpilor estimați în pasul 3.2b) calculați influența variației parametrilor experimentali asupra vitezei cu care au evoluat concentrațiile speciilor colorate, utilizând formula:

$$\Delta t (\%) = \frac{t_{\text{experiment (i)}} - t_{\text{experiment (referință)}}}{t_{\text{experiment (referință)}}} \cdot 100$$

	$\Delta t (\%)$ ultim violet (consumare $[MnO_4^-]$)	$\Delta t (\%)$ ultim verde (consumare ?)
înjumătățire $[MnO_4^-]_{\text{inițială}}$		
dublare $[Fructoză]_{\text{inițială}}$		
înjumătățire $[HO^-]_{\text{inițială}}$		

Notați în capul de tabel formula speciei chimice de culoare verde, în locul semnului de întrebare. Tabelul se află deja liniat pe foaia de concurs.

10p

4.10) Pe baza rezultatelor de la punctul precedent (4.9), răspundeți cu „adevărat”/”fals” la următoarele afirmații marcând semnul X în tabel pentru răspunsul corect (tabelul se găsește liniat pe foaia de concurs) și justificați pe scurt răspunsurile date:

6p

Afirmație	Adevărat	Fals
Oxidarea fructozei în condițiile acestui experiment decurge exclusiv prin clivaj al catenei hexozei (mecanismul de reacție corespunzător implică mai puține etape)		
Text justificare:		
Interacția inițială a MnO_4^- cu hexoza nu este etapa determinantă de viteză în niciuna din cele două căi de oxidare		
Text justificare:		
Speciile chimice ce conțin carbon nu sunt implicate în nicio etapă determinantă de viteză		
Text justificare:		
O bazicitate mai pronunțată a mediului de reacție avantajează exclusiv oxidarea fără clivaj al catenei (ionul hidroxil nu este implicat în mecanismul de la punctul 4.2)		
Text justificare:		

Să analizăm acum experimentul efectuat în mediu acid:

4.11) Scrieți ecuația reacției ce a determinat modificarea culorii soluției observată în pasul 3.3f). Această ecuație de reacție va implica numai substanțe neutre din punct de vedere electric. **2p.**

4.12) Scrieți ecuația reacției ce are loc la titrare - pasul 3.3. Această ecuație de reacție va implica numai substanțe neutre din punct de vedere electric. **1p**

4.13) Calculați concentrația exactă a titrantului (pasul 3.3), pe baza volumului de titrant utilizat în pasul 3.3j). Valorile volumului de titrant și respectiv concentrația exactă a acestuia se trec pe foaia de concurs în tabelul de rezultate al cărui format a fost prezentat la sfârșitul punctului 3.5. **3p**

4.14) Calculați evoluția în timp a concentrației reactantului limitativ în amestecul de reacție pe baza valorilor volumelor de titrant obținute în pasul 3.4h) și completați tabelul de rezultate prezentat după pasul 3.5. Pentru fiecare interval de timp (între $t=0$ și momentul curent) calculați valoarea unei constante de viteză observate, care va fi ipotetic de ordinul I ($k_{1,obs}$), atribuită procesului de consumare a reactantului limitativ. **15.5p**

4.15) Efectuați o reprezentare grafică a evoluției în timp a valorilor $k_{1,obs}$ calculate la cerința anterioară (4.14). Liniatura graficului se găsește pe foaia de concurs; se notează (precizând unitatea de măsură) mărimile reprezentate pe axe. **6.5p**

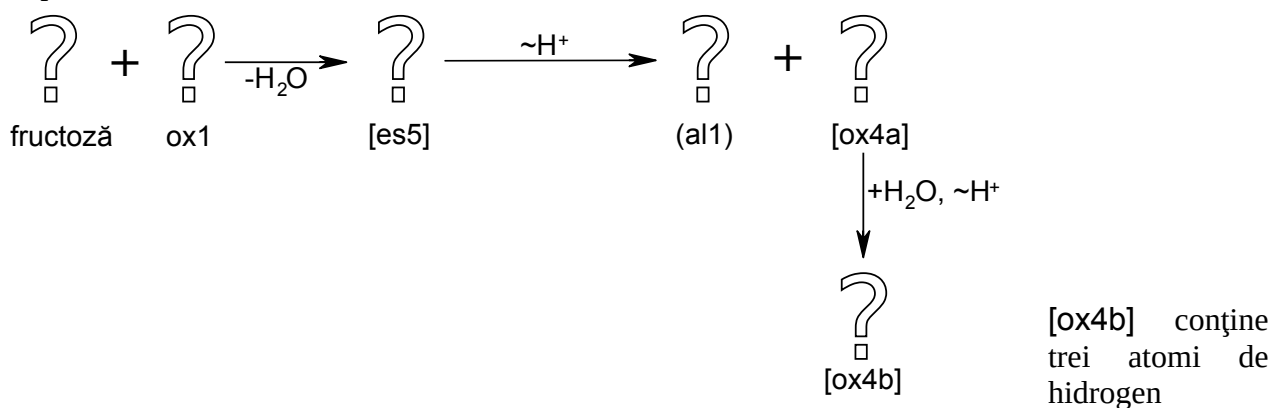
4.16) Răspundeți cu „adevărat”/”fals” la următoarele afirmații marcând semnul X în tabel pentru răspunsul corect (nu se cer justificări ale răspunsurilor; tabelul se găsește liniat pe foaia de concurs) : **1.5p**

Afirmație	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		
Procesul de oxidare prezintă un mecanism complex de ordin superior, în consecință valorile $k_{1,obs}$ scad în timp		
Procesul de oxidare prezintă un mecanism complex de tip autocatalitic: valorile $k_{1,obs}$ cresc în timp, așadar reacția se accelerează în ciuda scăderii în timp a concentrației reactantului limitativ		

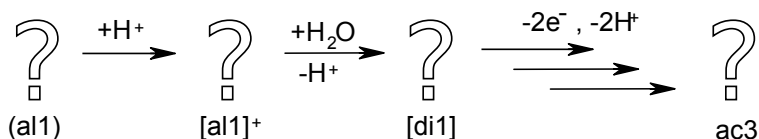
Informație:

Să examinăm acum și mecanismul în mediu acid. În acest caz există o singură cale de reacție (fără clivaj al catenei), cu formarea unui singur produs organic ce conține o grupare carboxil. Primul proces este reprezentat de un atac nucleofil către un atom ce dispune de nivele vacante (ce pot primi electroni).

Etapă 1:

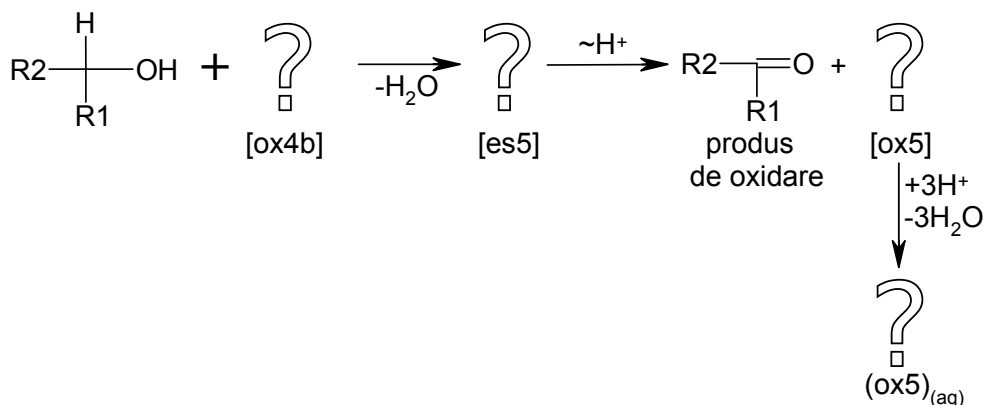


Etapă 2: Specia (al1), în mediu acid, este oxidată în continuare, evoluând spre produsul final:



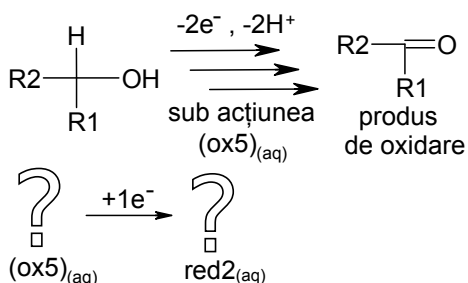
Vom examina în continuare transformarea [ox4b], acesta acționează în același mod ca ox1 în cadrul etapelor 1 și 2:

Evoluție [ox4b]:



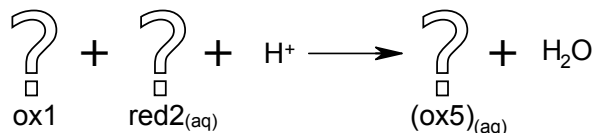
Oxidantul nou format, (ox5)_(aq), poate participa și acesta în procesele de oxidare descrise mai sus:

Evoluție (ox5)_(aq):



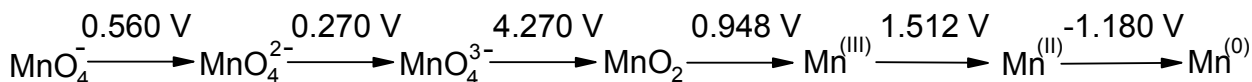
În final are loc un proces de compropoziționare:

compropoziționare în soluție:



Informație: diagrama Latimer în mediu acid:

mediu acid:



4.17) Deduceți formulele structurale marcate cu semne de întrebare din etapele mecanismului de mai sus și scrieți mecanismul complet. Utilizați săgeți curbe pentru a evidenția procesele de atac ce au loc. Din nou, se vor utiliza numai forme aciclice ale zaharidelor și derivaților acestora. Pentru fragmentul moleculei ce nu este implicat în transformarea chimică se poate utiliza notația $\text{-C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ (specificând valorile x, y și z). **11.5p**

4.18) Pe baza diagramei Latimer, ordonați de la cel mai puternic la cel mai slab agent oxidant care participă în procesele redox din mecanismul dedus la cerința anterioară (4.17). Argumentați prin calcul ordonarea efectuată. **3.5p**

4.19) Pentru procesul de compropoziționare calculați valoarea E^0 și ΔG^0 . Precizați ce indică valorile obținute. **2p**

4.20) Pe baza concluziilor de la cerințele 4.18) și 4.19) formulați o justificare a răspunsului dat la cerința 4.16) **3p**

4.21) Pentru procesul de oxidare în mediu acid, al cărui mecanism a fost dedus la cerința 4.17) scrieți ecuația reacției redox globale ce va include numai substanțe neutre din punct vedere electric precizând modificarea numerelor de oxidare. Se va ține cont de reactanții introduși în sistem la pasul 3.4e) și de produșii finali (deduși din mecanismul de reacție). **2p**

Indicații:

_mase atomice: în tabelul periodic de pe pagina următoare ;

_pentru trasarea graficului puteți folosi o ciornă pliată în loc de riglă ;

Subiect elaborat de:

Bogdan Jurca - Universitatea din București

Ionuț Ledeți - Universitatea de Medicină și Farmacie "Victor Babeș", Timișoara

Doinița Păduraru - Colegiul Național "Dragoș Vodă", Sighetu Marmăției

Cristina Goran - Școala Gimnazială nr. 79, București

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 !

Tabelul periodic al elementelor:

1																	18
1 H 1	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 11	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20.18
11 Na 23	12 Mg 24.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 27	14 Si 28	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 40
19 K 39	20 Ca 40	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 80	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 108	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 127	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97		
		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)		