

TEST

indicați răspunsul(răspunsurile) corect(e)

1. Dintre moleculele propuse selectați-le pe cele polare:
 a) C₂H₄ b) **N₂H₄** c) BF₃ d) **NF₃** e) **ClF₃** f) CF₄ g) **CHF₃** **1p**
2. Completați tabelul de mai jos cu formulele moleculelor sau ionilor lipsă:
1p
- | | | | | | |
|------------------------------|---|-----------------------------------|------------------------------|---|-----------------------------------|
| CH ₄ | C ₂ H ₆ | CO ₃ ²⁻ | CO₂ | C ₂ O ₄ ²⁻ | C₂²⁺ |
| NH ₄ ⁺ | N ₂ H ₆ ²⁺ | NO₃⁻ | NO ₂ ⁺ | N₂O₄ | N ₂ |
- (toate speciile sunt izoelectronice – suma electronilor de valență este aceeași)
3. Reieșind din valorile produselor de solubilitate PS(AgI)=8,5·10⁻¹⁷, PS (AgBr) = 5,4·10⁻¹³, PS(AgCl) = 1,8·10⁻¹⁰ alegeți șirul transformărilor posibile:
 a) AgBr→AgCl→AgI **b) AgCl→AgBr→AgI** c) AgI→AgBr→AgCl d) nici unul **1p**
4. La diluarea de 100 ori cu apă distilată a soluției de acid clorhidric pH-ul se schimbă:
 a) cu 3 unități **b) cu 2 unități** c) cu 1 unitate d) nu se schimbă **1p**
5. Produsul ionic al apei în soluția de 0,1 M CH₃COOH are valoarea:
 a) < 7 b) 10⁻⁷ **c) 10⁻¹⁴** d) 10⁻¹ **1p**
6. Prezența ionilor Cu²⁺ în amestec cu ionii de Fe²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺ poate fi demonstrată folosind în calitate de reactiv:
 a) soluție K₄[Fe(CN)₆] **b) soluție de amoniac** c) soluție H₂S d) soluție K₃[Fe(CN)₆] e) nu poate fi demonstrată **1p**
7. Constantele de aciditate ale acidului oxalic sunt K_{a1}=5·10⁻² și K_{a2}=5·10⁻⁵, iar a acidului acetic K_a=1,75·10⁻⁵. Specia chimică cu caracter bazic cel mai pronunțat este:
1p
- a) HC₂O₄⁻ **b) CH₃COO⁻** c) C₂O₄²⁻ d) H₃O⁺ e) nici un răspuns nu este corect
8. Raportul [C₄H₉NH₂]/[C₄H₉NH₃⁺] în soluție apoasă cu pH = 5 (pK(C₄H₉NH₃⁺) = 11) este:
 a) 10⁻⁵ b) 10⁵ c) 6 d) 16 **e) 10⁻⁶** f) 10⁶ **1p**
9. Care dintre următoarele reacții decurge cu racemizări:
 a) hidroliza clorurii de n-butil c) oxidarea acidului lactic **1p**
 b) hidroliza acetatului de etil **d) hidroliza bromurii de terț-butil** e) nici una
10. Polimerizarea cationică se face în prezență de:
1p
 a) oxizi **b) acizi** c) baze d) săruri e) agenți fizici

PROBLEMA 1.

Mineralul argirodit reprezintă o sulfură dublă ce conține numai Ag⁺, S cu grad de oxidare (-2) și un alt element X. La arderea completă în aer a 1,00 g de argirodit s-a eliminat oxid de sulf(IV) și s-a format un reziduu solid, care a fost tratat cu acid azotic. Pentru determinarea cantitativă a ionilor Ag⁺, la soluția rezultată au fost adăugați 100,0 cm³ soluție tiocianat de potasiu cu concentrația 0,100 M. La titrarea excesului de tiocianat de potasiu s-au consumat 9,69 cm³ soluție Fe³⁺ de 0,100 M. Oxidul de sulf(IV), eliminat la arderea probei de mineral, a reacționat complet cu o soluție de Ba(OH)₂ și s-a format un precipitat cu masa 1,156 g. Partea reziduuului solid (obținut la arderea probei de mineral) insolubil în acid azotic, reprezintă un oxid amfoter A care se dizolvă atât în soluțiile concentrate de HCl și NaOH, formând substanțe incolore. Determinați elementul X, substanța A și formula argiroditului. Scrieți ecuațiile reacțiilor dintre substanța A și soluțiile concentrate de: a) HCl; b) NaOH.

Rezolvare:

1. Determinarea cantității și masei de Ag⁺:



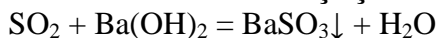
$$v(\text{Ag}^+) = v(\text{KSCN}_{\text{total}}) - 3v(\text{KSCN}_{\text{Fe}^{3+}}) = 0,100\text{mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} - 3 \cdot (0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,00969 \text{ L}) = 0,007093 \text{ mol}$$

$$m(\text{Ag}^+) = 0,007093 \text{ mol} \cdot 107,9 \text{ g/mol} = 0,7653 \text{ g.} \quad \mathbf{1p}$$

0,5p

2. Determinarea cantității și masei totale de sulf:

1p



$$v(\text{S}_{\text{total}}) = v(\text{SO}_2) = v(\text{BaSO}_3) = 1,156 \text{ g} : 217,4 \text{ g/mol} = \mathbf{0,005317 \text{ mol}}$$

$$m(\text{S}_{\text{total}}) = 0,005317 \text{ mol} \cdot 32,06 \text{ g/mol} = \mathbf{0,1705 \text{ g}}$$

3. Determinarea cantității de Ag_2S și cantității de sulf rămas din argirodit:

$$v(\text{Ag}_2\text{S}) = \frac{1}{2} v(\text{Ag}) = \frac{1}{2} 0,007093 \text{ mol} = \mathbf{0,00355 \text{ mol}}$$

0,5p

$$v(\text{S}_{\text{rămas}}) = v(\text{S}_{\text{total}}) - v(\text{S}_{\text{Ag}_2\text{S}}) = 0,005317 \text{ mol} - 0,00355 \text{ mol} = \mathbf{0,00177 \text{ mol}}$$

1p

4. Determinarea masei și a simbolului chimic ale elementului X din argirodit:

$$m(\text{X}) = m_{\text{probei}} - m_{\text{Ag}^+} - m_{\text{S}_{\text{total}}} = 1,00 \text{ g} - 0,7653 \text{ g} - 0,1705 \text{ g} = \mathbf{0,0642 \text{ g}}$$

2p

Masa atomică a elementului X în sulfura X_yS_z poate fi determinată cu ajutorul formulei:

$$A(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{y/z \cdot v(\text{S}_{\text{rămas}})} = \frac{0,0642 \text{ g}}{0,00177 \text{ mol}} \cdot \frac{z}{y} = 36,27 \cdot \frac{z}{y}$$

2,5p

Formulele sulfurilor posibile sunt X_2S , XS , X_2S_3 , XS_2 ș.a.m.d.

Raportul z/y poate lua valorile 0,5; 1; 1,5; 2 ș.a.m.d.

Masele atomice posibile ale elementului X funcție de gradul său de oxidare sunt:

18,14 (X^{+1}); 36,27 (X^{+2}); 54,41 (X^{+3}); 72,54 (X^{+4}); 90,68 (X^{+5}) ș.a.m.d.

Dintre toate variantele posibile și, ținând cont de condițiile probelemei, unicele soluții corecte sunt Ge^{+4} pentru X și GeS_2 pentru sulfură.

1p

5. Determinarea formulei mineralului argirodit:

$$v(\text{GeS}_2) = \frac{1}{2} \cdot v(\text{S}_{\text{rămas}}) = \frac{1}{2} \cdot 0,00177 \text{ mol} = \mathbf{0,000885 \text{ mol}}$$

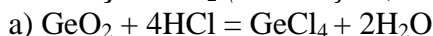
1p

$$v(\text{Ag}_2\text{S}) : v(\text{GeS}_2) = 0,00355 \text{ mol} : 0,000885 \text{ mol} = \mathbf{4 : 1}$$

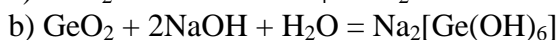
2p

Formula mineralului argirodit este $\mathbf{4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2}$ sau $\mathbf{\text{Ag}_8\text{GeS}_6}$.

6. Reacția GeO_2 (substanța A, insolubilă în HNO_3) cu soluții concentrate de HCl și NaOH :



0,75p



0,75p

(la topirea GeO_2 cu NaOH decurge reacția: $\text{GeO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{GeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

PROBLEMA 2.

La hidroliza diesterului **D** se formează acizii **A** și **B** și alcoolul **C**, în rapoarte de 1:1:1. Dintr-o anumită cantitate de diester **D** s-au format 28,4 g **A** și 28,2 g **B** (se cunoaște că **B** conține o legătură C=C). Acidul **A** format a fost titrat cu 100 mL soluție KOH 1 M (soluția era alcoolică, și ca indicator s-a folosit fenolftaleina), iar pentru titrarea acidului **B** s-au consumat 40 mL soluție I_2 cu concentrația 2,5 M (iodul a fost dizolvat în CCl_4 , ca indicator s-a utilizat amidonul). Prin analiza elementară a alcoolului **C** s-a determinat că acesta conține 38,709% C și 9,677% H. *Observație:* acizii **A** și **B** sunt compuși naturali larg răspândiți.

Determinați:

1) formula diesterului **D**;

2) masa de săpun care se formează la saponificarea a 116,8 g de diester **D** cu o soluție 60% NaOH (randamentul reacției este 89%);

3) Alcoolul rezultat la punctul 2 este supus oxidării până la aldehydă cu o soluție acidulată de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{C}=2,5 \text{ M}$). Determinați masă aldehydei obținute și volumul soluției de oxidant.

4) Acidul format prin tratarea lui **B** cu I_2 este supus dehidrohalogenării. Scrieți formula de structura a compusului rezultat și ecuațiile reacțiilor acestuia cu a) H_2/Ni ; b) $\text{H}_2/\text{Pd}+\text{Pb}^{2+}$; c) soluție acidulată de HgSO_4 .

REZOLVARE:

1) Din datele prezentate presupunem că **D** este derivatul unui diol și a doi acizi monocarboxilici, dintre care unul (**B**) este nesaturat.

Determinăm formula diolului:

$$v(\text{C}):v(\text{H}):v(\text{O}) = \frac{38,709}{12} : \frac{9,677}{1} : \frac{51,614}{16} = 3,225:9,677:3,225$$

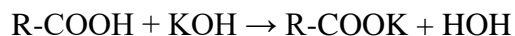
0,75p

rezultă că: $(\text{CH}_3\text{O})_n$, cu $n = 2$ pentru un diol

0,25p

Deci **C** este etilenglicolul și presupunerea inițială este corectă.

Se determină în continuare formulele acizilor **A** și **B**



0,5p

$$v(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$$

0,25p

$$v(\text{KOH}) = v(\text{R-COOH}) = 0,1 \text{ mol}$$

0,25p

$$\frac{28,4 \text{ g}}{M} = 0,1 \text{ mol} \rightarrow M(\text{RCOOH}) = 284 \text{ g/mol}$$

0,25p

$$M_r(\text{R}) = 284 - M_r(\text{COOH}) = 284 - 45 = 239$$

0,25p

Se încearcă pentru formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

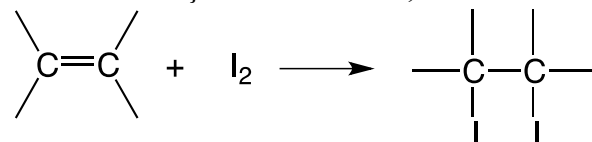
$$12n + 2n + 1 = 239, \text{ de unde rezultă } n = 17$$

0,25p

Deci acidul **A** are formula $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, care este acidul stearic, unul din componenții importanți ai unui mare număr de gliceride naturale.

0,25p

Acidul **B** reacționează cu iodul, conform reacției de adiție la legătura dublă $\text{C}=\text{C}$:



$$v(\text{I}_2) = 2,5 \text{ mol/L} \cdot 0,04 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$$

0,25p

$$v(\text{I}_2) = v(\text{R}'\text{-COOH}) = 0,1 \text{ mol}$$

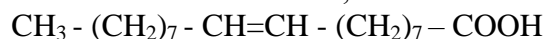
0,25p

$$\frac{28,2 \text{ g}}{M} = 0,1 \text{ mol} \rightarrow M(\text{R}'\text{COOH}) = 282 \text{ g/mol}$$

0,25p

Conform unui raționament similar cu cel făcut pentru determinarea formulei **A**, pentru **B** rezultă formula $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$.

Acidul **B** este acidul oleic, care are următoarea formulă:



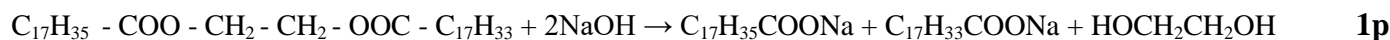
0,25p

Formula lui **D** este: $\text{C}_{17}\text{H}_{35} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OOC} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}$

0,5p

$$M(\text{D}) = 592 \text{ g/mol}$$

2) Reacția care are loc la saponificare este:



$$M(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}) = 306,25 \text{ g/mol}; M(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}) = 304,24 \text{ g/mol}$$

$$v(\text{D}) = 116,8/592 = 0,197 \text{ mol}$$

0,25p

$$m(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}) = 0,197 \cdot 306,25 \cdot 89 / 100 = 53,69 \text{ g}$$

0,25p

$$m(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}) = 0,197 \cdot 304,24 \cdot 89 / 100 = 53,34 \text{ g}$$

0,25p

$$m(\text{săpun}) = 53,69 + 53,34 = 107,03 \text{ g}$$

0,25p

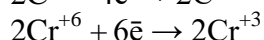
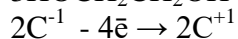
3) Masa de etilenglicol, care se formează este:

$$m(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 0,197 \cdot 62,04 \cdot 89/100 = 10,88 \text{ g}$$

0,25p

$$v(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 10,88/62,04 = 0,175 \text{ mol} \quad 0,25\text{p}$$

Reacția de oxidare :



$$v(\text{glioxal}) = 0,175 \text{ mol}, M(\text{glioxal}) = 58 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{glioxal}) = 0,175 \cdot 58 = 10,15 \text{ g} \quad 0,25\text{p}$$

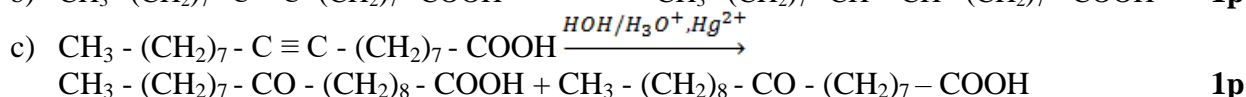
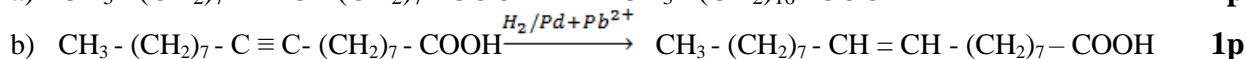
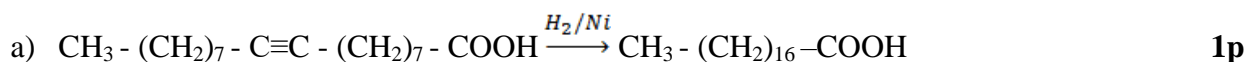
$$2 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \dots\dots\dots 3 \text{ mol } \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

$$v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \dots\dots\dots 0,175 \text{ mol } \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

$$v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,117 \text{ mol} \quad 0,5\text{p}$$

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,117 \cdot 1000 / 2,5 = 46,8 \text{ mL} \quad 0,5\text{p}$$

4) Reacția de dehidrohalogenare a acidului 9,10-diiodo-stearic este:



PROBLEMA 3.

Fluorura de tionil (SOF_2), în cantitate de 1,00 mmol, a reacționat complet cu apă distilată și volumul soluției a fost adus la 100 mL.

a) Calculați pH-ul soluției obținute;

b) Ce volum soluție de hidroxid de sodiu (0,1 mol/L) trebuie de adăugat la soluția obținută ca pH-ul să se mărească până la 4,00?

(În punctul (a) folosiți pentru calcule doar constantele pentru prima etapă de disociere a acizilor, iar în punctul (b) folosiți toate constantele). $K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,70 \cdot 10^{-2}$; $K_2(\text{H}_2\text{SO}_3) = 5,00 \cdot 10^{-6}$; $K(\text{HF}) = 6,40 \cdot 10^{-4}$.

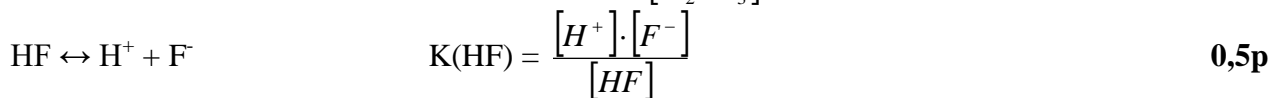
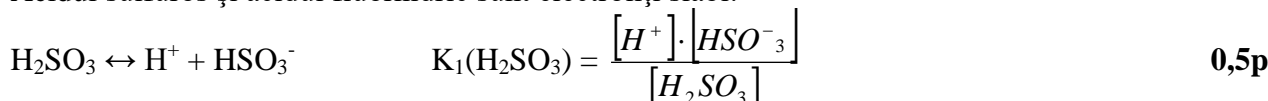
REZOLVARE:



$$1) \text{C}^0(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-2} \text{ mol/L}; \text{C}^0(\text{HF}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad 0,5\text{p}$$

$[\text{SO}_3^{2-}]$ și $[\text{OH}^-]$ se neglijează.

Acidul sulfuros și acidul fluorhidric sunt electroliti slabi:



Conform bilanțului material:

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] = \text{C}^0(\text{H}_2\text{SO}_3) \quad 0,5\text{p}$$

$$[\text{HF}] + [\text{F}^-] = \text{C}^0(\text{HF}) \quad 0,5\text{p}$$

Folosind acest bilanț și formulele constantelor de aciditate se găsește:

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot \text{C}^0(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) + [\text{H}^+]}; \quad [\text{F}^-] = \frac{K(\text{HF}) \cdot \text{C}^0(\text{HF})}{K(\text{HF}) + [\text{H}^+]} \quad 1,5\text{p}$$

Conform principiului electroneutralității:

$$[\text{HSO}_3^-] + [\text{F}^-] = [\text{H}^+] \quad 0,5\text{p}$$

$$\text{Sau } \frac{K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot C^0(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) + [\text{H}^+]} + \frac{K(\text{HF}) \cdot C^0(\text{HF})}{K(\text{HF}) + [\text{H}^+]} = [\text{H}^+] \quad 1\text{p}$$

Se obține o ecuație de gradul trei: $[\text{H}^+]^3 + 1,765 \cdot 10^{-2}[\text{H}^+]^2 - 1,7192 \cdot 10^{-4}[\text{H}^+] - 32,64 \cdot 10^{-8} = 0$

Una din soluțiile acestei ecuații este $[\text{H}^+] = 0,008196 \text{ mol/L}$.

$$\text{pH} = -\lg 0,008196 = 2,09 \quad 1\text{p}$$

2) Frațiile anionilor acizilor slabi în soluția cu pH = 4 se vor calcula după formulele:

$$\alpha(\text{F}^-) = \frac{[\text{F}^-]}{C^0(\text{HF})} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K(\text{HF})}} = 0,862 \quad 1,5\text{p}$$

$$\alpha(\text{HSO}_3^-) = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{C^0(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{\frac{[\text{H}^+]}{K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)}} = 0,950 \quad 1,5\text{p}$$

$$\alpha(\text{SO}_3^{2-}) = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{C^0(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)}} = 0,047 \quad 1,5\text{p}$$

Conform legii diluției, concentrațiile acizilor vor avea valorile:

$$C^1(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{C^0(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot 100}{100 + V(\text{NaOH})} = \frac{1}{100 + V(\text{NaOH})} \quad 1\text{p}$$

$$C^1(\text{HF}) = \frac{C^0(\text{HF}) \cdot 100}{100 + V(\text{NaOH})} = \frac{2}{100 + V(\text{NaOH})} \quad 1\text{p}$$

Iar concentrațiile speciilor anionice:

$$[\text{F}^-] = \alpha(\text{F}^-) \cdot C^1(\text{HF}) = \frac{1,724}{100 + V(\text{NaOH})} \quad 0,5\text{p}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = \alpha(\text{HSO}_3^-) \cdot C^1(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{0,95}{100 + V(\text{NaOH})} \quad 0,5\text{p}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \alpha(\text{SO}_3^{2-}) \cdot C^1(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{0,047}{100 + V(\text{NaOH})} \quad 0,5\text{p}$$

Conform principiului electroneutralității avem:

$$2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{F}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \quad 1\text{p}$$

Deoarece pH = 4, $[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ mol/L}$. Din cauza diluției se modifică și concentrația ionilor de sodiu:

$$[\text{Na}^+] = \frac{0,1 \cdot V(\text{NaOH})}{100 + V(\text{NaOH})} \quad 0,5\text{p}$$

Înlocuim în ecuația principiului electroneutralității toate expresiile pentru concentrațiile ionilor:

$$2 \frac{0,047}{100 + V(\text{NaOH})} + \frac{0,95}{100 + V(\text{NaOH})} + \frac{1,724}{100 + V(\text{NaOH})} + 10^{-10} = \frac{0,1 \cdot V(\text{NaOH})}{100 + V(\text{NaOH})} + 10^{-4} \quad 1,5\text{p}$$

Se obține o ecuație de gradul doi:

$$0,1 \cdot V(\text{NaOH})^2 + 7,252 \cdot V(\text{NaOH}) - 275,8 = 0$$

$$\text{Una din soluțiile acestei ecuații este } V(\text{NaOH}) = 27,56 \text{ mL.} \quad 2\text{p}$$

Răspuns: 1) pH = 2,09; 2) V(NaOH) = 27,56 mL.