

CLASA XII

Test

1- b; 2 - c; 3 - a; 4 - c; 5 - d; 6- d; 7 - c; 8- c; 9 - c; 10 - c.

<u>Problema 1</u>	Puncte
Masa molară a gazului B este: $M(B) = 1,59 \cdot 29,0 = 46,11 \text{ g/mol}$.	0,5
Gaz brun, cu masa moleculară respectivă, este NO_2 . Rezultă că A este N_2O_4 : $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2 \uparrow$.	0,5
Compusul D este nitratul metalului C , pe care îl putem nota $\text{C}(\text{NO}_3)_n$. Deoarece procentul metalului în acest nitrat este 32,22, masa atomică relativă pentru C este: $32,22 = \frac{M(C)}{M(C)+62,01 n} \cdot 100\%$, de unde $M(C) = 29,48 \cdot n \text{ g/mol}$; pentru $n = 2$, avem C - Co, iar D - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. $\text{Co} + 2\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1
Nitratul respectiv se descompune la încălzire conform ecuației reacției: $3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$	1
Deoarece E - Co_3O_4 , la interacțiunea cu HCl concentrat, formează gaz sufocant (Cl_2), rezultă că F - CoCl_2 : $\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \rightarrow 3\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	1,5
La interacțiunea sării F cu $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ la aer se formează un compus coordinativ de culoare brună: $4\text{CoCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 20\text{NH}_4\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$	1,5
Acesta la încălzire se descompune: $6[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \rightarrow 6\text{CoCl}_2 + \text{N}_2 + 28\text{NH}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$.	1
Deci, A - N_2O_4 ; B - NO_2 ; C - Co; D - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; E - Co_3O_4 ; F - CoCl_2 ; X - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.	
Formula de structură pentru $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ este: 	1
Conform bilanțului material, concentrația totală a cobaltului și a amoniacului în soluția ce conține compuși coordinativi este: $C(\text{Co}^{3+}) = [\text{Co}^{3+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)^{3+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{3+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{3+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]$ $C(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + [\text{Co}(\text{NH}_3)^{3+}] + 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{3+}] + 3[\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+}] + 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{3+}] + 5[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}] + 6[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]$	1
Dacă exprimăm concentrațiile compușilor coordinativi din constantele de stabilitate avem: $C(\text{Co}^{3+}) = [\text{Co}^{3+}](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 + \beta_5[\text{NH}_3]^5 + \beta_6[\text{NH}_3]^6)$	1
Deoarece au valori mici, $\beta_1 - \beta_4$ și concentrația cationilor liberi pot fi neglijate: $C(\text{Co}^{3+}) = \beta_5[\text{NH}_3]^5 + \beta_6[\text{NH}_3]^6$ $C(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + 5[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}] + 6[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]$	1
Pe de altă parte avem egalitatea: $\frac{\beta_{i+1}}{\beta_i} \cdot [\text{NH}_3] = \frac{[C(\text{NH}_3)_{i+1}^{n+}]}{[C(\text{NH}_3)_i^{n+}]}$	1

Din sistemul de ecuații se poate calcula concentrația la echilibru a cationilor: $0,01 = [\text{Co}^{3+}](\beta_5[\text{NH}_3]^5 + \beta_6[\text{NH}_3]^6) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]$ $0,10 = [\text{NH}_3] + 5[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}] + 6[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]$ $\frac{10^{33,7}}{10^{30,8}} \cdot [\text{NH}_3] = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}]}$ $[\text{NH}_3] = 0,0404 \text{ M}; [\text{Co}^{3+}] = 4,82 \cdot 10^{-28} \text{ M}.$	3
--	---

Total 15 p

Problema 2	Puncte
Deoarece x are valoare cuprinsă între 6 și 7, rezultă că cuprul în supraconductor are gradul de oxidare +2 și +3.	0,5
Cel mai potrivit acid pentru dizolvare este HNO_3 ; H_2SO_4 poate duce la formarea BaSO_4 ; HCl – poate forma Cl_2 ; H_3PO_4 – va reacționa foarte încet.	0,5
$4\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 52\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Y}^{3+} + 8\text{Ba}^{2+} + 12\text{Cu}^{2+} + \text{O}_2 + 26\text{H}_2\text{O}$	1
În primul experiment, în procesul de dizolvare în acid diluat fierbinte și fierbere are loc reacția: $\text{Cu}^{3+} + 1e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Apoi, cuprul total este titrat indirect cu tiosulfat de sodiu: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$; $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.	2
În cel de-al doilea experiment se titrează indirect cu tiosulfat de sodiu Cu^{2+} și Cu^{3+} . $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$; $\text{Cu}^{3+} + 3\text{I}^- \rightarrow \text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$; $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.	2
1) $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,3807 \text{ mmol}$, iar pentru toată proba, cu masa 1,6860 g $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_1 = 7,614 \text{ mmol}$ 2) $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,5967 \text{ mmol}$ pentru proba cu masa 0,1054, iar dacă masa era egală cu 1,686 $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2 = 9,454 \text{ mmol}$	2
Pe baza acestor rezultatelor poate fi alcătuit sistemul de ecuații: $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_1 = n(\text{Cu}^{2+}) + n(\text{Cu}^{3+})$; $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2 = n(\text{Cu}^{2+}) + n(1/2\text{Cu}^{3+}) = n(\text{Cu}^{2+}) + 2n(\text{Cu}^{3+})$ Rezolvarea sistemului duce la obținerea rezultatelor: $n(\text{Cu}^{2+}) = 5,683 \text{ mmol}$; $n(\text{Cu}^{3+}) = 1,931 \text{ mmol}$.	2
Din proporția: $n(\text{Cu}^{3+}) \dots n(\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{3+})$ $x \dots 3$ moli, rezultă că în compus sunt 0,760 moli Cu^{3+} și 2,240 moli Cu^{2+}	2
Aplicând aceste valori se determină x : $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 2,24\text{CuO} \cdot 0,38\text{Cu}_2\text{O}_3 \cdot x = 6,88$	2
Formula generală a oxidului mixt: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,88}$, gradul de oxidare a cuprului în compus este +2 și +3	1

Total 15 p

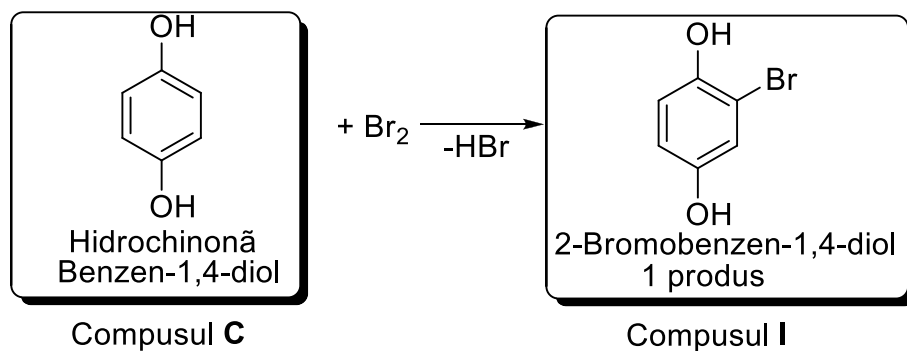
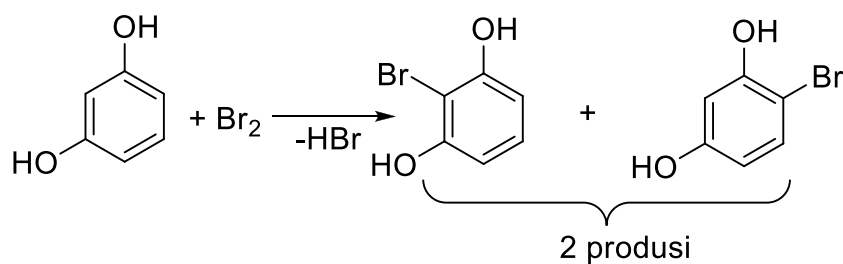
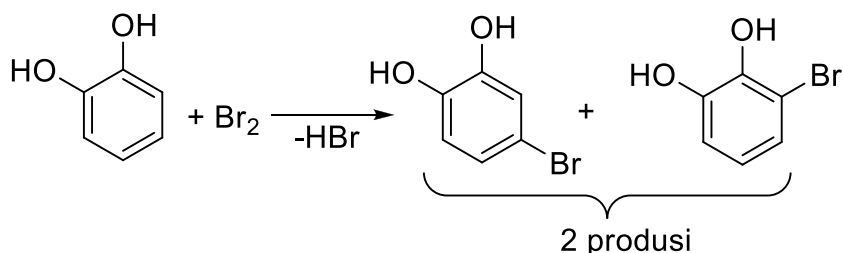
Problema 3	Puncte
I. Determinarea formulei moleculare a compusului A. a) $\omega(\text{O}) = 100 - [\omega(\text{C}) + \omega(\text{H})] = 41,14\%$ b) $n(\text{C}) = \frac{272 \times 52,94\%}{12 \times 100\%} = 12$ $n(\text{H}) = \frac{272 \times 5,92\%}{1 \times 100\%} = 16$ $n(\text{O}) = \frac{272 \times 41,14\%}{16 \times 100\%} = 7$ c) Formula moleculară a compusului A este $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$	1,5
II. Determinarea structurii compuşilor B, D, E și F. a) $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \text{ g/mol}$, $m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{74 \times 10 \times 0,5}{1000} = 0,37 \text{ g}$	3 p

<p>b) Compusul B reacționează cu reactivul Tollens, deci are o grupă carbonil $\text{RCH=O} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \longrightarrow \text{RCOOH} + 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{ccc} 1,96\text{g} & 0,37 & \\ 2\text{RCOOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 & \longrightarrow & (\text{RCOO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \\ y\text{g} & 74\text{g} & \end{array}$</p> <p>c)</p> $y = \frac{74 \times 1,96}{0,37} = 392\text{ g}$ $M(\text{RCOOH}) = \frac{392\text{ g}}{2} = 196\text{g/mol}$ <p>d) Masa moleculară a acidului este 196g, deci masa moleculară a compusului carbonilic are cu un atom de oxygen mai puțin: $M(\text{RCH=O}) = 196 - 16 = 180\text{ g/mol}$</p>	
<p>e) Compusul B reacționează cu 5 echivalenți de anhidridă acetică, deci conține 5 grupe OH (5 C-OH). Sumând masele moleculare ale acestor 5 grupe C-OH și a grupei CH=O, obținem o sumă de 174, deci diferența de 6 de la masa moleculară a compusului B, poate fi atribuite doar atomilor de hydrogen. $5(\text{C-OH}) + \text{CH=O}$ $5 \times 29 + 29 = 174 \quad 180 - 174 = 6$ Prin urmare, formula moleculară a compusului B este $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, deci este o aldohexoză, probabil, glucoza.</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & =\text{O} \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & \\ \text{Glucoza} & & & & & & \end{array}$ </div> <p style="text-align: center;">Compusul B</p>	2 p
<p>Schema reacției de oxidare a glucozei:</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;"> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & =\text{O} \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & \\ \text{Glucoza} & & & & & & \end{array}$ </div> $+ 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \longrightarrow$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-left: 10px;"> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{COOH} & \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & \\ \text{Acid gluconic} & & & & & & \end{array}$ </div> $+ 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ </div> <p style="text-align: center;">Compusul B Compusul D</p>	2 p
<p>Schema reacției de neutralizare a acidului gluconic</p> $2 \begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{COOH} & \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & \end{array} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow$ <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;"> $\left(\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{COO} & \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & \end{array} \right)_2 \text{Ca}$ </div> $+ 2\text{H}_2\text{O}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> $\left(\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{COO} & \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & \end{array} \right)_2$ </div> <p style="text-align: center;">Gluconat de calciu</p> <p style="text-align: center;">Compusul E</p> <p>Gluconatul de calciu este un preparat farmaceutic.</p>	1,5 p
<p>g) Schema reacției de reducere a glucozei</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & =\text{O} \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & \\ \text{Glucoza} & & & & & & \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}}$ <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;"> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \\ \text{Sorbitol} & & & & & & \end{array}$ </div> </div> <p style="text-align: center;">Compusul F</p> <p>Sorbitolul este utilizat ca îndulcitor al gumelor de mestecat.</p>	1 p
<p>III. Determinarea structurii a compușilor C, H și I.</p> <p>b) Știind că glucoza are compoziția $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, suma produselor de reacție $\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ este $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$, obținem formula moleculară pentru compusul C- $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$</p>	1 p

Compusul **C** reacționează ușor în reacții de substituție cu Br_2 , deci este un fenol – un fenol dihidroxilic , deoarece reacționează cu doi echivalenți de sodiu, prin urmare are structura $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

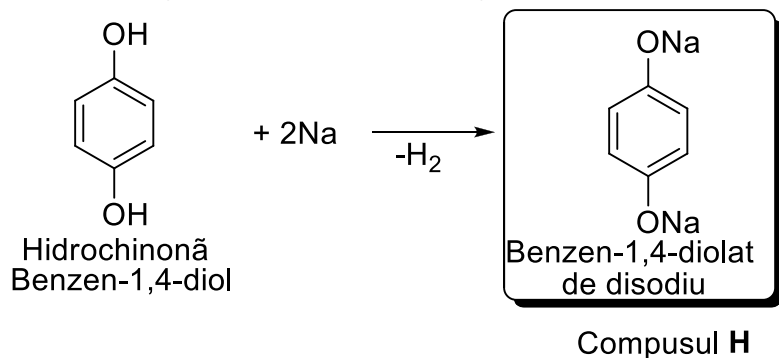
b) Există trei fenoli izomeri cu compoziția $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, dintre care doar un izomer formează un singur monobromoderivat.

Schemele reacțiilor de monobromurare a celor trei fenoli izomeri



Numai **hidrochinona** formează un monobromoderivat, deci prezintă compusul **C**.

Schema reacției dintre hidrochinonă și 4etall 4etallic.



IV. Determinarea structurii a compușilor **A** și **F**.

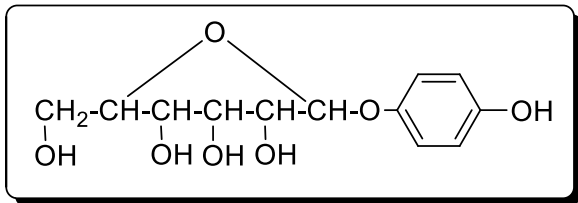
b) Compusul **A** la hidroliză formează glucoza și hidrochinona.

Schema reacției de hidroliză a arbutinei (compusul A).

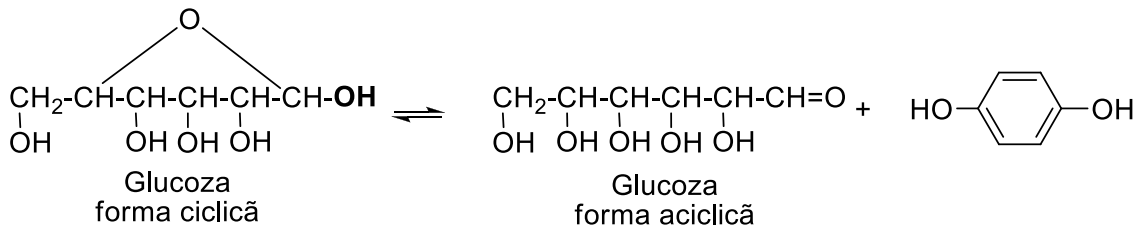
3 p

1 p

1 p



Arbutina
Compusul A

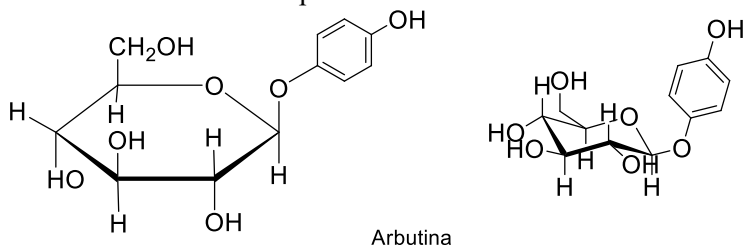


Glucoza
forma ciclică

Glucoza
forma aciclică

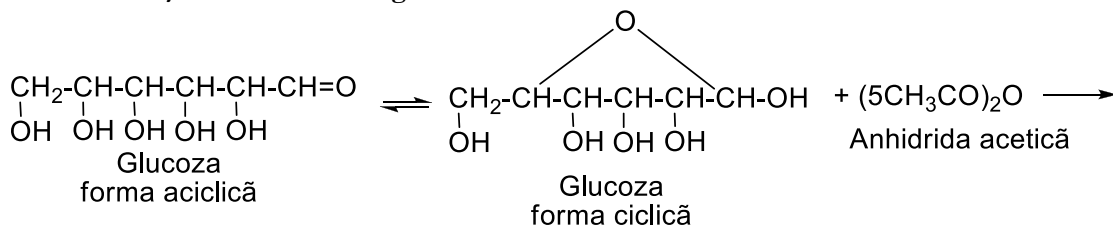
Compusul A (**arbutina**) la hidroliză formează glucoza și hidrochinona. Glucoza reacționează cu hidrochinona în forma ciclică cu participarea hidroxilului semiacetalic (glicozidic) evidențiat cu bold, similar ca în structura zaharozei, amidonului sau celulozei. Astfel arbutina este un compus nereducător. Dacă fenolul s-ar lega de altă grupă hidroxil, compusul ar conține grupa aldehydică liberă, deci ar fi un compus reducător. Alte forme de prezentare a structurii arbutinei:

1,5 p



Arbutina

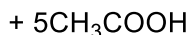
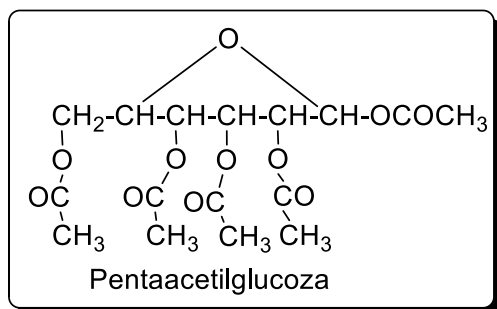
b) Glucoza reacționează cu anhidrida acetică de asemenea în forma ciclică cu formarea compusului G.
Schema reacției de acetilare a glucozei



Glucoza
forma aciclică

Glucoza
forma ciclică

Anhidrida acetică



Pentaacetilglucoza

Compusul G

1,5 p

Total 20 p