

OLIMPIADA REPUBLICANĂ LA CHIMIE
TURUL PRACTIC, 15 martie 2026, CLASA a XI-a

TOTAL: 40 puncte

Notă: Toate răspunsurile se trec pe foile de lucru

Timp de lucru: 180 minute

Măsuri de protecție a muncii în laboratorul de chimie

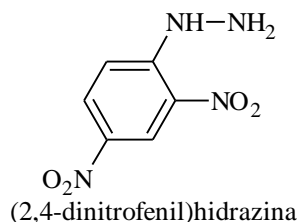
Pentru prevenirea accidentelor de muncă în laboratorul de chimie trebuie cunoscute și respectate o serie de norme de protecție a muncii, rezumate mai jos:

- ✓ este obligatorie purtarea ochelarilor și a halatului de protecție;
- ✓ experiențele de laborator se execută cu cantități mici de substanțe și cu multă precauție;
- ✓ se lucrează cu atenție, având grijă ca substanțele să nu nimerească pe piele sau în ochi;
- ✓ înainte de utilizarea reactivilor se citește cu atenție eticheta;
- ✓ la sfârșitul experimentului vesela se spală, se clătește cu apă distilată și se curăță masa de lucru;
- ✓ orice accident în laboratorul de chimie trebuie raportat imediat cadrului didactic.

Identificarea unui compus carbonilic prin metoda CSS (cromatografiei în strat subțire)

Atentie ! Înainte de a începe partea practică citiți cu atenție materialul prezentat

2,4-Dinitrofenilhidrazina (DNPH) este utilizată pentru detectarea formaldehidei în produse cosmetice, permițând identificarea rapidă și contribuind la controlul calității. La fel, DNPH este utilizată în medicină pentru identificarea aldehydelor și cetonelor din probe biologice. În cazul diabetului zaharat sau cetozei metabolice, în urină se pot acumula acetona, acetoacetatul și β -hidroxibutiratul. De ex. DNPH reacționează cu acetona și acetoacetatul, formând hidrazone cristaline de culoare galben-portocalie.



Identificarea compușilor organici solizi poate fi realizată prin determinarea punctului de topire, care este comparat cu cele cunoscute din literatura de specialitate.

O altă metodă – **metoda CSS** – este o metodă rapidă și simplă de identificare și control a purității substanțelor și se efectuează pe un strat subțire de adsorbant depus pe o placă cromatografică. Plăcile cromatografice utilizate în această metodă sunt produse industriale, reprezentând niște folii de aluminiu sau polimer acoperite cu un strat de adsorbant – oxid de aluminiu (Al_2O_3), dioxid de siliciu (SiO_2) - (plăci silufol) etc. Tehnica se bazează pe distribuția diferențiată a componentelor unui amestec între o **fază staționară** (stratul de adsorbant) și o fază mobilă (un amestec de solvenți care migrează datorită fenomenului de capilaritate). Separarea are loc datorită diferențelor de polaritate și de afinitate ale substanțelor față de cele două faze. Compușii migrează pe placă cu viteze diferite, rezultând pete (spot-uri) distincte, caracterizate prin valoarea **R_f (raport frontal sau factor de retenție)**, specifică fiecărei substanțe. Spot-urile cu aceeași valoare **R_f** corespund unei și aceleiași substanțe. Metoda **CSS** este apreciată pentru simplitatea, rapiditatea și costul redus al analizei, fiind frecvent utilizată în laborator pentru monitorizarea reacțiilor chimice, identificarea produselor de sinteză și verificarea purității acestora.

Procedeu experimental

Materiale:

Cameră cromatografică sau pahar chimic cu $V = 100$ ml, cilindru, placă de sticlă, o placă cromatografică - silufol, tuburi capilare, riglă, creion, suport pentru eprubete/microeprubete, pensetă, pâlnie mică, pipete, hârtie de filtru, filtre, baghetă de sticlă, spatule.

Reactivi:

- Soluție etanolică de (2,4-dinitrofenil)hidrazină în H_2SO_4 conc. – **sol. DNPH**;

- **substanțe-martor**:

substanța-martor **M_1** (2,4 dinitrofenil)hidrazona benzaldehidei;

substanța-martor **M_2** (2,4-dinitrofenil)hidrazona propanonei;

substanța-martor - **DNPH**;

- **substanța-analizată** conține un compus carbonilic - **CC**;

- solvent: DMFA:C₂H₅OH = 1:1 (după volum);
- eluent: hexan:acetat de etil = 7:1 (după volum).

Metoda de sinteză a hidrazonei unui compus carbonilic: La soluția etanolică de (2,4-dinitrofenil)hidrazină în H₂SO₄ concentrat se adaugă 4 picături de compus carbonilic - *substanța analizată*.

Amestecul reactant se lasă la temperatura camerei pentru 20 - 25 min și periodic se agită. După expirarea timpului, conținutul eprubetei se filtrează, iar sedimentul format se spală cu cca 2 ml etanol, cu care în prealabil a fost clătită eprubeta. Filtrul cu produsul reacției se presează între câteva staturi de hârtie de filtru pentru a înlătura excesul de solvent.

4-5 cristale de substanță obținută se trec cu o spatulă într-o microeprubetă, se dizolvă în 4-5 picături de solvent DMFA:C₂H₅OH=1:1 (după volum), se astupă și se agită.

Soluția obținută este folosită pentru studiu cromatografic.

Pregătirea substanțelor pentru analiză: fiecare dintre *substanțele-martori* și DNPH se dizolvă în 4-5 picături de solvent DMFA:C₂H₅OH=1:1 (după volum), se astupă și se agită.

Aplicarea substantelor: Pentru a efectua cromatografierea, pe placa de silufole se trasează o linie foarte subțire (astfel încât să nu se deterioreze stratul de sorbent) cu ajutorul creionului simplu și al riglei la o distanță de 0,5 - 0,7 cm de marginea inferioară a plăcii - *linia de start*. Cu ajutorul capilarelor se prelevează (se ating soluțiile cu capătul ascuțit al capilarului) soluțiile de (2,4-dinitrofenil)hidrazină; soluțiile substanțelor-martor *M*₁ și *M*₂; soluția hidrazonei sintetizate, și se aplică pe *linia de start* prin atingerea ușoară a capilarului de suprafața stratului adsorbant (astfel ca spotul să nu aibă raza mai mare decât 2mm). Diametrul spot-ului depinde de timpul de aplicare; de aceea se recomandă ca, înainte de aplicarea probelor pe placă, procedura descrisă să fie testată în prealabil pe o foaie de hârtie de filtru. Spot-urile soluțiilor substanțelor de analizat și soluțiile substanțelor-martori se vor aplica la distanța de 0,6 - 0,7 cm una de alta. Spot-urile (petele) substanțelor aplicate nu trebuie să fie aplicate la mai puțin de 0,5 - 0,6 cm de la marginile plăcii de silufole.

La necesitate, dacă spoturile nu sunt prea vizibile, se poate repeta aplicarea pe același loc cu același capilar, după uscarea totală a spot-urilor aplicate anterior.

Pregătirea fazei mobile: În camera de cromatografiere se introduce un volum de eluent suficient pentru a forma un strat de aproximativ 0,3 - 0,4 cm. Camera se închide și se lasă câteva minute pentru saturarea atmosferei cu vapori de solvent, ceea ce asigură o migrare uniformă a spot-urilor.

Developarea cromatogramei: Placa cromatografică se instalează (penseta se fixează deasupra liniei *frontului solventului*) în poziție verticală sau ușor înclinată, în camera cromatografică, astfel încât *linia de start* să rămână deasupra nivelului eluentului. Camera se închide apoi cu o placă de sticlă pentru a evita evaporarea și schimbarea compoziției eluentului în procesul de cromatografiere (fig. 1) și se lasă în repaos până faza mobilă atinge cca 0,5 cm de la marginea superioară a plăcii de silufole, se scoate cu penseta și imediat se marchează cu creionul *frontul solventului*. Faza mobilă (eluentul) prin stratul adsorbant, datorită fenomenului de capilaritate, antrenează componentele analizate.

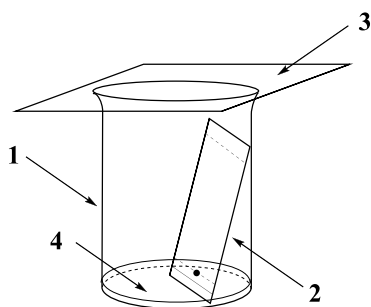


Figura 1.

Dezvoltarea cromatogramei:

1 – cameră cromatografică (*pahar*);

2 – placă cromatografică (*silufol*);

3 – placă de sticlă;

4 – eluent.

Uscarea și vizualizarea: Placa se usucă 4-5 min pentru îndepărtarea solventului. Substanțele colorate apar sub forma de spot-uri (pete) clar separate (fig. 2). Spot-urile apărute sunt marcate pe perimetru cu un creion și pe centru spot-ului se aplică ușor un punct.

Notă: Figura 2 are caracter schematic și ilustrativ, fiind utilizată pentru prezentarea modului de interpretare a cromatogramelor în metoda cromatografiei în strat subțire (CSS).

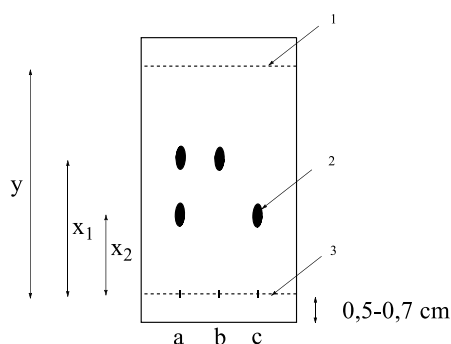


Figura 2.

Cromatogramă:

a – amestec decompuși organici **A** și **B**;

b – compusul **A**;

c – compusul **B**.

1 - Frontul solventului, 2 – Spot (pata), 3 - Linia de start

Poziția spot-urilor este caracterizată prin relația dintre distanța de la punctul de pornire - *linia de start* a compusului studiat până la mijlocul spot-ului, raportată la distanța parcursă de solvent de la *linia de start* până *frontul solventului*. Această relație se numește **raport frontal** și este o constantă caracteristică individuală a fiecărei substanțe în sistemul dat.

$$R_f = \frac{x}{y}$$

x - distanța de la *linia de start* unde a fost plasată soluția studiat până la mijlocul spot-ului;

y - distanța parcursă de solvent de la *linia de start* până la *frontul solventului*.

Notă: Valoarea **R_f** se determină cu o precizie de două cifre zecimale.

Trebuie de menționat că mărimea **R_f** depinde de temperatură, compoziția sorbentului și natura eluentului. Prin urmare, dacă este posibil cromatografierea trebuie efectuată în prezența unui martor, așa numitul compusul chimic-pur, a cărui prezență este admisă în soluțiile de studiat. Soluțiile martorilor se alică pe aceeași placă.

Sarcina 1. (25 p.)

1) Calculați și completați tabelul cu valorile R_f pentru cele 4 substanțe analizate:

Substanța	Valoare R_f
substanța-martor DNPH : (2,4-dinitrofenil)hidrazina	
substanța-martor M₁ : (2,4-dinitrofenil)hidrazona benzalhidei	
substanța-martor M₂ : (2,4-dinitrofenil)hidrazona propanonei	
substanța analizată CC : (2,4-dinitrofenil)hidrazona compusului carbonilic:	

2) Prin compararea valorii R_f , identificați martorul asociat hidrazonei compusului carbonilic (substanța analizată). Prezentați formula de structură semidesfășurată a compusului carbonilic analizat.

Notă: Se acorda o singura placa de silufol. Solicitarea celei de a doua – se penalizează cu 10 p.

Placa cromatografică se predă împreună cu lucrarea.

Sarcina 2. (2 p.)

Scrieți ecuația reacției dintre (2,4-dinitrofenil)hidrazină și compusul carbonilic identificat. Denumiți hidrazona obținută.

Sarcina 3. (4 p.)

Care dintre martorii propuși prezintă stereoisomeri? Prezentați formulele de structură și denumirea acestora.

Sarcina 4. (5 p.)

Cum aplicând metoda CSS se poate determina sfârșitul unei reacții chimice dintre compușii organici. Argumentați succint.

Sarcina 5. (4 p.)

Propuneți alte două metode chimice de identificare a compușilor carbonilici. Scrieți ecuațiile reacțiilor folosind drept exemplu 4-nitrobenzalhida.