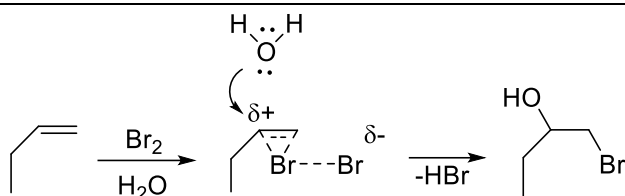


**OLIMPIADA REPUBLICANĂ LA CHIMIE**  
**Turul teoretic, 14 – 17 martie 2025, Clasa a XII-a**  
**Soluții și barem de evaluare**

*Total 70 p.*

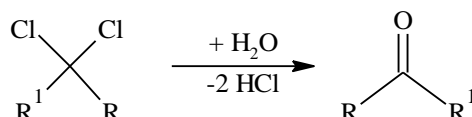
Item	Soluții și norme de evaluare	Punctaj	Total punctaj
<b>Test</b>	<p><b>1.</b> Căldura de ardere a metanului este egală cu 890 kJ/mol, iar căldura de ardere a propanului 2147 kJ/mol. Selectați afirmația corectă:</p> <p><b>a)</b> La arderea 1 L (c. n.) de propan se elimină mai multă căldură decât la arderea 1 L (c. n.) de metan.</p> <p><b>b)</b> La arderea 1 L (c. n.) de propan se elimină aceeași cantitate de căldură, ca și la arderea 1 L (c. n.) de metan.</p> <p><b>c)</b> La arderea 1 kg de propan se elimină mai multă căldură decât la arderea 1 kg de metan.</p> <p><b>d)</b> La arderea 1 kg de propan se elimină aceeași cantitate de căldură, ca și la arderea 1 kg de metan.</p> <p><b>Răspuns:</b> <b>a)</b> La arderea 1 L (c. n.) de propan se elimină mai multă căldură decât la arderea 1 L (c. n.) de metan.</p> <p><b>Varianta de rezolvare:</b></p> <p>Deoarece la condiții normale ambele substanțe sunt gazoase, în volume egale se conțin cantități identice de substanțe. Pentru că valoarea molară a căldurii de ardere a propanului este mai mare decât a metanului, cantitatea de căldură eliminată la arderea propanului va fi mai mare în acest caz.</p> <p>În cazul maselor egale trebuie de realizat calcule.</p> $\nu(\text{CH}_4) = \frac{m(\text{CH}_4)}{M(\text{CH}_4)} = \frac{1000 \text{ g}}{16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 62,5 \text{ mol}$ $\nu(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_8)}{M(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{1000 \text{ g}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 22,73 \text{ mol}$ $Q_{\text{CH}_4} = 62,5 \text{ mol} \cdot 890 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 55625 \text{ kJ}$ $Q_{\text{C}_3\text{H}_8} = 22,73 \text{ mol} \cdot 2147 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 48801 \text{ kJ}$ <p>La arderea maselor egale de aceste gaze, mai multă căldură se elimină în cazul metanului.</p> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	1 p.	<b>11 p.</b>
	<p><b>2.</b> La interacțiunea but-1-enei cu apa de brom produsul majoritar este:</p> <p><b>a)</b> 1,2-dibromobutan;                      <b>b)</b> 2-bromobutan-2-ol;</p> <p><b>c)</b> 1-bromobutan-2-ol;                      <b>d)</b> 2-bromobutan-1-ol.</p> <p><b>Răspuns:</b> <b>c)</b> 1-bromobutan-2-ol;</p> <p><b>Comentariu:</b></p> <p>La interacțiunea but-1-enei cu brom în mediu apos în mod predominant are loc reacția:</p>	1 p.	



Adiția grupei hidroxil are loc la atomul de carbon mai substituit, care stabilizează mai eficient sarcina parțial pozitivă a cationului de bromoniu format la etapa inițială de adiție a atomului de brom la legătura dublă.

**Notă:** este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

**3.** Hidroliza derivaților diclorurați geminali reprezintă o cale de sinteză a compușilor carbonilici:



Câți compuși carbonilici se formează la hidroliza tuturor derivaților diclorurați geminali ai hidrocarburilor saturate aciclice, alcătuite din 14 atomi?

a) 2;                      b) 3;                      c) 6;                      d) 8.

**Răspuns: b) 3**

**Varianta de rezolvare:**

Derivații diclorurați geminali ai hidrocarburilor saturate aciclice au formula generală  $C_nH_{2n}Cl_2$ .

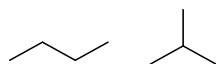
Numărul total de atomi în astfel de compuși:

$$N = n + 2 \cdot n + 2 = 3 \cdot n + 2$$

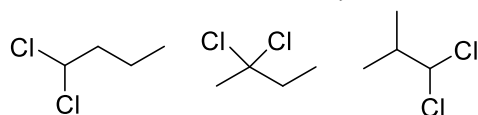
$$\text{Atunci } 3 \cdot n + 2 = 14$$

$$n = 4$$

4 atomi de carbon  $\Rightarrow$  două variante de hidrocarburi aciclice saturate:



Toate variantele de derivații dichlorurați geminali:



Trei variante  $\Rightarrow$  trei compuși carbonilici se formează la hidroliza lor.

**Notă:** este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

**4.** La obținerea clorului prin procedeul electrochimic, pentru purificarea saramurii (soluție concentrată de sare gemă), reactivii de precipitare (soda calcinată pentru precipitarea ionilor de  $Ca^{2+}$  și soda caustică pentru precipitarea ionilor de  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  și  $Fe^{3+}$ ) se adaugă concomitent, cu scopul de a:

a) reduce cheltuielile reagenților de precipitare;

b) crește viteza de sedimentare;

c) micșora numărul de aparate în schema de producere.

**Răspuns: b) crește viteza de sedimentare**

**Comentariu:**

Ionii de  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  sunt precipitați sub formă de hidroxizi, care au aspectul de flocoane amorfe, care se depun/decantează greu. Înglobarea  $CaCO_3$ , care are structura cristalină, în flocoanele de hidroxizi conduce la creșterea vitezei de

	<p>sedimentare a acestora.</p> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>																													
	<p><b>5.</b> Părțile de volum ale gazelor la ieșire din reactorul de sinteză a amoniacului sunt: <math>\text{NH}_3 - 17\%</math>, <math>\text{N}_2 - 11\%</math> и <math>\text{H}_2 - 72\%</math>. Raportul <math>V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2)</math> în amestecul reactant la intrare în reactorul de sinteză este:</p> <p><b>a)</b> 1 : 2;                      <b>b)</b> 1 : 3;                      <b>c)</b> 1 : 4;                      <b>d)</b> 1 : 5.</p> <p><b>Răspuns:</b> <b>d)</b> 1 : 5</p> <p><b>Varianta de rezolvare:</b></p> <p><math>\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3</math></p> <p>Părțile de volum ale gazelor sunt egale cu fracțiile lor molare. Pentru comoditate admitem, ca la ieșire din reactor avem 1 mol de gaz, adică 0,17 mol <math>\text{NH}_3</math>, 0,11 mol <math>\text{N}_2</math> și 0,72 mol <math>\text{H}_2</math>.</p> <p>Dacă admitem că în amestecul inițial <math>\text{NH}_3</math> nu a fost, atunci:</p> <table><tr><td></td><td><math>\text{N}_2</math></td><td><math>\text{H}_2</math></td><td><math>\text{NH}_3</math></td></tr><tr><td><math>v_i</math>, mol</td><td><math>0,11 - (-0,085) = 0,195</math></td><td><math>0,72 - (-0,255) = 0,975</math></td><td>0</td></tr><tr><td><math>\Delta v</math>, mol</td><td><math>-\frac{0,17}{2} \cdot 1 = -0,085</math></td><td><math>-\frac{0,17}{2} \cdot 3 = -0,255</math></td><td>+0,17</td></tr><tr><td><math>v_f</math>, mol</td><td>0,11</td><td>0,72</td><td>0,17</td></tr></table> <p>Atunci raportul volumelor de azot și hidrogen în amestecul inițial, care este egal cu raportul cantităților de aceste substanțe:</p> <p><math display="block">\frac{V_i(\text{N}_2)}{V_i(\text{H}_2)} = \frac{v_i(\text{N}_2)}{v_i(\text{H}_2)} = \frac{0,195}{0,975} = \frac{1}{5}</math></p> <p>În amestecul final:</p> <p><math display="block">\frac{V_f(\text{N}_2)}{V_f(\text{H}_2)} = \frac{v_f(\text{N}_2)}{v_f(\text{H}_2)} = \frac{0,11}{0,72} = \frac{1}{6,55}</math></p> <p>Dacă în amestecul inițial ar fi fost amoniac, atunci valoarea raportului ar fi cuprinsă în diapazonul de la <math>\frac{1}{6,55}</math> până la <math>\frac{1}{5}</math>. Unică variantă din acest interval este varianta <b>d)</b> 1 : 5</p> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>		$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$	$v_i$ , mol	$0,11 - (-0,085) = 0,195$	$0,72 - (-0,255) = 0,975$	0	$\Delta v$ , mol	$-\frac{0,17}{2} \cdot 1 = -0,085$	$-\frac{0,17}{2} \cdot 3 = -0,255$	+0,17	$v_f$ , mol	0,11	0,72	0,17	2 p.												
	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$																											
$v_i$ , mol	$0,11 - (-0,085) = 0,195$	$0,72 - (-0,255) = 0,975$	0																											
$\Delta v$ , mol	$-\frac{0,17}{2} \cdot 1 = -0,085$	$-\frac{0,17}{2} \cdot 3 = -0,255$	+0,17																											
$v_f$ , mol	0,11	0,72	0,17																											
	<p><b>6.</b> Pentru reacția:</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{A} + \text{B} + \text{C} \longrightarrow \text{produși}</math></p> <p>au fost determinate valorile vitezei de reacție la diferite concentrații ale reactanților:</p> <table><tr><th rowspan="2">Nr. experimentului</th><th colspan="3">Concentrația reactanților, mol·L<sup>-1</sup></th><th rowspan="2">Viteza de reacție, mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup></th></tr><tr><th>A</th><th>B</th><th>C</th></tr><tr><td>1</td><td>1,0·10<sup>-2</sup></td><td>1,0·10<sup>-2</sup></td><td>1,0·10<sup>-2</sup></td><td>3,0·10<sup>-4</sup></td></tr><tr><td>2</td><td>2,0·10<sup>-2</sup></td><td>1,0·10<sup>-2</sup></td><td>1,0·10<sup>-2</sup></td><td>6,0·10<sup>-4</sup></td></tr><tr><td>3</td><td>1,0·10<sup>-2</sup></td><td>2,0·10<sup>-2</sup></td><td>1,0·10<sup>-2</sup></td><td>3,0·10<sup>-4</sup></td></tr><tr><td>4</td><td>1,0·10<sup>-2</sup></td><td>1,0·10<sup>-2</sup></td><td>2,0·10<sup>-2</sup></td><td>12,0·10<sup>-4</sup></td></tr></table> <p>Ecuția cinetică de viteză pentru această reacție este:</p> <p><b>a)</b> <math>v = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C</math>;                      <b>b)</b> <math>v = k \cdot C_A \cdot C_C^2</math>;</p>	Nr. experimentului	Concentrația reactanților, mol·L <sup>-1</sup>			Viteza de reacție, mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	A	B	C	1	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	3,0·10 <sup>-4</sup>	2	2,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	6,0·10 <sup>-4</sup>	3	1,0·10 <sup>-2</sup>	2,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	3,0·10 <sup>-4</sup>	4	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	2,0·10 <sup>-2</sup>	12,0·10 <sup>-4</sup>	1 p.
Nr. experimentului	Concentrația reactanților, mol·L <sup>-1</sup>			Viteza de reacție, mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>																										
	A	B	C																											
1	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	3,0·10 <sup>-4</sup>																										
2	2,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	6,0·10 <sup>-4</sup>																										
3	1,0·10 <sup>-2</sup>	2,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	3,0·10 <sup>-4</sup>																										
4	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	2,0·10 <sup>-2</sup>	12,0·10 <sup>-4</sup>																										

c)  $v = k \cdot C_A \cdot C_B^2$ ;                      d)  $v = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C^2$ .

**Răspuns: b)**  $v = k \cdot C_A \cdot C_C^2$

**Varianta de rezolvare:**

Conform legii acțiunii maselor, ecuația cinetică de viteză pentru această reacție este dată de relația:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c$$

Comparând experimentele 1 și 2 se poate observa că la creșterea concentrației reactantului A de două ori la concentrații constante ale celorlalți reactanți, viteza de reacție crește de două ori. Astfel, valoarea indicelui de putere (a) la care intervine concentrația reactantului A în ecuația vitezei de reacție (ordinul de reacție în raport cu A), este egală cu 1.

Comparând experimentele 1 și 3 poate fi observat că la creșterea concentrației reactantului B de două ori, viteza de reacție nu se modifică  $\Rightarrow b = 0$

Comparând experimentele 1 și 4 poate fi observat că la creșterea concentrației reactantului C de două ori, viteza de reacție crește de patru ori  $\Rightarrow c = 2$

Atunci:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c = k \cdot C_A^1 \cdot C_B^0 \cdot C_C^2 = k \cdot C_A \cdot C_C^2$$

**Notă:** este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

**7.** Se consideră două reacții reversibile – 1 și 2. În tabel sunt date valorile numerice ale constantelor de echilibru pentru aceste reacții la două temperaturi:

1 p.

Temperatura, K	Valoarea numerică a constantei de echilibru	
	Reacția 1	Reacția 2
500	500	$2,8 \cdot 10^{-3}$
800	0,3	$4,5 \cdot 10^{-2}$

Indicați afirmația corectă pentru reacțiile directe:

a) reacțiile 1 și 2 sunt exoterme;

b) reacția 1 este endotermă, iar reacția 2 este exotermă;

c) reacțiile 1 și 2 sunt endoterme;

d) reacția 1 este exotermă, iar reacția 2 este endotermă.

**Răspuns: d)** reacția 1 este exotermă, iar reacția 2 este endotermă

**Varianta de rezolvare:**

La creșterea temperaturii conform principiului Le Chatelier echilibrul se deplasează spre procesul endotermic. Schimbarea temperaturii duce la schimbarea constantei de echilibru  $\Rightarrow$  la creșterea temperaturii constanta de echilibru se micșorează în cazul unei reacții exoterme și se mărește în cazul reacției endoterme.

În cazul acestei probleme constanta de echilibru a reacției 1 la creșterea temperaturii se micșorează  $\Rightarrow$  reacția 1 este una exotermă.

Constanta de echilibru a reacției 2 se mărește la creșterea temperaturii  $\Rightarrow$  reacția 2 este una endotermă.

**Notă:** este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

**8.** Valoarea pH a apei la temperatura de 45°C este egală cu:

1 p.

a) 6,70;

b) 7,00;

c) 7,28;

d)  $10^{-7}$  mol/L

**Răspuns: a)** 6,70

**Varianta de rezolvare:**

	<p><math>\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-</math></p> <p>Produsul ionic:</p> $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ <p>Procesul de disociere al apei este un proces invers reacției de neutralizare.</p> <p>Reacția de neutralizare este un proces exoterm =&gt; procesul de disociere este un proces endoterm.</p> <p>În cazul unui proces endoterm constanta de echilibru se mărește odată cu creșterea temperaturii =&gt; produsul ionic al apei la 45°C va fi mai mare decât <math>10^{-14}</math> (valoarea la 25°C).</p> <p>Atunci, dacă notăm cu x mol/L concentrațiile ionilor <math>\text{H}^+</math> și <math>\text{OH}^-</math> la 45°C:</p> $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = x^2 > 10^{-14}$ $x > 10^{-7}$ $\text{pH} = -\lg x < -\lg(10^{-7}) < 7$ <p>Unică varianta potrivită de răspuns este 6,70.</p> <p>Valoarea de referință a produsului ionic la 45°C este <math>4,018 \cdot 10^{-14}</math></p> $x = \sqrt{4,018 \cdot 10^{-14}} = 2,00 \cdot 10^{-7}$ $\text{pH} = -\lg x = -\lg(2,00 \cdot 10^{-7}) = 6,70$ <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	
	<p><b>9.</b> Culoarea metiloranjului în soluția obținută prin diluarea soluției 0,001 M de HCl de 1000 de ori este:</p> <p>a) roșie;                      b) oranj;                      c) galbenă;                      d) zmeurie.</p> <p><b>Răspuns:</b> c) galbenă;</p> <p><b>Varianta de rezolvare:</b></p> <p>După diluare concentrația HCl va fi egală cu <math>10^{-6}</math> mol/L.</p> <p>Atunci pH = 6</p> <p>Intervalul de viraj al indicatorului metiloranj este 3,1 – 4,4 =&gt; dacă pH &gt; 4,4 culoarea deja va fi cea caracteristică formei «bazice», adică va fi galbenă.</p> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	1 p.
	<p><b>10.</b> În 1,00 L de soluție apoasă se află 0,365 g acid clorhidric și 6,00 g acid acetic (<math>K_a = K_{\text{dis}} = 1,75 \cdot 10^{-5}</math>). La această soluție se adaugă 3,00 g hidroxid de sodiu. Care este valoarea pH-ului soluției până la și după adăugarea hidroxidului de sodiu?</p> <p>a) 2 și 7;                      b) 3 și 5;                      c) 2 și 5;                      d) 3 și 8.</p> <p><b>Răspuns:</b> c) 2 și 5</p> <p><b>Varianta de rezolvare:</b></p> $v_i(\text{HCl}) = \frac{m_i(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{0,365 \text{ g}}{36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0100 \text{ mol}$ $v_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m_i(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{6,00 \text{ g}}{60,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,100 \text{ mol}$ <p>Acidul clorhidric suprimă disocierea acidului acetic, dar ținând cont de faptul că</p>	1 p.

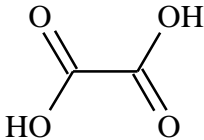
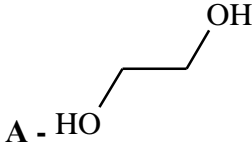
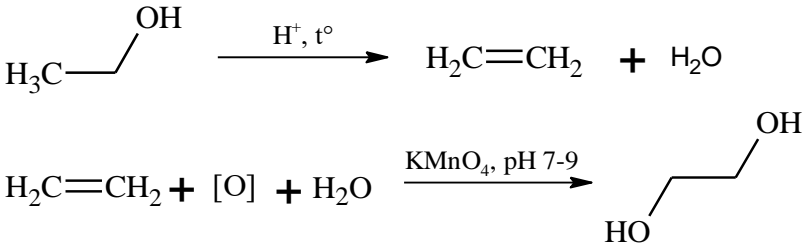
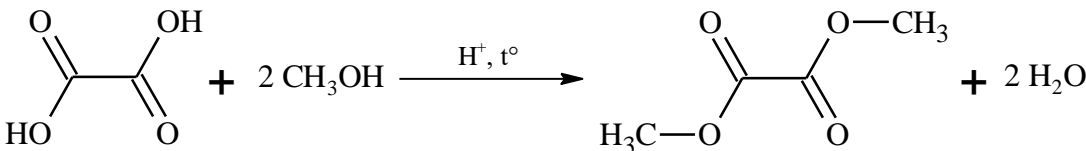
	<p>variantele de răspuns sunt date cu precizie până la numere întregi, se poate afirma cu siguranță că pH-ul soluției inițiale:</p> $c_i(\text{HCl}) = \frac{v_i(\text{HCl})}{V} = \frac{0,0100 \text{ mol}}{1,00 \text{ L}} = 0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(c_i(\text{HCl})) = -\lg 0,0100 = 2$ <p>Respectiv că rămân două variante posibile de răspuns: <b>a)</b> și <b>c)</b>. Trecem la etapa de adăgare a bazei alcaline:</p> $v_{\text{adăgat}}(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{3,00 \text{ g}}{40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0750 \text{ mol}$ <p>În primul rând reacționează HCl:  <math display="block">\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}</math>         Se consumă 0,0100 mol NaOH și rămân 0,0650 mol NaOH neconsumat.          Apoi reacționează CH<sub>3</sub>COOH:  <math display="block">\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}</math>         Pentru această reacție acidul acetic se află în exces =&gt; se formează o soluție tampon, care conține 0,0650 mol CH<sub>3</sub>COONa și 0,0350 mol CH<sub>3</sub>COOH.</p> $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot [\text{H}^+]}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{v_{\text{format}}(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot [\text{H}^+]}{v_{\text{rămas}}(\text{CH}_3\text{COOH})}$ $[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{v_{\text{rămas}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{v_{\text{format}}(\text{CH}_3\text{COONa})} = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0350 \text{ mol}}{0,0650 \text{ mol}} = 9,42 \cdot 10^{-6} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$ $\text{pH} = -\lg(9,42 \cdot 10^{-6}) = 5,03$ <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>		
<b>Problema 1.</b>	<p>O probă de pirită cu masa 1,5000 g (84,00% FeS<sub>2</sub>, 4,85% ZnS, restul – substanțe nevolatile, stabile chimic în procesele menționate) a fost supusă prăjirii utilizând un exces de 40% de aer față de cantitatea necesară pentru oxidarea completă a FeS<sub>2</sub> și ZnS. Gazul obținut a fost introdus în reactorul cu catalizatorul Y pentru oxidarea SO<sub>2</sub> în SO<sub>3</sub>. Gazul format în reactor a fost trecut printr-o soluție care a fost obținută la amestecarea 20,00 mL soluție de KMnO<sub>4</sub> <math>\left( c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0,4875 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)</math> cu 10 mL soluție de acid sulfuric 1 M. La titrarea excesului de permanganat de potasiu se consumă 7,20 mL soluție de sare de fier(II) <math>c(\text{Fe}^{2+}) = 0,5000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}</math>.</p> <p><b>1.1.</b> Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor care au avut loc și determinați gradul de conversie (X) al SO<sub>2</sub> în reactorul de oxidare. Notă: gradul de conversie este egal cu raportul dintre cantitatea substanței reacționate și cantitatea ei inițială:</p> $X(\text{SO}_2) = \frac{v_{\text{reacționat}}(\text{SO}_2)}{v_{\text{inițial}}(\text{SO}_2)}$ <p>Pentru un alt experiment a fost luată aceeași probă de pirită și s-a realizat prăjirea în aceleași condiții, iar gazul format a fost introdus într-un reactor ermetic vidat în prealabil cu volumul 5,00 L. Gazul a rămas în reactor la temperatură constantă de 500°C până la stabilirea presiunii constante egală cu 2,310 atm.</p>		<b>20 p.</b>

	<p><b>1.2.</b> Determinați gradul de conversie SO<sub>2</sub> la atingerea stării de echilibru în aceste condiții. Considerați compoziția aerului ca fiind egală cu 21% O<sub>2</sub> și 79% N<sub>2</sub> (după volum).</p> <p><b>1.3.</b> Determinați constanta de echilibru K<sub>C</sub> în aceste condiții.</p> <p>Catalizatorul Y poate fi considerat eficient, dacă gradul de conversie atinge 95% din gradul de conversie la echilibru.</p> <p><b>1.4.</b> Determinați dacă catalizatorul Y poate fi considerat eficient.</p>	
	<p><b>Rezolvare:</b></p> <p><b>1.1.</b></p> <p>Ecuatiile reacțiilor ce au loc la prăjire:</p> $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{SO}_2 + 2\text{ZnO}$	2 p.
	$m(\text{FeS}_2) = m(\text{pirită}) \cdot \omega(\text{FeS}_2) = 1,5000 \text{ g} \cdot 0,8400 = 1,2600 \text{ g}$ $m(\text{ZnS}) = m(\text{pirită}) \cdot \omega(\text{ZnS}) = 1,5000 \text{ g} \cdot 0,0485 = 0,0728 \text{ g}$	0,5 p.
	$v(\text{FeS}_2) = \frac{m(\text{FeS}_2)}{M(\text{FeS}_2)} = \frac{1,2600 \text{ g}}{120 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,01050 \text{ mol}$ $v(\text{ZnS}) = \frac{m(\text{ZnS})}{M(\text{ZnS})} = \frac{0,0728 \text{ g}}{97 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,00075 \text{ mol}$	0,5 p.
	<p>Cantitatea oxidului de sulf(IV) format:</p> $v_{\text{inițial}}(\text{SO}_2) = v_{\text{reacția cu FeS}_2}(\text{SO}_2) + v_{\text{reacția cu ZnS}}(\text{SO}_2) = \frac{8}{4} \cdot v(\text{FeS}_2) + \frac{2}{2} \cdot v(\text{ZnS}) =$ $= \frac{8}{4} \cdot 0,01050 \text{ mol} + \frac{2}{2} \cdot 0,00075 \text{ mol} = 0,02175 \text{ mol}$	1 p.
	<p>Procesul de oxidare catalitică a oxidului de sulf(IV) cu oxigen cu formarea oxidului de sulf (VI):</p> $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\text{catalizator}} 2\text{SO}_3$	1 p.
	<p>La barbotarea gazului din reactor prin soluția acidulată de permanganat de potasiu:</p> $5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	1 p.
	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	0,5 p.
	<p>La titrare cu soluție de sare de fier(II):</p> $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1 p.
	<p>Atunci:</p> $v(\text{KMnO}_4) = v_{\text{reacția cu SO}_2}(\text{KMnO}_4) + v_{\text{reacția cu Fe}^{2+}}(\text{KMnO}_4)$ $V(\text{KMnO}_4) \cdot c(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} \cdot v_{\text{final}}(\text{SO}_2) + \frac{1}{5} \cdot V(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})$ $\frac{1}{5} \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{2}{5} \cdot v_{\text{final}}(\text{SO}_2) + \frac{1}{5} \cdot V(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})$ $V(\text{KMnO}_4) \cdot c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 2 \cdot v_{\text{final}}(\text{SO}_2) + V(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})$	1 p.

$v_{\text{final}}(\text{SO}_2) = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) - V(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})}{2}$ $v_{\text{final}}(\text{SO}_2) = \frac{0,02000 \text{ L} \cdot 0,4875 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0,00720 \text{ L} \cdot 0,5000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{2} =$ $= 0,003075 \text{ mol}$																					
Atunci, gradul de conversie al SO <sub>2</sub> în primul experiment: $X_{1,\text{SO}_2} = \frac{ \Delta v(\text{SO}_2) }{v_{\text{inițial}}(\text{SO}_2)} = \frac{v_{\text{inițial}}(\text{SO}_2) - v_{\text{final}}(\text{SO}_2)}{v_{\text{inițial}}(\text{SO}_2)} = \frac{0,02175 \text{ mol} - 0,003075 \text{ mol}}{0,02175 \text{ mol}} =$ $= 0,8586 = 85,86\%$	1 p.																				
<b>1.2.</b> Cantitatea de substanță a oxigenului necesară pentru realizarea procesului: $v_{\text{reacționat}}(\text{O}_2) = v_{\text{reacția cu FeS}_2}(\text{O}_2) + v_{\text{reacția cu ZnS}}(\text{O}_2) = \frac{11}{4} \cdot v(\text{FeS}_2) + \frac{3}{2} \cdot v(\text{ZnS}) =$ $= \frac{11}{4} \cdot 0,01050 \text{ mol} + \frac{3}{2} \cdot 0,00075 \text{ mol} = 0,03000 \text{ mol}$	1 p.																				
Cantitatea de substanță a oxigenului rămas în exces după finalizarea procesului de prăjire: $v_{\text{exces}}(\text{O}_2) = 0,4 \cdot v_{\text{reacționat}}(\text{O}_2) = 0,40 \cdot 0,03000 \text{ mol} = 0,01200 \text{ mol}$	1 p.																				
Cantitatea de substanță a azotului în amestecul gazos: $v(\text{N}_2) = \frac{v_{\text{reacționat}}(\text{O}_2) \cdot 1,40}{\chi(\text{O}_2)} \cdot \chi(\text{N}_2) = \frac{0,03000 \text{ mol} \cdot 1,40}{0,21} \cdot 0,79 = 0,1580 \text{ mol}$	1 p.																				
Determinăm gradul de conversie al SO <sub>2</sub> la echilibru. Pentru comoditate alcătuim tabelul: <table><tr><td>Substanța</td><td>SO<sub>2</sub></td><td>O<sub>2</sub></td><td>SO<sub>3</sub></td><td>N<sub>2</sub></td></tr><tr><td>v<sub>i</sub>, mol</td><td>0,02175</td><td>0,01200</td><td>0</td><td>0,1580</td></tr><tr><td>Δv, mol</td><td>- 2 · x</td><td>- x</td><td>+ 2 · x</td><td>0</td></tr><tr><td>v<sub>echilibru</sub>, mol</td><td>0,02175 – 2 · x</td><td>0,01200 – x</td><td>2 · x</td><td>0,1580</td></tr></table>	Substanța	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	v <sub>i</sub> , mol	0,02175	0,01200	0	0,1580	Δv, mol	- 2 · x	- x	+ 2 · x	0	v <sub>echilibru</sub> , mol	0,02175 – 2 · x	0,01200 – x	2 · x	0,1580	
Substanța	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>																	
v <sub>i</sub> , mol	0,02175	0,01200	0	0,1580																	
Δv, mol	- 2 · x	- x	+ 2 · x	0																	
v <sub>echilibru</sub> , mol	0,02175 – 2 · x	0,01200 – x	2 · x	0,1580																	
Cantitatea sumară de substanță a tuturor gazelor din reactor după stabilirea echilibrului: $v_{\text{echilibru}} = v_{\text{echilibru}}(\text{SO}_2) + v_{\text{echilibru}}(\text{O}_2) + v_{\text{echilibru}}(\text{SO}_3) + v_{\text{echilibru}}(\text{N}_2) =$ $= (0,02175 - 2 \cdot x + 0,01200 - x + 2 \cdot x + 0,1580) \text{ mol} = (0,19175 - x) \text{ mol}$	1 p.																				
Această cantitate de gaze la temperatura 500°C (773 K) crează presiunea de 2,310 atm (234061 Pa). Atunci, din ecuația Mendeleev-Clapeyron: $v_{\text{echilibru}} = \frac{p_{\text{echilibru}} \cdot V_{\text{reactor}}}{R \cdot T} = \frac{234061 \text{ Pa} \cdot 5,000 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 773 \text{ K}} = 0,18210 \text{ mol}$	1 p.																				
Prin urmare: 0,19175 – x = 0,18210 x = 0,19175 – 0,18210 = 0,00965	0,5 p.																				
Gradul de conversie la echilibru:	1 p.																				



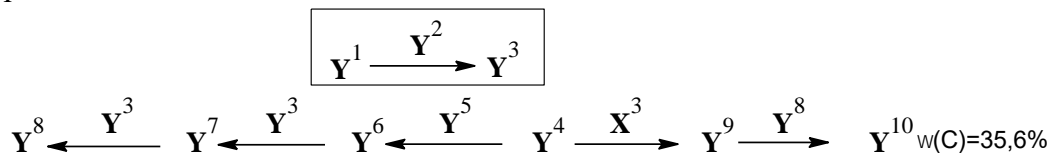
	$X_{\text{echilibru}, \text{SO}_2} = \frac{ \Delta v_{\text{echilibru}}(\text{SO}_2) }{v_{\text{inițial}}(\text{SO}_2)} = \frac{2 \cdot x}{v_{\text{inițial}}(\text{SO}_2)} = \frac{2 \cdot 0,00965 \text{ mol}}{0,02175 \text{ mol}} = 0,8874 = 88,74\%$																																
	<p><b>1.3.</b></p> <p>Introducem într-un tabel valorile cantităților de substanță ale gazelor la echilibru și concentrațiilor molare ale acestora în reactor:</p> <table><tr><th>Substanța</th><th>SO<sub>2</sub></th><th>O<sub>2</sub></th><th>SO<sub>3</sub></th><th>N<sub>2</sub></th></tr><tr><td>v<sub>i</sub>, mol</td><td>0,02175</td><td>0,01200</td><td>0</td><td>0,1580</td></tr><tr><td>Δv<sub>echilibru</sub>, mol</td><td>- 2 · x</td><td>- x</td><td>+ 2 · x</td><td>0</td></tr><tr><td>v<sub>echilibru</sub>, mol</td><td>0,02175 – 2 · x</td><td>0,01200 – x</td><td>2 · x</td><td>0,1580</td></tr><tr><td>v<sub>echilibru</sub>, mol</td><td>0,00245</td><td>0,00235</td><td>0,0193</td><td>0,1580</td></tr><tr><td>C<sub>echilibru</sub>, mol/L</td><td>0,00049</td><td>0,00047</td><td>0,00386</td><td>0,0316</td></tr></table> <p><b>Notă:</b> câte 0,5 p. pentru concentrațiile SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub>.</p>	Substanța	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	v <sub>i</sub> , mol	0,02175	0,01200	0	0,1580	Δv <sub>echilibru</sub> , mol	- 2 · x	- x	+ 2 · x	0	v <sub>echilibru</sub> , mol	0,02175 – 2 · x	0,01200 – x	2 · x	0,1580	v <sub>echilibru</sub> , mol	0,00245	0,00235	0,0193	0,1580	C <sub>echilibru</sub> , mol/L	0,00049	0,00047	0,00386	0,0316	1,5 p.	
Substanța	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>																													
v <sub>i</sub> , mol	0,02175	0,01200	0	0,1580																													
Δv <sub>echilibru</sub> , mol	- 2 · x	- x	+ 2 · x	0																													
v <sub>echilibru</sub> , mol	0,02175 – 2 · x	0,01200 – x	2 · x	0,1580																													
v <sub>echilibru</sub> , mol	0,00245	0,00235	0,0193	0,1580																													
C <sub>echilibru</sub> , mol/L	0,00049	0,00047	0,00386	0,0316																													
	<p>Atunci, valoarea constantei de echilibru în aceste condiții:</p> $K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\left(0,00386 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}{\left(0,00049 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 \cdot 0,00047 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,32 \cdot 10^5 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1}$ <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru expresia corectă a constantei; 1 p. pentru valoarea corectă a constantei.</p>	1,5 p.																															
	<p><b>1.4.</b></p> $\frac{X_{1, \text{SO}_2}}{X_{\text{echilibru}, \text{SO}_2}} = \frac{85,86\%}{88,74\%} = 0,9675 > 0,95 \Rightarrow \text{catalizatorul este eficient}$ <p><b>Notă:</b> se acceptă și alte variante corecte de rezolvare care corespund totalmente condițiilor problemei.</p>	1 p.																															
<b>Problema 2.</b>	<p>Etanolul cu masa 92 g, în rezultatul unor reacții consecutive, a fost transformat în substanța <b>A</b>, cu compoziția C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Substanța <b>A</b> a fost ulterior oxidată până la acid oxalic, care a fost supus reacției de esterificare cu exces de metanol, obținând esterul <b>B</b>.</p> <p><b>2.1.</b> Indicați formula de structură a substanței <b>A</b>.</p> <p><b>2.2.</b> Propuneți o variantă de reacții consecutive care ar permite transformarea etanolului în substanța <b>A</b>. Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare. Pe lângă etanol și produșii transformărilor acestuia, puteți folosi orice substanțe anorganice. Indicați condițiile de desfășurare ale acestor procese. Pentru simplificarea ecuațiilor reacțiilor de oxidare, puteți utiliza [O], iar pentru reacțiile de reducere puteți utiliza [H], obligatoriu indicând reagentul oxidant/reducător și condițiile de realizare.</p> <p><b>2.3.</b> Scrieți ecuația reacției de esterificare a acidului oxalic cu exces de metanol, indicând condițiile de realizare ale procesului.</p> <p><b>2.4.</b> Determinați masa metanolului necesar pentru esterificare, dacă substanța <b>A</b> a fost obținută cu un randament de 70%, randamentul acidului oxalic în reacția de oxidare a substanței <b>A</b> a constituit 60%, iar metanolul trebuie luat cu un exces de 30% față de cel necesar teoretic.</p> <p>O parte din substanța <b>B</b> (0,04000 mol) a fost transferată într-un balon cotat de 100,0 mL, dizolvată în apă și volumul soluției a fost adus până la cotă. Soluția</p>		<b>12 p.</b>																														

	<p>obținută a fost amestecată cu 100,0 mL soluție de NaOH 0,04000 M. Pentru a determina viteza de reacție după hidroxidul de sodiu, s-a utilizat metoda titrimetrică. În acest scop, peste 20 de minute după amestecarea soluțiilor, din amestecul de reacție a fost prelevată o probă de 20,00 mL, la care s-a adăugat 10,00 mL soluție 0,05000 M de HCl. Soluția obținută a fost titrată cu o soluție 0,04000 M de NaOH în prezența fenolftaleinei, consumându-se 6,40 mL de soluție de NaOH.</p> <p><b>2.5.</b> Scrieți ecuația reacției de hidroliză bazică a substanței <b>B</b>, precum și ecuațiile tuturor reacțiilor, care au fost realizate în decursul determinării vitezei de reacție.</p> <p><b>2.6.</b> Determinați viteza medie de consum a bazei (în mol/(L·s)) în primele 20 minute de la începutul reacției la 25°C.</p> <p><b>2.7.</b> Determinați temperatura la care trebuie de realizat hidroliza pentru a dubla viteza de reacție, dacă coeficientul de temperatură pentru reacția dată este egal cu 2.</p> <p><b>Notă:</b> în toate ecuațiile reacțiilor pentru substanțele organice folosiți formulele de structură (semidesfășurate sau desfășurate).</p>	
	<p><b>Rezolvare:</b></p> <p><b>2.1.</b></p> <p>Gradul de nesaturabilitate al compusului <b>A</b> este egal cu 0:</p> $GN = \frac{2 \cdot n(C) + 2 - n(H)}{2} = \frac{2 \cdot 2 + 2 - 6}{2} = 0$ <p>Oxidarea compusului dat duce la formarea acidului oxalic:</p>  <p>Rezultă, că substanța <b>A</b> – etan-1,2-diol.</p>	
	 <p><b>A</b> - HO</p>	1 p.
	<p><b>2.2.</b></p> <p>Transformarea etanolului în etan-1,2-diol poate fi realizată prin deshidratarea etanolului până la etenă, cu oxidarea blândă ulterioară.</p>	
	 <p><b>Notă:</b> 2 p. în sumă pentru toate reacțiile, care permit realizarea transformării necesare.</p>	2 p.
	<p><b>2.3.</b></p>  <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru formulele tuturor substanțelor; 0,25 p. pentru coeficienții stoechiometrici; 0,25 p. pentru condițiile indicate.</p>	1 p.
	<p><b>2.4.</b></p>	0,25 p.

	<p>Determinăm cantitatea de substanță a etanolului:</p> $v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{92 \text{ g}}{46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2 \text{ mol}$	
	<p>În baza ecuațiilor reacțiilor din 2 mol de etanol teoretic se obțin 2 mol de etan-1,2-diol. Luând în considerație randamentul procesului de transformare a etanolului în etan-1,2-diol:</p> $v(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = v_{\text{teor.}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) \cdot \eta_1 = 2 \text{ mol} \cdot 0,7 = 1,4 \text{ mol}$ <p>Din 1,4 mol de etan-1,2-diol la oxidare teoretic trebuie să se obțină 1,4 mol de acid oxalic.</p> <p>Atunci, ținând cont de randamentul procesului de oxidare:</p> $v(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = v_{\text{teor.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \eta_2 = 1,4 \text{ mol} \cdot 0,6 = 0,84 \text{ mol}$	0,5 p.
	<p>Atunci conform ecuației reacției ținând cont de excesul de 30%:</p> $v_{\text{neces.}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 2 \cdot v(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1,3 = 2 \cdot 0,84 \text{ mol} \cdot 1,3 = 2,184 \text{ mol}$	0,5 p.
	$m_{\text{neces.}}(\text{CH}_3\text{OH}) = v_{\text{neces.}}(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{OH}) = 2,184 \text{ mol} \cdot 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 69,89 \text{ g}$	0,25 p.
	<p><b>2.5.</b></p> $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O}-\text{CH}_3 \\ \parallel & & \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C} & - & \text{C}-\text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{O} & & \text{O} \end{array} + 2 \text{NaOH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} & & \text{ONa} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{NaO}-\text{C} & - & \text{C}-\text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{O} & & \text{O} \end{array} + 2 \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{ONa} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{NaO}-\text{C} & - & \text{C}-\text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{O} & & \text{O} \end{array} + 2 \text{HCl} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} & & \text{OH} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{HO}-\text{C} & - & \text{C}-\text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{HO} & & \text{O} \end{array} + 2 \text{NaCl}$ <p>La titrare:</p> $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{OH} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{HO}-\text{C} & - & \text{C}-\text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{HO} & & \text{O} \end{array} + 2 \text{NaOH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} & & \text{ONa} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{NaO}-\text{C} & - & \text{C}-\text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{O} & & \text{O} \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O}$ <p><b>Notă:</b> interacțiunea HCl cu NaOH se punctează doar o dată. Se acceptă și variantele hidrolizei numai unei grupări esterice din două posibile.</p> <p>Hidroliza până la oxalatul de sodiu sau până la metoxi(oxo)acetatul de sodiu – 1 p.</p> <p>Interacțiunea oxalatului de sodiu sau metoxi(oxo)acetatului de sodiu cu HCl – 0,5 p.</p> <p>Interacțiunea acidului oxalic sau acidului metoxi(oxo)acetic cu hidroxidul de sodiu – 0,5 p.</p> <p>Interacțiunea HCl cu NaOH – 0,5 p.</p>	2,5 p.
	<p><b>2.6.</b></p> $v(\text{HCl}) = V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) = 0,01000 \text{ L} \cdot 0,05000 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0005000 \text{ mol}$ $v_{\text{titrant}}(\text{NaOH}) = V_{\text{titrant}}(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) = 0,00640 \text{ L} \cdot 0,04000 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,000256 \text{ mol}$	2 p.

	$v(\text{HCl}) + 2 \cdot v_{\text{format}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = v_{\text{rămas, ali c.}}(\text{NaOH}) + v_{\text{titrant}}(\text{NaOH}) + 2 \cdot v_{\text{reacționat}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ $v_{\text{format}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = v_{\text{reacționat}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ $\Rightarrow$ $v(\text{HCl}) = v_{\text{rămas, ali c.}}(\text{NaOH}) + v_{\text{titrant}}(\text{NaOH})$ $v_{\text{rămas, ali c.}}(\text{NaOH}) = v(\text{HCl}) - v_{\text{titrant}}(\text{NaOH}) = 0,0005000 \text{ mol} - 0,0002560 \text{ mol} = 0,0002440 \text{ mol}$ <p>Atunci cantitatea totală de bază rămasă în vas peste 20 de minute:</p> $v_{\text{rămas}}(\text{NaOH}) = v_{\text{rămas, ali c.}}(\text{NaOH}) \cdot \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{alic.}}} = 0,0002440 \text{ mol} \cdot \frac{200,0 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} = 0,002440 \text{ mol}$ <p>Iar cantitatea bazei inițial adăugate:</p> $v_{\text{total}}(\text{NaOH}) = V_i(\text{NaOH}) \cdot c_i(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ L} \cdot 0,04000 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,004000 \text{ mol}$		
	<p>Atunci viteza de reacție:</p> $v_{\text{medie}} = \frac{v_{\text{total}}(\text{NaOH}) - v_{\text{rămas}}(\text{NaOH})}{V_{\text{total}} \cdot \tau} = \frac{0,004000 \text{ mol} - 0,002440 \text{ mol}}{0,2000 \text{ L} \cdot 20 \cdot 60 \text{ s}} = 6,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$	1 p.	
	<p><b>2.7.</b> Conform regulii van't Hoff:</p> $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$ <p>Viteza de reacție trebuie să se mărească de 2 ori <math>\Rightarrow \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2</math></p> <p>Coeficientul de temperatură al vitezei de reacției <math>\gamma = 2</math></p> $2 = 2^{\frac{\Delta T}{10}} \Rightarrow \frac{\Delta T}{10} = 1 \Rightarrow \Delta T = 10 \text{ grad}$		
	Pentru ca viteza de reacție să se dubleze, temperatura trebuie să se mărească cu 10 grade $\Rightarrow$ la 35°C.	1 p.	
	<b>Notă:</b> se admit și alte variante de rezolvare corectă, care totalmente corespund condițiilor problemei.		
<b>Problema 3.</b>	<p>La interacțiunea gazului <b>X<sup>1</sup></b> cu oxigenul în condiții speciale se obține substanța heterociclică <b>X<sup>2</sup></b>, care la interacțiunea cu metanolul formează <b>X<sup>3</sup></b> (<math>\omega(\text{C}) = 47,4\%</math>). La interacțiunea <b>X<sup>2</sup></b> cu amoniac poate fi obținut <b>X<sup>4</sup></b> (<math>\omega(\text{C}) = 39,3\%</math>). <b>X<sup>4</sup></b> și-a găsit aplicare pentru purificarea gazelor impurificate cu hidrogen sulfurat.</p> <p><b>3.1.</b> Indicați formulele de structură (semidesfășurate sau desfășurate) ale substanțelor <b>X<sup>1</sup></b> – <b>X<sup>4</sup></b>.</p> <p><b>3.2.</b> Prezentați ecuația reacției de utilizare principală a gazului <b>X<sup>1</sup></b>.</p> <p><b>3.3.</b> Scrieți ecuația reacției care stă la baza purificării gazelor impurificate cu hidrogen sulfurat utilizând <b>X<sup>4</sup></b>. Indicați, cum poate fi izolat hidrogenul sulfurat absorbit de soluția <b>X<sup>4</sup></b>, fără utilizarea reagenților suplimentari.</p>		<b>27 p.</b>

**X<sup>3</sup>** este folosit pentru producerea reagentului **Y<sup>10</sup>** utilizat în sinteza organică. O variantă de sinteză a acestuia pornind de la substanțele simple **Y<sup>1</sup>**, **Y<sup>2</sup>**, **Y<sup>4</sup>**, **Y<sup>5</sup>** este prezentată în următoarea schemă:



Se știe că **Y**<sup>1</sup> reprezintă un metal alcalin din perioada a treia. Dacă la amestecul de **Y**<sup>1</sup> și **Y**<sup>4</sup> (masa amestecului 5,00 g) se adaugă apă, se degajă gazul **Y**<sup>2</sup> cu volumul de 3,03 L (c. n.) și se formează o soluție adevărată.

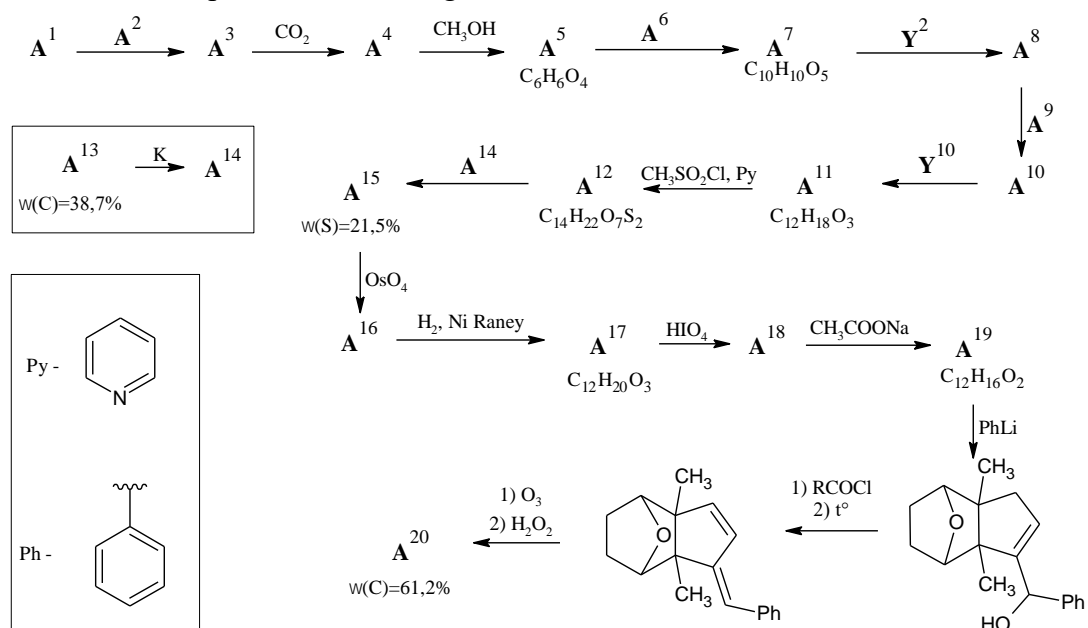
**Y<sup>2</sup> poate reactiona cu gazul Y<sup>5</sup> la iradiere cu ultraviolet (reactie radicalică în lanț).**

**Y<sup>6</sup>** reprezintă o substanță albă volatilă. La 200°C și presiunea de 1 atm densitatea vaporilor acestui compus este 6,88 g/dm<sup>3</sup>, iar la mărirea temperaturii densitatea relativă a acestuia față de hidrogen scade, atingând valoarea 66,75 la temperaturi mai mari de 1000°C.

În reacția de aditie între 1 mol  $\mathbf{Y}^7$  și 2 mol  $\mathbf{Y}^3$  se formează  $\mathbf{Y}^8$ .

### 3.4. Stabiliti formulele substanțelor $\mathbf{Y}^1 - \mathbf{Y}^{10}$ .

Schema de sinteză a substanței **A**<sup>20</sup>, prezentată mai jos, reprezintă un exemplu de sinteză, în care poate fi folosit reagentul **Y**<sup>10</sup>.



**A<sup>1</sup>** reprezintă o substanță organică cu structură liniară.

**A<sup>2</sup>** reprezintă un compus organomagnezic cu partea de masă a carbonului de 16,1%.

**A<sup>6</sup>** este un compus aromatic și are aceeași compoziție calitativă ca și **X<sup>2</sup>**.

Reacția de transformare a **A**<sup>7</sup> în **A**<sup>8</sup> se realizează în așa mod, încât 1 mol de **A**<sup>7</sup> să reacționeze doar cu 1 mol de **Y**<sup>2</sup>. În **A**<sup>8</sup> la atomii de carbon sp<sup>2</sup>-hibridizați lipsesc atomii de hidrogen.

**A<sup>13</sup>** este una dintre substanțele care se adaugă la gazele naturale pentru a le conferi miros.

**3.5.** Prezentați formulele de structură (semidesfășurate sau desfășurate) ale substanțelor  $\mathbf{A}^1 - \mathbf{A}^{20}$ .

**Rezolvare:**

### 3.1.

În problemă adesea sunt date părțile de masă ale unor elemente, cea ce oferă

4 p.

posibilitatea de a determina formula substanței sau cel puțin de a presupune formula posibilă, care în ansamblu cu alte proprietăți oferă informații pentru determinarea exactă a formulei structurale.

Pe exemplul  $X^3$ :

$$\omega(C) = \frac{n(C) \cdot M_r(C)}{M_r(X^3)}$$

$$M_r(X^3) = \frac{n(C) \cdot M_r(C)}{\omega(C)} = \frac{n(C) \cdot 12}{0,474} = 25,32 \cdot n(C)$$

Se poate presupune, că numărul atomilor de carbon trebuie să fie multiplu al 3. Atunci:

$$M_r(X^3) = 25,32 \cdot 3 = 75,96 \approx 76$$

Stabilim, ce elemente se pot conține în această moleculă.

Scădem trei atomi de carbon:

$$76 - 3 \cdot 12 = 40$$

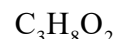
Gazul  $X^1$  a reacționat cu oxigen, iar substanța obținută a reacționat cu metanolul.

Așadar, este foarte probabil în  $X^3$  să fie prezenți atomi de oxigen.

$$40 / 16 = 2,5 \Rightarrow \text{poate conține nu mai mult de doi atomi de oxigen.}$$

$$40 - 16 \cdot 2 = 8 - \text{pot fi încă 8 atomi de hidrogen.}$$

Atunci formula probabilă este:



Gradul de nesaturabilitate:


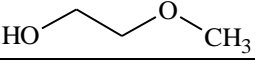
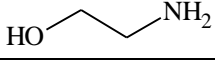
$$GN = \frac{n(C) \cdot 2 + 2 - n(H) - n(Hal) + n(N)}{2} = \frac{3 \cdot 2 + 2 - 8}{2} = 0 \Rightarrow \text{este o substanță}$$

saturată aciclică.

Ținând cont de reacția cu metanolul, poate fi făcută presupunerea, că substanța heterociclică  $X^2$  este oxiranul, iar produsul interacțiunii cu metanolul  $X^3$  – 2-metoxietan-1-ol.

Prin analogie cu formarea  $X^3$  din  $X^2$ , la interacțiunea  $X^2$  cu  $NH_3$  se formează 2-aminoetan-1-ol.

Atunci gazul  $X^1$  este etena, care formează oxiran la interacțiunea cu oxigen în prezența unui catalizator de argint.

$X^1$	$X^2$	$X^3$	$X^4$
$H_2C=CH_2$			
1 p.	1 p.	1 p.	1 p.

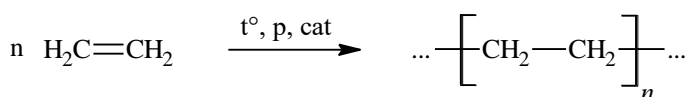
**Notă:** lipsa fiecărui atom de hidrogen în substanța organică se penalizează cu 0,1 p.

În cazul etenei pentru formula moleculară în loc de cea structurală se acordă 0,75 p.

În alte cazuri 0 p.

### 3.2.

Utilizarea principală a etenei – reacția de polimerizare:



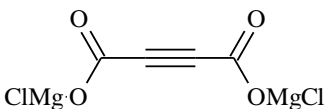
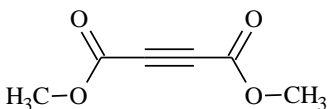
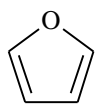
**Notă:** 1 p. pentru ecuația reacției de formare a polietilenei. Dacă este numai indicat că se formează polietilena – 0,5 p.

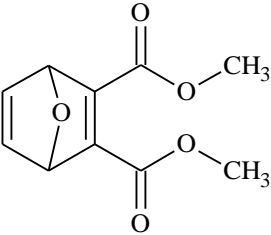
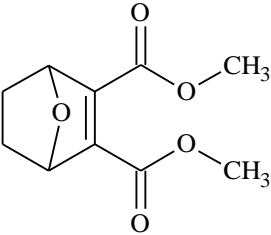

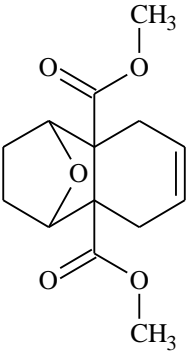
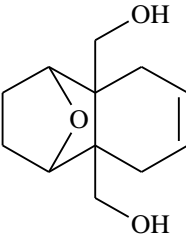
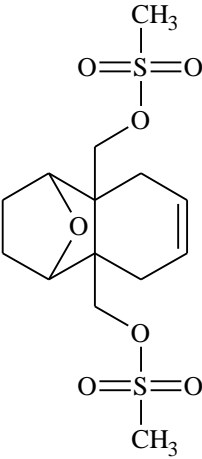
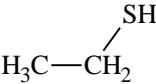
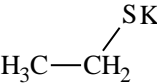
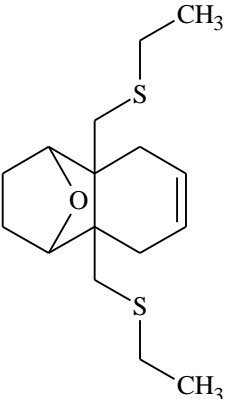
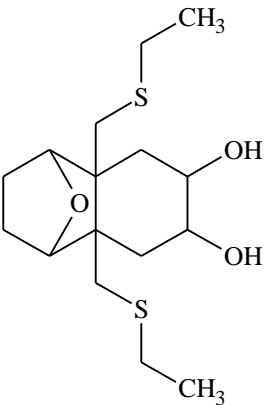
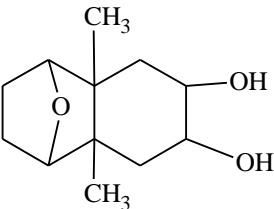
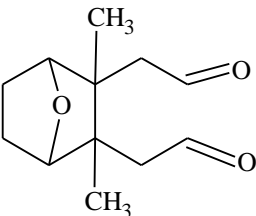
### 3.3.

Reacția care stă la baza purificării gazelor impurificate cu sulfura de hidrogen:

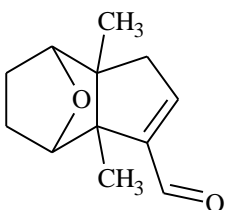
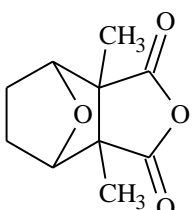


Procesul este reversibil. Echilibrul poate fi deplasat în stânga, adică poate fi asigurată degajarea sulfurii de hidrogen absorbite, prin reducerea presiunii și

<p>mărirea temperaturii.  <b>Notă:</b> 1 p. – ecuația reacției; 0,5 p. – condiția deplasării echilibrului.</p>																								
<p><b>3.4.</b>  Metalul alcalin din perioada a treia este sodiul (<math>Y^1</math>). La interacțiunea sodiului cu apa se degajă hidrogen <math>\Rightarrow Y^2</math> – hidrogen.  La interacțiunea sodiului cu hidrogen se formează hidrură de sodiu (<math>Y^3</math> - NaH).  La interacțiunea amestecului de <math>Y^1</math> și <math>Y^4</math> cu apa de asemenea se formează hidrogen și are loc formarea unei soluții adevărate <math>\Rightarrow Y^4</math> la fel trebuie să reacționeze cu apa sau cu baza alcalina formată.  Determinăm masa molară pentru <math>Y^6</math> la 200°C:</p> $M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{6,88 \cdot 10^3 \frac{g}{m^3} \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot (273 + 200) K}{101325 Pa} = 267 \frac{g}{mol}$ <p>Iar la 1000°C:</p> $M = M(H_2) \cdot D_{H_2} = 66,75 \cdot 2 \frac{g}{mol} = 133,5 \frac{g}{mol}$ <p>Selectând după proprietăți, aflăm că <math>Y^6</math> este <math>AlCl_3</math>, care în fază gazoasă reprezintă un dimer, ce se transformă în monomer la mărirea temperaturii.  <math>Y^5</math> este clorul, interacțiunea căruia cu hidrogenul are loc sub acțiunea iradierii ultraviolete.  După partea de masă a carbonului în <math>Y^{10}</math> poate fi dedusă formula <math>Y^{10}</math>.</p> <table border="1"> <tr> <td><math>Y^1</math> – Na</td><td><math>Y^3</math> – NaH</td><td><math>Y^5</math> – Cl<sub>2</sub></td><td><math>Y^7</math> – Na[AlH<sub>4</sub>]</td><td><math>Y^9</math> – Al(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></td></tr> <tr> <td>0,25 p.</td><td>0,5 p.</td><td>0,5 p.</td><td>0,5 p.</td><td>1 p.</td></tr> <tr> <td><math>Y^2</math> – H<sub>2</sub></td><td><math>Y^4</math> – Al</td><td><math>Y^6</math> – AlCl<sub>3</sub></td><td><math>Y^8</math> – Na<sub>3</sub>[AlH<sub>6</sub>]</td><td><math>Y^{10}</math> – Na[AlH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</td></tr> <tr> <td>0,25 p.</td><td>0,5 p.</td><td>0,5 p.</td><td>0,5 p.</td><td>1 p.</td></tr> </table>					$Y^1$ – Na	$Y^3$ – NaH	$Y^5$ – Cl <sub>2</sub>	$Y^7$ – Na[AlH <sub>4</sub> ]	$Y^9$ – Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,25 p.	0,5 p.	0,5 p.	0,5 p.	1 p.	$Y^2$ – H <sub>2</sub>	$Y^4$ – Al	$Y^6$ – AlCl <sub>3</sub>	$Y^8$ – Na <sub>3</sub> [AlH <sub>6</sub> ]	$Y^{10}$ – Na[AlH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,25 p.	0,5 p.	0,5 p.	0,5 p.	1 p.
$Y^1$ – Na	$Y^3$ – NaH	$Y^5$ – Cl <sub>2</sub>	$Y^7$ – Na[AlH <sub>4</sub> ]	$Y^9$ – Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>																				
0,25 p.	0,5 p.	0,5 p.	0,5 p.	1 p.																				
$Y^2$ – H <sub>2</sub>	$Y^4$ – Al	$Y^6$ – AlCl <sub>3</sub>	$Y^8$ – Na <sub>3</sub> [AlH <sub>6</sub> ]	$Y^{10}$ – Na[AlH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]																				
0,25 p.	0,5 p.	0,5 p.	0,5 p.	1 p.																				
<p><b>3.5.</b>  Descifrarea substanțelor <math>A^1 - A^{20}</math>.  În schema de transformări sunt date părțile de masă ale elementelor în unele substanțe sau formulele lor moleculare, ceea ce ne ajută în descifrarea schemei de transformări.  În plus, sunt date și alte sugestii.  <math>A^1</math> – are structura liniară <math>\Rightarrow</math> este acetilena.  <math>A^2</math>:</p> $\omega(C) = \frac{n(C) \cdot M(C)}{M(A^2)} \Rightarrow$ $M(A^2) = \frac{n(C) \cdot M(C)}{\omega(C)} = \frac{12 \frac{g}{mol} \cdot n(C)}{0,161} = 74,5 \cdot n(C) \frac{g}{mol}$ <p>Dacă conține în compoziția sa 1 atom de carbon, poate conține clor (35,5), un atom de magneziu și 3 atomi de hidrogen <math>\Rightarrow CH_3MgCl</math>  Se potrivește după transformările ulterioare.  Și așa mai departe.</p>																								
$A^1$ – $HC \equiv CH$ 0,5 p.	$A^2$ – $CH_3MgCl$ 0,5 p.	$A^3$ – $ClMg \equiv MgCl$ 0,5 p.	15 p.																					
$A^4$ – 	$A^5$ – 	$A^6$ – 																						

0,5 p. <b>A<sup>7</sup></b> –	0,5 p. <b>A<sup>8</sup></b> –	0,5 p. <b>A<sup>9</sup></b> –
		
1 p. <b>A<sup>10</sup></b> –	1 p. <b>A<sup>11</sup></b> –	1 p. <b>A<sup>12</sup></b> –
		
1 p. <b>A<sup>13</sup></b> –	1 p. <b>A<sup>14</sup></b> –	1 p. <b>A<sup>15</sup></b> –
		
0,5 p. <b>A<sup>16</sup></b> –	0,5 p. <b>A<sup>17</sup></b> –	0,5 p. <b>A<sup>18</sup></b> –
		
1 p.	0,5 p.	1 p.



	<p><b>A<sup>19</sup></b> –</p>  <p>1 p.</p>	<p><b>A<sup>20</sup></b> –</p>  <p>1 p.</p>		
<p><b>Notă:</b> pierderea fiecărui atom de hidrogen se penalizează cu 0,1 p.</p>				