

OLIMPIADA LA CHIMIE

etapa raională/municipală, 14 februarie 2026, Clasa a XII-a

Soluții și barem de evaluare

Total 100 p.

Item	Soluții și norme de evaluare	Punctaj	Total punctaj
Test	<p>1. O probă de hidroxid de potasiu cu masa de 1,0886 g a fost dizolvată într-un balon cotat cu volumul de 250,0 mL. Pentru titrarea a 50,0 mL volum alicot de soluție obținută se consumă 38,47 mL soluție de acid sulfuric cu concentrația de 0,0503 mol/L. Gradul de puritate (%) al probei de hidroxid de potasiu este:</p> <p>a) 97,5; b) 100,0; c) 99,5; d) 98,9.</p> <p>Răspuns: c) 99,5</p> <p>Varianta de rezolvare:</p> <p>Ecuatia chimică a procesului de titrare:</p> $2 KOH + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2 H_2O$ $v_{al.}(KOH) = 2 \cdot v(H_2SO_4) = 2 \cdot c(H_2SO_4) \cdot V_{sol.}(H_2SO_4) =$ $= 2 \cdot 0,0503 \frac{mol}{L} \cdot 0,03847 L = 3,870 \cdot 10^{-3} mol$ $v_{\Sigma}(KOH) = v_{al.}(KOH) \cdot \frac{V_{sol.}(KOH)}{V_{al.}(KOH)} = 3,870 \cdot 10^{-3} mol \cdot \frac{250,0 mL}{50,0 mL} = 0,01935 mol$ <p>Masa de substanță KOH conținută în 250,0 mL soluție:</p> $m_{\Sigma}(KOH) = v_{\Sigma}(KOH) \cdot M(KOH) = 0,01935 mol \cdot 56 \frac{g}{mol} = 1,0836 g$ <p>Puritatea probei de hidroxid de potasiu (partea de masă a KOH în proba analizată):</p> $\omega(KOH) = \frac{m_{\Sigma}(KOH)}{m(proba)} = \frac{1,0836 g}{1,0886 g} = 0,995 = 99,5\%$ <p>Notă: este necesar de a indica doar răspunsul; pentru răspunsul corect – 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	2 p.	26 p.
	<p>2. Efectul termic al reacției de neutralizare a amoniacului cu acid azotic este $Q_r = 106,09$ kJ/mol. Determinați masa apei care se poate evapora datorită căldurii degajate în reacția de neutralizare a 212,5 kg de amoniac. Căldura specifică de vaporizare a apei: $L = 2684$ kJ/kg.</p> <p>a) 494,1 g; b) 39,53 g; c) 494,1 kg; d) 39,53 kg.</p>	2 p.	

	<p>Răspuns: c) 494,1 kg</p> <p>Varianta de rezolvare:</p> <p>Ecuatia termochimică a reacției de neutralizare:</p> $NH_3 + HNO_3 = NH_3NO_3 + 106,09 \text{ kJ}$ <p>Determinăm cantitatea de substanță a NH₃:</p> $\nu(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{M(NH_3)} = \frac{212,5 \text{ kg}}{17 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 12,5 \text{ kmol}$ <p>Atunci cantitatea de căldură care se elimină:</p> $Q = Q_r \cdot \nu(NH_3) = 106,09 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 12500 \text{ mol} = 106,09 \frac{\text{MJ}}{\text{kmol}} \cdot 12,5 \text{ kmol} = 1326,125 \text{ MJ} = 1326125 \text{ kJ}$ <p>Atunci masa apei, care pentru evaporare consumă această cantitate de caldură:</p> $m(H_2O) = \frac{Q}{L} = \frac{1326125 \text{ kJ}}{2684 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 494,1 \text{ kg}$ <p>Notă: este necesar de a indica doar răspunsul; pentru răspunsul corect – 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p</p>		
	<p>3. Pentru a mări de 8 ori viteza reacției chimice care decurge conform ecuației $2 CO + O_2 \longrightarrow 2 CO_2$ este necesar de a mări concentrația:</p> <p>a) oxidului de carbon(II) de 8 ori; b) oxidului de carbon(II) de 2 ori; c) oxigenului de 4 ori; d) oxigenului de 8 ori.</p> <p>Răspuns: d) oxigenului de 8 ori</p> <p>Varianta de rezolvare:</p> <p>Legea acțiunii maselor reprezintă legea fundamentală a cineticii chimice: viteza de reacție este direct proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor reactante ridicate la indicii de putere egali cu coeficienții stoechiometrici. În cazul reacției date legea acțiunii maselor se exprimă prin ecuația:</p> $\nu_0 = k \cdot C_{CO}^2 \cdot C_{O_2}$ <p>Viteza acestei reacției este direct proporțională cu concentrația oxigenului, de aceea pentru mărirea vitezei de 8 ori trebuie de mărit concentrația oxigenului de 8 ori.</p> <p>Notă: este necesar de a indica doar răspunsul; pentru răspunsul corect – 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	1 p.	
	<p>4. La producerea carburii de calciu în calitate de materii prime este folosit antracitul cu un conținut de 96% carbon și varul nestins (în continuare „var”) cu</p>	2 p.	

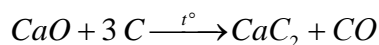
un conținut de 85% CaO. Pentru a obține 1 tonă de carbură de calciu tehnică cu un conținut de 90% CaC₂ este nevoie de:

- a)** 536,2 kg var; 726,9 kg antracit; **b)** 926,4 kg var; 527,3 kg antracit;
c) 230,9 kg var; 626,4 kg antracit; **d)** 762,3 kg var; 625,2 kg antracit.

Răspuns: b) 926,4 kg var; 527,3 kg antracit

Varianta de rezolvare:

Ecuatia chimică a procesului de obținere a carburii de calciu:



Masa substanței CaC₂ în carbura de calciu tehnic:

$$m(CaC_2) = \frac{m(\text{produs}) \cdot \omega(CaC_2)}{100\%} = \frac{1000 \text{ kg} \cdot 90\%}{100\%} = 900 \text{ kg}$$

$$\nu(CaC_2) = \frac{m(CaC_2)}{M(CaC_2)} = \frac{900 \text{ kg}}{64 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 14,06 \text{ kmol}$$

Atunci, cantitățile necesare de oxid de calciu și carbon:

$$\nu(CaO) = \nu(CaC_2) = 14,06 \text{ kmol}$$

$$\nu(C) = 3 \cdot \nu(CaC_2) = 3 \cdot 14,06 \text{ kmol} = 42,18 \text{ kmol}$$

$$m(CaO) = \nu(CaO) \cdot M(CaO) = 14,06 \text{ kmol} \cdot 56 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 787,4 \text{ kg}$$

$$m(\text{var nestins}) = \frac{m(CaO)}{\omega(CaO)} = \frac{787,4 \text{ kg}}{0,85} = 926,4 \text{ kg}$$

$$m(C) = \nu(C) \cdot M(C) = 42,18 \text{ kmol} \cdot 12 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 506,2 \text{ kg}$$

$$m(\text{antracit}) = \frac{m(C)}{\omega(C)} = \frac{506,2 \text{ kg}}{0,96} = 527,3 \text{ kg}$$

Notă: este necesar de a indica doar răspunsul; pentru răspunsul corect – 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

5. Se consideră reacția elementară $2A + B \rightarrow C + 3D$. Viteza de reacție este egală cu $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$. La mărirea temperaturii cu fiecare 10°C viteza de reacție crește de 3 ori. Concentrația substanței B (mol/L) reacționată timp de 10 s la o temperatură cu 50°C mai mare este:

- a)** 0,00486; **b)** 0,1458; **c)** 0,0486; **d)** 0,0972.

Răspuns: c) 0,0486

Varianta de rezolvare:

3 p.

La creșterea temperaturii cu fiecare 10 grade, viteza reacției crește de 3 ori => coeficientul de temperatură al reacției $\gamma = 3$.

Conform legii Van't Hoff:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Calculăm viteza de reacție la temperatura cu 50°C mai mare:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot 3^{\frac{\Delta T}{10}} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \cdot 3^{\frac{50}{10}} = 4,86 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Viteza poate fi exprimată prin modificarea concentrației oricărui reactant sau produs al reacției, ținând cont de coeficienții stoichiometrici conform ecuației:

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta c(A)}{\Delta \tau} = -\frac{\Delta c(B)}{\Delta \tau} = \frac{\Delta c(C)}{\Delta \tau} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta c(D)}{\Delta \tau}$$

$$\Delta c(B) = -1 \cdot v_{T_2} \cdot \Delta t = -4,86 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \cdot 10 \text{ s} = -0,0486 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\Rightarrow c_{\text{react.}}(B) = 0,0486 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

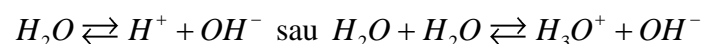
Notă: este necesar de a indica doar răspunsul; pentru răspunsul corect – 3 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

6. Produsul ionic al apei este egal cu $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$. Gradul de disociere al apei α este: 1 p.

- a) $1,0 \cdot 10^{-7} \%$; b) $3,5 \cdot 10^{-9} \%$;
c) $1,8 \cdot 10^{-7} \%$; d) $1,0 \cdot 10^{-12} \%$.

Răspuns: c) $1,8 \cdot 10^{-7} \%$

Varianta de rezolvare:



Produsul ionic:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Gradul de disociere:

$$\alpha = \frac{N_{\text{molecule disociate}}}{N_{\text{total molecule}}} = \frac{v_{\text{molecule disociate}}}{v_{\text{total molecule}}} = \frac{c_{\text{molecule disociate}}}{c_{\text{total molecule}}} = \frac{[H^+]}{c(H_2O)} = \frac{[H_3O^+]}{c(H_2O)} = \frac{[OH^-]}{c(H_2O)}$$

$$[H^+] = [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Calculăm cantitatea de substanță a apei într-un litru de apă:

$$c(H_2O) = \frac{v(H_2O)}{V} = \frac{\frac{m(H_2O)}{M(H_2O)}}{V} = \frac{V \cdot \rho(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{\rho(H_2O)}{M(H_2O)} =$$

$$= \frac{1000 \frac{g}{L}}{18 \frac{g}{mol}} = 55,56 \frac{mol}{L}$$

Calculăm gradul de disociere al apei:

$$\alpha = \frac{10^{-7}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-9} = 1,8 \cdot 10^{-7}\%$$

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

7. Patru soluții (A – D) au fost obținute prin dizolvarea în volume egale de apă (1 L) a 3 g de sulfat de sodiu (soluția A), 5 g de clorură de amoniu (soluția B), 2 g de etilat de sodiu (etoxid de sodiu) (soluția C), 5 g de acetat de sodiu (soluția D).

Valoarea pH-ului soluțiilor crește conform șirului:

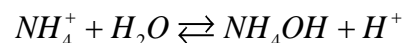
a) A<B<D<C; b) B<A<D<C; c) C<D<B<A; d) A<B<D<C.

Răspuns: b) B<A<D<C

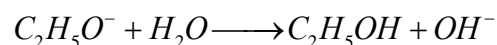
Comentariu:

Soluția A: $Na_2SO_4 \longrightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$ - sare a unui acid tare și a unei baze tari, nu se supune hidrolizei, pH = 7.

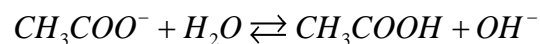
Soluția B: $NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$ - sare a unui acid tare și a unei baze slabe, se supune hidrolizei după cation, pH < 7.



Soluția C: $C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5O^- + Na^+$ - sare a unui acid foarte slab (a etanolului) și a unei baze tari, se supune hidrolizei complete, mediu bazic puternic, pH > 7.



Soluția D: $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$ - sare a unui acid slab și a unei baze tari, se supune hidrolizei după anion, pH > 7.



Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

8. Cu ce este egală valoarea pH-ului soluției, obținute prin amestecarea a 1 L soluție de hidroxid de sodiu cu pOH = 3 și 1 L soluție de acid acetic cu pH = 3? Constanta de disociere a acidului acetic $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

a) 3; b) 7 c) 8; d) 9.

Răspuns: a) 3

Varianta de rezolvare:

Avem volume egale de soluții de bază tare (soluția 1) și acid slab (soluția 2).

Pentru soluția de bază tare este clar și fără calcule speciale că:

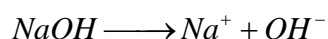
$$c_1(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

A doua soluție este de acid slab. Dacă nu facem calcule, se poate raționa în modul următor: dacă ar fi fost o soluție de acid tare, de exemplu HCl, atunci concentrația soluției ar fi fost $c_2(\text{HCl}) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, iar soluția unui acid slab cu aceeași

concentrație ar fi, evident, mai puțin acidă => ar fi necesară o concentrație mai mare a acidului slab pentru a obține aceeași valoare a pH-ului => concentrația acidului este mai mare de $10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ => la amestecarea volumelor egale de soluții

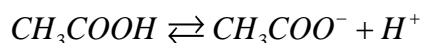
acidul va fi în exces => după finalizarea reacției acidului slab cu baza alcalină, acidul va rămâne în exces => în soluție va fi acidul slab și sarea lui, adică o soluție tampon cu mediu acid. Unica varianta potrivită de răspuns este varianta a) 3 (mediu acid).

Calculul de confirmare:



$$c_1(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$v(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

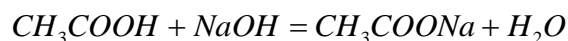
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_a} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,05556 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] =$$

$$= (0,05556 + 10^{-3}) \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,05656 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$v(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 56,56 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L} =$$

$$= 56,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



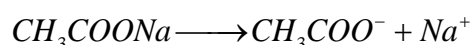
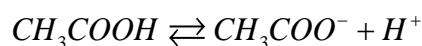
Acidul acetic se află în exces. Atunci după finalizarea reacției:

$$v_2(\text{CH}_3\text{COONa}) = v(\text{NaOH}) = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$v_2(\text{CH}_3\text{COOH}) = v(\text{CH}_3\text{COOH}) - v(\text{NaOH}) =$$

$$= 56,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 10^{-3} \text{ mol} = 55,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Toate variantele de răspuns sunt date cu o cifră semnificativă, prin urmare, calculul poate fi efectuat cu o simplificare.



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx c_2(\text{CH}_3\text{COONa})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx c_2(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

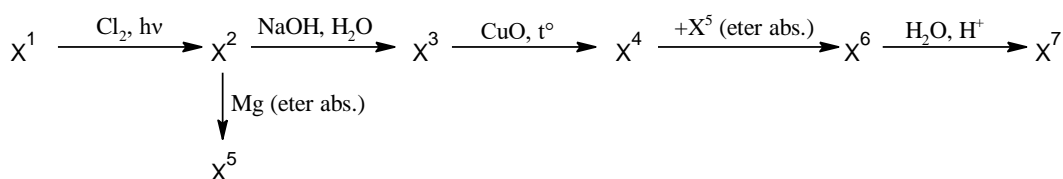
$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx K_a \cdot \frac{c_2(\text{CH}_3\text{COOH})}{c_2(\text{CH}_3\text{COONa})} = K_a \cdot \frac{v_2(\text{CH}_3\text{COOH})}{v_2(\text{CH}_3\text{COONa})} =$$

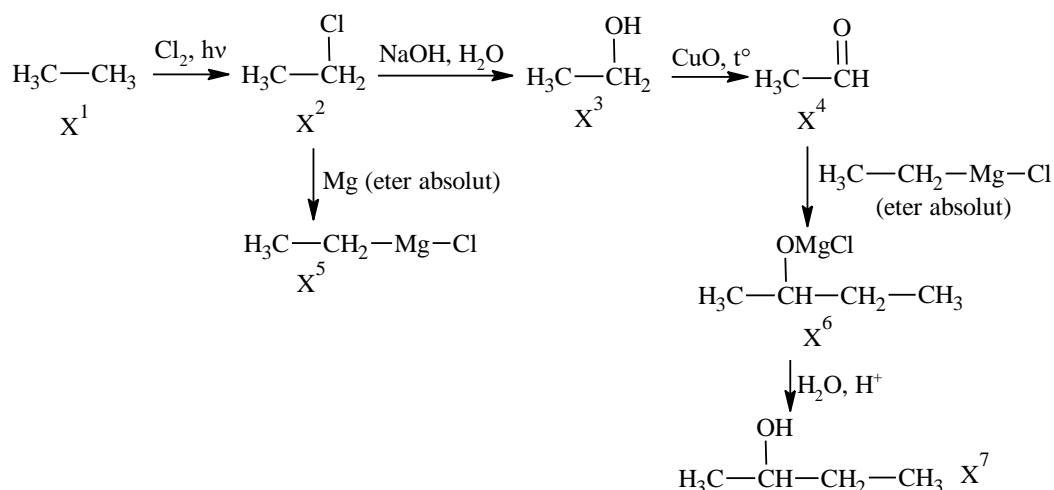
$$= 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{55,56 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} \approx 0,001000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3,0$$

Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

9. Prezentați formulele de structură (fără a ține cont de stereochimie) pentru substanțele X^{1-7} din următorul lanț de transformări, dacă se știe că X^7 este un alcool monohidroxilic saturat secundar cu masa molară mai mică de 100 g/mol:



Răspuns:**Comentariu:**

Alcoolul monohidroxic saturat are formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

Masa lui molară:

$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}) = (12 \cdot n + 1 \cdot (2n + 2) + 16 \cdot 1) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = (14n + 18) \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Rezolvăm inegalitatea:

$$14n + 18 < 100$$

$$14n < 82$$

$$n < 5,85$$

=> luăm în considerație alcooli până la C_5

C_1 – nu sunt alcooli secundari;

C_2 – nu sunt alcooli secundari;

C_3 – propan-2-ol;

C_4 – butan-2-ol;

C_5 – pentan-2-ol; pentan-3-ol; 3-metilbutan-2-ol.

Analizăm schema de transformări. Mărirea numărului atomilor de carbon are loc numai la interacțiunea X^4 cu X^5 , în plus X^4 și X^5 conțin același număr de atomi de carbon => în rezultatul transformărilor date în schemă, poate fi obținut numai un alcool cu număr par al atomilor de carbon => X^7 – butan-2-ol => X^1 conține doi atomi de carbon. După condițiile de desfășurare a reacțiilor este clar că X^1 este etanol.

Notă: câte 1 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a substanțelor X^{1-7} .

10. Prezentați formula de structură a substanței organice cu partea de masă a carbonului 64,58%, dacă se știe, că:

– soluția acestei substanțe în eter dietilic nu reacționează cu sodiu metalic;

- substanța dată nu reacționează cu apa de brom;
- la arderea substanței în oxigen se formează doar CO₂ și H₂O;
- în spectrul RMN ¹H (fig. 1) sunt prezente trei semnale cu un raport de 3:2:9 între numărul de atomi de hidrogen;
- substanța se supune hidrolizei și în produșii de hidroliză se conține metanol;
- masa molară a substanței este mai mică de 250 g/mol.

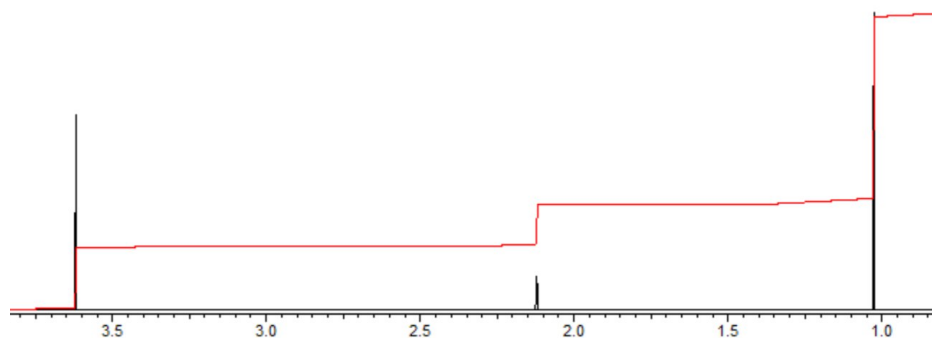
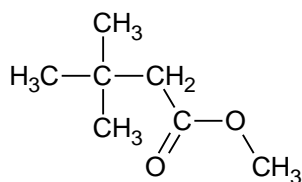


Fig. 1. Spectrul RMN ¹H

Răspuns:



Varianta de rezolvare:

La ardere se formează numai CO₂ și H₂O => C_xH_y sau C_xH_yO_z.

Nu reacționează cu apă de brom => nu conține legături multiple carbon-carbon.

Nu reacționează cu sodiu metalic => nu este nici acid, nici alcool.

La hidroliză se formează metanol => cel mai probabil este un ester; semiacetalul nu se consideră deoarece reacționează cu sodiul; acetalul îl vom păstra ca o variantă de rezervă.

Numărul atomilor de hidrogen este cel puțin 3+2+9 = 14 => conține cel puțin 6 atomi de carbon.

După partea de masă a carbonului încercăm să găsim formula moleculară:

$$\omega(C) = \frac{n(C) \cdot M(C)}{M(C_xH_yO_z)}$$

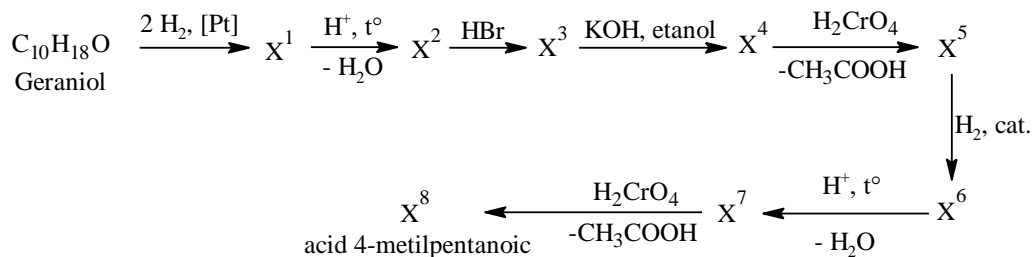
$$M(C_xH_yO_z) = \frac{n(C) \cdot M(C)}{\omega(C)} = \frac{n(C) \cdot 12 \frac{g}{mol}}{0,6458} = 18,58 \cdot n(C) \frac{g}{mol}$$

	<p> $n(C) = 6 \quad M(C_xH_yO_z) = 18,58 \cdot 6 \frac{g}{mol} = 111,49 \frac{g}{mol}$ $n(C) = 7 \quad M(C_xH_yO_z) = 18,58 \cdot 7 \frac{g}{mol} = 130,06 \frac{g}{mol}$ $n(C) = 8 \quad M(C_xH_yO_z) = 18,58 \cdot 8 \frac{g}{mol} = 148,64 \frac{g}{mol}$ </p> <p>Varianta cea mai potrivită este C₇.</p> <p>Atunci:</p> $n(O) = \frac{M_r(C_7H_{14}O_z) - 7 \cdot 12 - 14 \cdot 1}{16} = \frac{130 - 7 \cdot 12 - 14 \cdot 1}{16} = 2$ <p>Formula moleculară este:</p> $C_7H_{14}O_2$ $NE = \frac{7 \cdot 2 + 2 - 14}{2} = 1$ <p>În spectrul RMN ¹H sunt 9 atomi de hidrogen echivalenți => trei grupe metil => radicalul terț-butil.</p> <p>3 atomi de hidrogen echivalenți – grupa metil din restul metanolului.</p> <p>2 atomi de hidrogen echivalenți – grupa CH₂.</p> <p>Notă:</p> <p>Formula de structură propusă are compoziția C₇H₁₄O₂ – 1 p.</p> <p>Formula de structură propusă reprezintă un ester – 1 p.</p> <p>Formula de structură propusă reprezintă un ester al metanolului – 1 p.</p> <p>Formula de structură propusă conține radicalul terț-butil – 1 p.</p> <p>Dacă participantul propune mai multe variante de răspuns, atunci se apreciază varianta care acumulează cel mai mic număr de puncte.</p>		
<p>Problema</p> <p>1.</p>	<p>După conținutul de CO₂ (c_m(CO₂)), vinurile se clasifică în următoarele tipuri: vinuri calme (c_m(CO₂) < 1 g/L); vinuri frizzante (c_m(CO₂) = 1–4 g/L); vinuri spumante (c_m(CO₂) > 4 g/L). Pentru determinarea conținutului de CO₂, 25,00 mL probă de vin se supune degazării totale, iar gazul obținut este absorbit cantitativ de 50,00 mL soluție NaOH (c = 0,1000 M). După sedimentarea ionilor carbonat și filtrarea precipitatului, filtratul (soluția obținută) se titrează cu 11,70 mL soluție HCl (c = 0,1000 M).</p> <p>a) Determinați concentrația de CO₂ în vin (c(CO₂) (în mol/L) și c_m(CO₂) (în g/L)). Prezentați calculele dvs. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc în procesul absorbției și titrării.</p>		<p>11 p.</p>

<p>b) Reieșind din concentrația CO₂ obținută, atribuiți vinul analizat unuia din tipurile menționate.</p> <p>Conform legii lui Henry, la temperatură constantă cantitatea gazului dizolvat într-un lichid este direct proporțională cu presiunea parțială a acestui gaz deasupra soluției:</p> $c(X) = k_H \cdot p(X),$ <p>unde X – substanța gazoasă; k_H - constanta lui Henry; $p(X)$ - presiunea parțială a gazului; $c(X)$ - concentrația molară a substanței X în soluție.</p> <p>La temperatura de 20°C constanta lui Henry pentru CO₂ în vin este:</p> $k_H = 3,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}}.$ <p>Valoarea pH-lui vinului este aproximativ egală cu 3,2. În aceste condiții poate fi neglijată disocierea moleculelor de H₂CO₃.</p> <p>c) Determinați, ce presiune de CO₂ (în atm) a fost necesar de creat pentru ca să fie atinsă valoarea conținutului de CO₂, pe care ați obținut-o în baza calculelor în punctul a). Dacă nu ați reușit să rezolvați punctul a), luați pentru calculele în punctul c) concentrația de CO₂ egală cu 6 g/L.</p> <p>d) Explicați, de ce la deschiderea unei sticle de vin spumant începe degajarea energetică a gazului.</p>		
<p>Rezolvare:</p> $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$		2 p.
$v_0(\text{NaOH}) = c_0(\text{NaOH}) \cdot V_{0,\text{sol.}}(\text{NaOH}) = 0,1000 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,05000 \text{ L} =$ $= 0,005000 \text{ mol} = 5,000 \text{ mmol}$		0,5 p.
$v(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{sol.}}(\text{HCl}) = 0,1000 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,01170 \text{ L} = 0,001170 \text{ mol} =$ $= 1,170 \text{ mmol}$		0,5 p.
<p>Atunci, cantitatea de substanță NaOH consumat în procesul de chemosorbție:</p> $v_1(\text{NaOH}) = v_0(\text{NaOH}) - v_2(\text{NaOH}) = v_0(\text{NaOH}) - v(\text{HCl}) =$ $= (5,000 - 1,170) \text{ mmol} = 3,830 \text{ mmol}$ $v(\text{CO}_2) = \frac{v_1(\text{NaOH})}{2} = \frac{3,830 \text{ mmol}}{2} = 1,915 \text{ mmol}$		3 p.

	$c(\text{CO}_2) = \frac{v(\text{CO}_2)}{V(\text{proba})} = \frac{1,915 \text{ mmol}}{25,00 \text{ mL}} = 0,07660 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	
	$c_m(\text{CO}_2) = c_m(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) = 0,07660 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3,37 \frac{\text{g}}{\text{L}}$	1 p.
	<p>b)</p> $1 \frac{\text{g}}{\text{L}} < 3,37 \frac{\text{g}}{\text{L}} < 4 \frac{\text{g}}{\text{L}} \Rightarrow \text{a fost o probă de vin frizzante}$	1 p.
	<p>c)</p> $p(\text{CO}_2) = \frac{c(\text{CO}_2)}{k_H} = \frac{0,07660 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{3,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{atm}}} = 2,3 \text{ atm}$ <p>Dacă nu s-a reușit calculul concentrației în punctul a) și participantul a folosit valoarea alternativă de concentrație 6 g/L, atunci:</p> $p(\text{CO}_2) = \frac{c(\text{CO}_2)}{k_H} = \frac{\frac{c_m(\text{CO}_2)}{M}}{k_H} = \frac{\frac{6 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{3,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}}} = 4 \text{ atm}$	2 p.
	<p>d) Presiunea parțială a CO₂ în aer este mult mai mică decât presiunea necesară pentru crearea concentrației de CO₂ > 4 g/L. Din această cauză la deschiderea sticlei echilibrul se deplăsează în partea formării gazului.</p>	1 p.
	<p>Notă: sunt acceptate orice alte soluții corecte și logice.</p> <p>În cazul unei erori de calcul se scad puncte pentru etapa corespunzătoare. Ulterior, calculele se realizează în baza valorii greșit calculate. Dacă apare o eroare repetată în calcule, la fel se scad puncte pentru etapa în care a fost comisă eroarea.</p>	
Problema 2.	<p>Geraniolul și nerolul reprezintă izomeri cis-trans unul față de altul. Geraniolul (izomerul trans) este componentul principal al uleiului de flori de trandafir. Nerolul (izomerul cis) se conține în uleiul de bergamotă. Se știe, că:</p> <ul style="list-style-type: none"> – geraniolul reacționează cu sodiul metalic în raportul molar de 1:1, cu degajare de hidrogen; – la ozonoliza 1 mol de geraniol se formează 1 mol de propan-2-onă, 1 mol de 2-hidroxietanal și 1 mol de 4-oxopentanal; – la oxidarea 1 mol de geraniol cu acid cromic se formează 1 mol de propan-2-onă, 1 mol de acid 4-oxopentanoic și 2 mol de oxid de carbon(IV). 	18 p.

Pentru elucidarea deplină a structurii a fost realizat un șir de transformări, prezentat în schema de mai jos:



Prezentați formulele de structură pentru geraniol și nerol (luând în considerare stereochemia) și substanțele X¹-X⁸ (fără a lua în considerare stereochemia). Dați denumirile conform IUPAC pentru substanțele X¹-X⁷.

Rezolvare:

În continuare este prezentată una dintre variantele prin care pot fi determinate formulele de structură ale substanțelor în această problemă.

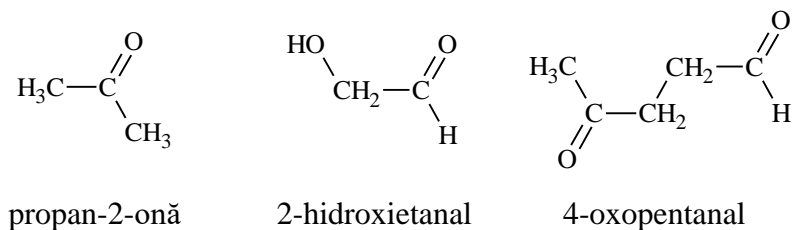
Geraniolul reacționează cu sodiul metalic în raportul molar de 1:1 cu degajarea hidrogenului => probabil că este un alcool. În formula moleculară există un atom de oxigen, ceea ce susține această idee.

Este convenabil pentru rezolvarea ulterioară să calculăm gradul de nesaturare sau echivalentul de duble legături pentru a înțelege din timp ce grupe se pot aștepta în structura acestei substanțe:

$$NE = \frac{n(C) \cdot 2 + 2 - n(H) - n(Hal) + n(N)}{2} = \frac{10 \cdot 2 + 2 - 18}{2} = 2$$

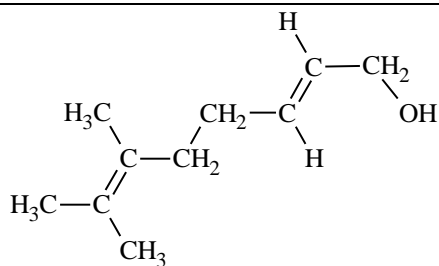
=> pot fi două legături duble, o legătură triplă, un ciclu și o legătura dublă sau două cicluri.

Produșii ozonolizei:

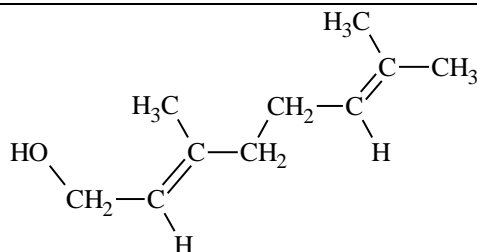


Formarea a trei produși în rezultatul ozonolizei indică la prezența a două legături duble C=C => ținând cont de NE=2, compusul este aciclic și presupunerea, că geraniolul este un alcool, este corectă.

După produșii ozonolizei se poate încerca reconstruirea structurii geraniolului, dar obținem două variante posibile:



A¹



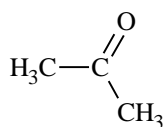
A²

Pentru cei, care cunosc că geraniolul este o terpenoidă, iar terpenoidele sunt alcătuite din fragmente de izopren, devine evident, că anume a doua variantă este varianta corectă.

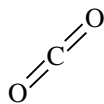
Dar continuăm să analizăm datele disponibile în scopul determinării structurii.

Trecem la oxidarea cu acid cronic.

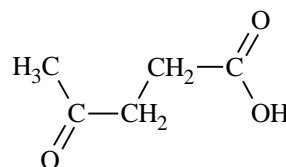
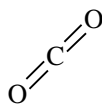
Prođușii oxidării:



propan-2-onă



2 mol CO₂

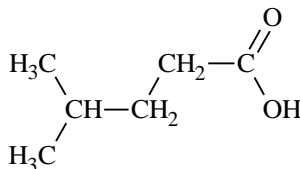


acid 4-oxopentanoic

Evident, că această reacție nu dă nici o informație nouă. De asemenea are loc oxidarea geraniolului la legăturile duble C=C, iar fragmentul geraniolului care la ozonoliză formează 2-hidroxietanal, se oxidează complet cu formarea a două molecule de CO₂.

Trecem la lanțul de transformări și încercăm să mergem în direcția inversă, stabilind structura fiecăreia dintre substanțele necunoscute. Dacă nu va reuși, se va putea scrie acest lanț, folosind pentru geraniol ambele variante de formule structurale obținute din produșii de ozonoliză.

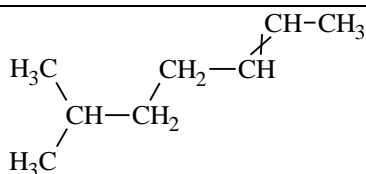
Acidul 4-metilpentanoic:



X⁸

este un produs al oxidării X⁷, în rezultat se formează și molecula acidului acetic.

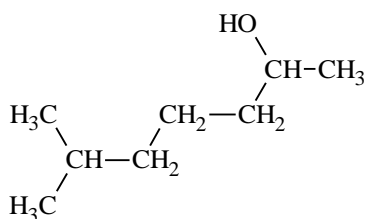
Atunci varianta structurii X⁷:



X⁷

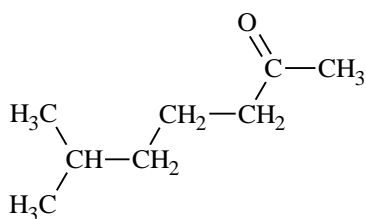
Simbolul = indică, că în raport cu legătura dublă există izomeri cis-trans, dar nu luăm în considerare un anumit izomer.

X⁷ se formează în rezultatul reacției de deshidratare. Unicul alcool X⁶, care în rezultatul reacției de deshidratare formează alchena X⁷:



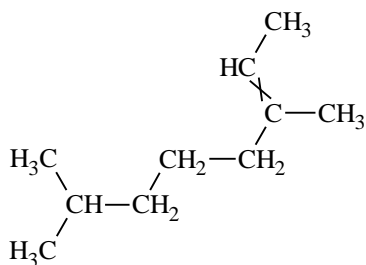
X⁶

X⁶ se formează din X⁵ în rezultatul hidrogenării. Procesului de hidrogenare se poate supune legătura C=C sau C=O, dar din cauza că X⁵ se formează în rezultatul oxidării X⁴, și, în rezultatul acestui proces toate legăturile C=C trebuie să fie oxidate, atunci pentru X⁵ poate fi presupusă formula unei cetone:



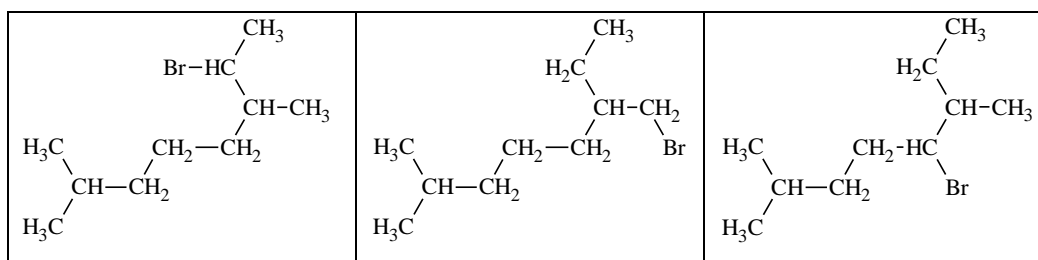
X⁵

Oxidarea X⁴ are loc cu formarea X⁵ și a moleculei de acid acetic. Atunci structura X⁴:

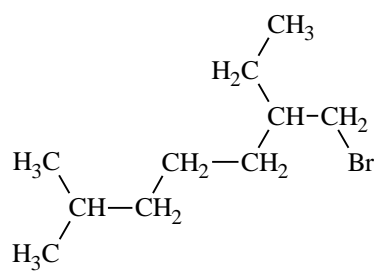


X⁴

X^4 se formează în rezultatul reacției de dehidrohalogenare a X^3 , iar X^3 a fost obținut prin reacția de hidrobromurare. Atunci variantele de structuri posibile pentru X^4 :



X^3 se formează în rezultatul hidrobromurării X^2 , care la rândul său a fost obținut prin reacția de deshidratare. Atunci, ținând cont că aceste reacții au loc conform regulilor lui Markovnikov și Zaițev respectiv, poate fi exclusă varianta

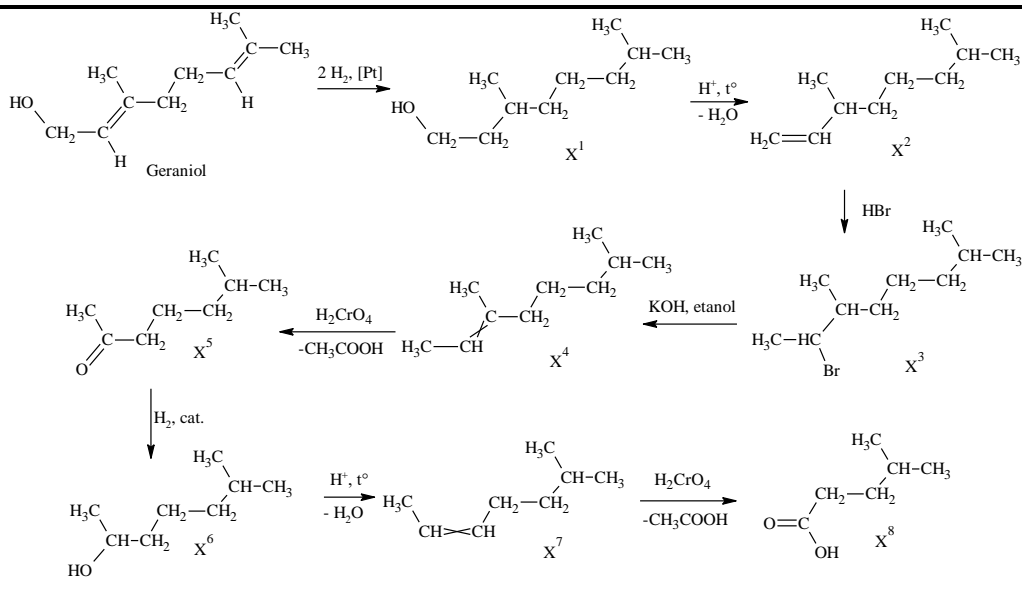


deoarece această substanță nu se poate forma în reacția de hidrobromurare după regula lui Markovnikov.

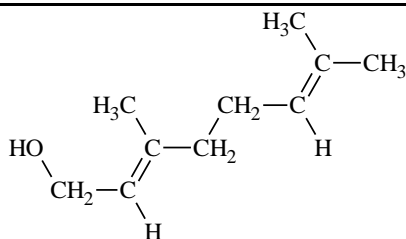
Rămân două variante. Pentru a nu mai analiza în continuare multiple variante de alcooli X^1 , analizăm structura X^4 .

X^4 deja conține în componența sa toți atomii de carbon, care au fost prezenți în geraniol. X^4 conține un lanț liniar din 8 atomi de carbon și două grupe metil laterale la al treilea și al șaptelea atomi de carbon.

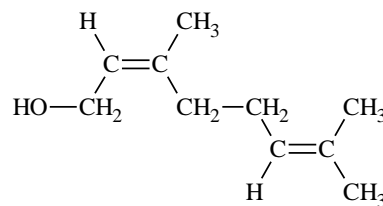
În structura A^1 se conține un lanț liniar din 8 atomi de carbon și două grupe metil la atomii de carbon șase și șapte (nu coincide cu lanțul atomilor de carbon al substanței X^4), iar în structura A^2 este prezent lanțul liniar din 8 atomi de carbon și grupele metil la atomii de carbon trei și șapte, cea ce coincide cu succesiunea existentă a atomilor de carbon în X^4 . Respectiv, A^2 reprezintă formula corectă a geraniolului.



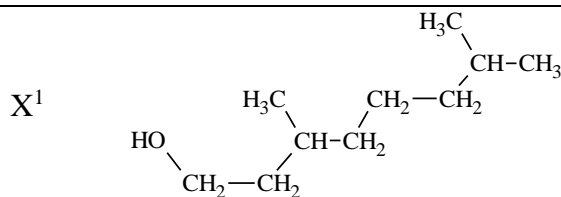
Geraniol



Nerol



Notă: sunt necesare doar formulele de structură corecte ale geraniolului și nerolului cu indicarea corectă a stereochemiei – câte 1,5 p. pentru fiecare formulă corectă. Dacă în formula de structură este o greșală (sau mai multe greșeli) în numărul atomilor de hidrogen, atunci în loc de 1,5 p., se pun 1,25 p. Dacă nu este arătată stereochemia, atunci – 0 p. Orice altă eroare în formula de structură – 0 p.



3,7-dimetiloctan-1-ol

Notă: este necesară doar formula de structură corectă a substanței X¹ – 1 p. pentru formula de structură corectă. Dacă în formula de structură este o greșală (sau mai multe greșeli) în numărul atomilor de hidrogen, atunci în loc de 1 p., se pun 0,75 p. Orice altă eroare în formula de structură – 0 p. Denumirea sistematică corectă – 1 p. Punctajul pentru denumirea sistematică se pune numai dacă formula de structură este corectă.

	<p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \end{array}$ </p> <p style="text-align: right;">3,7-dimetiloct-1-enă</p> <p>Notă: este necesară doar formula de structură corectă a substanței X² – 1 p. pentru formula de structură corectă. Dacă în formula de structură este o greșeală (sau mai multe greșeli) în numărul atomilor de hidrogen, atunci în loc de 1 p., se pun 0,75 p. Orice altă eroare în formula de structură – 0 p. Denumirea sistematică corectă – 1 p. Punctajul pentru denumirea sistematică se pune numai dacă formula de structură este corectă.</p>	2 p.	
	<p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{HC} \\ \\ \text{Br} \end{array}$ </p> <p style="text-align: right;">2-bromo-3,7-dimetiloctan</p> <p>Notă: este necesară doar formula de structură corectă a substanței X³ – 1 p. pentru formula de structură corectă. Dacă în formula de structură este o greșeală (sau mai multe greșeli) în numărul atomilor de hidrogen, atunci în loc de 1 p., se pun 0,75 p. Orice altă eroare în formula de structură – 0 p. Denumirea sistematică corectă – 1 p. Punctajul pentru denumirea sistematică se pune numai dacă formula de structură este corectă.</p>	2 p.	
	<p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \end{array}$ </p> <p style="text-align: right;">3,7-dimetiloct-2-enă</p> <p>Notă: este necesară doar formula de structură corectă a substanței X⁴ – 1 p. pentru formula de structură corectă. Dacă în formula de structură este o greșeală (sau mai multe greșeli) în numărul atomilor de hidrogen, atunci în loc de 1 p., se pun 0,75 p. Orice altă eroare în formula de structură – 0 p. Denumirea sistematică corectă – 1 p. Punctajul pentru denumirea sistematică se pune numai dacă formula de structură este corectă.</p>	2 p.	
	<p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ </p> <p style="text-align: right;">6-metilheptan-2-onă</p>	2 p.	

	<p>Notă: este necesară doar formula de structură corectă a substanței X⁵ – 1 p. pentru formula de structură corectă. Dacă în formula de structură este o greșeală (sau mai multe greșeli) în numărul atomilor de hidrogen, atunci în loc de 1 p., se pun 0,75 p. Orice altă eroare în formula de structură – 0 p. Denumirea sistematică corectă – 1 p. Punctajul pentru denumirea sistematică se pune numai dacă formula de structură este corectă.</p>		
	<p>X⁶</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{HO} \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} $ <p>6-metilheptan-2-ol</p> <p>Notă: este necesară doar formula de structură corectă a substanței X⁶ – 1 p. pentru formula de structură corectă. Dacă în formula de structură este o greșeală (sau mai multe greșeli) în numărul atomilor de hidrogen, atunci în loc de 1 p., se pun 0,75 p. Orice altă eroare în formula de structură – 0 p. Denumirea sistematică corectă – 1 p. Punctajul pentru denumirea sistematică se pune numai dacă formula de structură este corectă.</p>	2 p.	
	<p>X⁷</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} $ <p>6-metilhept-2-enă</p> <p>Notă: este necesară doar formula de structură corectă a substanței X⁷ – 1 p. pentru formula de structură corectă. Dacă în formula de structură este o greșeală (sau mai multe greșeli) în numărul atomilor de hidrogen, atunci în loc de 1 p., se pun 0,75 p. Orice altă eroare în formula de structură – 0 p. Denumirea sistematică corectă – 1 p. Punctajul pentru denumirea sistematică se pune numai dacă formula de structură este corectă.</p>	2 p.	
	<p>X⁸</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array} $ <p>acid 4-metilpentanoic</p> <p>Notă: este necesară doar formula de structură corectă a substanței X⁸ – 1 p. pentru formula de structură corectă. Dacă în formula de structură este o greșeală (sau mai multe greșeli) în numărul atomilor de hidrogen, atunci în loc de 1 p., se pun 0,75 p. Orice altă eroare în formula de structură – 0 p.</p>	1 p.	
<p>Problema 3.</p>	<p>În eprubetele numerotate 1 – 6 se află câte o soluție din șirul prezentat în tabelul 1 (una și aceeași soluție nu poate fi în diferite eprubete). Pentru determinarea</p>		<p>21 p.</p>

conținutului eprubetelor a fost analizată culoarea soluțiilor, s-a realizat analiza soluțiilor cu ajutorul unui indicator acido-bazic, și, volume egale de soluții s-au amestecat câte două. Observațiile obținute sunt prezentate în tabelul 2.

- a) Indicați soluția cărei substanțe se află în fiecare dintre eprubetele **1 – 6**.
- b) Scrieți în formă ionică redusă ecuațiile tuturor reacțiilor care au avut loc în procesul amestecării perechilor de soluții. Indicați între soluțiile din care eprubete s-a produs fiecare reacție (exemplu de prezentare a răspunsului: **(1) + (2):** $2I^- + Pb^{2+} = PbI_2$).

Tabelul 1. Lista soluțiilor și a concentrațiilor lor molare.

HCl (0,3 M)	Na ₂ CO ₃ (0,1 M)	AlCl ₃ (0,05 M)	Cu(NO ₃) ₂ (0,02 M)
NaOH (0,1 M)	Na ₂ S (0,1 M)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (0,05 M)	AgNO ₃ (0,05 M)
KOH (0,5 M)	Ba(NO ₃) ₂ (0,1 M)	Pb(CH ₃ COO) ₂ (0,01 M)	KMnO ₄ (0,05 M)

Tabelul 2. Observații.

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6
1		↓	↓ și ↑ f/m	–	–	↓
2			–	↓	–	–
3				↓ și ↑ f/m	↑ f/m	–
4					–	↓ + ↑ cu miros
5						↑ cu miros
6						
Metiloranj	roșu	galben	galben	roșu	roșu	galben
Culoarea soluției	galben-brun	f/c	f/c	f/c	f/c	f/c

Notă: “–” – nu este efect vizual (formarea precipitatului sau degajarea gazului); “↓” - se formează precipitat; “↑” - se degajă gaz; “f/c” – fără culoare (incolor); “f/m” – fără miros.

Rezolvare:

În continuare este prezentată una dintre variantele de determinare a conținutului eprubetelor.

În primul rând, analizăm culoarea soluțiilor. Doar una este colorată în galben-brun => excludem din tabel nitratul de cupru (soluție albastră sau albastru deschis) și permanganatul de potasiu (soluție violetă). Soluția galben-brună de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se află în eprubeta **1**. Analizăm culoarea indicatorului. Din cauza hidrolizei metiloranjul colorează această soluție în roșu, cea ce indică un mediu acid destul de puternic.

Metiloranjul, de asemenea, colorează în roșu soluțiile din eprubetele **4** și **5**. În lista substanțelor se găsește un acid (HCl) și o sare care se supune hidrolizei după cation (AlCl_3). Alte variante posibile pentru soluțiile din eprubetele **4** și **5** nu sunt. Metiloranjul colorează soluțiile din eprubetele **2**, **3** și **6** în galben. Dar din cauza că metiloranjul își schimbă culoarea în intervalul $\text{pH} = 3,1 - 4,4$, în aceste eprubete pot fi atât baze alcaline (NaOH, KOH), cât și sărurile care se supun hidrolizei după anion (Na_2CO_3 , Na_2S), sărurile care se supun hidrolizei atât după cation, cât și după anion ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) și sărurile care practic nu hidrolizează sau hidrolizează puțin (AgNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Culorile precipitatelor nu sunt indicate, dar există informații despre prezența sau lipsa mirosului gazelor formate.

Soluția din eprubeta **3** formează la interacțiunea cu soluțiile acide din eprubetele **1**, **4**, **5** (adică cu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, HCl și AlCl_3) gaz fără miros. Unica substanță din listă, care poate forma un gaz fără miros la interacțiunea cu aceste trei substanțe, este Na_2CO_3 => în eprubeta **3** este Na_2CO_3 .

Soluția din eprubeta **6** cu soluțiile acide din eprubetele **4** și **5** formează gaz cu miros. Unica substanță, care la interacțiunea cu acizii formează gaz cu miros este Na_2S => în eprubeta **6** este Na_2S .

Determinăm conținutul eprubetelor **4** și **5**. La interacțiunea Na_2S (din eprubeta **6**) cu soluția din eprubeta **5** doar se degajă gaz, iar în cazul soluției din eprubeta **4** se formează atât gaz, cât și precipitat => în eprubeta **5** se află HCl, iar în eprubeta **4** – AlCl_3 .

Soluția din eprubeta **2** nu formează precipitat cu soluția de HCl (din eprubeta **5**) => în eprubeta **2** nu poate fi AgNO_3 . Soluția din eprubeta **2** nu formează precipitat cu soluția de Na_2CO_3 (din eprubeta **3**) => în eprubeta **2** nu poate fi $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Soluția din eprubeta **2** nu formează precipitat cu soluția de Na_2S (din eprubeta **6**) => în eprubeta **2** nu poate fi $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Rămân două soluții de baze alcaline (NaOH și KOH), care diferă doar prin concentrații. Numai reacția bazei alcaline cu clorura de aluminiu, care se află în

<p>eprubeta 4, are loc diferit în funcție de raportul între reagenți, deoarece poate decurge cu formarea precipitatului de hidroxid de aluminiu sau dizolvarea acestuia în exces de bază. Sunt amestecate volume egale de soluții, respectiv, în cazul NaOH raportul molar $AlCl_3 : OH^-$ va fi 1 : 2, iar în cazul KOH – 1 : 10 => în cazul KOH ar fi avut loc dizolvarea precipitatului => în eprubeta 2 se află soluția de NaOH.</p>																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Nr. eprubetei</th> <th>Substanța dizolvată</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>$Fe_2(SO_4)_3$</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>NaOH</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>Na_2CO_3</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>$AlCl_3$</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>HCl</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>Na_2S</td> </tr> </tbody> </table> <p>Notă: câte 1 p. pentru determinarea corectă a conținutului fiecărei eprubete; 0 p. – dacă sunt indicate mai multe substanțe într-o eprubetă. Argumentarea nu este necesară.</p>	Nr. eprubetei	Substanța dizolvată	1	$Fe_2(SO_4)_3$	2	NaOH	3	Na_2CO_3	4	$AlCl_3$	5	HCl	6	Na_2S	6 p.
Nr. eprubetei	Substanța dizolvată															
1	$Fe_2(SO_4)_3$															
2	NaOH															
3	Na_2CO_3															
4	$AlCl_3$															
5	HCl															
6	Na_2S															
	<p>(1) + (2): $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$</p> <p>Notă: 0,5 p. pentru formulele corecte ale tuturor substanțelor/ionilor din ecuația reacției; 0,5 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	1 p.														
	<p>(1) + (3): $2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$</p> <p>Notă: 1 p. pentru formulele corecte ale tuturor substanțelor/ionilor din ecuația reacției; 1 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	2 p.														
	<p>(1) + (6): $2Fe^{3+} + 3S^{2-} = 2FeS \downarrow + S \downarrow$</p> <p>Notă: 2 p. pentru formulele corecte ale tuturor substanțelor/ionilor din ecuația reacției; 1 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	3 p.														
	<p>(2) + (4): $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3 \downarrow$</p> <p>Notă: 1 p. pentru formulele corecte ale tuturor substanțelor/ionilor din ecuația reacției; 1 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	2 p.														
	<p>(2) + (5): $OH^- + H^+ = H_2O$</p> <p>Notă: 0,5 p. pentru formulele corecte ale tuturor substanțelor/ionilor din ecuația reacției; 0,5 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	1 p.														

	<p>(3) + (4): $2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$</p> <p>Notă: 1 p. pentru formulele corecte ale tuturor substanțelor/ionilor din ecuația reacției; 1 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	2 p.	
	<p>(3) + (5): $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 \uparrow + H_2O$</p> <p>Notă: 0,5 p. pentru formulele corecte ale tuturor substanțelor/ionilor din ecuația reacției; 0,5 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	1 p.	
	<p>(4) + (6): $2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$</p> <p>Notă: 1 p. pentru formulele corecte ale tuturor substanțelor/ionilor din ecuația reacției; 1 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	2 p.	
	<p>(5) + (6): $2H^+ + S^{2-} = H_2S \uparrow$</p> <p>Notă: 0,5 p. pentru formulele corecte ale tuturor substanțelor/ionilor din ecuația reacției; 0,5 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	1 p.	
	<p>Notă: în cazul unui răspuns multiplu, când pentru interacțiunea soluțiilor din două eprubete sunt propuse mai multe ecuații ionice și cel puțin una nu corespunde conținutului real al eprubetelor, se acordă 0 p.</p> <p>Ecuatiile moleculare nu sunt evaluate; o reacție este evaluată doar dacă substanțele din cele două eprubete au fost determinate corect sau dacă ecuația în formă ionică redusă, corespunzătoare răspunsului eronat, coincide întâmplător cu reacția care a avut loc. Ecuația reacției nu va fi evaluată dacă nu este indicat la amestecarea soluțiilor din care eprubete s-a produs reacția.</p>		
<p>Problema</p> <p>4.</p>	<p>În anul 1973 a fost propusă o schemă principială pentru obținerea unei substanțe simple valoroase pentru sectorul energetic, care include în sine trei reacții legate reciproc cu participarea substanțelor X^{1-7} (în ecuațiile reacțiilor sunt indicați toți coeficienții stoichiometrici):</p> $X^1 + X^2 + X^3 \longrightarrow X^4 + 2X^5 \quad (1)$ $2X^5 \xrightleftharpoons{t^\circ} X^2 + X^6 \quad (2)$ $2X^4 \xrightarrow{t} 2X^1 + X^7 \quad (3)$ <p>Se știe că:</p> <ul style="list-style-type: none"> – trei substanțe din șirul X^{1-7} sunt substanțe simple; – substanța X^4 este alcătuită din trei elemente; – partea de masă a oxigenului în X^4 este de 1,152 ori mai mare decât în X^1; – în c.n. X^2 se află în stare de agregare solidă, iar la încălzire formează vapori de culoare violetă; 		24 p.

- încălzirea substanței X^1 cu praf de zinc în soluție de hidroxid de sodiu duce la degajarea gazului X^8 cu miros specific, care provoacă schimbarea culorii hârtiei umede de fenolftaleină;
- încălzirea substanței X^4 cu praf de aluminiu în soluție de hidroxid de sodiu, de asemenea, duce la degajarea gazului X^8 .

- Scrieți formulele substanțelor X^{1-7} .
- Scrieți în forma ionică redusă ecuațiile reacțiilor descrise mai sus, care decurg cu formarea gazului X^8 .

Pentru determinarea constantei de echilibru a reacției (2), care decurge în fază gazoasă la temperatură constantă, într-un vas prealabil vidat cu un volum de $2,50 \text{ dm}^3$, la temperatura de 800 K se introduc $0,00762 \text{ mol}$ de substanță X^5 . În rezultat se obțin următoarele valori pentru cantitatea de substanță X^5 în timp:

t, s	0	20	100	500	2500	3000
$\nu(X^5), \text{ mol}$	0,00762	0,00753	0,00720	0,00622	0,00587	0,00587

Calculați:

- viteza medie de descompunere a substanței X^5 în primele 20 s ;
- viteza medie de formare a substanței X^2 în primele 20 s ;
- presiunea în vas la momentul inițial de timp ($t = 0 \text{ s}$) și în momentul de timp 3000 s ;
- constanta de echilibru K_C (exprimată prin concentrațiile molare ale substanțelor) pentru reacția (2) la temperatura 800 K .

La efectuarea unui experiment analog la 850 K , s-au obținut următoarele date:

t, s	0	20	100	500	2500	3000
$\nu(X^5), \text{ mol}$	0,00545	0,00531	0,00485	0,00416	0,00413	0,00413

- Determinați, dacă reacția (2) este exotermă sau endotermă. Argumentați răspunsul dvs.

Notă: în răspunsurile la întrebările c)-g) prezentați calculele dvs. și nu uitați de unitățile de măsură.

Rezolvare:

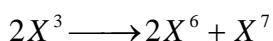
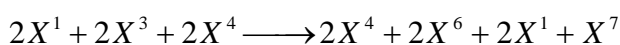
- Există mai multe variante de determinare a formulelor substanțelor codificate. Primul lucru, la care se poate atrage atenția, este substanța solidă care formează vapori de culoare violetă. Această substanță poate fi iodul ($X^2 = I_2$).

Trei substanțe sunt substanțe simple. Substanța X^5 se supune reacției de descompunere \Rightarrow mai probabil că este o substanță compusă. De asemenea, substanța X^4 se supune descompunerii. Mai mult ca atât, în condițiile problemei este indicat că această substanță este compusă din trei elemente $\Rightarrow X^4$ este o substanță compusă. Partea de masă a oxigenului în X^4 este de 1,152 ori mai mare, decât în $X^1 \Rightarrow X^1$ la fel este o substanță compusă.

Una din metodele de determinare a celei de-a patra substanțe compuse constă în prelucrarea matematică a ecuațiilor chimice. Facem suma ecuațiilor (1) și (2):



Înmulțim această ecuație cu 2 și adăugăm ecuația (3):



Respectiv, substanța X^3 la fel este o substanță compusă.

Deci, restul substanțelor – X^2 , X^6 și X^7 – sunt substanțe simple. Faptul, că suma acestor reacții duce la reacția de descompunere a substanței X^3 , poate indica că anume acest proces este cel, prin care se formează substanța simplă valoroasă, pentru care a fost propusă această schemă de transformări.

Partea de masă a oxigenului în X^4 este mai mare decât în X^1 . Atunci, ținând cont de ecuația (3), se poate presupune, că în molecula de X^1 , de asemenea, sunt trei elemente, dar cu un atom de oxigen mai puțin, care participă la formarea moleculei de substanță simplă O_2 (X^7).

Atunci se pot analiza metodele de obținere a oxigenului. O variantă este descompunerea nitraților metalelor active care se transformă în nitriți. Varianta de un nitrat și nitrit se potrivește și dacă se analizează reacțiile de interacțiune ale substanțelor X^1 și X^4 cu zinc și aluminiu în mediu bazic, care au loc cu formarea unei substanțe cu miros specific, care colorează hârtia umedă de fenolftaleină în zmeuriu – amoniacul ($X^8 - NH_3$).

Altă variantă constă în utilizarea valorii 1,152 din condițiile problemei, care oferă posibilitatea de a găsi matematic valorile posibile ale masei molare a substanței X^3 .

$$\omega(O)_{X^4} = \frac{(n+1) \cdot A_r(O)}{M_r(X^4)} = \frac{(n+1) \cdot 16}{M_r(X^3) + 16}$$

$$\omega(O)_{X^1} = \frac{n \cdot A_r(O)}{M_r(X^3)} = \frac{n \cdot 16}{M_r(X^3)}$$

$$\omega(O)_{X^4} = \omega(O)_{X^1} \cdot 1,152$$

$$\frac{(n+1) \cdot 16}{M_r(X^3) + 16} = \frac{n \cdot 16}{M_r(X^3)} \cdot 1,152$$

$$(n+1) \cdot 16 \cdot M_r(X^3) = n \cdot 16 \cdot 1,152 \cdot (M_r(X^3) + 16)$$

$$16 \cdot n \cdot M_r(X^3) + 16 \cdot M_r(X^3) = n \cdot 16 \cdot 1,152 \cdot M_r(X^3) + n \cdot 16 \cdot 1,152 \cdot 16$$

$$16 \cdot n \cdot M_r(X^3) + 16 \cdot M_r(X^3) = n \cdot 18,432 \cdot M_r(X^3) + n \cdot 294,912$$

$$(16 - n \cdot 2,432) \cdot M_r(X^3) = n \cdot 294,912$$

$$M_r(X^3) = \frac{n \cdot 294,912}{16 - n \cdot 2,432}$$

Încercăm diferite valori pentru n:

$$n = 1 \quad M_r(X^3) = \frac{1 \cdot 294,912}{16 - 1 \cdot 2,432} = 21,74$$

$$n = 2 \quad M_r(X^3) = \frac{2 \cdot 294,912}{16 - 2 \cdot 2,432} = 52,97$$

$$n = 3 \quad M_r(X^3) = \frac{3 \cdot 294,912}{16 - 3 \cdot 2,432} = 101,65$$

$$n = 4 \quad M_r(X^3) = \frac{4 \cdot 294,912}{16 - 4 \cdot 2,432} = 188,08$$

$$n = 5 \quad M_r(X^3) = \frac{5 \cdot 294,912}{16 - 5 \cdot 2,432} = 384$$

$$n = 6 \quad M_r(X^3) = \frac{6 \cdot 294,912}{16 - 6 \cdot 2,432} = 1256,73$$

$$n = 7 \quad M_r(X^3) = \frac{7 \cdot 294,912}{16 - 7 \cdot 2,432} = -2016$$

Varianta cu n = 1 nu se potrivește, deoarece alte două elemente, pe lângă oxigen, nu pot fi prezente în această substanță dacă $M_r = 21,74$.

Cele mai mari șanse le are substanța cu masa molară 53 g/mol și doi atomi de oxigen. Poate fi stabilit, că această substanță este LiNO_2 (X^1). Atunci $X^4 - \text{LiNO}_3$. Iar dacă presupunerea, că este vorba despre un nitrat și nitrit, a fost făcută inițial, ecuația devine mai simplă:

$$\frac{3 \cdot 16}{M_r(X^3) + 16} = \frac{2 \cdot 16}{M_r(X^3)} \cdot 1,152$$

$$48 \cdot M_r(X^3) = 36,864 \cdot M_r(X^3) + 589,824$$

<p> $11,136 \cdot M_r(X^3) = 589,824$ $M_r(X^3) = 53$ Este un nitrit al metalului alcalin => $M_r(X^3) = 53 = A_r(Me) + A_r(N) + 2 \cdot A_r(O) = A_r(Me) + 14 + 2 \cdot 16 = A_r(Me) + 46$ $A_r(Me) = 7 \Rightarrow Li$ Se putea pur și simplu de analizat toate metalele alcaline și, prin metoda selecției, să se determine în ce caz raportul părților de masă ale oxigenului în nitrat și în nitrit este egal cu 1,152. Două molecule X^5 conform ecuației (2) se descompun în două molecule de substanțe simple => X^6 nu poate fi o moleculă monoatomică. Numărul atomilor în molecula de X^6 poate fi doar un număr par. Analizăm ecuația (1), substituind în ea formulele substanțelor deja cunoscute: $LiNO_2 + I_2 + X^3 \longrightarrow LiNO_3 + 2X^5$ Devine clar, că în fiecare moleculă de X^5 se conține câte un atom de iod și el se află în starea de oxidare (-1), deoarece reacția este de oxido-reducere, atomii de azot se oxidează, respectiv atomii de iod trebuie să se reducă => al doilea element care provine din substanța X^3 va fi în starea de oxidare +1. X^3 conține în compoziția sa un atom de oxigen și doi atomi de un element, ce formează substanța simplă X^6, care reprezintă o moleculă diatomică. Acest element poate fi hidrogenul. Astfel, această schemă principială a fost propusă pentru obținerea hidrogenului din apă, fără a recurge la procesul costisitor de electroliză sau la descompunerea termică a apei. </p>			
<p> $X^1 - LiNO_2; X^2 - I_2; X^3 - H_2O; X^4 - LiNO_3; X^5 - HI; X^6 - H_2; X^7 - O_2.$ Notă: câte 1 p. pentru fiecare formulă corectă. Este necesară doar formula. </p>		7 p.	
<p> b) $NO_2^- + 3Zn + 5OH^- + 5H_2O \xrightarrow{t^\circ} NH_3 + 3[Zn(OH)_4]^{2-}$ $3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 18H_2O \xrightarrow{t^\circ} 3NH_3 + 8[Al(OH)_4]^-$ Notă: câte 2 p. pentru fiecare reacție (1 p. pentru toate formulele substanțelor și ionilor scrise corect în ecuația reacției; 1 p. pentru toți coeficienții corecți); se acceptă și varianta de formare a $[Al(OH)_6]^{3-}$; variantele de reacții cu formarea AlO_2^- și ZnO_2^{2-} sunt evaluate cu câte 1 p. (0,5 p. pentru toate formulele </p>		4 p.	

<p>substanțelor și ionilor scrise corect în ecuația reacției; 0,5 p. pentru toți coeficienții corecți). Ecuațiile moleculare nu se evaluează.</p>	
<p>c)</p> $\bar{v}(X^5) = -\frac{\Delta v_{0-20s}}{V \cdot \Delta t} = -\frac{v_{20s}(X^5) - v_{0s}(X^5)}{V \cdot \Delta t} = \frac{v_{0s}(X^5) - v_{20s}(X^5)}{V \cdot \Delta t} =$ $= \frac{0,00762 \text{ mol} - 0,00753 \text{ mol}}{2,5 \text{ dm}^3 \cdot 20s} = 1,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot s}$	1 p.
<p>d) din 2 mol X^5 se formează 1 mol $X^2 \Rightarrow$</p> $\bar{v}(X^2) = \frac{\bar{v}(X^5)}{2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot s}}{2} = 9 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot s}$	1 p.
<p>e)</p> <p>Din ecuația Clapeyron-Mendeleev:</p> $p_0 \cdot V = v_0(X^5) \cdot R \cdot T \Rightarrow$ $p_0 = \frac{v_0(X^5) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,00762 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 800 \text{ K}}{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 2,03 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ <p>Reacția are loc în condiții izoterme fără schimbarea cantității de substanțe gazoase, deaceia presiunea în momentul de timp 3000 s va fi aceeași ca și la momentul inițial de timp.</p> <p>Notă: câte 1 p. pentru valorile presiunii în momentul de timp inițial și în momentul de timp 3000 s.</p>	2 p.
<p>f)</p> $K_c = \frac{[X^2] \cdot [X^6]}{[X^5]^2}$	1 p.
<p>Deoarece reacția are loc fără schimbarea numărului de moli a substanțelor gazoase, se poate scrie:</p> $K_c = \frac{[X^2] \cdot [X^6]}{[X^5]^2} = \frac{v(X^2) \cdot v(X^6)}{v(X^5)^2}$ <p>În acest caz devine clar, că nu este necesar să stabilim concentrațiile la momentul echilibrului; este suficient să determinăm cantitățile de substanță la echilibru.</p>	
<p>Din datele prezentate în tabel se observă, că cantitățile de substanță ale X^5 în momentele de timp 2500 s și 3000 s sunt egale \Rightarrow sistemul a ajuns la echilibru.</p>	
<p>Cantitatea de substanță a X^5, care a reacționat la momentul stabilirii echilibrului:</p>	1 p.

$ \Delta v(X^5) = 0,00762 \text{ mol} - 0,00587 \text{ mol} = 0,00175 \text{ mol}$		
<p>Atunci, reieșind din ecuația reacției de descompunere, cantitățile de substanță pentru X^2 și X^6, care se formează în procesul reacției:</p> $\Delta v(X^2) = \Delta v(X^6) = \frac{ \Delta v(X^5) }{2} = \frac{0,00175 \text{ mol}}{2} = 0,000875 \text{ mol}$	1 p.	
<p>Substituim valorile:</p> $K_c = \frac{[X^2] \cdot [X^6]}{[X^5]^2} = \frac{v(X^2) \cdot v(X^6)}{v(X^5)^2} = \frac{0,000875 \text{ mol} \cdot 0,000875 \text{ mol}}{(0,00587 \text{ mol})^2} = 0,0222$ <p>În cazul acestei reacții este o valoare fără unități de măsură.</p> <p>Notă: dacă cantitățile de substanță la echilibru sau concentrațiile de echilibru sunt determinate incorect, calculul valorii numerice a constantei de echilibru nu va fi evaluat. Explicațiile privind absența unităților de măsură nu sunt necesare. Dacă sunt prezente unități incorecte pentru constanta de echilibru, se scad 0,5 p.</p>	1 p.	
<p>g) Pentru a determina dacă reacția este endo- sau exotermă, aflăm valoarea constantei de echilibru la 850 K în mod analogic.</p> <p>Cantitatea de substanță X^5, care a reacționat până la momentul stabilirii echilibrului:</p> $ \Delta v(X^5) = 0,00545 \text{ mol} - 0,00413 \text{ mol} = 0,00132 \text{ mol}$	1 p.	
$\Delta v(X^2) = \Delta v(X^6) = \frac{ \Delta v(X^5) }{2} = \frac{0,00132 \text{ mol}}{2} = 0,00066 \text{ mol}$	1 p.	
$K_{c,850K} = \frac{[X^2] \cdot [X^6]}{[X^5]^2} = \frac{v(X^2) \cdot v(X^6)}{v(X^5)^2} = \frac{0,00066 \text{ mol} \cdot 0,00066 \text{ mol}}{(0,00413 \text{ mol})^2} = 0,0255$	1 p.	
<p>Constanta de echilibru crește odată cu creșterea temperaturii => creșterea temperaturii duce la deplasarea echilibrului spre dreapta, iar conform principiului lui Le Chatelier creșterea temperaturii favorizează deplasarea echilibrului spre procesul endoterm => reacția directă este endotermă.</p> <p>Notă: răspunsul „endotermă” fără explicații nu este evaluat; „reacția se desfășoară la încălzire => endotermă” - 0 p. (nu toate reacțiile care necesită încălzire sunt endoterme); „reacție de descompunere => endotermă” = 0 p. (nu toate reacțiile de descompunere sunt endoterme); se acceptă și utilizarea ecuației izobarei sau izocorei a reacției chimice și, prin calcule / analizarea funcției, formularea concluziei că variația entalpiei în timpul reacției este pozitivă => procesul este endoterm. Se acordă 2 p. pentru răspunsul corespunzător constantelor de echilibru</p>	2 p.	

	<p>găsite (dacă participantul, din eroare de calcul sau din alte motive, a obținut valoarea constantei de echilibru la 850 K mai mică decât la 800 K, se acordă 2 p. pentru răspunsul „reacție exotermă”).</p>		
	<p>Notă: sunt acceptate orice alte soluții corecte și logice. În cazul unei erori de calcul se scad puncte pentru etapa corespunzătoare. Ulterior, calculele se realizează în baza valorii greșit calculate. Dacă apare o eroare repetată în calcule, la fel se scad puncte pentru etapa în care a fost comisă eroarea.</p>		