



# OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

## Barem de evaluare și de notare Proba practică Clasa a VIII-a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

### Subiectul I

(60 puncte)

Tabelul 1.

	1	2	3	4	5
HCl	X	X	AgCl↓ alb brânzos	X	X
HCl exces	X	X	X	X	X
KI	X	Hgl <sub>2</sub> ↓ roșu cărămiziu	AgI↓ galben pal	X	CuI <sub>2</sub> → CuI↓ + 1/2I <sub>2</sub> alb-brun
KI exces	X	K <sub>2</sub> [Hgl <sub>4</sub> ] incolor solubil	X	X	X
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CoCO <sub>3</sub> ↓ precipitat albastru, soluția roz	HgCO <sub>3</sub> ↓ maro	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ alb gălbui	Cr <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ↓ albastru deschis	Cu(OH) <sub>2</sub> · CuCO <sub>3</sub> ↓ albastru verzui
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	X	HgCrO <sub>4</sub> ↓ portocaliu	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ roșu cărămiziu	Cr <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ↓ galben murdar	CuCrO <sub>4</sub> ↓ galben
<b>Cationul identificat</b>	Co <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>

Punctaj completare *tabelul 1*:

- Pentru fiecare căsuță completată cu observațiile corecte – 1 punct.. 14 x 1 punct = 14 puncte
- Pentru fiecare căsuță marcată corect cu X - 0,5 puncte.. 16 x 0,5 puncte = 8 puncte
- Pentru identificarea corectă a fiecărui cation - 1,5 puncte.... 5 x 1,5 puncte = 7,5 puncte

*Tabelul 2.*

Eprubetă	Reactiv	Ecuatia reacției chimice	Punctaj
1	HCl	-----	-
	HCl exces	-----	-
	KI	-----	-
	KI exces	-----	-
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CoCO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$	2 puncte
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	-----	-
2	HCl	-----	-
	HCl exces	-----	-
	KI	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{HgI}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$	2 puncte
	KI exces	$\text{HgI}_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{K}_2[\text{HgI}_4]$	2,5 puncte
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HgCO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$	2 puncte
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{HgCrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$	2 puncte
3	HCl	$\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$	2 puncte
	HCl exces	-----	-
	KI	$\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3$	2 puncte
	KI exces	-----	-
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$	2 puncte
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$	2 puncte
4	HCl	-----	-
	HCl exces	-----	-
	KI	-----	-
	KI exces	-----	-
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3\downarrow + 6\text{NaNO}_3$	2 puncte
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3\downarrow + 6\text{KNO}_3$	2 puncte
5	HCl	-----	-
	HCl exces	-----	-
	KI	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{CuI}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$ $\text{CuI}_2 \rightarrow \text{CuI}\downarrow + 1/2\text{I}_2$	2 puncte 1 punct
	KI exces	-----	-
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 4\text{NaNO}_3$	3 puncte
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{CuCrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$	2 puncte

Tabelul 1.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>NaOH</b>	$\text{Al(OH)}_3\downarrow$ precipitat alb, gelatinos	$\text{Pb(OH)}_2\downarrow$ precipitat alb pulverulent	$\text{Ba(OH)}_2\downarrow$ precipitat alb, opalescent	X
<b>NaOH exces</b>	$\text{Na[Al(OH)}_4]$ , incolor, solubil	$\text{Na}_2[\text{Pb(OH)}_4]$ , incolor, solubil	X	X
<b>A</b>		$\text{PbCl}_2\downarrow$ precipitat alb cristalin	X	X
<b>B</b>			X	$\text{PbI}_2\downarrow$ precipitat galben
<b>C</b>				X
<b>D</b>				
<b>Identificarea substanțelor A, B, C, D</b>	<b><math>\text{AlCl}_3</math></b>	<b><math>\text{Pb(NO}_3)_2</math></b>	<b><math>\text{Ba(NO}_3)_2</math></b>	<b>KI</b>

Punctaj completare *tabelul 1*:

- Pentru fiecare căsuță completată cu observațiile corecte – 2 puncte..... 7 x 2 puncte = 14 puncte
- Pentru fiecare căsuță marcată corect cu X – 1 punct..... 7 x 1 punct = 7 puncte
- Pentru identificarea corectă a fiecărei substanțe notate cu A, B, C, D – 1,25 puncte.... 4 x 1,25 puncte = 5 puncte

Tabelul 2.

<b>Reactivi</b>	<b>Ecuția reacției chimice</b>	<b>Punctaj</b>
NaOH cu A	$3\text{NaOH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{NaCl} + \text{Al(OH)}_3\downarrow$	2 puncte
NaOH exces cu A	$\text{NaOH}_{(\text{exces})} + \text{Al(OH)}_3\downarrow \rightarrow \text{Na[Al(OH)}_4]$	2 puncte
NaOH cu B	$2\text{NaOH} + \text{Pb(NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{Pb(OH)}_2\downarrow$	2 puncte
NaOH exces cu B	$2\text{NaOH}_{(\text{exces})} + \text{Pb(OH)}_2\downarrow \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb(OH)}_4]$ ,	2 puncte
NaOH cu C	$2\text{NaOH} + \text{Ba(NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{Ba(OH)}_2\downarrow$	2 puncte
A cu B	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{Pb(NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{Al(NO}_3)_3 + 3\text{PbCl}_2\downarrow$	2 puncte
B cu D	$\text{Pb(NO}_3)_2 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{PbI}_2\downarrow$	2 puncte



# OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

## Barem de evaluare și de notare Proba practică Clasa a IX-a

### Subiectul I : Completarea corectă a tabelelor 1 și 2 (50 puncte)

Tabelul 1 ..... 40 puncte

Nr. probă	1	2	3	4	5	6
Reactiv	ZnCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
NaOH	Zn(OH) <sub>2</sub> ↓ pp.alb	Pb(OH) <sub>2</sub> ↓ pp.alb	Mn(OH) <sub>2</sub> ↓ pp. alb	x	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓ pp.alb	Ba(OH) <sub>2</sub> ↓ pp.alb
NaOH în exces	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[Pb(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	MnMnO <sub>3</sub> ↓ pp.negru brun	x	x	x
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	x	PbSO <sub>4</sub> ↓ pp.alb	x	x	x	BaSO <sub>4</sub> ↓ pp.alb
Substanța identificată	ZnCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
Punctaj Subiect I (Tabel1)						

Identificarea corectă a substanțelor ..... 6 x 5 p = 30 p

Completarea corectă în tabel a observațiilor cerute ..... 10 x 1p = 10 p

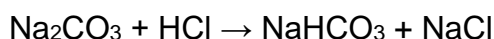
### Subiectul I - Tabelul 2 ..... 10 puncte

Reacții între substanțele aflate in eprubetele	Ecuatiile reacțiilor chimice	Observatii	Punctaj
NaOH + (1)	Scrierea corectă a ecuațiilor reacțiilor chimice		2 p
NaOH +(2)	Scrierea corectă a ecuațiilor reacțiilor chimice		2 p

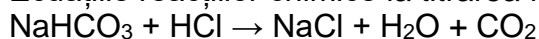
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + (2)	Scrierea corectă a ecuației reacției chimice		1 p
NaOH + (3)	Scrierea corectă a ecuațiilor reacțiilor chimice		2 p
NaOH + (5)	Scrierea corectă a ecuației reacției chimice		1 p
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + (6)	Scrierea corectă a ecuației reacției chimice		1 p
NaOH + (6)	Scrierea corectă a ecuației reacției chimice		1 p
Punctaj Subiect I (Tabel 2)			10 p

**Subiectul II - Tabelul 3 .....50 puncte**

Ecuatiile reacțiilor chimice la titrarea în prezență de fenolftaleină .....1 punct



Ecuatiile reacțiilor chimice la titrarea în prezență de metiloranj .....1 punct



Valorile medii ale volumelor de reactiv de titrare utilizat

**V<sub>1</sub> = 4,9 mL**

Pentru V<sub>1</sub> = 4,9 ± 0,1mL..... 15 puncte

V<sub>1</sub> = 4,9 ± 0,2mL..... 13 puncte

V<sub>1</sub> = 4,9 ± 0,3mL..... 11 puncte

V<sub>1</sub> = 4,9 ± 0,4mL..... 9 puncte

V<sub>1</sub> = 4,9 ± 0,5mL..... 7 puncte

V<sub>1</sub> = 4,9 ± > 0.5 mL ..... 5 puncte

**V<sub>2</sub> = 9,9 mL**

Pentru V<sub>2</sub> = 9,9 ± 0,1mL..... 15 puncte

V<sub>2</sub> = 9,9 ± 0,2mL..... 13 puncte

V<sub>2</sub> = 9,9 ± 0,3mL..... 11 puncte

V<sub>2</sub> = 9,9 ± 0,4mL..... 9 puncte

V<sub>2</sub> = 9,9 ± 0,5mL..... 7 puncte

V<sub>2</sub> = 9,9 ± > 0.5 mL ..... 5 puncte

Determinarea maselor de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> și NaHCO<sub>3</sub> ..... 2 x 5 puncte

Determinarea concentrațiilor molare ale Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> și NaHCO<sub>3</sub> în probă.....2 x 3 puncte

Calculul corect al [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] la echivalență pentru titrarea în prezență de fenolftaleină  
.....2 puncte



# OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

## Proba practică Clasa a X-a

### Subiectul I

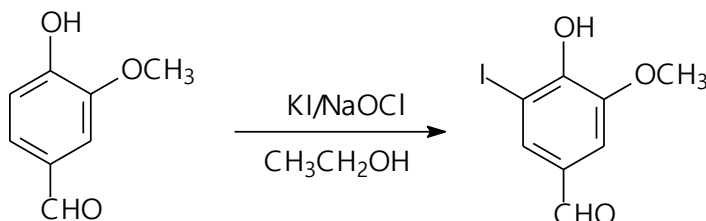
(80 de puncte)

1. 4 culori ale soluției la adăugarea celor 4 reactanți x 5 puncte = **20 puncte**

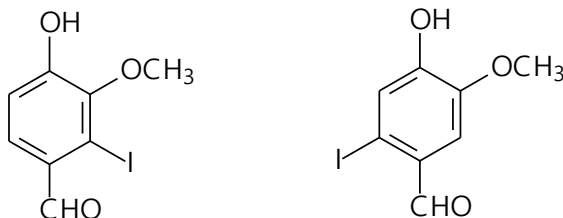
Reactant adăugat	Culoare soluție
KI	incolor
NaOCl	brun-roșcat
NaHSO <sub>3</sub>	decolorare până la gălbui/incolor
HCl	gălbui/incolor

corecție pH verificată cu ajutorul hârtiei indicatoare de pH = **10 puncte**

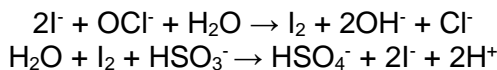
2. ecuația reacției chimice de obținere a produsului majoritar la iodurarea vanilinei = **10 puncte**  
justificarea răspunsului dat = **5 puncte**



3. 2 formule structurale ale altor produși care s-ar putea obține în proporție mai scăzută la iodurarea vanilinei x 5 puncte = **10 puncte**



4. justificare modificare de culoare:  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^0$  **2 puncte**;  $\text{I}_2^0 \rightarrow 2\text{I}^-$  **2 puncte**  
2 ecuații ale reacțiilor chimice care au loc x 8 puncte = **16 puncte**



5. explicație solubilizare iodură de potasiu pe baza polarității solventului = **5 puncte**

1. 2 culori observate x 10 puncte = **20 puncte**

Soluție	Culoare soluție
vanilină	Albastru închis
produs final	roșu-portocaliu

**Notă: Din punctajul maxim, pentru solicitare de probă suplimentară se scad 10 puncte.**

**Notă: Timp de lucru 3 ore.**

**Comisia Centrală a Olimpiadei**

**Naționale de Chimie**

**Vă urează**

**Succes!**

Subiecte elaborate de:

Conf. dr. Ștefan Tomas Theodor – Universitatea Politehnică București

Prof. Geanina Grigoraș – Colegiul Național Iași

Prof. Elena Mitrescu – Liceul „I. C. Vissarion” Titu

Prof. Silvia Petrescu – Colegiul Național „Nicolae Bălcescu” Brăila

Prof. Iuliana Trifan – Liceul cu Program Sportiv Galați



# OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

## Barem de evaluare și de notare Proba practică Clasa a XI-a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

### Subiect (100 puncte)

A. Efectuarea corectă a sintezei, obținerea produsului (certificată prin placuta cromatografică) și prezenta fizică a acestuia

55 puncte

B. Efectuarea corectă a experimentelor de cromatografie și obținerea unei placute cromatografice relevante [ $R_f(\text{produs}) > R_f(9\text{-formil antracen})$ ]

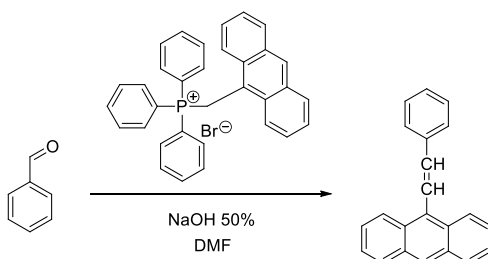
20 puncte

C. Raspunsurile la intrebari 25 puncte

1-2. Calcularea valorilor  $R_f$  și **comentarea rezultatelor obtinute**

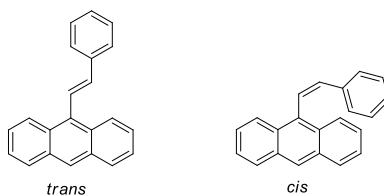
10 puncte

3. Precizarea compusilor (benzaldehida și bromura de trifenil-9-bromometilantracenosfoniu) sau scrierea reacției



5 puncte

4. Formulele corecte 2 puncte

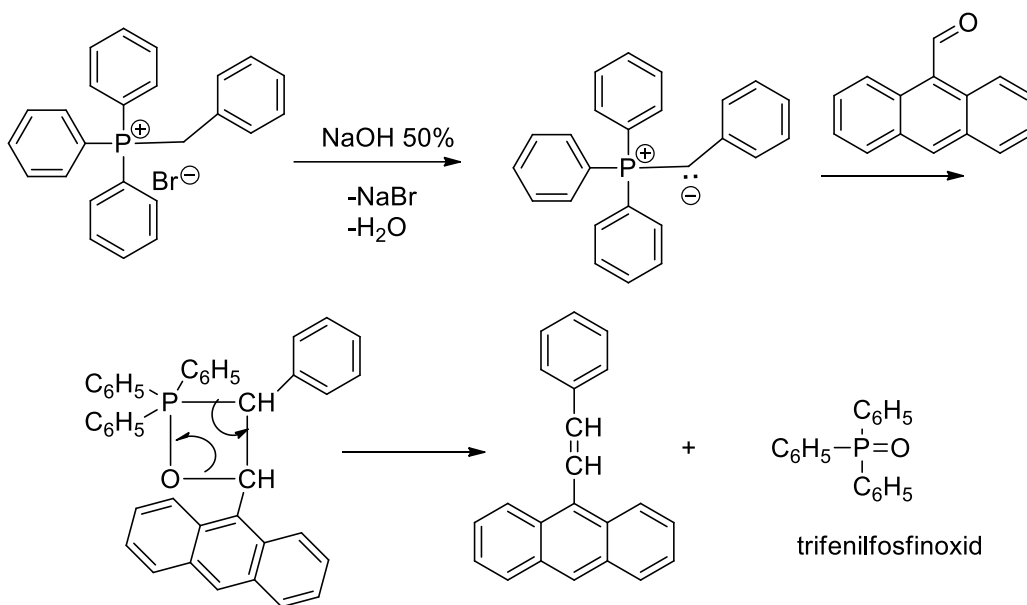




5. Scrierea corectă a mecanismului  
Identificarea subprodusului

5 puncte

3 puncte



Prof. Dr. Ion Grosu

Membru corespondent al Academiei Române

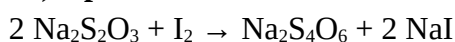


# OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-26 martie 2019 Ediția a III-a

## Barem de evaluare și de notare Proba practică Clasa a XII-a

Efectuarea celor 5 experimente cu eprubete (completarea coloanei $\Delta t$ din tabelul final de rezultate)	5 x 2p
Efectuarea celor 4 titrări: conc. titrant și titrările din experimentele 1-3 (completarea coloanei $V_{Na_2S_2O_3}$ din tabelul final de rezultate)	4 x 4p

### 4.1) 2 p distribuite astfel:



1 p

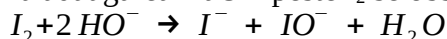
$$2 \cdot C_{I_2} \cdot V_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \Rightarrow C_{Na_2S_2O_3} = \frac{2 \cdot C_{I_2} \cdot V_{I_2}}{V_{Na_2S_2O_3}}; \text{ efectuare calcul}$$

1 p

### 4.2) 4 p distribuite astfel:

La adăugarea NaOH peste  $I_2$  se observă decolorarea soluției de la brun la galben deschis

0.5p



2 p

Adăugând amidon nu se obține culoarea albastră persistentă (caracteristică  $I_2$ ) ceea ce indică faptul că în soluție iodul se găsește numai sub formă de  $I^-$  și  $IO^-$  (nu mai există  $I_2$ ).

0.5p

1 p

### 4.3) 7 p distribuite astfel:

Calcul  $n^0$  NaOH,  $I_2$  și acetonă (experimente 1-5)

3.5p

Calcul  $C^0$  NaOH,  $I_2$  și acetonă (experimente 1-5)

3.5p

### 4.4) 1 p distribuit astfel:

Calcul raport concentrații reactanți (experimente 1-3)

1 p

### 4.5) 4.6 p distribuite astfel:

Examinând raportul concentrațiilor reactanților se constată că NaOH este în exces foarte mare; concentrația acestuia e cvasi-constantă în cursul experimentului  $\Rightarrow$  degenerare de ordin de reacție în raport cu NaOH

Se aplică metoda diferențială de determinare a ordinului de reacție:

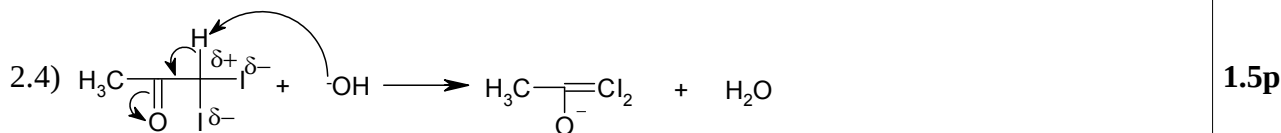
$$v_r = k \cdot C_{\text{acetonă}}^{n_{\text{acetonă}}} \cdot C_{I_2}^{n_{I_2}}; \text{ pentru 2 experimente:}$$

0.5p

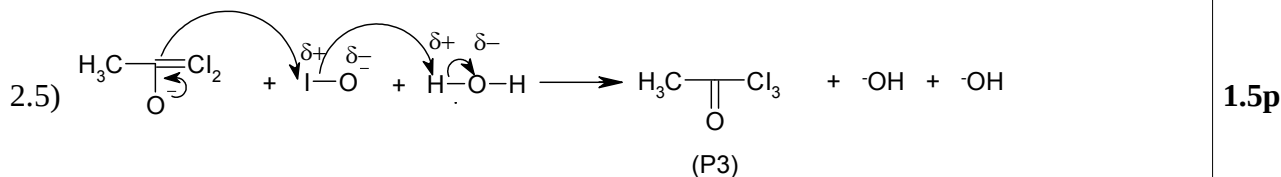
$$\left( \begin{matrix} v_r \\ v_r \end{matrix} \right)_1 = k \cdot \left( C_1 \right)_{\text{acetonă}}^{n_{\text{acetonă}}} \cdot \left( C_1 \right)_{I_2}^{n_{I_2}} \quad \left| \quad \Rightarrow \quad \frac{(v_r)_1}{(v_r)_2} = \left( \frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{acetonă}}^{n_{\text{acetonă}}} \cdot \left( \frac{C_1}{C_2} \right)_{I_2}^{n_{I_2}} \right.$$



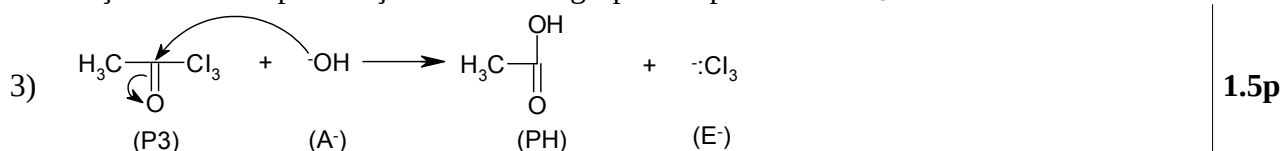
formare ion enolat prin deprotonarea dihalocetonei (efectele  $-I$  cumulate ale celor doi atomi de iod măresc mai mult reactivitatea în condițiile experimentului) :



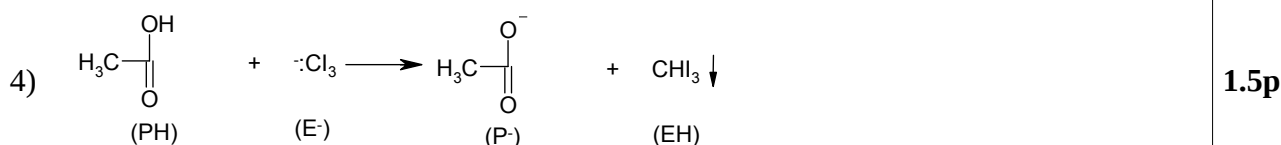
reacția nucleofilă a formei enolice a dihalocetonei cu al treilea ion  $\text{IO}^-$  :



substituția nucleofilă prin adădire-eliminare a grupării deplasabile  $\text{Cl}_3^-$  :



deprotonarea  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , protonarea  $\text{Cl}_3^- \Rightarrow$  precipitarea iodoformului:



Precizări:

\_are loc reacția haloformă

\_în multe surse de documentare mecanismul este prezentat ca având loc prin intermediul  $\text{I}_2$ , ceea ce este adevărat dacă reacția are loc într-un mediu cu bazicitate moderată. Într-un mediu puternic bazic (cazul acestui experiment)  $\text{I}_2$  nu mai este prezent în mediul de reacție, fapt dovedit la punctul 4.2 prin rezultatul negativ la testul cu amidon  $\Rightarrow$  reacția haloformă are loc prin intermediul ionului  $\text{IO}^-$ .

4.6b) 4 p distribuite astfel:

\_ordinul parțial de reacție în raport cu iodul este zero  $\Rightarrow$  etapele 2.1)  $\rightarrow$  2.5) (în care este implicată o specie conținând iod) nu sunt determinante de viteză.

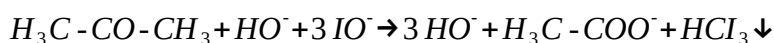
\_dacă etapa 3) ar fi determinantă de viteză, în sistem s-ar acumula trihalocetona (P3) așadar ar deveni izolabilă (în enunț se specifică faptul că P1-P3 sunt molecule neizolabile în condițiile acestui experiment).

\_dacă etapa 4) ar fi determinantă de viteză, în sistem s-ar acumula atât carbanion liber cât și  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (protonat !) într-un mediu puternic bazic (NaOH). Ar fi absurd d.p.d.v. chimic.

\_etapa 1) determinantă de viteză este susținută de ordinul parțial de reacție 1 în raport cu acetona.

4 x  
1p

4.7) 2 p distribuite astfel:



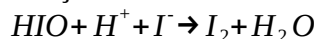
2p

Precizare:

Se consideră corectă orice altă formă a ecuației (corect echilibrată și corectă d.p.d.v. stoichiometric) ce ține cont de reacțanții introduși în sistem și duce la formarea acetatului și a iodoformului.

**4.8) 4 p distribuite astfel:**

Soluția devine brună datorită formării  $I_2$  (trecere de la mediu bazic la mediu acid):



HCl are rolul de:

\_a opri reacția prin neutralizarea mediului bazic necesar deprotonării acetonei

\_a elibera iodul nereacționat sub formă de  $I_2$  pentru a putea fi dozat prin titrare cu  $Na_2S_2O_3$

Precizare: reacția ce are loc este inversul procesului observat la punctul 4.2

1p

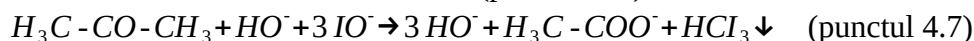
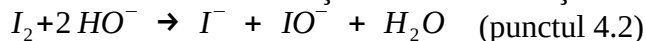
1p

1p

1p

**4.9) 7.2 p distribuite astfel:**

Prin titrare se determină numărul de moli de iod nereacționat, apoi prin diferență, numărul de moli de iod ce au reacționat cu acetona. Ținând cont de stoechiometrie:



raportul stoechiometric  $I_2$  : acetona este 3 : 1  $\Rightarrow$  numărul de moli de  $CHI_3$  formați în momentul precipitării acestuia reprezintă o treime din numărul de moli de iod ce au reacționat. Se raportează numărul de moli de  $CHI_3$  la volumul amestecului de reacție (12 mL) calculându-se solubilitatea  $CHI_3$  în mol/L. Se înmulțește cu masa molară a  $CHI_3$  și se obține solubilitatea în grame/L și ulterior în miligrame/L.

3 x

1p

3 x

1p

1p

0.2p

Precizare: punctajele sunt specificate în tabelul final de rezultate (coloane "Cantitate precipitat format", "Solubilitate precipitat" și calculul mediei solubilității masice)

**4.10) 2 p distribuite astfel:**

$$v_r = -\frac{dC_{\text{acetona}}}{dt} = k \cdot C_{\text{acetona}}^1 \cdot C_{HO^-}^1 \cdot C_{I_2}^0 = k \cdot C_{\text{acetona}}^1 \cdot C_{HO^-}^1$$

2p

ce descrie viteza etapei 1) a mecanismului (etapa determinantă de viteză).

Ordinul de reacție global este 2, așadar ecuația poate fi scrisă:  $v_r = k_2 \cdot C_{\text{acetona}} \cdot C_{HO^-}$

**4.11) 7 p distribuite astfel:**

Experimentele 1-3 sunt efectuate cu exces mare de bază, a cărei concentrație rămâne cvasiconstantă  $\Rightarrow$  degenerare de ordin de reacție:  $v_r = k_{obs} \cdot C_{\text{acetona}}$

1p

unde constanta de viteză aparentă are semnificația  $k_{obs} = k_2 \cdot C_{HO^-}$

Se obține o ecuație de viteză ce descrie un proces de ordinul I, pentru care:

1p

$$C_{\text{acetona}} = C_{\text{acetona}}^0 \cdot e^{-k_{obs} \cdot t} \quad \text{sau} \quad k_{obs} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{\text{acetona}}^0}{C_{\text{acetona}}}$$

Concentrația curentă a acetonei ( $C_{\text{acetona}}$ ) se obține scăzând solubilitatea  $CHI_3$  (mol/L) (calculată la punctul 4.9) din concentrația inițială de acetona ( $C_{\text{acetona}}^0$ ).

Calculul valorii  $k_{obs}$  (tabel rezultate finale)

4.5p

Unitate de măsură:  $\langle k_{obs} \rangle = s^{-1}$

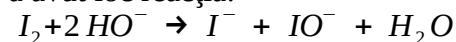
0.5p

**4.12) 7.2 p distribuite astfel:**

Ținând cont de semnificația  $k_{obs} = k_2 \cdot C_{HO^-} \Rightarrow k_2 = \frac{k_{obs}}{C_{HO^-}}$

1p

$C_{HO^-}$  reprezintă concentrația de ioni  $HO^-$  când începe deprotonarea acetonei, adică după ce a avut loc reacția:



În consecință:  $C_{HO^-} = C_{HO^-}^0 - 2 \cdot C_{I_2}^0$

1p

calcul valori  $k_2$  și medie (tabel rezultate finale)

4.7p

Unitate de măsură:  $\langle k_2 \rangle = L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

0.5p

#### 4.13) 5 p distribuite astfel:

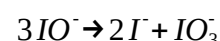
În proba martor pregătită în pasul 3.5b nu se constată formarea  $CHI_3$  nici după un timp foarte îndelungat.

0.5p

În pasul 3.5a s-a constatat o decolorare a probei martor de la galbui la incolor.

0.5p

Fenomenul ce are loc este disproporționarea  $IO^-$  la  $IO_3^-$  în mediu puternic bazic:



3.5p

Anionul  $IO_3^-$  nu reacționează cu acetona pentru a forma precipitatul de  $CHI_3$

0.5p

#### Precizare:

Reacția haloformă trebuie condusă într-un interval foarte restrâns de concentrații pentru a putea cronometra apariția precipitatului de iodoform. Mai mult, acetona trebuie turnată la scurt timp după prepararea soluției ce conține  $I_2$  și  $NaOH$  pentru a evita pe cât posibil disproporționarea avansată  $I_2 \rightarrow IO^- \rightarrow IO_3^-$ .

#### 4.14) 5 p distribuite astfel:

În experimentul 1, raportul concentrațiilor inițiale  $I_2$  : acetona este cel stoechiometric 3:1.

În experimentele 2-3, acest raport crește.

În experimentele 4-5, acest raport va crește și mai mult.

Un exces prea mare de ioni  $IO^-$  va avantaja disproporționarea acestora la  $IO_3^-$ , proces ce are loc în paralel cu reacția de halogenare a cetonei. Pe măsură ce ambele reacții avansează, concentrația de  $IO^-$  din sistem scade drastic, așadar etapele 2.1) - 2.5) din mecanism devin din ce în ce mai lente, ajungând să aibă viteză mai mică decât deprotonarea cetonei și astfel devin determinante de viteză. Efectul este cu atât mai pronunțat cu cât concentrația inițială de iod este mai mare (avantajând astfel disproporționarea în defavoarea reacției cu cetona). Fără a lua în considerare reacția de disproporționare  $IO^- \rightarrow IO_3^-$  și observând numai faptul că viteza de formare a  $CHI_3$  scade cu creșterea concentrației de iod se ajunge la un ordin de reacție (artificial) cu valoare negativă sau cu valoare pozitivă anormal de mare.

5p

Precizare: valoarea acestui ordin parțial de reacție depinde de temperatura la care a fost efectuat experimentul, energiile de activare ale reacțiilor de halogenare a cetonei, respectiv disproporționare a halogenului fiind diferite.

#### NOTĂ:

**Pentru orice variantă de rezolvare corectă se va acorda integral punctajul corespunzător.**

Punctaje tabel final de rezultate:

Exp. nr.	V I <sub>2</sub> 0.01 M (mL)	V NaOH 1 M (mL)	V H <sub>2</sub> O (mL)	V acetona 0.005 M (mL)	n <sup>0</sup> NaOH (moli)	n <sup>0</sup> I <sub>2</sub> (moli)	n <sup>0</sup> acetona (moli)	C <sup>0</sup> NaOH (mol/L)	C <sup>0</sup> I <sub>2</sub> (mol/L)	C <sup>0</sup> acetona (mol/L)	Raport concentrații inițiale		
											NaOH	I <sub>2</sub>	acetona
1	6	1	1	4	10 <sup>-3</sup> <b>(0.5 p)</b>	6·10 <sup>-5</sup> <b>(0.5 p)</b>	2·10 <sup>-5</sup> <b>(0.5 p)</b>	0.083 <b>(0.5 p)</b>	5·10 <sup>-3</sup> <b>(0.5 p)</b>	1.67·10 <sup>-3</sup> <b>(0.5 p)</b>	50	3	1
											<b>(0.33 p)</b>		
2	6	1	3	2	10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup> <b>(0.5 p)</b>	0.083	5·10 <sup>-3</sup>	8.3·10 <sup>-4</sup> <b>(0.5 p)</b>	100	6	1
											<b>(0.33 p)</b>		
3	6	1	4	1	10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-6</sup> <b>(0.5 p)</b>	0.083	5·10 <sup>-3</sup>	4.2·10 <sup>-4</sup> <b>(0.5 p)</b>	200	12	1
											<b>(0.34 p)</b>		
4	7	1	3	1	10 <sup>-3</sup>	7·10 <sup>-5</sup> <b>(0.5 p)</b>	5·10 <sup>-6</sup>	0.083	5.83·10 <sup>-3</sup> <b>(0.5 p)</b>	4.2·10 <sup>-4</sup>	nu se calculează		
5	8	1	2	1	10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-5</sup> <b>(0.5 p)</b>	5·10 <sup>-6</sup>	0.083	6.67·10 <sup>-3</sup> <b>(0.5 p)</b>	4.2·10 <sup>-4</sup>			

Exp. nr.	$\Delta t$ (s)	$\frac{1}{\Delta t}$ (s <sup>-1</sup> )	Ordin de reacție parțial (n)	V Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> titrare (mL)	Cantitate precipitat format (moli)	Solubilitate precipitat (mol/L)	Solubilitate precipitat (mg/L)	$k_{obs}$ (s <sup>-1</sup> ) <b>(0.5 p)</b>	$k$ $\left(\frac{L}{mol \cdot s}\right)$ <b>(0.5 p)</b>	
1	<b>(2 p)</b>	<b>(0.2 p)</b>	<b>(0.5 p)</b>	<b>(4 p)</b>	<b>(1 p)</b>	<b>(1 p)</b>	<b>(0.33 p)</b>	<b>(1.5 p)</b>	<b>(1.5 p)</b>	
2	<b>(2 p)</b>	<b>(0.2 p)</b>		<b>(4 p)</b>	<b>(1 p)</b>	<b>(1 p)</b>	<b>(0.33 p)</b>	<b>(1.5 p)</b>	<b>(1.5 p)</b>	
3	<b>(2 p)</b>	<b>(0.2 p)</b>		<b>(4 p)</b>	<b>(1 p)</b>	<b>(1 p)</b>	<b>(0.34 p)</b>	<b>(1.5 p)</b>	<b>(1.5 p)</b>	
medie n =			<b>(0.2 p)</b>	medie solubilitate precipitat (mg/L) =			<b>(0.2 p)</b>	medie valori k =		<b>(0.2 p)</b>
rotunjire medie n =			<b>(0.2 p)</b>							
4	<b>(2 p)</b>	<b>(0.2 p)</b>	<b>(0.5 p)</b>							
5	<b>(2 p)</b>	<b>(0.2 p)</b>								
rotunjire n =			<b>(0.2 p)</b>							

Notă: Valorile calculelor vor fi verificate de corectori pe baza timpilor/volumelor de titrant obținuți/obținute de fiecare concurent.