

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

4.1



1 p

4.2 **35 p distribuite astfel:**

Se aplică metoda diferențială de determinare a ordinului de reacție:

0.25

$v_r = k \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot C_{\text{HCl}}^{n_{\text{HCl}}}$; pentru 2 experimente:

p

$$\begin{cases} (v_r)_1 = k \cdot (C_1)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot (C_1)_{\text{HCl}}^{n_{\text{HCl}}} \\ (v_r)_2 = k \cdot (C_2)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot (C_2)_{\text{HCl}}^{n_{\text{HCl}}} \end{cases} \Rightarrow \frac{(v_r)_1}{(v_r)_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{HCl}}^{n_{\text{HCl}}}$$

0.5p

pentru $(C_1)_{\text{HCl}} = (C_2)_{\text{HCl}} \Rightarrow \frac{(v_r)_1}{(v_r)_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \Rightarrow n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{\ln \left(\frac{(v_r)_1}{(v_r)_2} \right)}{\ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$

0.5p

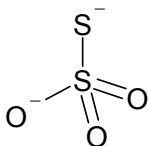
pentru $(C_1)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = (C_2)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \Rightarrow \frac{(v_r)_1}{(v_r)_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{HCl}}^{n_{\text{HCl}}} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = \frac{\ln \left(\frac{(v_r)_1}{(v_r)_2} \right)}{\ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{\text{HCl}}}$

0.5p

Exp. nr.	V Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	V H ₂ O (mL)	V HCl (mL)	C ⁰ Na ₂ S ₂ O ₃ (mol/L)	C ⁰ HCl (mol/L)	t (s)	v _r ≈ 1/t (s ⁻¹)	ordin Na ₂ S ₂ O ₃	ordin HCl
1a / 2a	5	0	5	0.15 0.5p	0.15 0.5p	2p	0.25p	1 1p	--
1b	4	1	5	0.12 0.5p	0.15	2p	0.25p	1 1p	--
1c	3	2	5	0.09 0.5p	0.15	2p	0.25p	1 1p	--
1d	2	3	5	0.06 0.5p	0.15	2p	0.25p	1 1p	--
1e	1	4	5	0.03 0.5p	0.15	2p	0.25p	1 1p	--
1a / 2a	5	0	5	0.15	0.15			--	0 1p
2b	5	1	4	0.15	0.12 0.5p	2p	0.25p	--	0 1p
2c	5	2	3	0.15	0.09 0.5p	2p	0.25p	--	0 1p
2d	5	3	2	0.15	0.06 0.5p	2p	0.25p	--	0 1p
2e	5	4	1	0.15	0.03 0.5p	2p	0.25p	--	0 1p

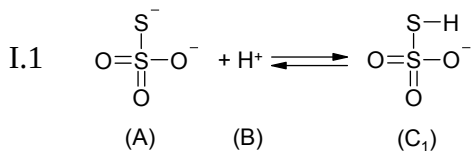
Notă: Valorile vitezelor și ale ordinelor parțiale de reacție vor fi verificate de corectori pe baza timpilor obținuți de fiecare concurent.

4.3



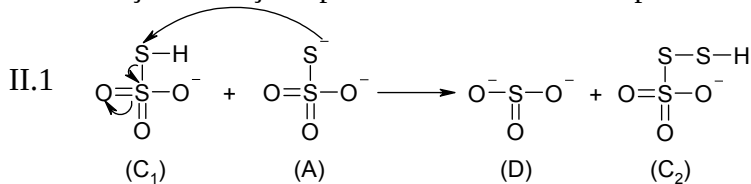
1 p

4.4 7 p distribuite astfel:

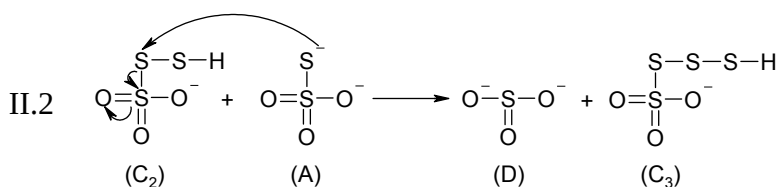
echilibru de protonare a $S_2O_3^{2-}$:

1 p

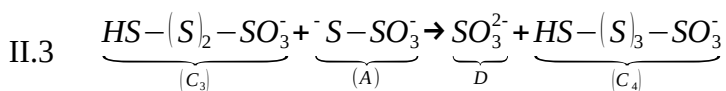
creșterea lanțului prin atacuri nucleofile repetate:



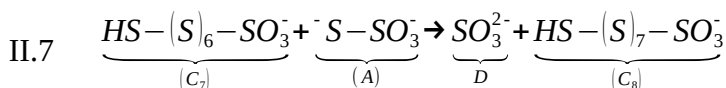
1 p



1 p

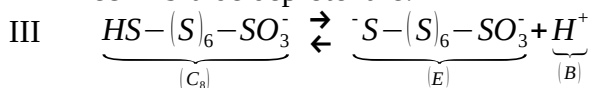


... ..



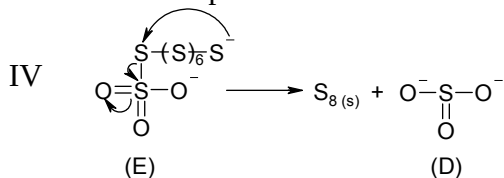
1 p

echilibru de deprotonare:



1 p

ciclizare prin atac nucleofil intramolecular:



2 p

4.5 3 p distribuite astfel:

Din studiul influenței $[H^+]$ asupra v_r :

experiment 1a/2a : $pH = -\log_{10} 0.15 = 0.82$

experiment 1e : $pH = -\log_{10} 0.03 = 1.52$

0.75
P

_Etapa I (protonare) : echilibru deplasat spre dreapta ($H_2S_2O_3$: $pK_{a1} = 0.6$; $pK_{a2} = 1.74$), deci concentrația $HS_2O_3^-$ nu poate limita viteza de reacție. Mai mult, e un echilibru acido-bazic (foarte rapid).

_Etapa II (creștere a lanțului) : cu cât scade pH-ul ar trebui ca $S_2O_3^{2-}$ să se găsească majoritar în forma $HS_2O_3^-$ (datorită deplasării echilibrului de protonare) => concentrația de $S_2O_3^{2-}$ neprotonat ar fi din ce în ce mai mică. $S_2O_3^{2-}$ participă la fiecare etapă de creștere a lanțului așadar viteza de reacție ar trebui să scadă la scăderea pH-ului. Nu se observă această influență => etapa de creștere a lanțului nu e determinantă de viteză.

0.75
P

_Etapa III (deprotonare) : cu cât scade pH-ul ar trebui ca acest echilibru să fie deplasat spre stânga, împiedicând astfel deprotonarea => din nou, viteza de reacție ar trebui să scadă la scăderea pH-ului, fapt ce nu se confirmă experimental.

0.75
P

_Etapa IV (ciclizare intramoleculară) : Este singura etapă ce nu este influențată de pH-ul mediului => este cea mai susceptibilă a fi determinantă de viteză întrucât acest fapt explică și ordinul de reacție zero în raport cu H^+ .

0.75
P

4.6

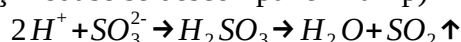
HCl joacă rolul de catalizator

1 p

Precizare: catalizatorul participă la mecanismul de reacție dar se regenerează, astfel că la sfârșitul reacției regăsim întreaga cantitate inițială.

4.7

HCl nu se consumă în reacția de formare a sulfului, ci într-o reacție secundară (formarea H_2SO_3 care datorită stabilității reduse se descompune în timp)



1 p

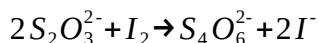
4.8 6 p distribuite astfel:

efectuarea titrării

5 p

$v_{Na_2S_2O_3} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \Rightarrow 5 \text{ mL } Na_2S_2O_3 \text{ } 0.3 \text{ mol/L}$ conțin $1.5 \cdot 10^{-3}$ moli $Na_2S_2O_3$.

Cei 5 mL $Na_2S_2O_3$ 0.3 mol/L se diluează cu 15 mL H_2O => 20 mL soluție. care se prelevează 1/20 din volum adică $7.5 \cdot 10^{-5}$ moli $Na_2S_2O_3$.



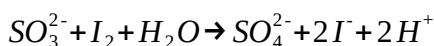
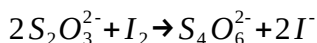
$$v_{I_2} = \frac{7.5 \cdot 10^{-5} \text{ moli } Na_2S_2O_3}{2} = 3.75 \cdot 10^{-5} \text{ moli } I_2 = C_{I_2} \cdot V_{I_2} \Rightarrow$$

1 p

$$\Rightarrow C_{I_2} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{3.75 \cdot 10^{-5} \text{ moli } I_2}{V_{I_2} (\text{mL})} \cdot 1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right) \text{ unde } V_{I_2} \text{ este volumul de titrant (în mL).}$$

4.9 38 p distribuite astfel:

Volumul de titrant crește pe măsură ce reacția avansează datorită titrării concomitente a $S_2O_3^{2-}$ nereacționat și a SO_3^{2-} format, conform ecuațiilor:



1 p

2 p

Calculul concentrației $S_2O_3^{2-}$ nereacționat:

- În amestecul de reacție din paharul Berzelius avem:

$$V_{\text{soluție}} = 10 + 20 + 10 = 40 \text{ mL}$$

$$v_{Na_2S_2O_3}^0 = C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} = 0.3 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 10 \cdot 10^{-3} L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ moli } Na_2S_2O_3$$

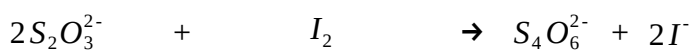
în orice moment al reacției, bilanțul pe număr de moli:



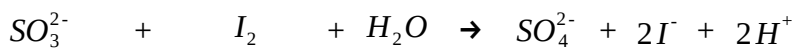
$$\text{nr moli} = \overbrace{v_{Na_2S_2O_3}^0 \cdot (1-x)}^{S_2O_3^{2-}} \quad \overbrace{v_{Na_2S_2O_3}^0 \cdot x}^{SO_3^{2-}} \quad \text{unde } x \text{ reprezintă gradul de conversie al reactantului}$$

din acest amestec se prelevează 1 mL de probă, deci 1/40 din volum; corespunzător, 1/40 din numărul de moli de mai sus vor reacționa cu titrantul, așadar:

- În proba prelevată avem:



$$\text{nr moli} = \frac{v_{Na_2S_2O_3}^0 \cdot (1-x)}{40} \quad \frac{1}{2} \cdot \frac{v_{Na_2S_2O_3}^0 \cdot (1-x)}{40}$$



$$\text{nr moli} = \frac{v_{Na_2S_2O_3}^0 \cdot x}{40} \quad \frac{v_{Na_2S_2O_3}^0 \cdot x}{40}$$

$$\text{Nr. moli } I_2 \text{ consumați la titrare: } v_{I_2} = \frac{v_{Na_2S_2O_3}^0}{40} \left(\frac{1-x}{2} + x \right) = \frac{v_{Na_2S_2O_3}^0}{40} \left(\frac{1+x}{2} \right) = \frac{v_{Na_2S_2O_3}^0}{80} (1+x) \text{ dar}$$

$$v_{I_2} = C_{I_2} \left(\frac{\text{mol}}{L} \right) \cdot V_{I_2} (\text{mL}) \cdot 10^{-3} \left(\frac{L}{\text{mL}} \right) = \frac{v_{Na_2S_2O_3}^0}{80} (1+x) \text{ de unde:}$$

$$(1+x) = \frac{80 \cdot 10^{-3} \cdot C_{I_2} \left(\frac{\text{mol}}{L} \right) \cdot V_{I_2} (\text{mL})}{v_{Na_2S_2O_3}^0} \text{ sau}$$

$$x = \frac{0.08 \cdot C_{I_2} \left(\frac{\text{mol}}{L} \right) \cdot V_{I_2} (\text{mL})}{v_{Na_2S_2O_3}^0} - \frac{v_{Na_2S_2O_3}^0}{v_{Na_2S_2O_3}^0} = \frac{0.08 \cdot C_{I_2} \left(\frac{\text{mol}}{L} \right) \cdot V_{I_2} (\text{mL}) - v_{Na_2S_2O_3}^0}{v_{Na_2S_2O_3}^0} \text{ în care}$$

$$\text{înlocuind } v_{Na_2S_2O_3}^0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ moli } Na_2S_2O_3 \Rightarrow x = \frac{0.08 \cdot C_{I_2} \left(\frac{\text{mol}}{L} \right) \cdot V_{I_2} (\text{mL}) - 3 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} \text{ ce se calculează}$$

pentru fiecare timp de reacție.

- Concentrația $S_2O_3^{2-}$ din amestecul de reacție va fi:

$$v_{Na_2S_2O_3}^0 \cdot (1-x) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ moli} \cdot (1-x) \quad \text{moli } S_2O_3^{2-} \quad \dots \quad \text{în 40 mL soluție}$$

$$y \quad \text{moli } S_2O_3^{2-} \quad \dots \quad \text{în 1000 mL soluție}$$

$$y = C_{Na_2S_2O_3} = \frac{3}{40} \cdot (1-x) \text{ mol/L}$$

- Calcul k:

Pentru o reacție de ordinul I: $C_A = C_A^0 \cdot e^{-k \cdot t} \Rightarrow \frac{C_A^0}{C_A} = e^{k \cdot t} \Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$

Timp de reacție (s)	Volum de titrant (mL)	Concentrație $Na_2S_2O_3$ (mol/L)	k (s^{-1}) 0.5 p
0	--	0.075 1 p	--
180	5 p	4 p	2 p
480	5 p	4 p	2 p
1080	5 p	4 p	2 p
k mediu =			0.5 p

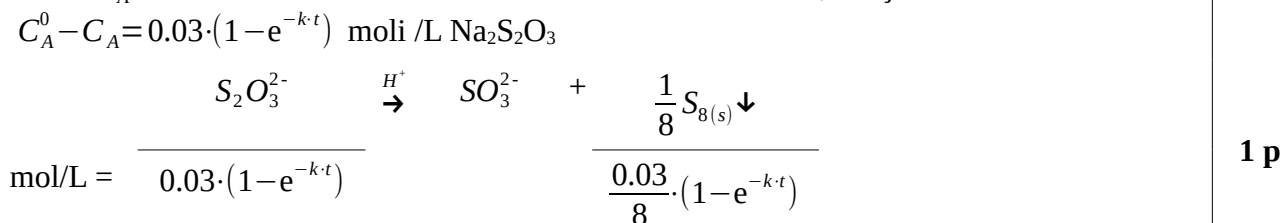
Notă: Valorile concentrațiilor și ale k vor fi verificate de corectori pe baza volumelor de titrant obținute de fiecare concurent.

4.10 4 p distribuite astfel:

Opalescența soluției din experimentul **1e** apare atunci când sulfura începe să precipite (a atins limita de solubilitate). **1 p**

Pentru o reacție de ordinul I: $C_A = C_A^0 \cdot e^{-k \cdot t}$; pt. experimentul **1e**: $C_A^0 = 0.03 \frac{\text{mol}}{L} \Rightarrow$ **1 p**

$\Rightarrow C_A = 0.03 \cdot e^{-k \cdot t}$ mol/L $Na_2S_2O_3$ au mai rămas, așadar s-au consumat **1 p**



\Rightarrow solubilitate $S_8 = \frac{0.03}{8} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$ mol/L **1 p**

4.11 3 p distribuite astfel:

Diametru particula = 100 nm \Rightarrow raza = 50 nm ($50 \cdot 10^{-9}$ m) \Rightarrow **0.5 p**

$$\Rightarrow V_{\text{particulă}} = V_{\text{sferă}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (5 \cdot 10^{-8} \text{ m})^3 = 5.23 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 = 5.23 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$$

$$\text{Masă particulă} = V \cdot \rho = 5.23 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot 2.07 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1.083 \cdot 10^{-15} \text{ g} \quad \text{0.5 p}$$

La opalescență avem $\frac{0.03}{8} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$ moli S_8 / 1000 mL, așadar în 1 mL vom avea de 1000 de ori mai puțin: $\frac{0.03}{8000} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$ moli S_8 , ceea ce reprezintă

$$8 \cdot 32 \cdot \frac{0.03}{8000} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) = \frac{0.96}{1000} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) = 9.6 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \text{ grame } S_8 / \text{cm}^3 \text{ de soluție.}$$

1 p

$$\frac{\text{Număr de particule}}{\text{cm}^3} = \frac{9.6 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \cdot \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{1.083 \cdot 10^{-15} \text{ g}}$$

1 p

Notă: Valorile solubilității și ale numărului de particule vor fi verificate de corectori pe baza valorilor k și t obținute de fiecare concurent.

NOTĂ:

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