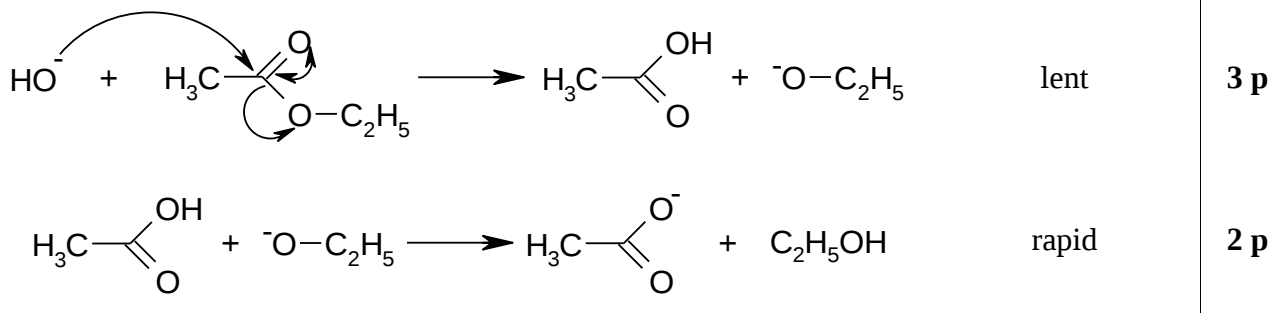


Barem de evaluare și de notare
Proba practică
Clasa a XII-a

4.1 Mecanismul reacției de hidroliză bazică a acetatului de etil – **5 p distribuite astfel:**

Substituție nucleofilă:



4.2 Concentrații inițiale – **2 p distribuite astfel:**

50 mL soluție HO^- 0.04 mol/L + 50 mL soluție $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.04 mol/L =>

$$C_{\text{HO}^-}^0 = C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^0 = 0.02 \text{ mol/L}$$

1p
1p

4.3 Ecuație de viteză – **5 p distribuite astfel:**

Etapa lentă este determinantă de viteză => reacție de ordinul II :

$$v_r = -\frac{dC_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}}{dt} = -\frac{dC_{\text{HO}^-}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot C_{\text{HO}^-}$$

2 p

ținând cont că $C_{\text{HO}^-}^0 = C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^0$ rezultă:

1 p

$$v_r = -\frac{dC_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}}{dt} = -\frac{dC_{\text{HO}^-}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^2 = k_2 \cdot C_{\text{HO}^-}^2 \text{ sau } -\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C^2$$

2 p

4.4 Reacție de ordinul II cu concentrații egale ale reactanților – **8 p distribuite astfel:**

$$\frac{dC}{C^2} = -k_2 \cdot dt \Rightarrow \int_{C^0}^C \frac{dC}{C^2} = -k_2 \cdot \int_0^t dt \Rightarrow -\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C^0}\right) = -k_2 \cdot t \text{ de unde:}$$

6 p

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C^0}\right)$$

2 p

4.5 și 4.6: **30+18=48 p distribuite astfel:**

Indicatorul potrivit este albastrul de timol, pentru care se obține o variație semnificativă a volumelor de titrant

1 p

Timpi de reacție (min.)	Volum soluție titrant (mL)		Concentrații bază în mediul de reacție (mol/L)	k ₂ (L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹) unitate de măsură 1 p
	indicator albastru de timol	indicator roșu Congo		
5	5 p	--	2 p	3 p
10	--	5 p	--	--
15	5 p	--	2 p	3 p
20	--	5 p	--	--
25	5 p	--	2 p	3 p
30	--	5 p	--	--
k ₂ mediu =				1 p

Notă: Valorile concentrațiilor și ale k₂ vor fi verificate de corectori pe baza volumelor de titrant obținute de fiecare concurent.

4.7 – **12 p distribuite astfel:**

4.7 Valorile pK_a ale fiecărui indicator descriu valoarea pH-ului la care concentrația speciei colorate deprotonate este egală cu concentrația speciei colorate protonate, așadar virajul de culoare este sesizabil: $pH = pK_a + \log_{10} \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$, dacă $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1 \Rightarrow \underline{pH = pK_a}$

1 p

_pentru albastru de timol, la pH=8.9 cu titrantul va reacționa numai ionul hidroxil

4 p

_pentru roșu Congo, la pH=4.1 a început și titrarea ionului acetat (pK_a CH₃COOH = 4.76)

5 p

de unde rezultă volum mai mare de titrant în prezența roșului Congo decât în prezența albastrului de timol.

2 p

4.8 – 20 p distribuite astfel:

Cu toate că suma concentrațiilor ionilor hidroxil și acetat este constantă în orice moment al reacției: $C_{HO^-}^0 = C_{HO^-} + C_{CH_3COO^-} = cst.$

2 p

trebuie ținut cont că valoarea pKa a acidului acetic (4.76) este apropiată de cea a roșului Congo (4.1)

2 p

=> la virajul de culoare (pH = 4.1) o parte din ionul acetat se găsește încă în forma deprotonată așadar nu a reacționat cantitativ cu titrantul (HCl).

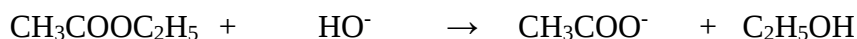
$$pH = pKa + \log_{10} \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right) \Rightarrow \log_{10} \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right) = pH - pKa \quad \text{de unde}$$

7 p

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{pH-pKa} = 10^{4.1-4.76} = 10^{-0.66} = 0.219 \quad \text{sau } 82 \% \text{ formă protonată în urma}$$

reacției cu titrantul și 18 % formă deprotonată ce nu a reacționat cu titrantul.

Astfel, în prezența fiecărui indicator au reacționat cu titrantul următoarele cantități de specii bazice:



$$\text{roșu Congo (pH=4.1) :} \quad C_{HO^-}^0 \cdot (1-x) + C_{HO^-}^0 \cdot x \cdot 0.82 = \underline{C_{HO^-}^0 \cdot (1-0.18 \cdot x)}$$

7 p

$$\text{albastru de timol (pH=8.9) :} \quad C_{HO^-}^0 \cdot (1-x) + 0 = C_{HO^-}^0 \cdot (1-x)$$

de unde rezultă că volumele de titrant obținute în prezența roșului Congo se corelează cu avansarea reacției, dar sensibilitatea metodei este de >5 ori mai slabă (0.18 vs. 1) decât în prezența albastrului de timol, făcând astfel dificilă evidențierea precisă (în condițiile acestui experiment) a diferențelor dintre volumele de titrant (se ajunge sub precizia de măsurare a biuretei).

2 p

Notă: Orice variantă de rezolvare corectă va fi punctată corespunzător.