

# PROBA PRACTICĂ



**51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-24



MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE ET  
DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE  
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,  
DE LA RECHERCHE  
ET DE L'INNOVATION

## Instrucțiuni generale

- Această probă conține 27 pagini.
- Înainte de începerea probei practice, vei primi comanda **READ (CITEȘTE)**. Ai 15 minute pentru citirea subiectelor. Poți **doar** citi în acest timp; nu scrie sau calculează în acest timp.
- Începe să lucrezi după ce se dă comanda **Start**. Ai la dispoziție 5 ore pentru efectuarea probei practice.
- Poți rezolva problemele în orice ordine, însă este recomandat să începi cu Problema P1.
- Toate rezultatele și răspunsurile trebuie scrise clar **cu stiloul/pixul în spațiul destinat de pe foile de examen**. Răspunsurile scrise în afara casuțelor de răspuns nu vor fi evaluate.
- Ca ciorne, folosește paginile verso ale foilor de examen. Nu uita că **orice scrii în afara spațiilor destinate nu va fi evaluat**.
- **Versiunea oficială în limba engleză** este disponibilă la cerere numai pentru clarificări.
- Dacă ai nevoie să părăsești laboratorul (pentru toaletă sau pentru apă și gustări), ridică cartonul potrivit. Supraveghetorul te va însoți.
- Pentru echitate, rafturile de deasupra meselor de lucru nu vor fi folosite în timpul probei.
- Regulile de securitate în muncă ale IChO **trebuie respectate**. Încălcarea regulilor de securitate ale IChO se avertizează o dată de către supraveghetor. Orice altă încălcare după o avertizare conduce la descalificare și acordarea a zero puncte pentru întreaga probă practică.
- Substanțele și sticlăria pot fi înlocuite sau reumplute fără penalizare o singură dată, dacă nu este specificat altfel. Fiecare incident ulterior conduce la penalizarea cu un punct din totalul de 40 acordat probei practice.
- Supraveghetorul anunță cu 30 de minute înainte de comanda **Stop**.
- Trebuie să te oprești din lucru imediat ce se anunță comanda **Stop**, altfel, întârzierea cu un minut sau mai mult conduce la anularea probei practice.
- După anunțarea comenzii **Stop** supraveghetorul va veni să semneze foile de examen.
- După ce semnați amândoi, introdu foile de examen în plic și predă lucrarea pentru evaluare împreună cu produsul și plăcuțele CSS.

## Reguli de securitate în laborator

- Trebuie să porți tot timpul halatul de laborator închis. Încălțăminte trebuie să acopere întreg piciorul.
- Ochelarii de protecție sau de vedere trebuie purtați tot timpul în laborator. Lentilele de contact sunt interzise.
- În laborator, nu se mănâncă și nu se bea. Guma de mestecat este interzisă.
- Lucrează doar în spațiul destinat. Păstrați masa de lucru și cele la comun curate.
- Experimentele neautorizate sunt interzise. Nu este permisă nicio modificare a experimentelor.
- Nu pipeta cu gura. Folosește întotdeauna para.
- Curăță imediat dacă verși sau spargi ceva pe masă sau pe jos.
- Toate deșeurile trebuie aruncate la locul potrivit pentru a preveni contaminarea sau rănirea. Deșeurile apoase pot fi aruncate la chiuvetă. Deșeurile organice trebuie aruncate în recipientele special destinate.

### Constante fizice și ecuații

În aceste probleme, considerăm că toate speciile apoase sunt approximate la concentrațiile respective în mol L<sup>-1</sup>. Pentru simplificare, concentrația standard standard c° = 1 mol L<sup>-1</sup> se omite.

Constanta lui Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constanta universală a gazelor:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Presiunea standard:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presiunea atmosferică:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Zero pe scala Celsius:	$273.15 \text{ K}$
Constanta Faraday:	$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt oră:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Constanta lui Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Viteza luminii în vid:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Darcina elementară:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Puterea electrică:	$P = \Delta E \times I$
Eficiența electrică:	$\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$
Relația Planck-Einstein:	$E = hc / \lambda$
Ecuația gazului ideal:	$pV = nRT$
Energia liberă Gibbs:	$G = H - TS$

Quatientul  $Q$  pentru reacția  
 $a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$ :

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Ecuația Henderson–Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Ecuația Nernst–Peterson:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

unde  $Q$  este quatientul semi-reacției de reducere

la  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$

Legea Beer–Lambert:

$$A = \epsilon lc$$

Vitezele de reacție sunt integrate din:

- ordinul zero:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- ordinul unu:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

- ordinul doi:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Timpul de înjumătățire pentru un proces de ordinul întâi

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Number average molar mass  $M_n$ :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Mass average molar mass  $M_w$ :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Indice de polidispersitate  $I_p$ :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

### Notă

Unitatea concentrației molare este “M” sau “mol L<sup>-1</sup>”:

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ } \mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Tabelul periodic

1																	18
1 H 1.008	2										13	14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



## Definiția frazelor de pericol GHS

Frazele de pericol GHS (fraze H) asociate cu materialele folosite sunt indicate în probleme. Însemnătatea lor este următoarea.

### Pericole fizice

- H225 Lichid și vapori foarte inflamabili.
- H226 Lichid și vapori inflamabili.
- H228 Solid inflamabil.
- H271 Poate provoca un incendiu sau o explozie; oxidant puternic.
- H272 Poate agrava un incendiu; oxidant.
- H290 Poate fi corosiv pentru metale.

### Pericole de sănătate

- H301 Toxic în caz de înghițire.
- H302 Nociv în caz de înghițire.
- H304 Poate fi mortal în caz de înghițire și de pătrundere în căile respiratorii.
- H311 Toxic în contact cu pielea.
- H312 Nociv în contact cu pielea.
- H314 Provoacă arsuri grave ale pielii și lezarea ochilor.
- H315 Provoacă iritarea pielii.
- H317 Poate provoca o reacție alergică a pielii.
- H318 Provoacă leziuni oculare grave.
- H319 Provoacă o iritare gravă a ochilor.
- H331 Toxic în caz de inhalare.
- H332 Nociv în caz de inhalare.
- H333 Poate fi nociv în caz de inhalare.
- H334 Poate provoca simptome de alergie sau astm sau dificultăți de respirație în caz de inhalare.
- H335 Poate provoca iritarea căilor respiratorii.
- H336 Poate provoca somnolență sau amețelă.
- H351 Susceptibil de a provoca cancer
- H361 Susceptibil de a dăuna fertilității sau fătului
- H371 Poate provoca leziuni ale organelor
- H372 Provoacă leziuni ale organelor prin expunere repetată.
- H373 Poate provoca leziuni ale organelor prin expunere prelungită sau repetată.

### Pericole de mediu

- H400 Foarte toxic pentru mediul acvatic.
- H402 Nociv pentru mediul acvatic.
- H410 Foarte toxic pentru mediul acvatic cu efecte pe termen lung.
- H411 Toxic pentru mediul acvatic cu efecte pe termen lung.
- H412 Nociv pentru mediul acvatic cu efecte pe termen lung.

## Substanțe

### Pentru toate problemele

Substanțe	Etichetate ca	Fraze de pericol GHS
Apă deionizată în: - Pisete (masă) - Sticle de plastic (masă) - Bidon (nișă)	<b>Deionized Water</b>	Fără pericole
Etanol, în pisetă	<b>Ethanol</b>	H225, H319
Proba de vin alb, în recipient de plastic închis la culoare, 300 mL	<b>Wine sample</b>	H225, H319

### Pentru problema P1

Substanțe	Etichetate ca	Fraze de pericol GHS
4-nitrobenzalhida, 1.51 g în flacon închis la culoare	<b>4-nitrobenzaldehyde</b>	H317, H319
Eluent A, 20 mL în flacon de sticlă	<b>Eluent A</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Eluent B, 20 mL în flacon de sticlă	<b>Eluent B</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Oxone <sup>®</sup> (sare peroxomonosulfat de potasiu), 7.87 g în recipient de plastic	<b>Oxone<sup>®</sup></b>	H314
Proba de 4-nitrobenzalhidă pentru CSS	<b>TLC standard</b>	H317, H319

### Pentru problema P2

Substanțe	Etichetate ca	Fraze de pericol GHS
soluție tiocianat de potasiu 1 M, 20 mL în sticlă de plastic	<b>KSCN 1 M</b>	H302+H312+H332, H412
soluție tiocianat de potasiu 0.00200 M, 60 mL în sticlă de plastic	<b>KSCN 0.00200 M</b>	Fără pericole
soluție acid percloric 1 M, 10 mL în sticlă de plastic	<b>HClO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
soluție fer(III) 0.00200 M, 80 mL în sticlă de plastic	<b>Fe(III) 0.00200 M</b>	Fără pericole
soluție fer(III) 0.000200 M, 80 mL în sticlă de plastic	<b>Fe(III) 0.000200 M</b>	Fără pericole
soluție de apă oxigenată 0.3%, 3 mL în sticlă de culoare închisă	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Fără pericole

**Pentru problema P3**

<b>Substanțe</b>	<b>Etichetate ca</b>	<b>Fraze de pericol GHS</b>
soluție de iod 0.01 M, 200 mL în sticlă de culoare închisă	<b>I<sub>2</sub></b>	H372
soluție tiosulfat de sodiu 0.03 M, 200 mL în sticlă de plastic	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Fără pericole
soluție NaOH 1 M, 55 mL în sticlă de plastic	<b>NaOH</b>	H290, H314
soluție acid sulfuric 2.5 M, 80 mL în sticlă de plastic	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
soluție iodură de potasiu 0.5 M, 25 mL în sticlă de plastic	<b>KI</b>	H372
Iodat de potasiu, <i>cca</i> 100 mg (masa exactă scrisă pe etichetă), în flacon de sticlă	<b>KIO<sub>3</sub></b>	H272, H315, H319, H335
Soluție de amidon, 25 mL în sticlă de plastic	<b>Starch</b>	Fără pericole

**Echipament  
Pentru toate problemele**

Echipament individual	Cantitate
Pară cu trei căi	1
Ochelari de protecție	1
Flacon de plastic cu volum de 1 L pentru deșeuri organice etichetat “ <b>Organic waste</b> ”	1
Șervețele de hârtie	15 foi
Șervețele de șters fine	30 foi
Spatula (mare)	1
Spatula (mică)	1
Cronometru	1
Creion	1
Radieră	1
Pix negru	1
Marker pentru scris pe sticlă	1
Riglă	1

Echipament la comun	Cantitate
Lampa UV pentru vizualizarea în CSS	2 per laborator
Colorimetru	5 per laborator
Mănuși	Toate mărimile (S, M, L, XL) disponibile la cerere unui supraveghetor
Gheață	1 per laborator

**Pentru problema P1**

Echipament individual	Cantitate
Stativ cu:	1
- Mufă și clemă mare	2
- Mufă și clemă mică	1
Pahar Erlenmeyer cu șlif, 100 mL	1
Pahar Erlenmeyer cu șlif, 50 mL	1
Refrigerent ascendent	1
Plită magnetică prevăzută cu agitare	1
Cristalizor	1
Bară magnetică	1
Vas de trompă	1
Pâlnie Büchner cu adaptor de cauciuc	1
Punguță cu fermoar cu trei bucăți de hârtie de filtru	1
Vas Petri	1
Tanc cromatografic, etichetat “ <b>TLC elution chamber</b> ”	1
Punguță cu fermoar cu trei plăcuțe cromatografice (cu indicator de fluorescență), etichetată <b>Student Code (Codul elevului)</b>	1
Capilare pentru depunere în CSS (în vasul Petri)	4
Penseta	1
Baghetă din sticlă	1
Cilindru gradat, 25 mL	1
Pahar Berzelius, 150 mL	2



Pâlnie din plastic	1
Pipete din plastic de unică folosință	2
Flacoane din sticlă închisă la culoare, pentru probe CSS, 1.5 mL, cu dop, etichetate <b>C</b> și <b>R</b>	2
Flacon din sticlă închisă la culoare cântărit, cu dop, 10 mL, etichetat cu <b>Student Code (Codul elevului)</b>	1
Bără de recuperat magneții	1

**Pentru problema P2**

Echipament individual	Cantitate
Pipetă cu bulă, 10 mL	1
Pipete gradate, 10 mL	3
Pipete gradate, 5 mL	3
Stativ de eprubete	1
Eprubete	15
Dop pentru eprubete	7
Cuve pentru colorimetru, drum optic 1.0 cm	2
Pahar Berzelius, 100 mL	2
Pipete din plastic de unică folosință	15

**Pentru problema P3**

Echipament individual	Cantitate
Stativ pentru biuretă	1
Buretă, 25 mL	1
Pâlnie de transfer din sticlă	1
Pahare Erlenmeyer, 100 mL	3
Pahare Erlenmeyer, 250 mL	3
Pahar Berzelius, 150 mL	1
Pahar Berzelius, 100 mL	2
Balon cotat, 100 mL, cu dop	1
Pipetă cu bulă, 50 mL	1
Pipetă cu bulă, 25 mL	1
Pipetă cu bulă, 20 mL	1
Cilindru gradat, 25 mL	1
Cilindru gradat, 10 mL	1
Cilindru gradat, 5 mL	1
Pipete din plastic de unică folosință	3
Parafilm	20 foi

Problema P1 13% din total	Întrebare	Randament	Puritate	CSS	P1.1	P1.2	Total
	Puncte	12	12	8	2	3	37
	Punctaj						

### Problema P1. Oxidarea verde a nitrobenzalhidei

În ultimele decenii, chimiștii au încercat să înlocuiască agenții nocivi în reacțiile de oxidare în scopul reducerii deșeurilor toxice. În această problemă, s-a ales peroxomonosulfatul de potasiu ca agent de oxidare, întrucât rezultă doar săruri sulfat care nu sunt toxice și poluante. Se folosește ca Oxone<sup>®</sup>.

De asemenea, reacția se realizează într-un amestec de apă și etanol, care sunt clasificați ca solvenți verzi.

**În această probă, trebuie să realizezi oxidarea 4-nitrobenzalhidei, să recrystalizezi produsul de reacție, să compari eluenți CSS și să verifici puritatea produsului folosind CSS.**

**Notă: Reziduul de etanol și eluenții trebuie aruncați în flaconul etichetat “Organic waste”.**

### Mod de lucru

#### I. Oxidarea 4-nitrobenzalhidei

- Amestecă** 20 mL apă cu 5 mL etanol.
- Introdu** bara magnetică în paharul Erlenmayer cu șlif de 100 mL.
- Transferă** cantitatea pre-cântărită de 1.51 g de 4-nitrobenzalhidă în paharul Erlenmayer. **Adaugă** întreg volumul de amestec apă/etanol preparat. **Fixează** paharul Erlenmayer în clemă. **Pornește agitarea**, apoi adaugă cantitatea pre-cântărită de 7.87 g de Oxone<sup>®</sup>.
- Atasează** refrigerentul ascendent prin slăbirea clemei mari și apoi ajustează cele două șlifuri (a se vedea Figura 1). **Ridică** cartonul HELP. Supraveghetorul va porni apa și va ajusta plita.
- Încălzește** amestecul de reacție la reflux bând (cca 1 picătură pe secundă) timp de 45 minute. Semnul de pe plită corespunde setării necesare pentru a obține un reflux blând.

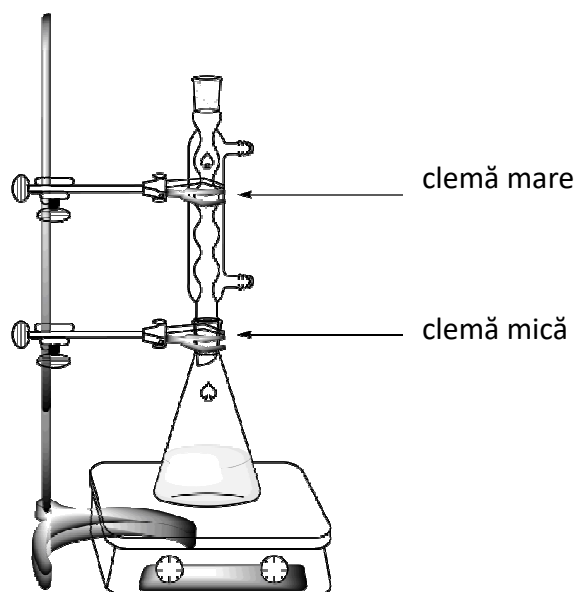


Figura 1. Instalația de încălzire la reflux a amestecului de reacție

6. **Oprește** încălzirea plitei. **Îndepărtează** plita și așteaptă răcirea amestecului de reacție timp de 10 minute. **Introdu** amestecul de reacție în baia de gheață (cristalizorul cu amestec apă-gheață). Așteaptă răcirea timp de încă 10 minute.

7. **Realizează** o instalație de filtrare la vid (a se vedea Figura 2) folosind o pâlnie Büchner, o hârtie de filtru și un vas de trompă, care este fixat de stativ cu o clemă mică. **Ridică** cartonul HELP. Supraveghetorul îți va arăta cum să faci conexiunea cu sursa de vid.

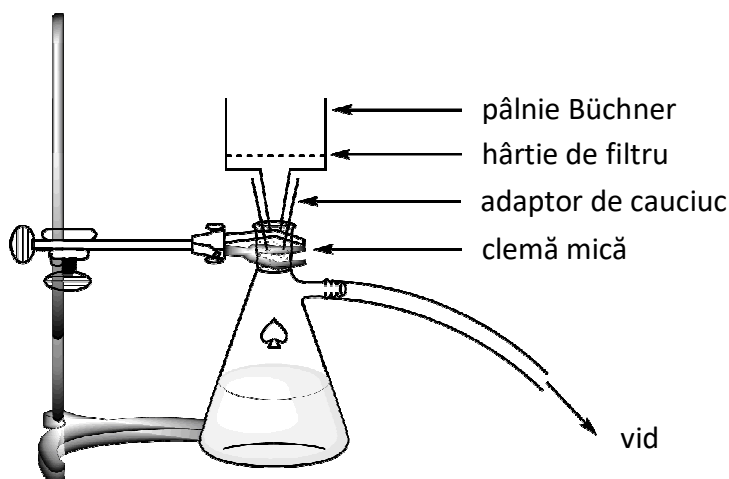


Figura 2. Instalația de filtrare la vid

8. **Umectează** hârtia de filtru cu apă și **asigură-te** că acoperă toate orificiile pâlniei Büchner.

9. **Toarnă** suspensia de produs brut și **aplică** vidul. **Spală** solidul abundent cu apă deionizată (cel puțin 4×20 mL).

10. **Așteaptă** uscarea sub vid a precipitatului pentru 5 minute. **Deconectează** sursa de vid. **Folosește** spatula mică pentru a transfera un vârf de produs brut în flaconul de culoare închisă de 1,5 mL, **etichetat C**. **Închide** flaconul și **păstrează-l** pentru partea III.

11. **Transferă** restul cantității de solid în paharul Erlenmeyer cu șlif și volum de 50 mL.

12. **Aruncă** filtratul în flaconul etichetat “Organic waste” și **spală** vasul de trompă și pâlnia Büchner cu ethanol și apă. **Folosește** flaconul etichetat “Organic waste” pentru a arunca resturile de ethanol.

## II. Recristalizarea produsului

1. **Amestecă** 9 mL apă și 21 mL etanol.

2. **Realizează** recristalizarea produsului brut din paharul Erlenmeyer cu șlif și volum de 50 mL cu un volum potrivit de amestec apă/etanol, folosind o instalație ca cea descrisă pentru încălzirea la reflux. (a se vedea Figure 1). **Ridică** cartonul HELP. Supraveghetorul va porni apa și va ajusta plita. **Adaugă** solventul prin refrigerent dacă este cazul.

3. După ce a recristalizat produsul, **folosește** aceeași procedură ca cea descrisă la punctele anterioare (de la I.7 la I.10) pentru a filtra solidul. **Folosește** spatula mică pentru a transfera un vârf de produs recristalizat în flaconul de culoare închisă de 1,5 mL, **etichetat R**. **Închide** flaconul și **păstrează-l** pentru partea III.

4. **Transferă** solidul purificat în flaconul pre-cântărit etichetat cu Codul elevului (Student Code). **Închide** flaconul.
5. **Aruncă** filtratul în flaconul etichetat “Organic waste” și **ridică** cartonul HELP. Supraveghetorul va opri apa care curge prin refrigerent.

### III. Analiza CSS

1. **Pregătește tancul cromatografic. Încărcă** tancul cu un volum de eluent A astfel încât să asigurați o înălțime de *ca* 0.5 cm. Acoperă cu un vas Petri. **Așteaptă** saturarea tancului cromatografic în vapori de eluent.
2. **Pregătește probele.** Proba de 4-nitrobenzaldehydă se găsește în flaconul TLC standard (notat cu S în CSS). Ai păstrat câte o probă din produsul brut (flaconul C) și produsul recristalizat (flaconul R) în două dintre flacoanele din sticlă de culoare închisă. **Adaugă** *cca* 1 mL etanol în fiecare dintre flacoane pentru a dizolva probele.
3. **Pregătește plăcuța CSS.** Folosește un creion pentru a **desena** linia de start (1 cm de la capătul plăcuței) și **marchează** pozițiile pentru a depune 3 probe. **Notează-le S** (materie primă), C (produs brut) and R (produs recristalizat), după cum este descris în Figura 3. În partea stângă sus a plăcuței, **scrie** Codul de elev (Student Code). În partea dreaptă sus a plăcuței **scrie** eluentul folosit (primul Eluent A, apoi Eluent B). **Depune** cele trei probe pe plăcuță, folosind capilarele.

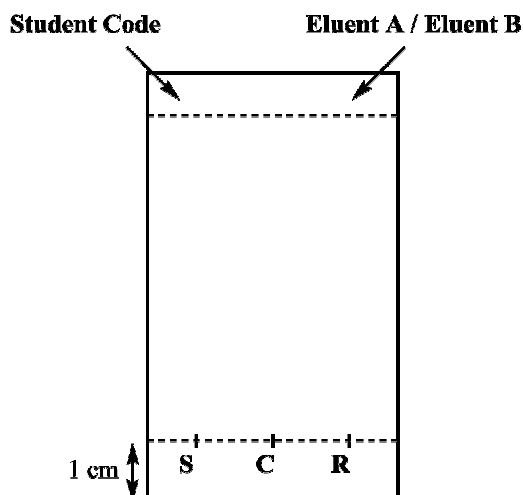


Figure 3. Pregătirea plăcuței CSS

4. **Realizează analiza CSS.** Folosind penseta, **introdu** plăcuța CSS în tancul cromatografic și **acoperă** cu un vas Petri. **Așteaptă** migrarea frontului de solvent **până** la aproximativ 1 cm de capătul plăcuței. Folosind penseta, **scoate** plăcuța, marchează frontul de solvent cu creionul și așteaptă uscarea.
5. **Vizualizează plăcuța CSS. Introdu** plăcuța sub lampa UV. **Marchează** cu creionul toate spoturile vizibile
6. **Aruncă eluentul în flaconul etichetat “Organic waste”**
7. **Repetă** punctele 1, 3, 4, 5 și 6 cu eluentul B.
8. **Introdu** plăcuțele în punguța cu fermoar etichetată cu codul de elev (Student Code).

Rezultatele analizei TLC (**completează** schemele cu rezultatele tale). Poți desena plăcuțele tale pentru a fi mai ușor de răspuns la următoarele întrebări. Desenele nu vor fi punctate.

<b>Eluent A</b>	<b>Eluent B</b>
<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 5px;"> <span>+</span><span>+</span><span>+</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <span><b>S</b></span> <span><b>C</b></span> <span><b>R</b></span> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 5px;"> <span>+</span><span>+</span><span>+</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <span><b>S</b></span> <span><b>C</b></span> <span><b>R</b></span> </div>

La finalul probei, supraveghetorul va prelua următoarele:

- Flacon din sticlă etichetat cu codul tău de elev (**Student Code**) conținând produsul recristalizat;
- Plăcuțele CSS A și B în punguța cu fermoar etichetată cu codul tău de elev (**Student Code**)

Item preluat	
<b>Produs recristalizat</b>	<input type="checkbox"/>
<b>Plăcuța CSS A</b>	<input type="checkbox"/>
<b>Plăcuța CSS B</b>	<input type="checkbox"/>
<b>Semnătura</b>	<div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center; width: 45%;"> <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/>           Elev         </div> <div style="text-align: center; width: 45%;"> <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/>           Supraveghetor         </div> </div>

## Întrebări

1. **Propune** o structură pentru produsul organic final rezultat din reacția de oxidare a 4-nitrobenzalhidei și Oxone<sup>®</sup>.

2. Pe baza rezultatelor din analiza CSS, răspunde la următoarele întrebări:

- Care dintre eluenți este mai bun pentru a monitoriza evoluția reacției?

**A**  **B**

- Produsul brut (C) conține urme de 4-nitrobenzalhidă.

**Adevărat**  **Fals**

- Produsul recristalizat (R) conține urme de 4-nitrobenzalhidă.

**Adevărat**  **Fals**

Problema P2 14% din total	Întrebare	Calibrare	Determinarea fierului	P2.1	P2.2	P2.3	Determinarea stoechiometriei	P2.4	P2.5	Total
	Puncte	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	Punctaj									

### Problema P2. Epoca de fier a vinului

Fierul este un element care, în mod normal, poate fi găsit în vin. Când concentrația sa depășește 10 până la 15 mg/litru, oxidarea fierului(II) la fier(III) poate duce la o scădere a calității, prin formarea de precipitate. De aceea, este necesară determinarea conținutului de fier în timpul producerii vinului.

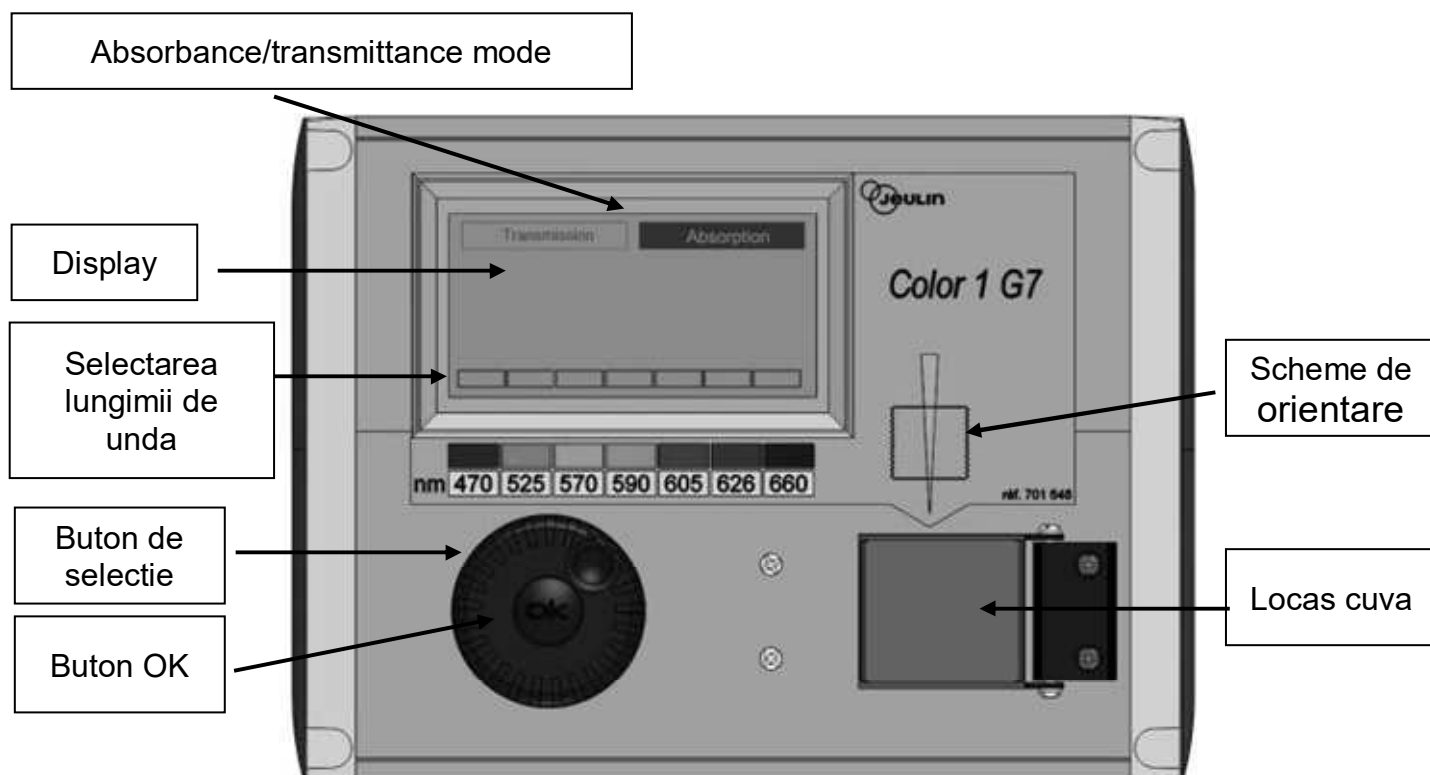
Datorită concentrației foarte scăzute a speciilor conținând fier, se utilizează formarea unui complex de fier(III) colorat, cu anionul tiocianat,  $\text{SCN}^-$ , ca ligand, dozarea fierului făcându-se prin măsurători spectrofotometrice.

**Sarcina ta este să determini concentrația totală a fierului dintr-o probă de vin alb, pe care o ai la dispoziție, utilizând spectrofotometria, și să determini stoechiometria complexului tiocianat – fier(III).**

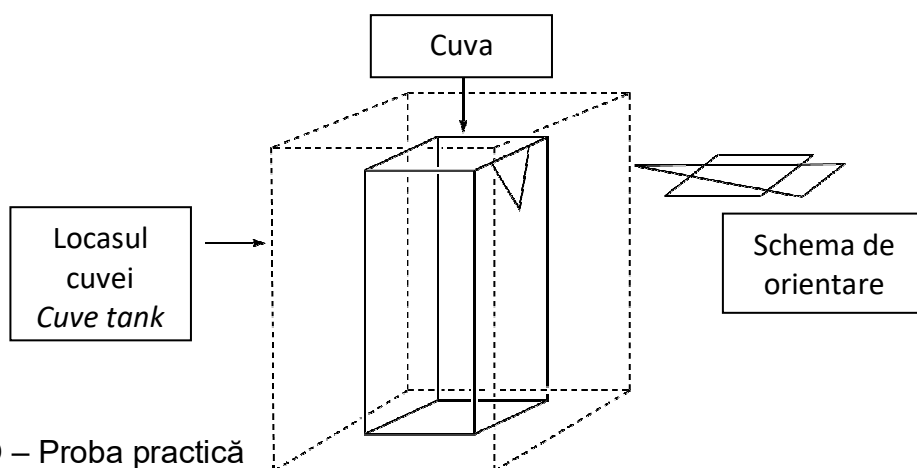
### ATENȚIE

- În această problemă primești două soluții de fier(III) și două soluții de tiocianat de potasiu, de concentrații diferite. Fii atent să nu le încurci!
- De îndată ce soluțiile sunt gata pentru măsurătorile spectrofotometrice, înregistrează absorbanta, nu mai târziu de o oră de la adăugarea tiocianatului.
- Atunci când ai nevoie de colorimetru, ridică cartonul pe care este scris HELP. Un asistent de laborator îți va da un colorimetru cu eticheta. Vei putea utiliza numai tu acest colorimetru timp de 15 minute. Asistentul de laborator îl va lua înapoi de îndată ce ai terminat sau după ce s-au scurs cele 15 minute. Dacă niciun colorimetru nu este disponibil într-un anumit moment, vei fi trecut pe o listă de așteptare.
- Instrucțiunile de folosire a colorimetrului sunt prezentate la pagina următoare.
- Poti utiliza colorimetrul numai de trei ori pentru această problemă.

## Instrucțiuni de utilizare a colorimetrului



- Conecteaza la priza colorimetrul
- Verifica daca modul “Absorbance” este selectat. Daca nu, roteste butonul de selectie pana cand apare o linie intrerupta in dreptul “Absorbance” si apoi apasa butonul OK.
- Roteste butonul de selectie pana cand apare o linie intrerupta in dreptul lungimii de unda dorite (470 nm). Apasa butonul OK.
- Introdu in locasul de masura cuva care este umpluta pana la aproximativ 3 cm inaltime cu solutie *blank*. Fii atent sa alegi orientarea corecta (priveste la schema de orientare a colorimetrului, fascicoul fiind pe directia sagetii galbene de pe schema de orientare - vezi figura de mai jos), si impinge cuva pana la pozitia finala. Inchide capacul.
- Roteste butonul de selectie pana cand apare linia intrerupta in dreptul “Absorbance” si apoi apasa butonul OK. Utilizand butonul de selectie, selecteaza “Calibration” si apasa butonul OK.
- Asteapta pana cand pe display se citeste 0.00 (sau -0.00).
- Introdu in locas (*tank*) cuva umpluta pana la aprox. 3 cm inaltime cu solutia de analizat. Inchide capacul.
- Citeste valoarea absorbantei.





**I. Determinarea continutului de fier din vin.**

In aceasta parte, vei avea nevoie de solutie 0.000200 M fier(III) si de solutie 1 M tiocianat de potasiu.

**Mod de lucru**

1. **Prepara** 6 eprubete adaugand in fiecare volumele cerute din solutiile puse la dispozitie, asa cum este indicat in tabelul de mai jos.

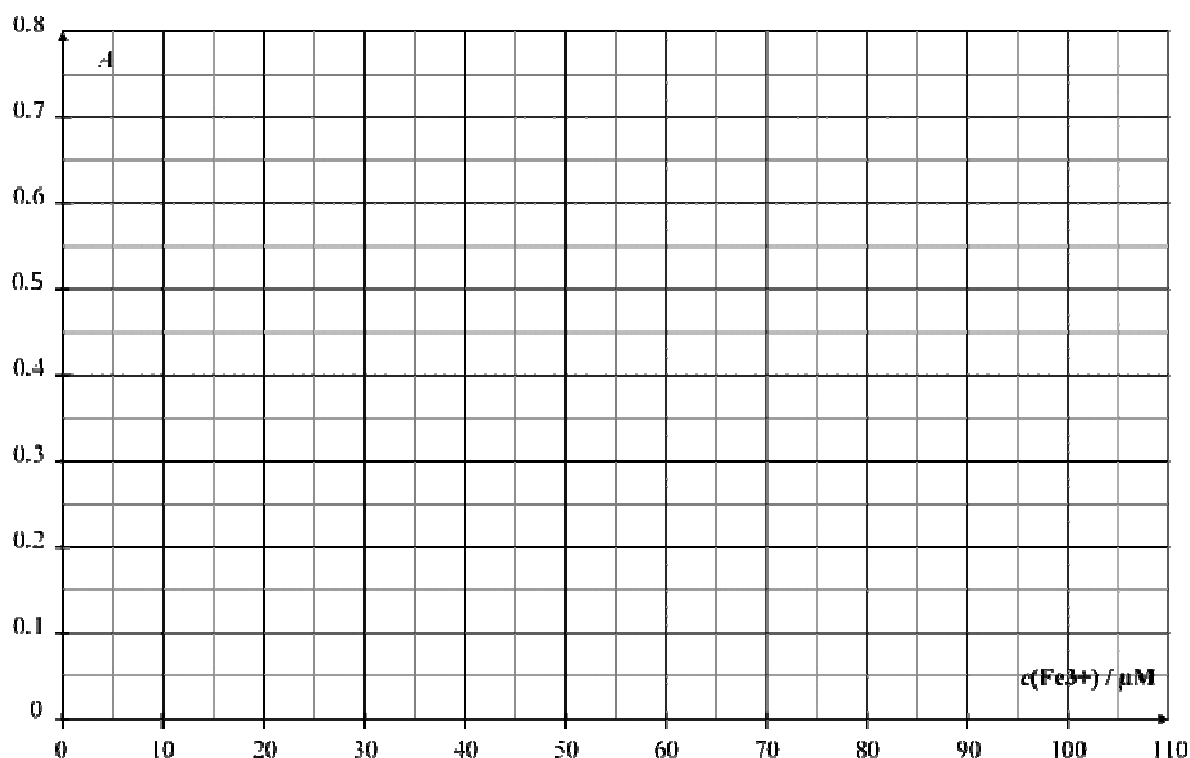
Eprubeta #	1	2	3	4	5	6
Solutie 0.000200 M fier(III)	1.0 mL	2.0 mL	4.0 mL	6.0 mL		
Solutie acid percloric 1 M	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL
Vin					10.0 mL	10.0 mL
Solutie apa oxigenata					0.5 mL	0.5 mL
Apa deionizata	9.5 mL	8.5 mL	6.5 mL	4.5 mL		1.0 mL

2. **Închide** eprubetele cu dopuri si **omogenizeaza**.
3. **Adauga** 1.0 mL solutie 1 M tiocianat de potasiu in eprubetele **1, 2 3, 4 si 5**. **Nu** adauga in eprubeta **6**. **Închide** eprubetele cu dopuri si **omogenizeaza**. Se consideră că volumele sunt aditive.
4. Cand toate eprubetele sunt gata, **ridica** cartonul HELP pentru a primi colorimetrul de la asistentul de laborator.
5. **Pregateste** colorimetrul urmand procedura descrisa mai sus (vezi pagina 16). **Fixeaza** lungimea de unda la 470 nm. **Utilizeaza** apa deionizata pentru a face *blank*-ul.
1. **Inregistreaza** absorbanta pentru fiecare eprubeta (de la **1** la **6**) la aceasta lungime de unda. **Notează** rezultatele in tabelul de mai jos. **Ridica** cartonul HELP pentru a înapoia colorimetrul.

Eprubeta #	1	2	3	4	5	6
Absorbanța (at 470 nm)						
Concenrația analitică de Fe <sup>3+</sup> in eprubeta c(Fe <sup>3+</sup> ) / μM	16	32	64	96		
Codul colorimetrului						

**Intrebari**

1. **Reprezinta** absorbanta  $A$  pentru eprubetele de la **1** la **4** în functie de concentratia  $\text{Fe}^{3+}$  din eprubeta.



- Mai jos bifeaza casutele cu datele utilizate pentru curba de calibrare.

Eprubeta #	1	2	3	4
Valorile absorbantei utilizate pentru curba de calibrare				

2. Utilizand graficul de mai sus si datele pe care le-ai ales, **traseaza** dreapta de calibrare, **determina** concentratia analitica (in  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) a  $\text{Fe}^{3+}$  in eprubeta **5**.

$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{EPRUBETA 5}} = \underline{\hspace{2cm}} \mu\text{mol L}^{-1}$

*Daca nu ai putut calcula  $c(\text{Fe}^{3+})$ , valoarea  $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$  poate fi utilizata pentru restul problemei.*

3. **Calculeaza** concentratia de masa, in mg/litru, a fierului in proba de vin alb.

$$c_{\text{m}}(\text{fier}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mg L}^{-1}$$

## II. Determinarea stoechiometriei complexului

In aceasta parte, vei avea nevoie de solutie 0.00200 M fier(III) si de solutie 0.00200 M tiocianat de potasiu.

### Mod de lucru

In partea I a acestei probleme, am utilizat culoarea complexului fier(III)-tiocianat pentru a determina concentratia de fier dintr-o proba de vin. In partea a II-a a acestei probleme se investigheaza stoechiometria complexului  $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$  (moleculele de apa coordonate nu sunt reprezentate), unde  $a$  si  $b$  sunt numere intregi nu mai mari de 3.

Ai la dispozitie urmatoarele solutii apoase pentru aceasta parte:

- Solutie 0.00200 M fier(III) (deja acidulata) (80 mL)
- Solutie 0.00200 M tiocianat de potasiu (80 mL)

Ai de asemenea la dispozitie eprubete (cu dopuri pe care trebuie sa le speli si să le usuci), pipete gradate, cuva pentru spectrofotometru, colorimetru (la cerere) si celelalte instrumente de laborator de pe masa ta de lucru pe care le consideri necesare.

1. **Completeaza** primele trei linii ale tabelului urmatoar cu valorile volumelor care iti vor permite sa determini stoechiometria complexului prin masuratori spectrofotometrice. *Nu trebuie sa completezi toate coloanele* **Calculeaza** fractia molară a fierului(III) din fiecare eprubeta, utilizand formula urmatoare.

$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

Eprubeta #	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Volum solutie 0.00200 M fier(III) $V_{\text{Fe(III)}}$ / mL									
Volum solutie 0.00200 M tiocianat de potasiu $V_{\text{SCN}^-}$ / mL									
Fractie molară fier(III), $x(\text{Fe}^{3+})$									
Absorbanta (la 470 nm)									
Cod colorimetru									

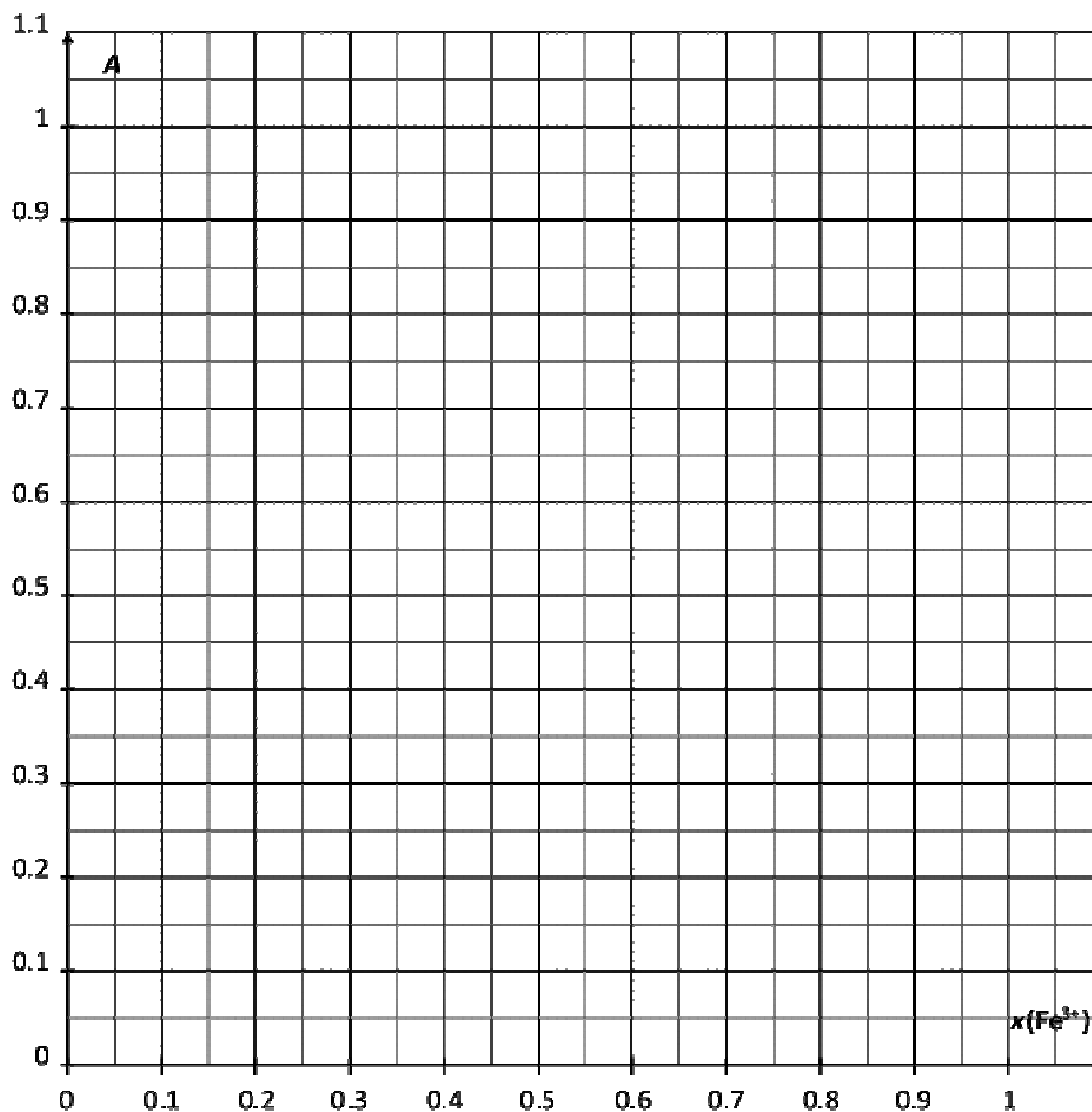
2. **Pregateste** eprubetele. Cand toate eprubetele sunt gata, **ridica** cartonul HELP pentru a primi colorimetrul de la asistentul de laborator

3. **Pregateste** colorimetrul urmand procedura descrisa anterior (vezi pagina 16). **Fixeaza** lungimea de unda la 470 nm. **Utilizeaza** apa deionizata pentru blank.

4. **Inregistreaza** absorbanta pentru fiecare eprubeta la aceasta lungime de unda. **Notează** rezultatele in tabelul anterior.

### Intrebari

4. **Reprezinta** absorbanta  $A$  a probelor din eprubete în functie de fractia molară a fierului



$x(\text{Fe}^{3+})$ .

5. Pe baza rezultatelor experimentale obtinute, **determina** stoechiometria complexului  $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ .

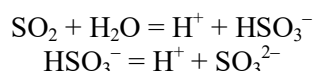
$a =$  \_\_\_\_\_

$b =$  \_\_\_\_\_

Problema P3 13% din total	Întrebarea	Titrare I	Titrare II	Titrare III	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	Total
	Puncte	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	Punctaj									

### Problema P3. Vin pentru a fi păstrat

Pentru conservarea vinului este utilizat dioxidul de sulf, SO<sub>2</sub>. Când se adaugă SO<sub>2</sub> în vin, acesta reacționează cu apa și formează ioni bisulfid, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, și protoni, H<sup>+</sup>. Bisulfitul, la rândul său se transformă în sulfid, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, cedând cel de al doilea proton.



Cele trei forme diferite ale dioxidului de sulf în apă pot reacționa cu substanțele din vin, cum ar fi acetaldehida, pigmentii, zaharurile etc. și se formează produșii P. Concentrația totală de dioxid de sulf este suma concentrațiilor formelor "libere" (SO<sub>2</sub>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) și P.

Concentrația conservanților este reglementată deoarece sulfiții și dioxidul de sulf pot fi toxici pentru unele persoane. În UE, conținutul maxim total de dioxid de sulf este stabilit la 100 mg L<sup>-1</sup> pentru vin roșu și 150 mg L<sup>-1</sup> pentru alb sau rosé.

**Sarcina ta este să determini, prin titrare iodometrică, concentrația totală de dioxid de sulf din vinul alb furnizat.**

### Mod de lucru

#### I. Standardizarea soluției de tiosulfat de sodiu

- Ți se dă o probă de aproximativ 100 mg iodată de potasiu pur KIO<sub>3</sub>. Masa exactă este scrisă pe eticheta flaconului. **Notează-o** în tabelul de mai jos.
- Prepară** 100 mL de soluție de iodată de potasiu într-un balon cotat de 100 mL, utilizând toată proba de iodată de potasiu solid și apă deionizată. Aceasta este soluția S.
- Adaugă** într-un pahar Erlenmeyer de 100 mL:
  - 20 mL de soluție S cu o pipetă cu bulă;
  - 5 mL de soluție de iodură de potasiu (0,5 M), utilizând un cilindru gradat de 5 mL;
  - 10 mL de soluție de acid sulfuric (2,5 M), utilizând un cilindru gradat de 10 mL.
- Agită prin rotire** paharul Erlenmeyer, **acoperă-l** cu Parafilm și **tine-l** în dulap cel puțin cinci minute.
- Umple** biureta cu soluția de tiosulfat, utilizând un pahar. **Titrează** soluția din paharul Erlenmeyer, agitând constant. Când lichidul devine galben pal, **adaugă** zece picături de soluție de amidon și **titrează în continuare** până când soluția devine incoloră. **Notează** volumul cu care ai titrat, V<sub>I</sub>.
- Repetă** procedura (etapele 3-5) de câte ori este nevoie.

Masa de iodat de potasiu (notează valoarea de pe etichetă)	
<b>Analiza n°</b>	<b><math>V_1</math> / mL</b>
1	
2	
3	
<b>Valoarea raportată <math>V_1</math> / mL</b>	

## II. Standardizarea soluției de iod

- Transferă**, cu o pipetă cu bulă, 25 mL de soluție de iod  $I_2$  într-un pahar Erlenmeyer de 100 mL.
- Titrează** soluția din paharul Erlenmeyer cu soluție de tiosulfat de sodiu. Când culoarea lichidului virează la galben pal, **adaugă** zece picături de soluție de amidon și **titrează în continuare** până când soluția devine incoloră. **Notează** volumul cu care ai titrat,  $V_2$ .
- Repetă** procedura (etapele 1-2) de câte ori este nevoie.

<b>Analiza n°</b>	<b><math>V_2</math> / mL</b>
1	
2	
3	
<b>Valoarea raportată <math>V_2</math> / mL</b>	

### III. Determinarea totală a dioxidului de sulf

1. **Transferă** vin, cu o pipetă volumetrică de 50 mL, într-un pahar Erlenmeyer de 250 mL.
  2. **Adaugă** 12 mL de soluție de hidroxid de sodiu (1 M), cu un cilindru gradat de 25 mL. **Acoperă** paharul cu Parafilm, **agită prin rotire** conținutul, apoi lasă-l în repaus cel puțin 20 de minute.
  3. **Adaugă** 5 mL de soluție de acid sulfuric (2,5 M), și *aproximativ* 2 mL de soluție de amidon utilizând pipetă de plastic gradată.
  4. **Titrează** soluția din paharul Erlenmeyer cu soluție de iod din biuretă, până la apariția culorii închise care persist cel puțin 15 secunde. **Notează** volumul cu care ai titrat,  $V_3$ .
1. **Repetă** procedura (etapele 1-4) de câte ori este nevoie.

Analiza n°	$V_3$ / mL
1	
2	
3	
<b>Valoarea raportată <math>V_3</math> / mL</b>	



## Întrebări

1. **Scrie mai jos** ecuațiile egalate ale tuturor reacțiilor care au loc în timpul standardizării soluției de tiosulfat de sodiu.

2. **Calculează** concentrația molară a soluției de tiosulfat de sodiu. Masa molară a iodatului de potasiu este  $M(\text{KIO}_3) = 214,0 \text{ g mol}^{-1}$ .

$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$

*Dacă nu poți calcula  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ , poate fi utilizată valoarea  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  pentru restul problemei.*

3. **Calculează** concentrația molară a soluției de iod.

$$c(\text{I}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mol L}^{-1}$$

Dacă nu poți calcula  $c(\text{I}_2)$ , poate fi utilizată valoarea  $c(\text{I}_2) = 0,00700 \text{ mol L}^{-1}$  pentru restul problemei.

4. **Scrie mai jos** ecuația reacției dintre iod  $\text{I}_2$  și dioxid de sulf  $\text{SO}_2$ , considerând că dioxidul de sulf este oxidat la ioni sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$ .

5. **Calculează** concentrația de masă, în mg per litru, a cantității totale de dioxid de sulf din vin. Masa molară a dioxidului de sulf este  $M(\text{SO}_2) = 64,1 \text{ g mol}^{-1}$ .

$$c_m(\text{SO}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mg L}^{-1}$$

**Penalizări**

<b>Incident #</b>	<b>Semnătură elev</b>	<b>Semnătură supraveghetor</b>
<b>1 (fără penalizări)</b>		
<b>2</b>		
<b>3</b>		
<b>4</b>		
<b>5</b>		