



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

Proba teoretică Clasa a XII -a

Subiectul I

(20 de puncte)

La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

1. O soluție care conține un amestec de acid fosforic și acid sulfuric are pH-ul de 3,15. Se cunosc exponenții de aciditate:

$$pK_{a1} \text{ H}_3\text{PO}_4 = 2,15; pK_{a2} \text{ H}_3\text{PO}_4 = 7,2; pK_{a3} \text{ H}_3\text{PO}_4 = 12,32; pK_{a2} \text{ H}_2\text{SO}_4 = 1,987.$$

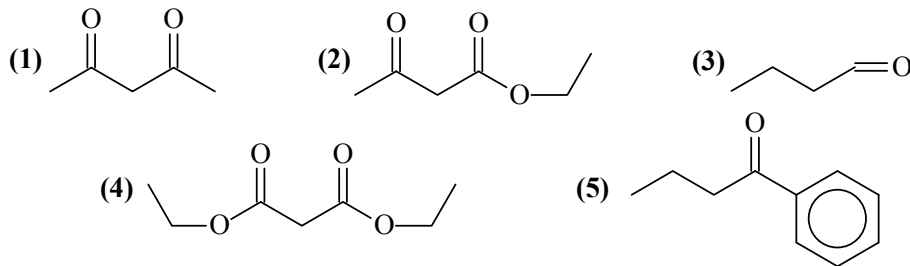
În această soluție există și următoarele specii chimice:

- A) H_2PO_4^- , SO_4^{2-} ;
- B) HPO_4^{2-} , HSO_4^- ;
- C) PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ;
- D) H_2PO_4^- , HSO_4^- ;
- E) H_3PO_4 , SO_4^{2-} .

2. Acidul lactic este produs de țesuturile organismului, în principal de mușchi, pentru obținerea de energie prin metabolizarea glucozei în absența oxigenului, proces numit glicoliză anaerobă. Sistemele tampon din organism mențin pH-ul sângelui la o valoare de 7,4. În absența sistemului de tamponare, la o concentrație a acidului lactic în sânge de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($K_{a(\text{acid lactic})} = 1,38 \cdot 10^{-4}$), pH-ul sângelui ar fi :

- A) $3 < \text{pH} < 4$;
- B) $4 < \text{pH} < 5$;
- C) $5 < \text{pH} < 6$;
- D) $6 < \text{pH} < 7$;
- E) $7 < \text{pH} < 8$.

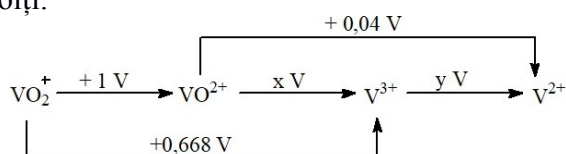
3. Se dau compușii:



Ordinea scăderii acidității compușilor este redată corect în seria:

- A) $1 > 2 > 3 > 4 > 5$;
 B) $1 > 3 > 4 > 2 > 5$;
 C) $1 > 2 > 4 > 3 > 5$;
 D) $2 > 3 > 4 > 1 > 5$;
 E) $1 > 3 > 2 > 5 > 4$.

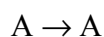
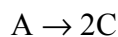
4. Se dă diagrama Latimer pentru speciile chimice de mai jos, în soluție acidă. Potențialele de reducere sunt date în volți.



Potențialele de reducere x și y au valorile:

- A) $x = -0,336 \text{ V}$, $y = +0,256 \text{ V}$;
 B) $x = -0,336 \text{ V}$, $y = -0,256 \text{ V}$;
 C) $x = +0,336 \text{ V}$, $y = +0,256 \text{ V}$;
 D) $x = +0,336 \text{ V}$, $y = -0,256 \text{ V}$;
 E) Niciun răspuns de mai sus nu este corect.

5. Se dă schema:



În spectrul ^1H -RMN al amestecului rezultat din reacțiile din schemă, raportul intensității semnalelor este: B (1H) : A (2H) : C (2H) = 4 : 2 : 1.

În amestecul rezultat din reacțiile din schemă, raportul masic B : A : C este:

- A) 67 : 27 : 6;
 B) 5 : 4 : 1;
 C) 57 : 29 : 14;
 D) 20 : 4 : 1;
 E) 38 : 61 : 31.

(Indicație: Intensitatea semnalului ^1H -RMN este direct proporțională cu numărul atomilor de H echivalenți - specificat în paranteză – și cu cantitatea de substanță din amestec.)

6. pH-ul unei soluții de acid clorhidric, de concentrație 10^{-8} M este:

- A) 6,85 ;
 B) 7,03 ;
 C) 7;
 D) 8;
 E) Niciun răspuns de mai sus nu este corect.

7. Substanța numită *fosgen* se folosește în sinteza organică fină a clorurilor acide și respectiv a izocianatilor. Câți atomi de fosfor sunt în molecula de fosgen ?

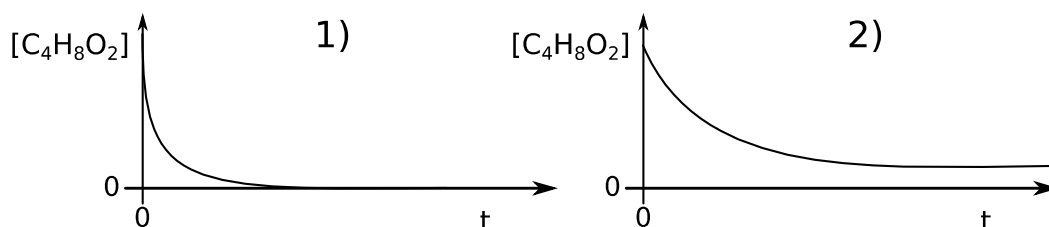
- A) un atom, fosgenul fiind o halogenură a fosforului care la încălzire generează fosfor;
- B) patru atomi, la descompunerea termică a fosgenului se obține o moleculă P_4 ;
- C) doi atomi, fosgenul fiind un compus al fosforului cu mare afinitate pentru apă;
- D) număr egal cu numărul atomilor de uraniu din uree;
- E) niciun răspuns de mai sus nu este corect.

(întrebare adaptată de către autori după o idee originală aparținând prof. Marius Andruh)

8. Produsul (1 litru)·(1 atmosferă) este echivalent cu :

- A) $1/22.4$ moli;
- B) 101.3 J;
- C) 273.15 K;
- D) $7.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mmHg}$;
- E) Niciun răspuns de mai sus nu este corect.

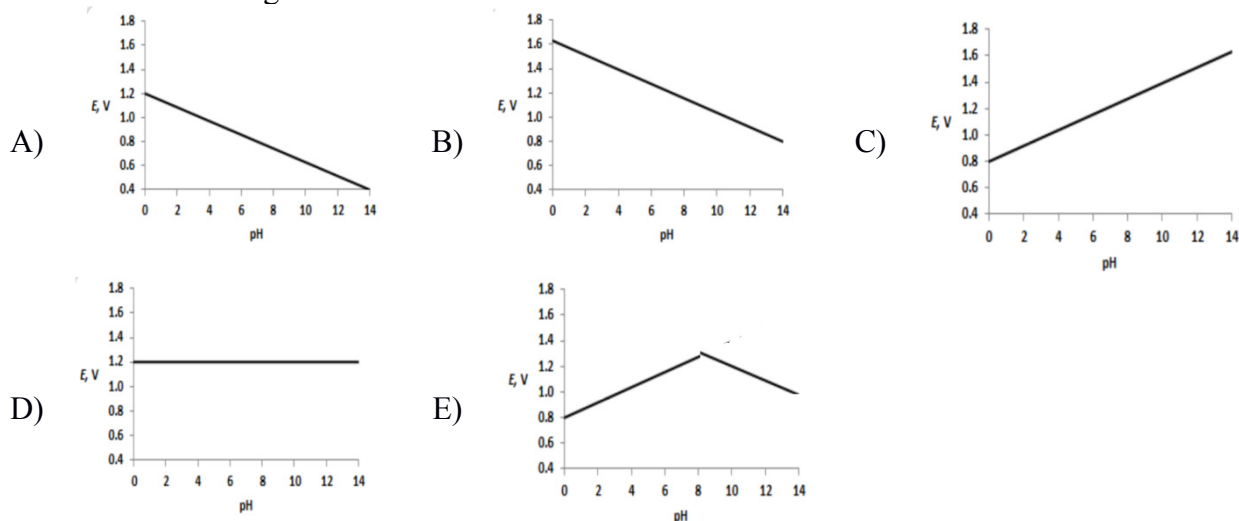
9. Se efectuează două experimente ce pornesc fiecare de la o soluție apoasă diluată de acetat de etil. Se obțin curbele concentrație-timp:



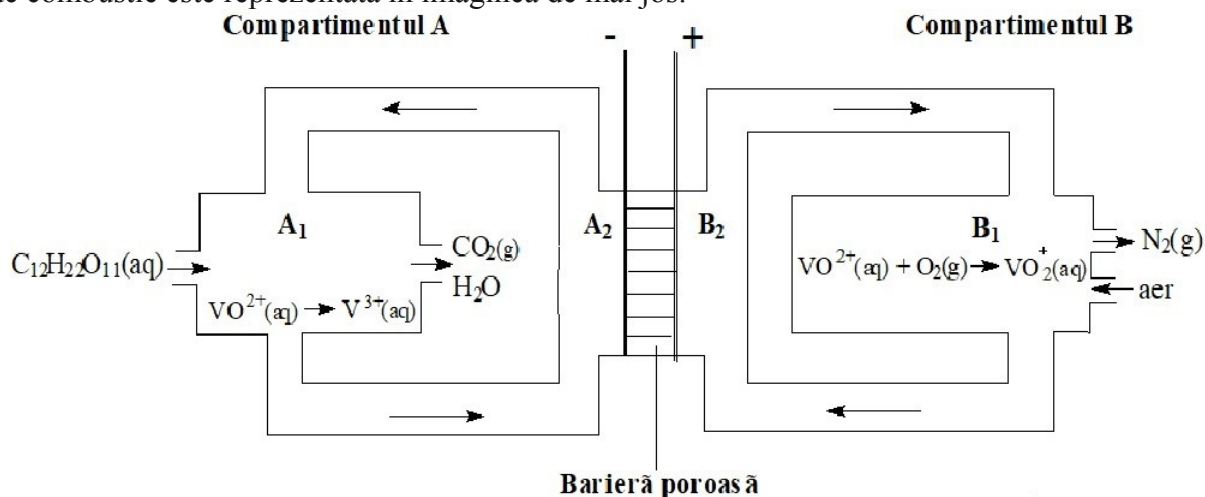
Experimentele 1) și respectiv 2) au fost efectuate în prezență de:

- A) 1) : $h\nu$; 2) : NaOH
- B) 1) : $h\nu$; 2) : HCl
- C) 1) : NaOH; 2) : HCl
- D) 1) : HCl; 2) : NaOH
- E) 1) : HCl; 2) : $h\nu$

10. Pentru procesul: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$ $\varepsilon^\circ = 1,23 \text{ V}$. La presiunea de 1 atm și temperatura de 25° C , variația potențialului de reducere al O_2 , în funcție de pH, este redată corect în imaginea:



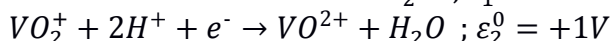
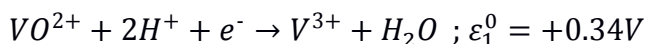
Pilele de combustie vor înlocui, în viitor, o mare parte din sursele convenționale de energie folosite în prezent. Aceste pile utilizează drept combustibil o sursă nepoluantă de energie. O pilă de combustie este reprezentată în imaginea de mai jos:



Inițial, în cele două compartimente A și B se găsesc ioni vanadil, VO^{2+} , în soluție puternic acidă. În compartimentul A1 ionul vanadil este redus la cationul V^{3+} , iar zaharoza este oxidată până la CO_2 și H_2O . În compartimentul B1 ionul vanadil este oxidat de către oxigen la ionul pervanadil, VO_2^+ .

Soluția cu cationul V^{3+} din zona A1 este pompată în zona A2, iar soluția cu ionul pervanadil din zona B1 este pompată în zona B2. La nivelul electrozilor inerti au loc procese din care rezultă din nou ionul vanadil, VO^{2+} .

Se cunosc potențialele standard de reducere:



Se cer:

- Scriveți ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere, precizând agentul reducător și agentul oxidant, precum și ecuația reacției globale din compartimentele A1 și B1. **6p**
- Calculați volumul de aer, cu 20% O_2 (procente de volum), măsurat la $15^\circ C$ și 1 atm, necesar în compartimentul B1, dacă în compartimentul A1 se consumă 10,26 g de zaharoză. **5p**
- Scriveți ecuațiile proceselor care au loc la electrozi și ecuația reacției generatoare de curent electric. **3p**
- Calculați forța electromotoare standard și variația entalpiei libere standard, ΔG° , pentru pila de combustie. **2p**
- Se consumă cantități echivalente de zaharoză și aer în compartimentele corespunzătoare, iar tensiunea electromotoare a pilei este de 0,32 V. Știind că, inițial, în cele două compartimente concentrația ionului vanadil a fost $[VO^{2+}] = 2 \text{ M}$, iar temperatura s-a menținut constantă la $15^\circ C$, calculați concentrația molară a ionului V^{3+} în zona A2 și concentrația molară a ionului pervanadil în zona B2. **9p**

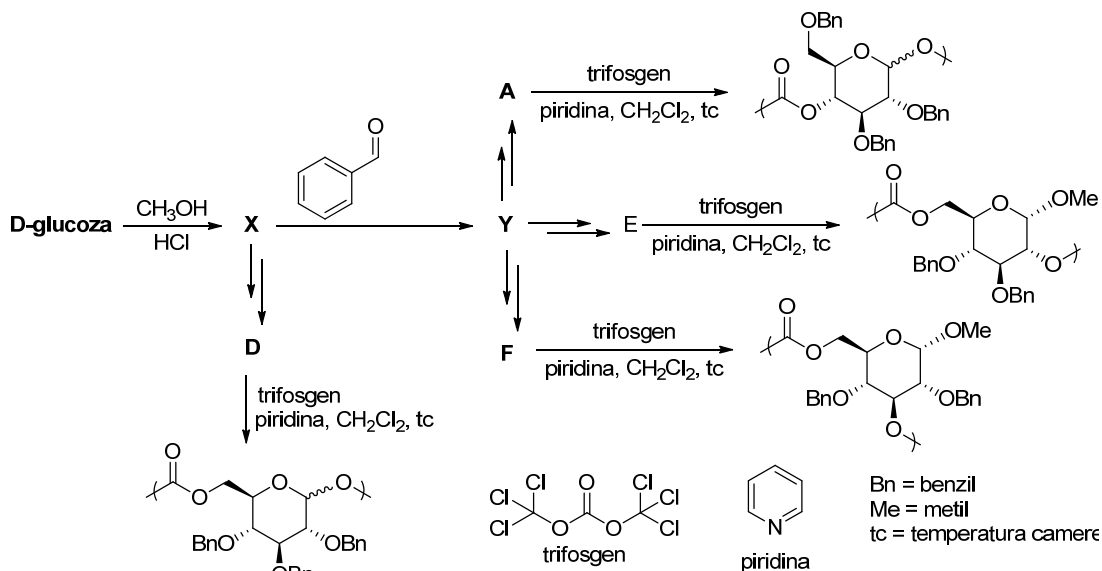
Informație:

Pentru procesul de reducere: $ox + n e^- \rightarrow red$, ecuația lui Nernst este:

$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$, unde ε - potențialul de reducere, ε^0 - potențialul standard de reducere, $[ox]$ - concentrația molară a formei oxidate, $[red]$ - concentrația molară a formei reduse.

Sinteza polimerilor biodegradabili de tipul policarbonaților implică utilizarea monozaharidelor ca monomeri. Astfel de exemple au fost realizate pornind de la derivați ai D-glucosei. Monomerii **A**, **D**, **E** și **F** au două grupări hidroxil libere (neprotejate) și s-au folosit pentru reacții de polimerizare cu co-monomerul fosgen (generat în mediul de reacție din trifosgen), în prezență de piridină ca bază, pentru a prepara patru tipuri de policarbonați cu constituții diferite.

Monomerii **A**, **E** și **F** s-au sintetizat pornind de la compusul **Y**, iar **D** pornind de la compusul **X**, folosind reacții specifice zaharidelor de protejare/deprotejare a grupărilor hidroxil. **X** și **Y** sunt derivați ai D-glucosei și se obțin conform schemei de mai jos:



Cerințe:

a) Completați spațiile libere din tabelul următor:

21p

(tabelul se află deja liniat pe foaia de concurs)

	Cerință:	Formula de perspectivă Haworth	Formula de conformație scaun
1	Scrieți formula anomerului α -D glucoză		
	Scrieți formula anomerului β -D glucoză		
2	Scrieți formula compusului X	nu se completează	
	Scrieți formula compusului Y	nu se completează	
3	Scrieți formula monomerului A	nu se completează	
	Scrieți formula monomerului D	nu se completează	
	Scrieți formula monomerului E	nu se completează	
	Scrieți formula monomerului F	nu se completează	

b) Scrieți mecanismul reacției de acilare a D-glucopiranozei cu anhidridă acetică, în prezența acetatului de sodium, exemplificând pentru o grupare hidroxil, cu un rest organic R. 4p

(Adaptare după: *Macromolecules*, 2016, 49 (20), pp 7857–7867)

Pentru studiul termocinetic al reacției de descompunere a SO_2Cl_2 (p.f. = $69,4^\circ\text{C}$) se utilizează un reactor închis operat la presiune constantă (1 atm), termostatat la 127°C . Reactorul conține inițial 8,2 grame argon și 13,5 grame SO_2Cl_2 . După 12 secunde de la începutul reacției, presiunea parțială de SO_2Cl_2 are valoarea de 0,326 atm.

Se dau următoarele date termochimice în tabelul alăturat:

	$\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$
$\Delta_f H_{400\text{K}}^0$ (kJ/mol)	-346.50	-292.55
$S_{400\text{K}}^0$ (J/(mol K))	334.97	260.45

Pentru $\text{Cl}_{2(g)}$ se cunosc coeficienții polinoamelor Shomate:

$$H_T^0 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = H_{298.15}^0 + A \cdot t + B \cdot \frac{t^2}{2} + C \cdot \frac{t^3}{3} + D \cdot \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H$$

$$S_T^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = A \cdot \ln(t) + B \cdot t + C \cdot \frac{t^2}{2} + D \cdot \frac{t^3}{3} - \frac{E}{2 \cdot t^2} + G$$

A	B	C	D	E	F	G	H
33,0506	12,2294	-12,0651	4,38533	-0,159494	-10,8348	259,029	0

Cerințe:

- calculați volumul inițial al reactorului;
- calculați valorile constantelor de echilibru K_x și K_p ;
- scrieți ecuația vitezei de transformare a SO_2Cl_2 ;
- calculați constanta de viteză a reacției directe, justificând raționamentul utilizat;
- calculați maximul valorii vitezei reacției inverse.

2p
10p
3p
5p
10p

Indicații:

- _ 1 bar = 10^5 Pa; 1 atm = $1,013 \cdot 10^5$ Pa; se va considera 1 bar = 1 atm.
_ ordinele parțiale de reacție sunt egale cu molecularitățile
_ comportament ideal al gazelor

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală
a Olimpiadei Naționale de Chimie
Vă urează
Succes!

Subiecte elaborate de:

Bogdan Jurca – Universitatea din București
Mihaela Matache – Universitatea din București
Vasile Sorohan – Colegiul Național „Costache Negruzzi” Iași
Marin Florin Ilieș – Colegiul Național „Decebal” Deva
Anița Lunčan – Colegiul Național „Emanuil Gojdu” Oradea
Dan Rotariu – Colegiul Național „Moise Nicoară” Arad

Se dau:

$R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C/mol}$;

1 atm = 760 mmHg = $1,013 \cdot 10^5$ Pa

Se va considera $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$;

1 cal = 4,185 J; masele atomice se regăsesc în Tabelul Periodic de pe pagina următoare.

Anul acesta se implinesc 150 de ani de când elementele au început să fie aranjate astfel:

1																	18
1 H 1	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 11	6 C 12.	7 N 14	8 O 16.	9 F 19	10 Ne 20.18
11 Na 23	12 Mg 24.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 23	14 Si 28.	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 40
19 K 39	20 Ca 40	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 80	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 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97		
		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)		