



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie - 2 mai 2024
Ediția a LVII-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. 1. Se consideră echilibrul de disociere în fază gazoasă: $AB_3 \rightleftharpoons A + 3B$. În cazul în care cantitatea inițială de compuși A și B este nulă, constanta de echilibru K_x , exprimată în funcție de gradul de disociere α al compusului AB_3 , este:

A) $K_x = \frac{27 \cdot \alpha^3}{(1 + \alpha)^3 \cdot (1 - 3 \cdot \alpha)}$;

B) $K_x = \frac{\alpha^4}{(1 + 3 \cdot \alpha)^3 \cdot (1 - \alpha)}$;

C) $K_x = \frac{9 \cdot \alpha^3}{(1 + \alpha)^3 \cdot (1 - 3 \cdot \alpha)}$;

D) $K_x = \frac{27 \cdot \alpha^4}{(1 + 3 \cdot \alpha)^3 \cdot (1 - \alpha)}$;

E) $K_x = \frac{3 \cdot \alpha^3}{(1 + 3 \cdot \alpha)^3 \cdot (1 - \alpha)}$.

2. 0.02445 m^3 este volumul ocupat de:

A) un mol de vapori de apă la 100°C și 1 atm;

B) un mol de gaz în condiții normale;

C) un căscat, la temperatura corpului uman (37°C) și 1 atm;

D) un mol de gaz în condiții standard;

E) niciun răspuns de mai sus nu este corect.

3. 1 mL soluție HCl 0.1 milimoli/L se introduce într-un balon cotat de 100 mL și se aduce la semn cu apă bidistilată. Din soluția rezultată se prelevează 1 mL, care se introduce într-un alt

balon cotate de 100 mL ce se aduce din nou la semn cu apă bidistilată. Care este pH-ul ultimei soluții ?

- A) 8.00;
- B) 7.55;
- C) 7.05;
- D) 6.96;
- E) 6.85 .

4. Valoarea potențialului de electrod nu depinde de:

- A) cantitatea ionilor din soluție;
- B) concentrația ionilor din soluție;
- C) electrodul de referință;
- D) natura chimică a electrodului;
- E) temperatură.

5. Presat de un termen limită foarte scurt, un chimist analizează o probă de apă. Analiza calitativă decurge foarte bine, dar la dozarea instrumentală a ultimului ion, chimistul este lovit de ghinion și i se strică aparatul. Ce poate să mai facă ? Ghicește o valoare și trimite rezultatul analizei. Rezultatul analizei aceleiași probe de apă a fost perfect validat și de un alt laborator.

Specie chimică	Na^+	Ca^{2+}	K^+	NO_3^-	SO_4^{2-}
$C \cdot 10^4 (mol \cdot L^{-1})$	5	3,5	4	Ghici !	2

Care a fost concentrația molară a NO_3^- ghicită corect din proba analizată ?

- A) $12 \cdot 10^{-4}$;
- B) $1.05 \cdot 10^{-3}$;
- C) 10.5 ;
- D) $1.2 \cdot 10^4$;
- E) $45 \cdot 10^3$.

6. În reacția azotitului de sodiu cu dicromatul de potasiu în mediu acid, numărul de electroni transferați pentru un mol de azotit este (N_A = numărul lui Avogadro) :

- A) N_A ;
- B) $2 \cdot N_A$;
- C) $3 \cdot N_A$;
- D) $4 \cdot N_A$;
- E) $6 \cdot N_A$.

7. Un extract terapeutic este obținut industrial din urdă, cu un randament global de 10.73 % printr-un proces tehnologic de 10 etape consecutive. Care este randamentul mediu pentru fiecare etapă ?

- A) 93.20 % ;
- B) 89.27 % ;
- C) 90.68 % ;
- D) 84.99 % ;
- E) Niciun raspuns de mai sus nu este corect.

8. Termenul $\frac{MP}{RT}$ (unde M este masa molară) reprezintă:

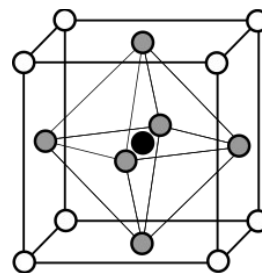
- A) potențialul izobar (Gibbs) al unui gaz ideal;
- B) densitatea unui gaz ideal;
- C) potențialul izocor (Helmholtz) al unui gaz ideal;
- D) entropia unui gaz ideal;
- E) nimic de mai sus, doar o asociere de mărimi.

9. Se obține un amfion prin scindarea heterolitică:

- A) a legăturii covalente din molecula de Br_2 ;
- B) a legăturii covalente din molecula de HCl ;
- C) a legăturii π din propenă;
- D) a legăturii $\sigma_{\text{C-H}}$ din acetilenă;
- E) a legăturii $\sigma_{\text{C-Cl}}$ din clorura de benzil.

10. Formula chimică a compusului oxidic ce are celula elementară alăturată este:

- A) La_8MnO_6 ;
- B) La_3MnO_6 ;
- C) $\text{La}_{8/3}\text{MnO}_6$;
- D) La_2MnO_6 ;
- E) LaMnO_3 .



Subiectul al II-lea

(20 de puncte)

II.A) 13 p

Informații:

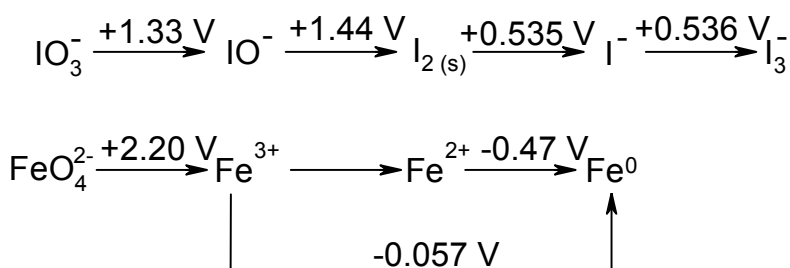
Diagrama Latimer se folosește pentru a calcula potențialul redox standard al oricărui cuplu Ox/Red, atunci când sunt cunoscute potențialele redox standard ale celorlalte cupluri care alcătuiesc diagrama.

Pentru procesul de reducere $\text{ox} + ne^- \rightarrow \text{red}$, ecuația lui Nernst, la 25°C , este:

$$\varepsilon_{\text{ox}|\text{red}} = \varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}, \text{ unde}$$

$[\text{ox}]$ - concentrația molară a formei oxidate,
 $[\text{red}]$ - concentrația molară a formei reduse,
 $\varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}$ - potențialul de reducere,
 $\varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}^0$ - potențialul de reducere standard.

Diagramele Latimer pentru speciile iodului și fierului sunt:



Se construiește o celulă electrochimică, în care semicelula A conține $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L Fe}^{3+}$ și $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L Fe}^{2+}$. Semicelula A este conectată, printr-o punte de sare, cu semicelula B, care conține $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L I}^-$ și $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L I}_3^-$. În fiecare semicelulă se imersează câte un electrod de platină, care se conectează printr-un conductor exterior la care este montat, în serie, un voltmetru.

Cerințe:

A.1) Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc în semicelulele A și B și ecuația reacției generatoare de curent electric; 2p

A.2) Calculați potențialul electrochimic al fiecărei semicelule, înainte de reacție; 9p

A.3) Calculați potențialul standard electrochimic al elementului galvanic, în timpul funcționării; 1p

A.4) Calculați potențialul electrochimic al elementului galvanic pentru concentrațiile considerate, în timpul funcționării. 1p

II.B) 7 p**Informație:**

La apariția unui precipitat $X_m Y_n$ într-o soluție, se stabilește un echilibru între faza solidă și soluție care poate fi redat prin ecuația: $X_m Y_n \rightleftharpoons mX_{(aq)}^{n+} + nY_{(aq)}^{m-}$. Echilibrul este caracterizat prin produsul de solubilitate, K_s , al compusului $X_m Y_n$. Dacă S este solubilitatea

compusului $X_m Y_n$, atunci: $K_s (X_m Y_n) = [X^{n+}]^m \cdot [Y^{m-}]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n \Rightarrow S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$

La 25°C, solubilitatea cromatului de argint într-o soluție de azotat de argint 0,5 M este $4,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculați solubilitatea cromatului de argint, la 25°C, într-o soluție de cromat de sodiu 0,5 M.

Indicație:

_Se rotunjește $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Subiectul al III-lea**(20 de puncte)****Sinteza alcaloidului natural pareitropona:**

Alcaloizii tropoloizochinolinici (alcaloid = compus natural care conține cel puțin un atom de azot cu caracter bazic) reprezintă o familie de compuși izolați din plante tropicale, caracterizați de un număr mare de nuclee aromatice și care s-au dovedit utili ca activitate biologică. Unul dintre cele mai relevante exemple este **pareitropona**, cu structura din Figura 1.

O componentă interesantă în structura pareitroponei este restul tropolononic.

Tropolonele de tip **X** pot fi obținute din nitroalcani fenolici de tip **Y**, în mediu oxidativ, bazic, printr-o cuplare radical-anion și obținerea dienonei **V**, iar la tratarea cu o bază organică, urmează rearanjarea (transpoziția) intermediarului triciclic cel mai probabil **W**.

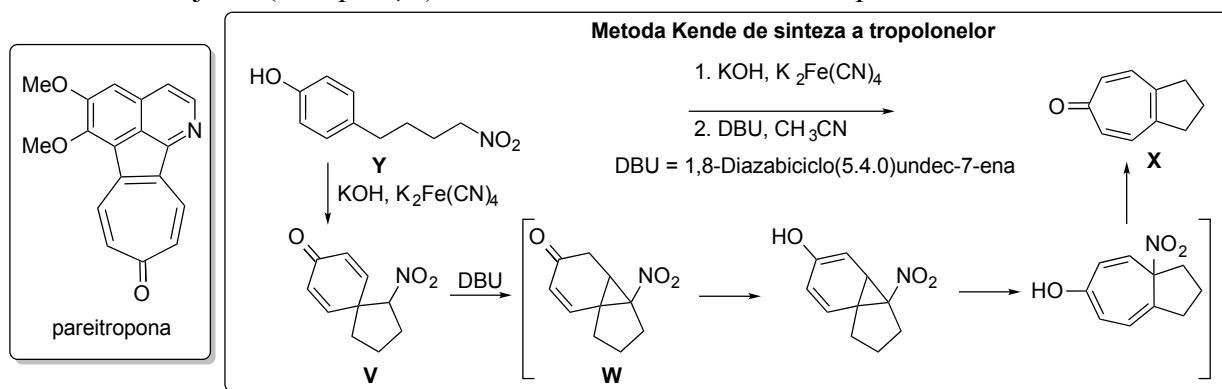
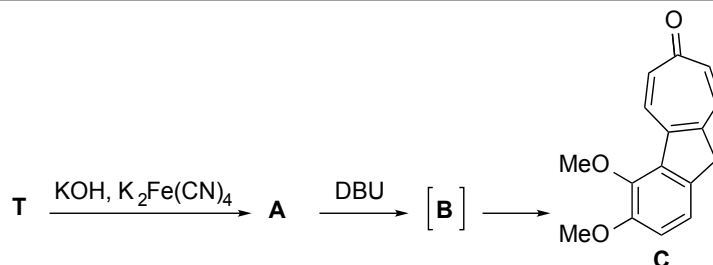


Figura 1 Structura pareitroponei și sinteza Kende a tropolonelor

Cerință III.1) Scrieți două structuri ale nitrometanului și explicați reacția cu KOH .

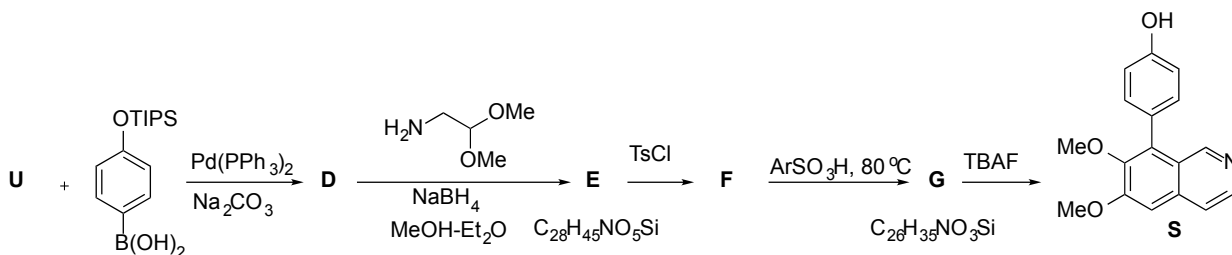
1p

Urmând o variantă modificată a metodei Kende, în strategia de sinteză a **pareitroponei** a fost investigat substratul **T** ca model pentru a confirma posibilitatea de obținere a ciclului tropolonic **C** :



Cerință III.2) Scrieți formulele de structură pentru compușii notați cu literele **T, A, B**. 3p

Restul izochinolinic s-a sintetizat, conform schemei de mai jos, pornind de la derivatul bromurat tetrasubstituit **U**.



TIPS = triizopropilsilil, Ts=tosil

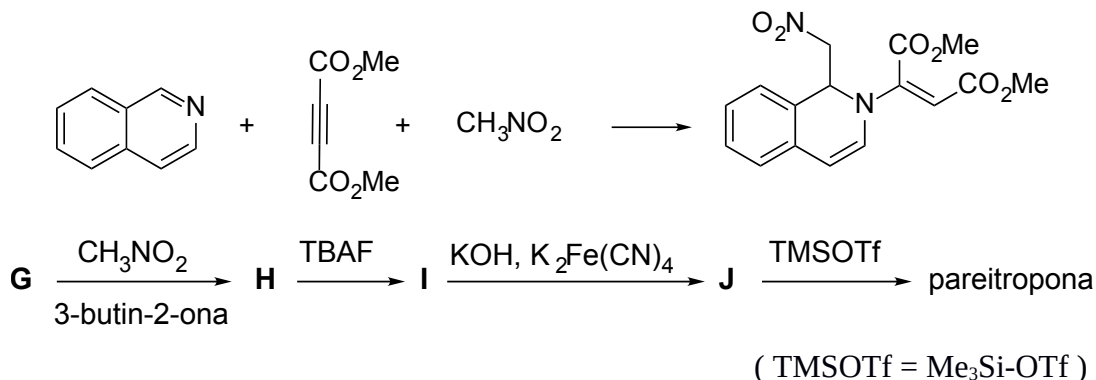
ArSO₃H = acid 2,4-dinitrobenzensulfonic

TBAF = fluorura de tetra n-butilamoniu

Transformarea U → D este o reacție de cuplare C-C (reacția Suzuki)

Cerință III.3) Scrieți formulele de structură pentru compușii notați cu literele **U, D, E, F, G**. 10p

Compusul **H**, un intermediar esențial în construirea structurii finale a **pareitroponei** a fost sintetizat folosind proprietatea izochinolinei de a reacționa cu nitrometan și acetilendicarboxilatul de dimetil.



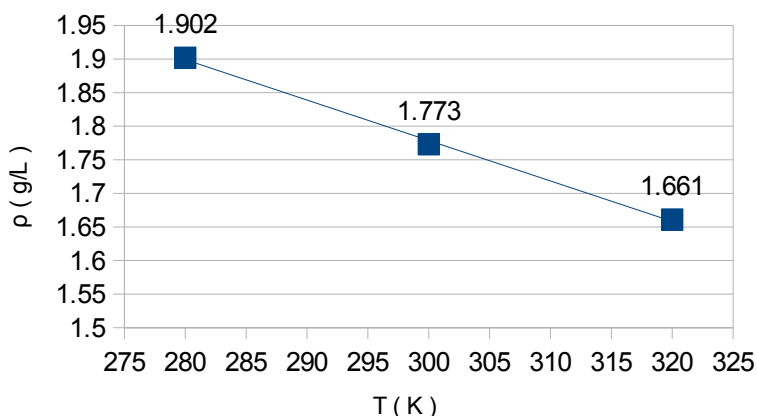
Cerință III.4) Scrieți formulele de structură pentru compușii notați cu literele **H, I, J**. 6p

Subiectul al IV-lea (40 de puncte)

Informații și indicații pentru subiectul IV.A:

Pentru descrierea comportamentului gazelor reale cea mai simplă ecuație de stare este ecuația van der Waals $\left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$ unde constantele a și b descriu interacțiunile intermoleculare de tip atractiv și respectiv repulsiv. Tratarea ca gaz ideal reprezintă o simplificare a situației reale, prin neglijarea interacțiilor intermoleculare ($a = b = 0$), rezultând astfel ecuația de stare a gazului ideal;

- _Factorul de compresibilitate $Z = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T}$ este o măsură a apropierii de idealitate a comportamentului unui gaz real; pentru gaze ideale $Z = 1$;
- _ $pdS = -Rdp$;
- _pentru gaz cu molecule triatomice: $C_p = \frac{9}{2} \cdot R$;
- _ $C_p = \frac{T \cdot dS}{dT}$;
- _ $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- _Pentru definirea condițiilor standard se va considera $1 \text{ atm} = 1 \text{ bar}$;
- _ $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$;
- _Se rotunjește $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$;
- _ $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.



Grafic 1. Densitatea dioxidului de carbon în funcție de temperatură (The Engineering Toolbox)

Tabel 1. Constantele van der Waals exprimate în Sistemul Internațional de Unități

Gaz	a	b
CH ₄	0,227	$4,31 \cdot 10^{-5}$

IV.A) 20 p

În localitatea Caragele din județul Buzău, s-a descoperit recent cea mai mare rezervă de gaze naturale de pe teritoriul țării din ultimele 3 decenii. Multe dintre rezervele de gaze naturale din întreaga lume sunt de slabă calitate, conținând pe lângă CH₄ și cantități semnificative de gaze acide nedorite (CO₂ și H₂S).

Cerințe:

A.1) Care este presiunea totală a amestecului de gaze, dacă se adaugă 1 kmol CH₄, 1500 L CO₂ cu densitatea din graficul 1 și $4,43 \cdot 10^{24}$ molecule de H₂S într-un recipient de 1 m³, la 20°C ? Gazele au o comportare ideală;

3p

A.2) Dacă în recipient se află numai alcan, calculați presiunea pentru cazul în care gazul are o comportare reală (van der Waals); de asemenea calculați și valoarea factorului de compresibilitate (Z) și în funcție de aceasta deduceți și argumentați ce tip de interacții (attractive/repulsive) predomină între moleculele de gaz real;

2p

A.3) Determinați unitățile de măsură ale constantelor a și b din ecuația van der Waals, folosind numai mărimi din Sistemul Internațional de Unități;

2p

A.4) Calculați variația energiei interne și a entalpiei, dacă la încălzirea de la 20°C la 100°C într-un recipient, în condiții izobare, s-ar afla numai cele $4,43 \cdot 10^{24}$ molecule de H₂S (comportare de gaz ideal). După aceasta, gazul este comprimat în condiții izoterme. Calculați presiunea finală pentru care variația entropiei întregului proces este zero;

6p

A.5) Calculați variația energiei interne și a entropiei dacă la încălzirea de la 20°C la 100°C în recipient închis, s-ar afla aceleași $4,43 \times 10^{24}$ molecule de H₂S (comportare ideală);

2p

A.6) Calculați lucrul mecanic efectuat la destinderea adiabatică a acidului sulfhidric de la volumul inițial la un volum dublu, presupunând că în recipient nu se află alte gaze (comportare ideală).

5p

IV.B) 20 p

S-a studiat cinetic descompunerea termică în fază gazoasă a cloro-formiatului de *neo*-pentil. Acest proces monomolecular nu implică nici radicali liberi, nici carbocationi sau carbanioni.

Studiul experimental se complică însă, deoarece se dovedește că descompunerea urmează două căi de reacție monomoleculare diferite ce duc fiecare la formarea câte unui singur produs de natură organică. Unul dintre aceștia se constată a fi o alchenă, prezentă sub forma a doi izomeri de poziție (aflați în echilibru termodinamic în condițiile experimentului), ce rezultă din același intermediar nestabil.

Inițial, în sistem se găsește numai cloro-formiat de *neo*-pentil; avansarea reacției de descompunere este monitorizată prin evoluția presiunii în timp. După o oră, reactorul este răcit instantaneu pentru a opri descompunerea și se observă că presiunea a scăzut semnificativ mai mult decât s-ar datora contracției termice a gazelor, indicând astfel producerea unui fenomen fizic ce are loc cantitativ. Investigarea unor picături depuse pe pereții reactorului indică prezența unui singur compus, din a cărui analiză elementală rezultă un conținut masic de exact o treime clor și faptul că nu conține oxigen.

Timp	Temperatură	Presiune
0	297°C	1000 mmHg
3600 s	297°C	1641,6 mmHg
	răcire instantanee	
	70°C	756,2 mmHg

Conform rezultatelor analizei chimice, compoziția sistemului include și doi produși anorganici, dintre care unul s-a dovedit că s-a format prin ambele căi de descompunere a reactantului inițial.

Cerințe:

B.1) Deduceți produșii de descompunere ai cloro-formiatului de *neo*-pentil și scrieți ecuațiile de reacție corespunzătoare (fără a folosi formule structurale);

2p

B.2) Calculați valorile constantelor de viteză corespunzătoare reacțiilor I și II de descompunere (se va considera reacția I cea în care se formează produsul cu masă molară mai mare);

12p

B.3) Calculați timpul de înjumătățire;

1p

B.4) Deduceți și scrieți mecanismele reacțiilor I și II, arătând cu săgeți curbe evoluția legăturilor chimice ce se formează sau se rup, urmate de simbolizarea acestora din urmă cu linii punctate în cadrul stării de tranziție ciclice corespunzătoare.

5p

Indicații:

__ Volumul reactorului nu se modifică;

__ Toți participanții la reacție sunt în fază gazoasă la temperatura la care decurge procesul de descompunere;

_Între componenții amestecului de reacție gazos nu are loc nicio altă reacție chimică (în afara descompunerii reactantului inițial);
_Volumul unei substanțe aflată în stare solidă sau lichidă este neglijabil în raport cu volumul substanței în stare gazoasă;
_Se consideră un comportament ideal al gazelor;
_Se rotunjește $0^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$;
_ $1\text{ atm} = 760\text{ mmHg} = 1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$;
(problemă adaptată după Lezama et al., *Int. J. Chem. Kinet.*, 2015, 47(2), 104).

Notă: Timp de lucru 3 ore.

**Comisia Centrală a Olimpiadei
Naționale de Chimie
Vă urează
Succes!**

Se dau:

_masele atomice în tabelul periodic de pe pagina următoare.

Subiecte elaborate de:

Bogdan Jurca – Universitatea din București
Lucian Pop – Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca
Mihaela Matache – Universitatea din București
Iuliana Shajaani – Colegiul Național „Matei Basarab”, București
Gabriela Micu – Colegiul Național Militar „Alexandru Ioan Cuza”, Constanța
Carmen Argeșanu – Colegiul Național „Nichita Stănescu”, Ploiești

Tabelul periodic al elementelor

1																	18
1 H 1	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 11	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20.18
11 Na 23	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 27	14 Si 28	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 40
19 K 39	20 Ca 40.08	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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 [97]	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)	89 Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (269)	107 Bh (270)	108 Hs (269)	109 Mt (278)	110 Ds (281)	111 Rg (282)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (289)	115 Mc (290)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)
		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)		