



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE IAȘI, 23-27 aprilie 2025 Ediția a LVIII-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. Se dau ionii: 1) p-fluorofenilamoniu, 2) fenilamoniu, 3) p-metoxiamoniu, 4) p-tolilamoniu, 5) p-clorofenilamoniu. Ordinea descrescătoare a acidității este redată corect în seria:

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

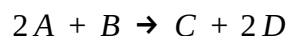
2. Numărul de oxidare al azotului în clorura de fenilamoniu este:

- A) +3;
- B) +2;
- C) -2;
- D) -3;
- E) -4.

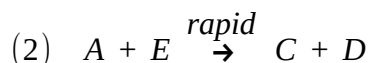
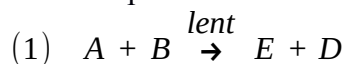
3. La titrarea unei soluții de acid monoaminomonocarboxilic cu o soluție de acid clorhidric, $pK_{b_1} = 4,3$ corespunde transformării formei anionice în amfion, iar $pK_{b_2} = 11,7$ corespunde transformării amfionului în forma cationică. La $pH = 6$:

- A) predomină forma neionizată;
- B) predomină forma cationică;
- C) amfionul este pe jumătate transformat în forma cationică;
- D) predomină forma anionică;
- E) concentrațiile formelor anionică și cationică sunt egale.

4. Alegeți afirmația corectă:
 A) un acid în soluție diluată este un acid slab;
 B) pentru dozarea unei probe de acid clorhidric cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,1 M este indicat să se utilizeze ca indicator metiloranjul și nu fenolftaleina;
 C) o soluție de amoniac, de concentrație 0,1 M, are $pH = 11,125$ ($pK_b(NH_3) = 4,75$);
 D) pH-ul unei soluții de bază slabă BOH este mai mic decât pH-ul unei soluții de bază slabă MOH, ambele soluții având aceeași concentrație, atunci când $pK_b(BOH) < pK_b(MOH)$;
 E) dietilamina este o bază mai slabă decât trietilamina.
5. Cunoscând valoarea entalpiei de vaporizare a apei $\Delta_{vap}H^\circ = +44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (la 37°C), căldura necesară pentru evaporarea unui dm^3 de apă (se consideră densitatea apei $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), prin transpirație, este:
 A) 244,4 kJ;
 B) 584,24 kcal;
 C) 44 MJ;
 D) 5,84 Mcal;
 E) 4400 J.
6. Dacă pentru apă, la 0°C , entalpia de sublimare este $\Delta_{sub}H^\circ = +51,08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectiv entalpia de solidificare este $\Delta_{solidificare}H^\circ = -6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, entalpia de vaporizare $\Delta_{vap}H^\circ$ (în aceleași condiții) este:
 A) $\Delta_{vap}H^\circ = +45,07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 B) $\Delta_{vap}H^\circ = +57,09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 C) $\Delta_{vap}H^\circ = +44,00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 D) $\Delta_{vap}H^\circ = -57,09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 E) Nu poate fi calculată, deoarece la 0°C tranziția $\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$ nu are loc.
7. Se dau entalpiile standard de formare: $\Delta_f H_{SO_2(g)}^\circ = -297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{NO(g)}^\circ = +90,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{CO_2(g)}^\circ = -94,13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{H_2O(l)}^\circ = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{CO(g)}^\circ = -26,41 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Compusul cel mai stabil este:
 A) SO_2 ;
 B) NO;
 C) CO_2 ;
 D) H_2O ;
 E) CO.
8. S-a demonstrat că mecanismul reacției dintre substanța A și B:



implică două etape elementare:



Dacă se mențin constante temperatura și concentrația substanței B, la triplarea concentrației substanței A, viteza de reacție:

- A) nu se modifică;
 B) se dublează;
 C) crește de 9 ori;
 D) crește de 6 ori;
 E) se triplează.

9. Se dau speciile chimice: (1) Cr^{2+} , (2) H_2 , (3) Zn , (4) Li , (5) F^- .

Știind că: $\varepsilon_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,41 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3,045 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{F}_2/\text{F}^-}^0 = +2,87 \text{ V}$, (exprimate în raport cu electrodul normal de hidrogen), ordinea descreșterii puterii reducătoare este:

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

10. Procesul de disociere a unei molecule de apă în atomii componenți are loc în două etape:



Energia legăturii O — H din molecula de apă este:

- A) $462,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- B) $925,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- C) $231,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- D) $693,94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- E) $463,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Subiectul al II-lea

(20 de puncte)

Informații:

Diagrama Latimer se folosește pentru a calcula potențialul redox standard de electrod (ε^0) al oricărui cuplu Ox/Red, atunci când sunt cunoscute potențialele redox standard ale celorlalte cupluri care alcătuiesc diagrama.

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

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

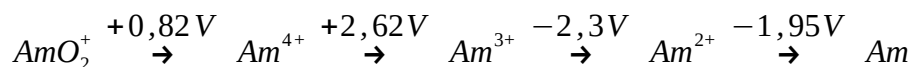
$[\text{ox}]$ -concentrația molară a formei oxidate,

$[\text{red}]$ -concentrația molară a formei reduse,

$\varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}$ -potențialul de reducere,

$\varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}^0$ -potențialul de reducere standard.

Diagrama Latimer pentru compușii americiului, la $\text{pH} = 0$ și $T = 298,15 \text{ K}$, este următoarea:



Americiul este un metal activ.

Toți ionii din soluție care participă la procesele redox au concentrația 1 M.

Cerințe:

II.1) Scrieți ecuațiile proceselor de oxidare, de reducere și ecuația reacției globale pentru fiecare reacție care ar putea avea loc între americiul metalic și soluția diluată de acid clorhidric și apoi calculați forța electromotoare standard în fiecare caz. 10 p

II.2) Pe baza rezultatelor obținute la subpunctul anterior (II.1), scrieți ecuația reacției chimice care are loc între americiul metalic și soluția diluată de acid clorhidric. 2 p

II.3) Oxocationul americiului se obține folosind agenți oxidanți puternici precum ozonul, în mediu puternic acid. Scrieți ecuația reacției chimice care are loc la oxidarea sărurilor de $\text{Am}^{(\text{III})}$ cu ozon, în mediu puternic acid. 3 p

II.4) Calculați raportul maxim dintre presiunea oxigenului și presiunea ozonului la care formarea oxocationului americiului este posibilă într-o soluție de săruri de Am^(III). **5 p**

$$\left(\varepsilon_{O_3, H^+ | O_2, H_2O}^0 = 2,07 \text{ V} \right)$$

Subiectul al III-lea

(20 de puncte)

Etinil-colesterol – probă de vizualizare a sterolilor prin microscopia de fluorescență

Colesterolul (structura din Figura 1) este o lipidă fundamentală a membranelor celulelor eucariote și joacă un rol foarte important în numeroase procese celulare, fiind precursor al unor biomolecule esențiale precum oxisterolii și hormonii steroidici.

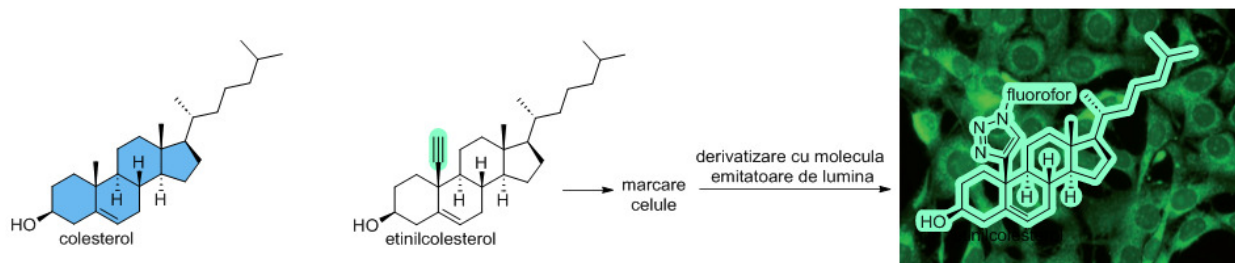
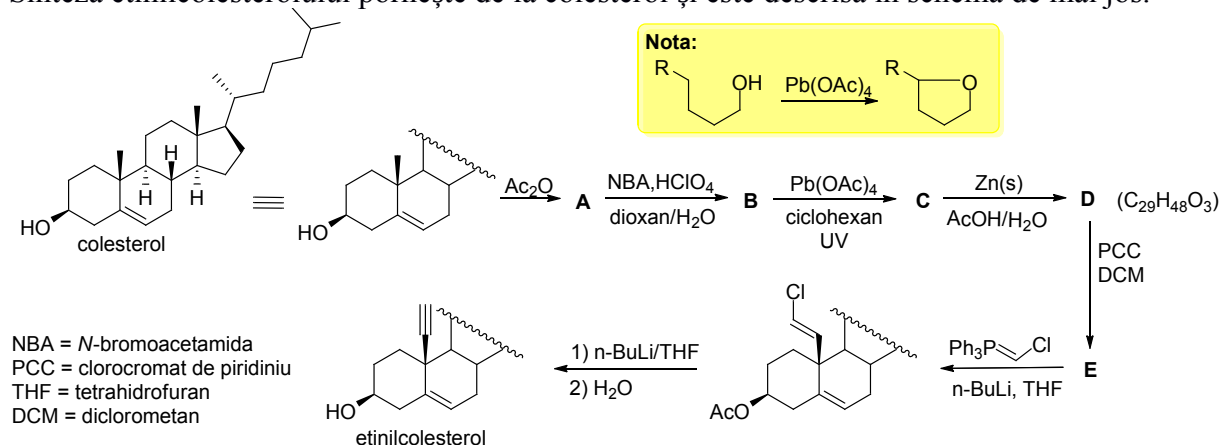


Figura 1: Structura colesterolului, a analogului etinilcolesterolului și metoda de vizualizare a proceselor celulare prin microscopie de fluorescență

Cerință III.1) Scrie numărul de stereoizomeri posibili ai colesterolului și indică cu un asterisc centrele chirale. **3 p**

O metodă de studiu al rolului colesterolului în procesele celulare este reprezentată de microscopia de fluorescență, prin care se pot vizualiza componente celulare cu ajutorul unor molecule care emit lumină la iradiere cu lumină vizibilă (Figura 1). Profesorul Adrian Șalic (fost medaliat cu aur la IChO Ungaria 1987) a sintetizat un analog al colesterolului conținând o grupare etinil în locul metilului axial din poziția C-19 a colesterolului și a demonstrat că acest analog imită foarte bine proprietățile biologice ale colesterolului. Această moleculă a permis vizualizarea membranelor celulare prin microscopie de fluorescență după derivatizarea cu un fluorofor.

Sinteza etinilcolesterolului pornește de la colesterol și este descrisă în schema de mai jos.



Cerință III.2) Scrie formulele de structură pentru compușii notați cu literele **A**, **B**, utilizând pentru a indica stereochimia. **8 p**

Cerință III.3) Scrie formulele de structură pentru compușii notați cu literele **C**, **D**, **E**. **9 p**

(problemă adaptată după : Salic, A., *Chembiochem.* **2015**, 16, 611-617)

IV.A) 20 p

Informație:

n-Octanul este un compus cu largă aplicabilitate practică, folosit în principal în industria combustibililor. Pe lângă acest rol esențial, *n*-octanul este utilizat ca solvent nepolar în sinteze chimice sau cromatografie, datorită volatilității moderate și lipsei de polaritate, dar și ca model termodinamic pentru proiectarea și optimizarea proceselor industriale care implică hidrocarburi.

Cerințe:

IV.A.1) Tranzițiile de fază pot fi analizate din punct de vedere termodinamic. Cunoscând că la vaporizarea unui compus în condiții de echilibru este validă dependența $\Delta S_{dT} = \Delta V_{dP}$, să se arate că se poate deduce relația $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2}$, dacă se consideră că vaporii au comportare ideală, iar volumul molar al lichidului este neglijabil în raport cu volumul molar al gazului. **4 p**

IV.A.2) Considerând validă relația $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2}$ (ecuația Clausius-Clapeyron), deduceți forma integrală a acesteia, considerând că $\Delta_{vap} H$ este independent de temperatură. **1 p**

IV.A.3) Să se determine entalpia de vaporizare $\Delta_{vap} H$ pentru *n*-octan. **3 p**

IV.A.4) 34,26 g de octan se evaporă la 40 °C și 1 atm în condiții înfinit de aproape de starea de echilibru. Care este lucrul mecanic efectuat de sistem ? Cum interpretați valoarea obținută ? **4 p**

IV.A.5) Ce cantitate de căldură trebuie furnizată unui litru de *n*-octan, pentru a-l încălzi de la 40 °C până la vaporizarea completă ? Se consideră că nu există pierderi de căldură. **4 p**

IV.A.6) Care este deplasarea punctului de topire al *n*-octanului solid în jurul temperaturii de topire normală, pentru o creștere a presiunii cu o atmosferă ? **4 p**

Indicații pentru subiectul IV.A:

_ Pentru masa molară a *n*-octanului utilizați valoarea exactă indicată în tabelul de mai jos.

_ Se consideră comportament ideal al tuturor substanțelor, dacă nu se precizează altfel în textul problemei.

_ $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

_ Pentru definirea condițiilor standard se va considera $1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$

_ Se consideră $0 \text{ °C} = 273,15 \text{ K}$

_ $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} = 0,0413 \text{ L} \cdot \text{atm}$

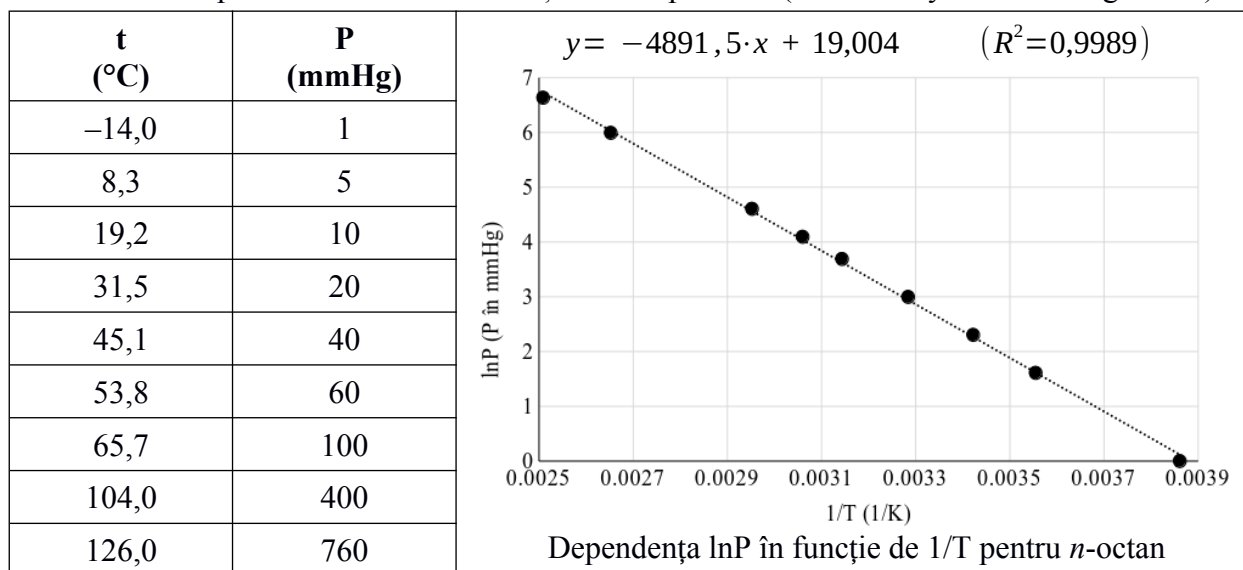
Pentru <i>n</i> -octan	
Masa molară M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	114,23
Temperatura de topire normală ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{\text{top}} = -56,5$
$\Delta_{\text{top}} H$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	4,7
Densitate <i>n</i> -octan lichid ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) (la temperatura)	698 (40 °C)
Densitate <i>n</i> -octan lichid ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) (la temperatura)	840 (-56,5 °C)
Densitate <i>n</i> -octan solid ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) (la temperatura)	886 (-56,5 °C)

Pentru ecuația: $C_p(T) = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2$, unde C_p este în $J \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$, iar T în K.

	C_1	C_2	C_3	T (K)
<i>n</i> -octan lichid	$2,2483 \cdot 10^5$	$-1,8663 \cdot 10^2$	$9,5891 \cdot 10^{-1}$	$217 < T < 460$

(sursa: Perry's Chem. Eng. Book)

Presiunea de vapori a *n*-octanului în funcție de temperatură (sursa: Perry's Chem. Eng. Book):



IV.B) 20 p

Reacțiile de formare a legăturii C-N prezintă o importanță sintetică deosebită, fiind utilizate pe larg în etapele de sinteză a numeroase molecule de uz farmaceutic, agrochimic, etc. O variantă modernă a cuplării C-N este reprezentată de reacția halogenurilor de aril cu amine în prezența unor catalizatori omogeni (PdL_n , CuL_n ; L = ligand) sau heterogeni (Cu_2O , săruri de Cu^+ , Cu^{2+} etc). Varianta clasică a acestei reacții (ce nu decurge catalitic) a fost îndelung studiată cinetic în perioada anilor 1955-1980 în special pentru a stabili mecanismul acesteia.

Un prim experiment a fost efectuat între *para*-nitroclorbenzen și piperidină (hexahidropiridină - $(CH_2)_5NH$), astfel: cantitățile de substanțe din tabelul 1 au fost dizolvate în dimetilsulfoxid (DMSO) în baloane cotate de 50 mL; volume egale din soluțiile astfel preparate ale celor doi reactanți au fost amestecate și s-a determinat timpul după care concentrația curentă s-a redus la o fracțiune $1/2,71828$ din valoarea inițială ($t_{1/2,71828}$):

Tabelul 1:

Masă <i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -Cl (g)	Masă piperidină (g)	$t_{1/2,71828}$ (min.) la 50 °C	$t_{1/2,71828}$ (min.) la 75 °C
0,0047	2,55	833,3	219

Un al doilea experiment a fost efectuat între 2,4-dinitroclorbenzen și piperidină în DMSO; cantitățile din tabelul 2 au fost dizolvate separat în baloane cotate de 50 mL din care s-au amestecat volume egale de soluții de reactanți și s-a determinat timpul de înjumătățire al derivatului halogenat:

Tabelul 2:

Masă 2,4-dinitroC ₆ H ₃ -Cl (g)	Masă piperidină (g)	$t_{1/2}$ (min.) la 25 °C
0,0405	0,0340	147,1

Un ultim experiment a fost efectuat la 25 °C între 2,4-dinitroclorbenzen și piperidină folosind ca solvent etanolul; experimente pentru care s-au determinat valori de ~100 ori mai mici ale constantelor de viteză față de experimentele efectuate în DMSO.

Cerințe:

B.1) Calculați valorile constantelor de viteză corespunzătoare datelor din tabelul 1, detaliind formulele de calcul și raționamentul utilizat. **4p**

B.2) Calculați constanta de viteză corespunzătoare datelor din tabelul 2, detaliind formula de calcul și raționamentul utilizat. **8p**

B.3) Comparați valoarea constantei de viteză, la 25 °C, ce descrie procesul din primul experiment cu valoarea constantei de viteză obținută în al doilea experiment. Explicați diferența observată pe baza efectelor electronice. **3,5p**

B.4) Propuneți un mecanism de reacție format dintr-o etapă bilaterală urmată de o etapă unilaterală. Scrieți formulele structurale și marcați deplasările de electroni. **3p**

B.5) Scrieți structurile limită ale DMSO. Explicați modificările valorilor constantelor de viteză comparând experimentele doi și trei (produșii de reacție sunt aceiași), evidențiind influența fiecărui solvent. **1,5p**

Informații și indicații pentru subiectul IV.B:

_0 °C = 273,15 K

_R = 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹

_e este baza logaritmului natural: $e \approx 2,71828$

Pentru o reacție bimoleculară ce are loc între reactanți diferiți ale căror concentrații inițiale sunt a și b , forma diferențială a ecuației cinetice este:

	1·A	+	1·B	$\xrightarrow{k_2}$	Produși
inițial ($t=0$)	a		b		
transformat	$1 \cdot x$		$1 \cdot x$		
curent (t)	$(a-x)$		$(b-x)$		

$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a-x) \cdot (b-x)$

care prin integrare duce la formele integrale:

$$\begin{cases} k_2 = \frac{1}{t \cdot (a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} & \text{pentru } a \neq b \\ k_2 = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) & \text{pentru } a = b \end{cases}$$

(problemă adaptată după Mancini & al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 1133-1138).

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

Ionuț Ledetși – Universitatea de Medicină și Farmacie „Victor Babeș”, Timișoara

Mihaela Matache – Universitatea din București

Vasile Sorohan – Colegiul Național „Costache Negruzzi”, Iași

Constantin Guceanu – Colegiul Național „Mihai Eminescu”, Botoșani

Carmen Mihaela Vișan – Colegiul Național „Petru Rareș”, Piatra Neamț

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)		