

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE DEVA, 2-7 aprilie 2023 Ediția a LVI-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.**

- Modificarea constantei de viteză a unei reacții chimice este produsă de:
A) îndepărtarea din sistem a unuia dintre produșii de reacție;
B) modificarea concentrației reactanților;
C) modificarea temperaturii;
D) excesul unuia dintre reactanți;
E) modificarea volumului vasului de reacție.
- La titrarea unei soluții de α -alanină cu KOH, $pK_{a1} = 2,3$ corespunde transformării formei cationice în amfion, iar $pK_{a2} = 9,7$ corespunde transformării amfionului în forma anionică. La $pH = 6$:
A) amfionul este pe jumătate transformat în forma anionică;
B) concentrațiile formelor anionică și cationică sunt egale;
C) predomină forma cationică;
D) predomină forma anionică;
E) predomină forma neionizată.
- Mecanismul reacției dintre acidul iodhidric și apă oxigenată: $2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$ implică două etape:
I. $HI + H_2O_2 \rightarrow HIO + H_2O$
II. $HI + HIO \rightarrow I_2 + H_2O$
Dacă viteza de reacție nu depinde de concentrația acidului hipoiodos și dacă se mențin constante temperatura și concentrația apei oxigenate, atunci, la triplarea concentrației acidului iodhidric, viteza de reacție:
A) nu se modifică;
B) se dublează;
C) crește de 9 ori;
D) crește de 6 ori;
E) se triplează.

4. Se dă pila electrică: $(-)Pt_{(s)}|H_{2(g)}|HO^-_{(aq)}, NO^-_{3(aq)}, NO^-_{2(aq)}|Pt_{(s)}(+)$. Este adevărată afirmația:
- la anod are loc procesul: $NO^-_2 + 2HO^- = NO^-_3 + H_2O + 2e^-$;
 - la catod are loc procesul: $2H_2O + 2e^- = 2HO^- + H_2$;
 - la anod are loc procesul: $2HO^- + H_2 = 2H_2O + 3e^-$;
 - ecuația reacției generatoare de curent este $H_2 + NO^-_3 = NO^-_2 + H_2O$;
 - la dublarea concentrației ionului HO^- , forța electromotoare a pilei se dublează.
5. Prin arderea a 8 g grafit, de puritate a%, s-au eliberat 236,1 kJ. Știind că impuritățile nu absorb căldură și că $\Delta_f H^0_{CO_2(g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$, puritatea grafitului ars este:
- 75% ;
 - 77,5% ;
 - 80% ;
 - 85% ;
 - 90% .
6. Numărul de oxidare al azotului în anilină este:
- 4 ;
 - 3 ;
 - 2 ;
 - +2 ;
 - +3 .
7. Se dau reacțiile:
- $$(1) A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(l)} \quad E_{a_1} = 50 \text{ kJ/mol}$$
- $$(2) C_{(s)} + D_{(l)} \rightarrow A_{(s)} + B_{(g)} \quad E_{a_2} = 24 \text{ kJ/mol}$$
- reacția (1) este exotermă;
 - reacția (1) este endotermă;
 - reacția (2) este endotermă;
 - reacția (2) este spontană până la o anumită valoare a temperaturii;
 - reacția (1) este spontană la orice temperatură.
8. Se dă procesul: $H_{2(g)} = H_{(g)} + H_{(g)}$. Este adevărată afirmația:
- procesul este spontan la temperatură obișnuită;
 - procesul este exoterm;
 - la mase egale, $H_2(g)$ e un combustibil mai bun decât $H(g)$;
 - în condiții standard, $H_2(g)$ este un gaz stabil;
 - în condiții standard, $H(g)$ este un gaz stabil.
9. Fie reacția elementară ipotetică: $2A + B \rightarrow A_2B$. Concentrațiile inițiale ale reactanților sunt: $[A]_0 = 1,2 \text{ mol/L}$ și $[B]_0 = 0,9 \text{ mol/L}$. După un interval de timp, în care concentrația lui A devine 0,6 mol/L, viteza de reacție:
- scade de 6 ori;
 - scade de 2 ori;
 - scade de 3 ori;
 - scade de 5 ori;
 - scade de 4 ori.

10. Prin arderea în oxigen a elementului E se obțin 100 g de EO și se eliberează 1504 kJ. Dacă $\Delta_f H_{EO(s)}^0 = -601,6 \text{ kJ/mol}$, elementul E este:

- A) Cu;
- B) Ca;
- C) Mg;
- D) Ni;
- E) Zn.

Subiectul al II-lea

(20 de puncte)

Informații:

1) Electrocul de chinhidronă este un electrod redox care constă dintr-un fir de platină cufundat într-o soluție ce conține un amestec echimolar de *p*-benzochinonă (Q) și hidrochinonă (QH₂). Electrocul de chinhidronă este folosit ca electrod indicator de pH. Procesul de electrod este dat de ecuația: $Q + 2H^+ + 2e^- = QH_2$.

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

$\epsilon_{ox/red} = \epsilon_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$, unde [ox] este concentrația molară a formei oxidate, [red] este concentrația molară a formei reduse, $\epsilon_{ox/red}$ este potențialul de reducere, $\epsilon_{ox/red}^0$ este potențialul de reducere standard.

3) O soluție tampon acid conține un acid slab și sarea acestuia cu o bază tare. Într-o soluție tampon acid concentrația molară a ionilor hidroniu este dată de relația: $[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$, unde C_a este concentrația molară a acidului slab, C_s este concentrația molară a sării acestuia cu o bază tare, iar K_a este constanta de aciditate a acidului slab.

Constanta de aciditate, K_a , a acidului acetic s-a determinat printr-o titrare potențimetrică a unei soluții de acid acetic cu o soluție de hidroxid de sodiu. S-a construit o pilă electrică folosindu-se 100 mL de soluție, în care concentrația acidului acetic a fost 0,01 M și care conținea chinhidronă (amestec echimolar de *p*-benzochinonă (Q) și hidrochinonă (QH₂)). În soluție s-au introdus un electrod de platină și un electrod de calomel saturat (ECS) ($Hg(l)/Hg_2Cl_2(s)/KCl(aq, sat)$), conectat la borna negativă a milivoltmetrului. Titrarea acidului acetic s-a făcut cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,1 M. S-a înregistrat forța electromotoare a pilei electrice pentru diferite volume de soluție de hidroxid de sodiu adăugate, la temperatura constantă de 25°C, obținându-se următoarele date:

V (mL) soluție NaOH adăugată	1	2	3	4
E (V)	0,2258	0,2051	0,1915	0,1803

Cerințe:

II.1) Scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc la electrozi și ecuația reacției generatoare de curent electric. 4p

II.2) Reprezentați simbolic pila electrică. 2p

II.3) Calculați valoarea forței electromotoare standard a pilei electrice. 4p

II.4) Deduceți expresia tensiunii electromotoare a pilei electrice în funcție de pH-ul soluției. 2p

II.5) Calculați pH-ul soluției pe parcursul titrării. 2p

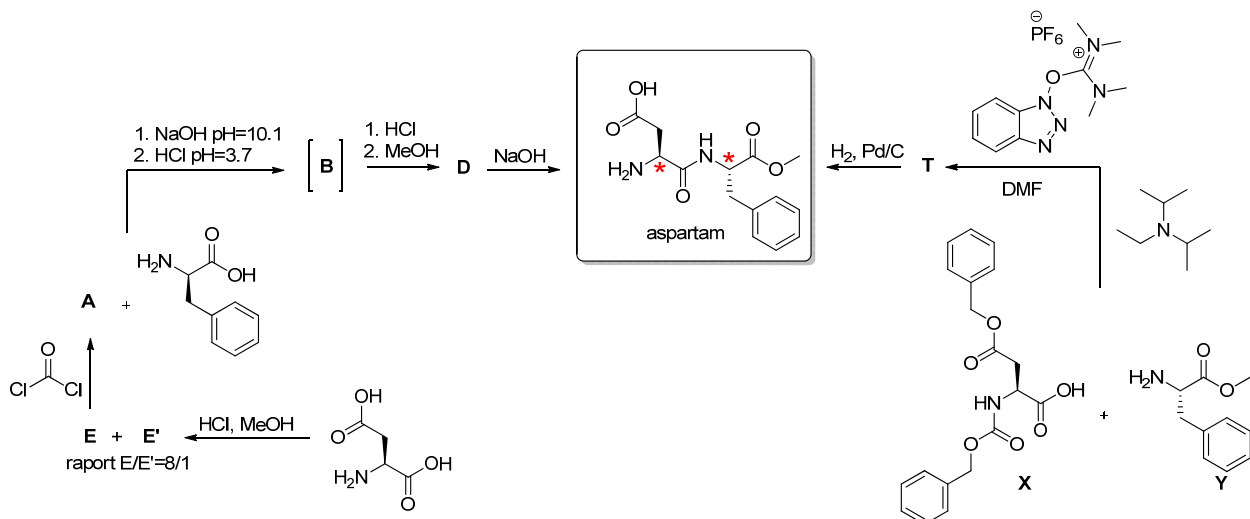
II.6) Calculați constanta de aciditate, K_a , a acidului acetic. 6p

Se cunosc potențialele de reducere standard: $\epsilon_{Q|QH_2}^0 = 0,696V$, $\epsilon_{ECS}^0 = 0,246V$.

Subiectul al III-lea

(20 de puncte)

Dipeptida denumită aspartam, având structura prezentată în schema următoare, este un îndulcitor descoperit întâmplător care are o capacitate de îndulcire de aproximativ 200 de ori mai mare decât sucroza.



Cerinte:

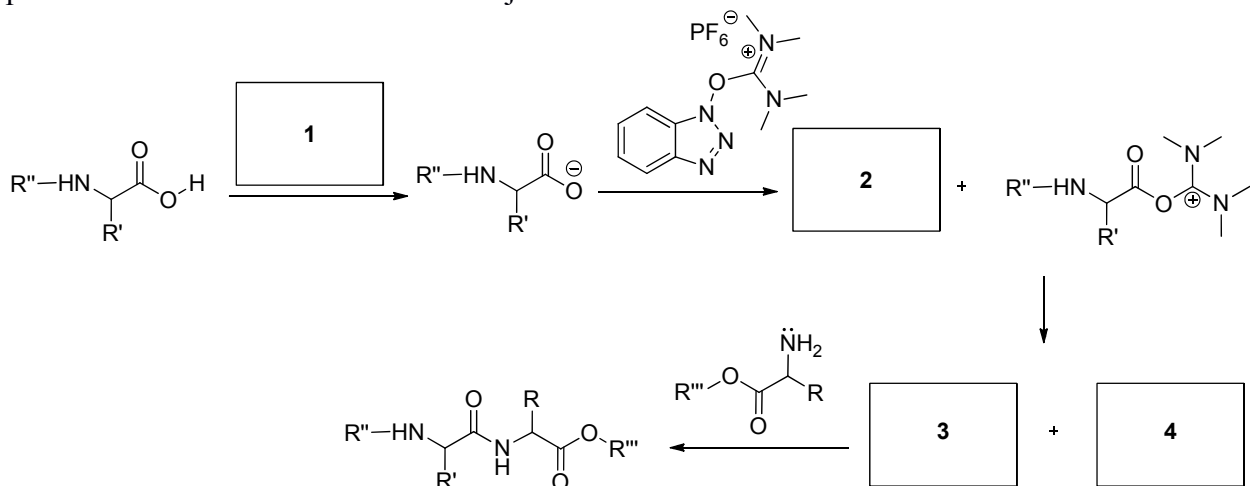
III.1) atribuiți configurația R/S a atomilor de carbon notați cu * ;

2p

III.2) scrieți numărul total de diastereoizomeri posibili ai aspartamului.

1p

În prezent, sinteza aspartamului pornește de la reacția aminoacizilor protejați X și Y, disponibili comercial, prin formarea *in situ* a unui derivat carboxilic reactiv, utilizând săruri de uraniu, precum HBTU, în mediu bazic. Mecanismul de reacție pentru formarea compusului T poate fi redat conform schemei de mai jos.



Cerinte:

III.3) scrieți formulele de structură pentru intermediarii de reacție 1,2,3,4 în formarea compusului T;

4p

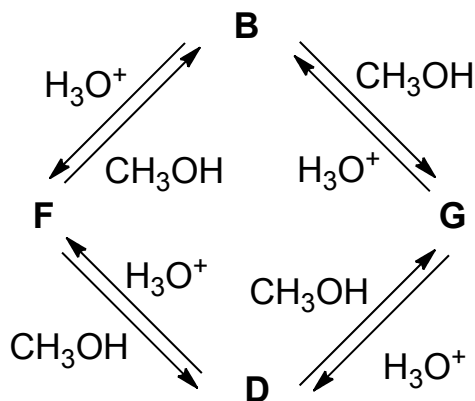
III.4) scrieți formula de structură a compusului T;

2p

III.5) propuneți cel mai potrivit solvent care poate fi utilizat pentru transformarea lui T în aspartam și motivați alegerea.

1p

Una dintre primele modalități de sinteză se referea la reacția regioselectivă a L-fenilalaninei cu compusul A, care este un derivat al acidului L-aspartic obținut în două etape de sinteză. Transformarea A → D se realizează prin compusul B care nu se izolează și care se transformă în D (mai insolubil decât F și G) printr-o serie de echilibre, conform schemei următoare:



Cerințe:

III.6) scrieți formulele de structură pentru compușii E, E', A;

6p

III.7) scrieți formulele de structură pentru compușii B, F, G și D.

4p

Subiectul al IV-lea

(40 de puncte)

Informații

- (1) $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- (2) Pentru definirea condițiilor standard se va considera $1 \text{ atm} = 1 \text{ bar}$.
 $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$
- (3) Se consideră că $0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}$;
- (4) $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
- (5) $\rho_{\text{apă, lichid}} = \rho_{\text{gheață}} = 1000 \text{ kg/m}^3$
- (6) $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$
- (7) $\Delta_{\text{vaporizare, } 273\text{K}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 2505 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\Delta_{\text{sublimare, } 273\text{K}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 51,10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (8) $(C_p)_{\text{gheață}} = 8,940 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- (9) $(C_p)_{\text{vapori apă}} = 7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3} T + 0,079 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

IV.A) 6 p

Un amestec de CH_4 și O_2 , cu densitatea față de aer egală cu 0,6985, se află, în condiții normale de presiune și temperatură, într-un vas cu volumul fix de $0,1 \text{ m}^3$. Care este presiunea din incintă după detonarea amestecului de gaze, știind că temperatura este adusă din nou la temperatura inițială. Se consideră că aerul are următoarea compoziție, exprimată în procente volumetrice: 78% N_2 , 21% O_2 , 1% Ar.

IV.B) 14 p

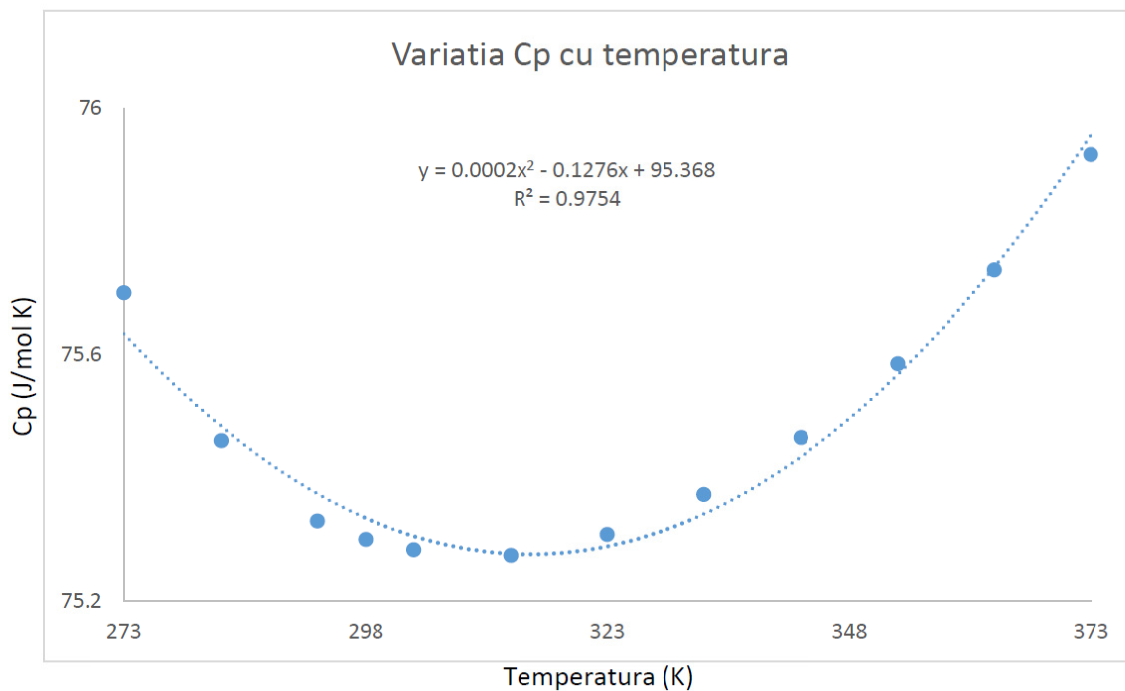
Unei cantități de 36 g de apă, aflată într-un vas izolat termic la 50°C , i se adaugă un cub de gheață cu latura de 2 cm având temperatura de 268 K.

IV.B.1) Căldura molară a apei la presiune constantă (C_p) variază cu temperatura într-un domeniu îngust după cum se poate vedea în graficul de mai jos. Determinați C_p la 281,3K și considerați aceasta valoare constantă pe tot domeniul studiat.

1,5p

IV.B.2) Calculați cu cât crește entropia totală a Universului la finalul procesului, când sistemul a ajuns la echilibru termic.

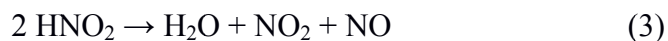
9,5p



IV.B.3) Calculați variația energiei libere Gibbs (ΔG) dacă volumul total de apă se destinde la un volum de o mie de ori mai mare la temperatura de 120°C. **3p**

IV.C) 20 p

Pentru validarea mecanismului:



Addecott & Thomas (*Trans. Faraday Soc.*, 1961, **57**, 664) au raportat următoarele măsurători cinetice:

Nr. experiment	$(p_{\text{HBr}})^0$ (mm Hg)	$(p_{\text{NO}_2})^0$ (mm Hg)	Viteza inițială de reacție, $(v_r)^0$ (mmHg·min ⁻¹)	Temperatura (°C)
1	4	10	0,85	127
2	10	10	2,08	127
3	10	6	1,31	127
4	20	10	3,18	107

unde $(p_{\text{HBr}})^0$ și $(p_{\text{NO}_2})^0$ reprezintă presiunile parțiale inițiale ale reactanților.

Efectuând analiza produșilor de reacție, autorii studiului au determinat cantități aproximativ egale (în limita erorilor experimentale) de brom și apă pe întregul parcurs al tuturor experimentelor.

Cerințe:

IV.C.1) scrieți structurile electronice limită ale NO_2 ;

2p

IV.C.2) scrieți ecuația reacției globale;

1p

IV.C.3) pe baza mecanismului propus, deduceți expresia legii de viteză a procesului global și argumentați deducția efectuată;

6p

IV.C.4) confirmați legea de viteză determinând ordinele parțiale de reacție;

2p

IV.C.5) calculați constanta de viteză și energia de activare;	3p
IV.C.6) formulați o explicație pentru valoarea energiei de activare obținută;	3p
IV.C.7) determinați $t_{1/2}$ al NO_2 pentru experimentul 2.	3p

Notă: Timp de lucru 3 ore.

**Comisia Centrală
a Olimpiadei Naționale de Chimie**

Vă urează

Succes!

Subiecte elaborate de:

Bogdan Jurca – Universitatea din București
 Lucian Pop – Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca
 Mihaela Matache – Universitatea din București
 Vasile Sorohan – Colegiul Național „Costache Negruzzi”, Iași
 Iuliana Shajaani – Colegiul Național „Matei Basarab”, București
 Gabriela Micu – Colegiul Național Militar „Alexandru Ioan Cuza”, Constanța
 Daniela Manea – Colegiul Național „Ioan Slavici”, Satu Mare
 Emöke Hampel – Liceul Tehnologic „Ion Vlasie”, Târgu Mureș

Tabelul periodic al elementelor

1

18

1 H 1	2															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 27	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)		