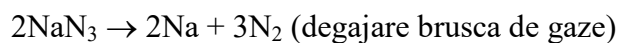
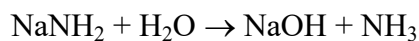
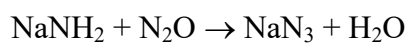
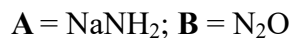
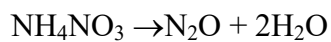
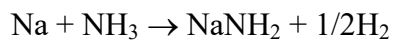


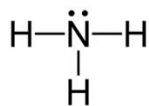
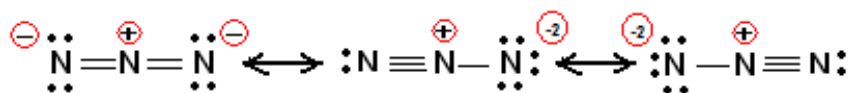
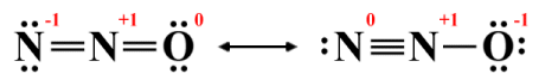
BAREM

Chimie anorganica

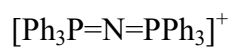
a): 2,5 puncte



b): 3,5 puncte

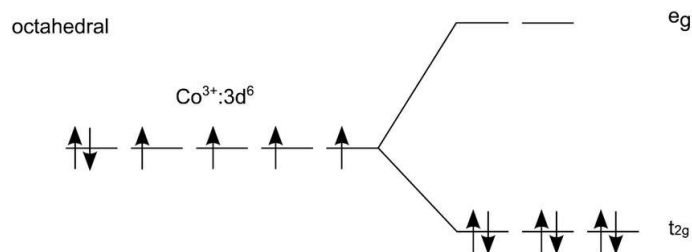


c) 1 punct



d) 2 puncte

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]_3$; Ionul complex $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ este diamagnetic; $\text{Zn}(\text{II})$: d^{10} , diamagnetic.



e) 2 puncte

$x = 4$; $y = 4$ (regula celor 18 electroni)

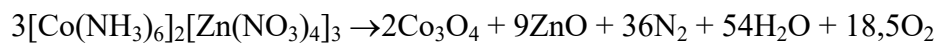
f) 3 puncte

-2 (ligand NO^+); -1 (ligand NO neutru)

g): 4 puncte

În compusul I: Mn ; în compusul II: Co ; Ionul de $\text{Mn}(\text{II})$ (d^5) nu are preferință stereochemică!

h) 2 puncte



i) nu se punctează!



**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE
CHIMIE
IAȘI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a**

**Proba de baraj
CHIMIE ANALITICĂ 1**

Subiect **(15 puncte)**

A. pI pentru histidină:

pI = 7,6.....3p

B. Concentrațiile la echilibru ale speciilor prezente într-o soluție de histidină care are concentrația analitică 0,25M:

a) la pH 2,0.....4p

$$[\text{His}^{2+}] = 0,097\text{M}$$

$$[\text{His}^+] = 0,153\text{M}$$

$$[\text{His}^0] = 1,53 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$[\text{His}^-] = 9,6 \times 10^{-13}\text{M}$$

b) la pH 6,4.....4p

$$[\text{His}^{2+}] = 1,78 \times 10^{-6}\text{M}$$

$$[\text{His}^+] = 0,071\text{M}$$

$$[\text{His}^0] = 0,179\text{M}$$

$$[\text{His}^-] = 2,84 \times 10^{-4}\text{M}$$

c) la pH 9,3.....4p

$$[\text{His}^{2+}] = 1,75 \times 10^{-12}\text{M}$$

$$[\text{His}^+] = 5,5 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$[\text{His}^0] = 0,111\text{M}$$

$$[\text{His}^-] = 0,139\text{M}$$



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

IAȘI, 23-27 aprilie 2025

Ediția a LVIII-a

Proba de baraj

Chimie analitică 2 _____ (10 puncte)

Barem de corectare și notare

!!! Orice variantă corectă de rezolvare este punctată !!!

Acidul clorhidric este un acid non oxidant și non complexant. Prin urmare ionii vor fi implicați exclusiv în echilibre acido-bazice.

Avem o soluție de **HCl 1M**, deci $[H_3O^+] = 1\text{ M}$, deci ionii S^{2-} se vor protona integral.

Pentru ionul S^{2-} fracția molară este:

$$x_{S^{2-}} = \frac{K_{1a} \cdot K_{2a}}{K_{1a} \cdot K_{2a} + K_{1a} \cdot [H_3O^+] + [H_3O^+]^2}$$

Ținând cont de solubilitatea în apă a H_2S , avem $C_{H_2S} = 10^{-1}\text{ M}$.

$$[S^{2-}] = x_{S^{2-}} \cdot C_{H_2S}$$

$$[S^{2-}] \approx 10^{-27}\text{ M}$$

În aceste condiții:

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{S_{CuS}}}{[S^{2-}]}$$

$$[Cu^{2+}] \leq 10^{-8}\text{ M}$$

Concluzie:

Dizolvarea CuS prin acidulare (protonarea anionului precipitant) nu este posibilă!

3 puncte

Acidul azotic este un acid oxidant. Pe lângă protonarea anionilor S^{2-} va avea loc și oxidarea acestora.



$$\frac{[S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{K_{1a} \cdot K_{2a}}{[H_3O^+]^2}$$

$$K = \frac{[NO]^2}{[NO_3^-]^2 \cdot [H_3O^+]^2 \cdot [H_2S]^3}$$

Pentru echilibrul (2) avem:

$$K = 10^{\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot \Delta E^0}{0,06}}$$

$$K = 10^{80}$$

Din expresia constantei de echilibru pentru echilibrul (2) avem:

$$[H_2S] = \sqrt[3]{\frac{[NO]^2}{[NO_3^-]^2 \cdot [H_3O^+]^2 \cdot K}} \quad (3)$$

În expresia (3) înlocuim ținând cont de solubilitatea în apă a **NO**:

$$[\text{NO}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$$

Obținem:

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1,8 \cdot 10^{-28} \text{ M}$$

Putem calcula concentrația ionilor S^{2-} ținând cont de relația ce definește echilibrul (1)

$$[\text{S}^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}] \cdot \frac{K_{1a} \cdot K_{2a}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{S}^{2-}] \approx 10^{-54} \text{ M}$$

$$\text{P.I.}_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-55} < K_s_{\text{CuS}}$$

Concluzie:

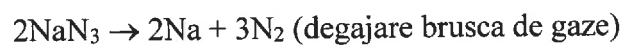
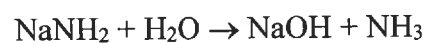
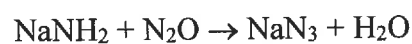
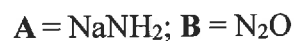
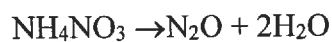
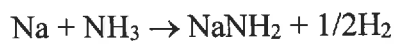
Putem dizolva CuS prin oxidarea anionului precipitant în mediu acid (oxidare sub acțiunea HNO_3)!!!!

7 puncte

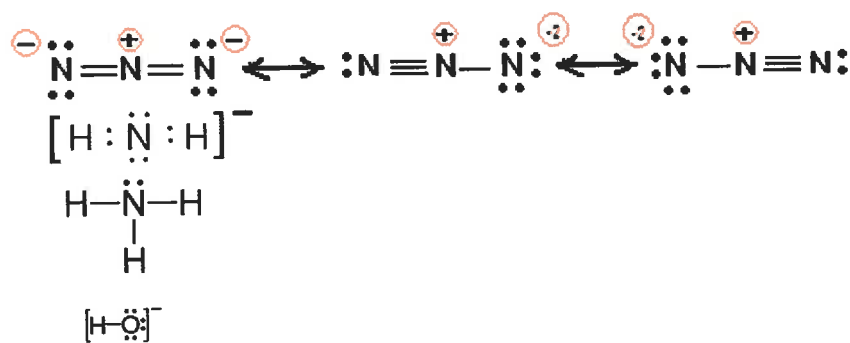
BAREM

Chimie anorganica

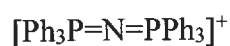
a): 2,5 puncte



b): 3,5 puncte

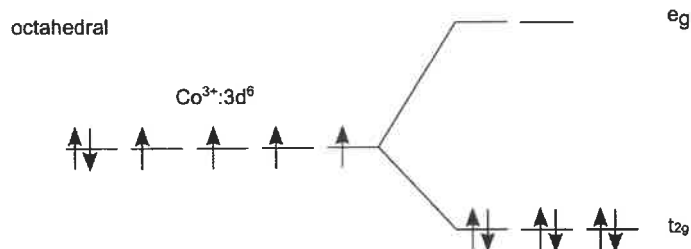


c) 1 punct



d) 2 puncte

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]_3$; Ionul complex $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ este diamagnetic; $\text{Zn}(\text{II})$: d^{10} , diamagnetic.



e) 2 puncte

$x = 4$; $y = 4$ (regula celor 18 electroni)

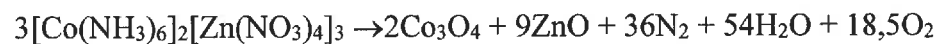
f) 3 puncte

-2 (ligand NO^+); -1 (ligand NO neutru)

g): 4 puncte

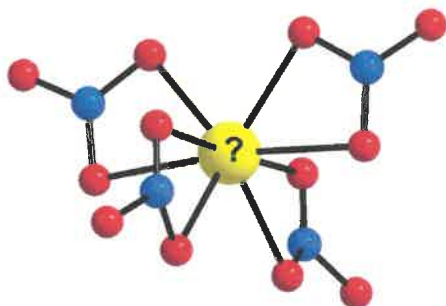
În compusul I: Mn; în compusul II: Co; Ionul de $\text{Mn}(\text{II})$ (d^5) nu are preferință stereochemică!

h) 2 puncte

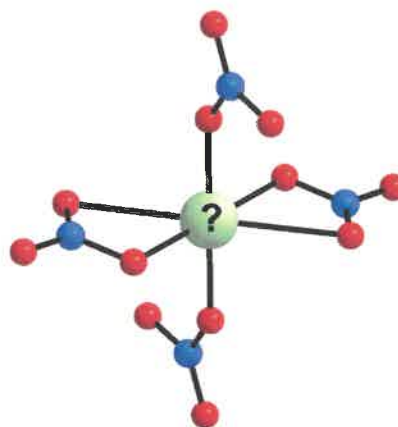


i) nu se punctează!

În figura de mai jos sunt reprezentate structurile obținute prin difracție de raze X pentru doi anioni $[M(NO_3)_4]^{2-}$ ($M = Mn, Co$).



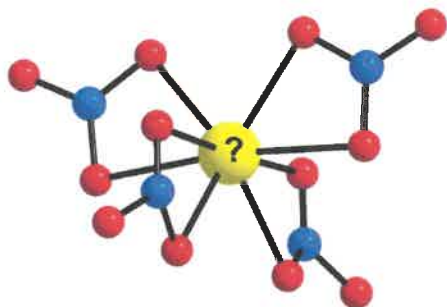
Compus I



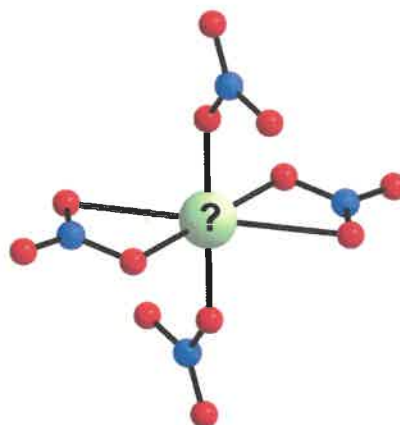
Compus II

- g) Identificați pentru fiecare structură ionul metalic și justificați răspunsul dat.
- h) Scrieți ecuația reacției de descompunere explozivă pentru compusul $[Co(NH_3)_6]_2[Zn(NO_3)_4]_3$, nici unul din produșii de reacție nefiind toxic. Unul din compușii solizi conține 73,44% metal, iar celălalt 80,24% metal.
- i) În ce oraș și în ce an s-a susținut prima teză de doctorat în Chimie în România și de către cine?

În figura de mai jos sunt reprezentate structurile obținute prin difracție de raze X pentru doi anioni $[M(NO_3)_4]^{2-}$ ($M = Mn, Co$).



Compus I



Compus II

- g) Identificați pentru fiecare structură ionul metalic și justificați răspunsul dat.
- h) Scrieți ecuația reacției de descompunere explozivă pentru compusul $[Co(NH_3)_6]_2[Zn(NO_3)_4]_3$, nici unul din produșii de reacție nefiind toxic. Unul din compușii solizi conține 73,44% metal, iar celălalt 80,24% metal.
- i) În ce oraș și în ce an s-a susținut prima teză de doctorat în Chimie în România și de către cine?



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

IAȘI, 23-27 aprilie 2025

Ediția a LVIII-a

Barem de evaluare și de notare

Proba de baraj

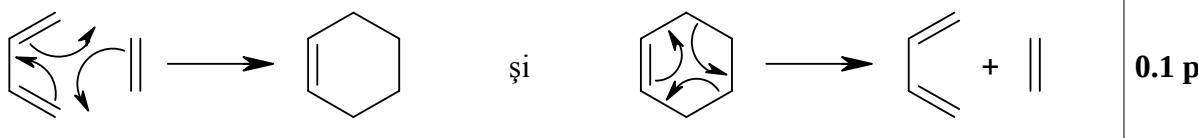
Subiect Cinetică Chimică

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

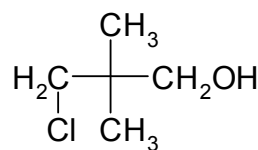
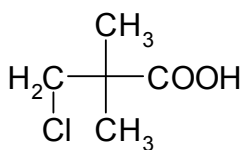
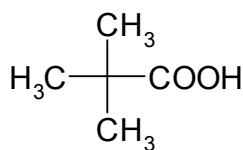
Subiectul I

(10 puncte)

1) 0.1p:



2) 0.3p distribuite astfel:



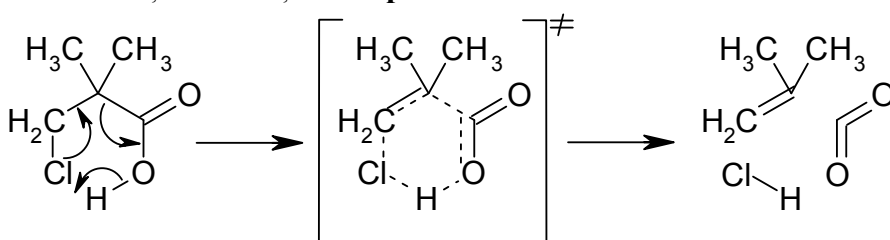
3x
0.1 p

3) 9.6p distribuite astfel:

3.a) 1.6p:

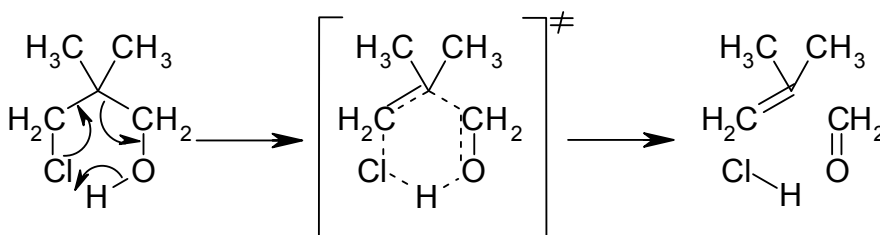
deducere produși de reacție: izobutenă, CO_2 și HCl 0.2p

scriere ecuație de reacție: 0.6p



deducere produși de reacție: izobutenă, formaldehidă și HCl 0.2p

scriere ecuație de reacție: 0.6p



3.b) 7 p distribuite astfel:

t=0	$(P_{totală})_{t=0} = (p^0)_{Ar} + (p^0)_{acid} + (p^0)_{alcool}$				
acid	$C_5H_9O_2Cl$	$\rightarrow$	iC_4H_8	+	$HCl + CO_2$
alcool	$C_5H_{11}OCl$	$\rightarrow$	iC_4H_8	+	$HCl + HCHO$
t					
acid	$(p^0)_{acid} \cdot (1 - x)$	$x \cdot (p^0)_{acid}$	$x \cdot (p^0)_{acid}$	$x \cdot (p^0)_{acid}$	$(p^0)_{acid} \cdot (1 + 2x)$
alcool	$(p^0)_{alcool} \cdot (1 - y)$	$y \cdot (p^0)_{alcool}$	$y \cdot (p^0)_{alcool}$	$y \cdot (p^0)_{alcool}$	$(p^0)_{alcool} \cdot (1 + 2y)$
$(P_{totală})_t = (p^0)_{Ar} + (p^0)_{acid} \cdot (1 + 2x) + (p^0)_{alcool} \cdot (1 + 2y)$					

2 p

În $5 \cdot 10^{-3}$ moli amestec avem 20% acid ($1 \cdot 10^{-3}$ moli) și 80% alcool ($4 \cdot 10^{-3}$ moli)
presiuni parțiale inițiale (t=0):

$$p_{acid}^0 = \frac{n_{acid} RT}{V_{reactor}} = \frac{10^{-3} mol \cdot 8.31 J / (mol \cdot K) \cdot 691 K}{10^{-3} m^3} = 5742.2 Pa$$

$$p_{alcool}^0 = \frac{n_{alcool} RT}{V_{reactor}} = \frac{4 \cdot 10^{-3} mol \cdot 8.31 J / (mol \cdot K) \cdot 691 K}{10^{-3} m^3} = 22968.8 Pa$$

1 p

La timpul t, știm atât presiunea totală cât și procentele volumetrice/molare de CO_2 și izobutenă:

$$\% molar = \underbrace{\chi}_{\text{fracția molară}} \cdot 100; \chi = \frac{P_{parțială}}{P_{totală}} \Rightarrow \% molar = \frac{P_{parțială}}{P_{totală}} \cdot 100$$

$$\text{pt. } CO_2: \% CO_2 = \frac{x \cdot p_{acid}^0}{P_{totală}} \cdot 100 \Rightarrow x = \frac{\% CO_2 \cdot P_{totală}}{100 \cdot p_{acid}^0} = \frac{5.38 \cdot 80740.2 Pa}{100 \cdot 5742.2 Pa} = 0.756$$

$$\text{pt. } iC_4H_8: \% iC_4H_8 = \frac{x \cdot p_{acid}^0 + y \cdot p_{alcool}^0}{P_{totală}} \cdot 100 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow y = \frac{\% iC_4H_8 \cdot P_{totală}}{100 \cdot p_{alcool}^0} - x \cdot \frac{p_{acid}^0}{p_{alcool}^0} = \frac{31.60 \cdot 80740.2 Pa}{100 \cdot 22968.8 Pa} - 0.757 \cdot \frac{5742.2 Pa}{22968.8 Pa} = 0.922$$

3 p

Ambele reacții de descompunere sunt de ordinul I, așadar $k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$

$$\text{acid: } k_{1, acid} = \frac{1}{3557 s} \cdot \ln \frac{1}{1-0.756} = 3.97 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

$$\text{alcool: } k_{1, alcool} = \frac{1}{3557 s} \cdot \ln \frac{1}{1-0.922} = 7.17 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

**2x
0.5 p**
3.c) 1 p:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$\text{acid: } t_{1/2, acid} = \frac{\ln 2}{3.97 \cdot 10^{-4} s^{-1}} \approx 1748 s$$

$$\text{alcool: } t_{1/2, alcool} = \frac{\ln 2}{7.17 \cdot 10^{-4} s^{-1}} \approx 966 s$$

**2x
0.5 p**



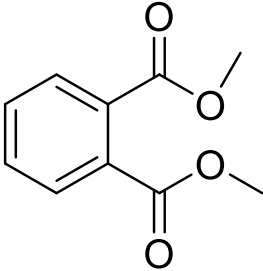
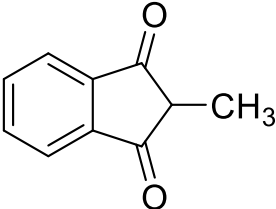
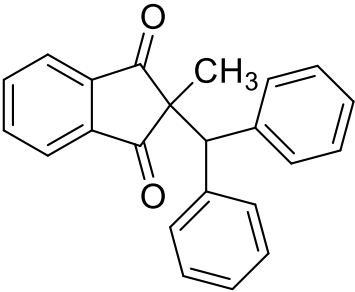
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE
CHIMIE**
IAȘI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a

Proba de baraj
BAREM CHIMIE ORGANICA I

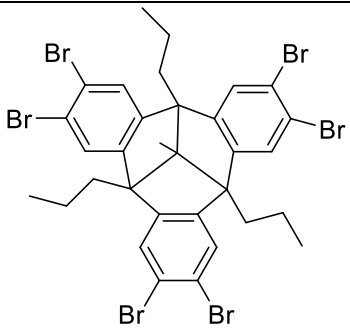
Subiect I

15 puncte

Tabelul 1. Răspunsurile aferente cerințelor problemei I

Com pus	Formula structurală	Alte cerințe	Punctaje finale
A			1 punct
B	CH₃CH₂COOCH₂CH₃		1 punct
C			1 punct
D			1 punct

E			1 punct
F			2 puncte
G			1 punct
H			1 punct
I		Grupul punctual de simetrie este: C3 (1 pct) I prezinta chiralitate: ELICOIDALA (1pct) 2pct	4 (2+1+1) puncte

J	 2pct	Grupul punctual de simetrie este: C ₃ V – 1pct	2 (1+1) puncte
---	---	---	----------------

Schema 1 completată

Subiect II

5 puncte

Tabelul 2. Răspunsurile aferente cerințelor problemei II

Diastereoizomerii lui K	Numărul de semnale obținute în spectrul ¹ H RMN pentru protonii grupelor metil	Punctaje finale
<i>like</i> (aR,aR sau aS,aS)	două	Pentru izomeri și descriptorii stereochemici se acorda 2 puncte, pentru numărul de semnale se acorda 3 (1,5 + 1,5) puncte
<i>unlike</i> (aS, aR)	patru	
2 puncte		

Compusul prezintă două unități alenice chirale (chiralitate axială) de unde izomerii *like* (aS,aS și aR,aR) sau *unlike* (aS,aR)

Atomul de carbon central este *propseudochiral*.

În izomerul *like* grupările -C(CH₃)₂Cl sunt homotopice (echivalente în RMN) în timp ce grupările CH₃ din unitățile -C(CH₃)₂Cl sunt diastereotopice. Dacă înlocuim formal pe rând grupările metil dintr-o grupare -C(CH₃)₂Cl a izomerului aR,aR cu altceva (X) obținem compușii aR,aR,R sau aR,aR,S care sunt diastereoizomeri și de aici diastereotopicitatea acestor grupări și prezența a două semnale în RMN pentru protonii grupele metil.

În izomerul *unlike* grupările -C(CH₃)₂Cl sunt diastereotopice (așa cum se întâmpla la compușii cu centru propseudochiral) și dau semnale diferite în RMN. Grupările metil din fiecare unitate -C(CH₃)₂Cl sunt la rândul lor diastereotopice și de aceea în spectrele RMN ale izomerului *unlike* avem patru semnale pentru protonii grupelor metil.

Barem elaborat de:

Prof. dr. Ion Grosu

Membru Corespondent al Academiei Române

26.04.2025



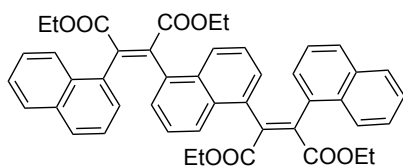
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE
CHIMIE
IAȘI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a**

**Proba de baraj
Barem de evaluare și notare - Chimie Organică II**

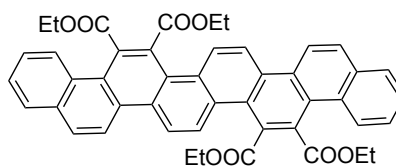
Subiect **(XX de puncte)**

1.a). 2 semnale, dubleți 1p

1 b). 2x1p

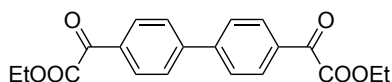


A

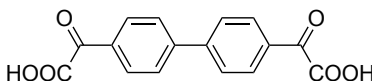


B

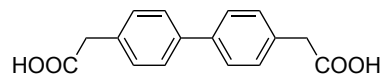
1c) M, N, O, P, R, X- 6 x1p, Y-2p



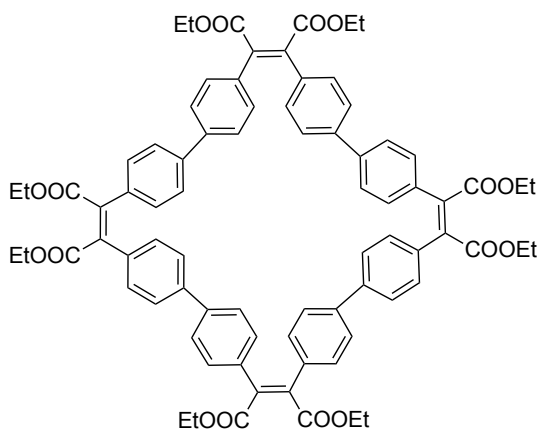
M



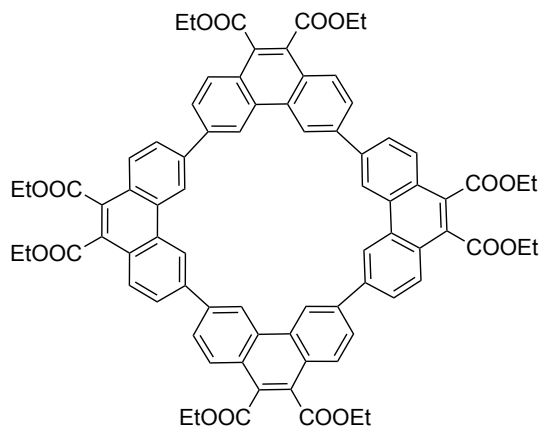
N



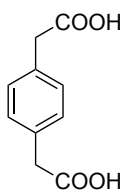
O



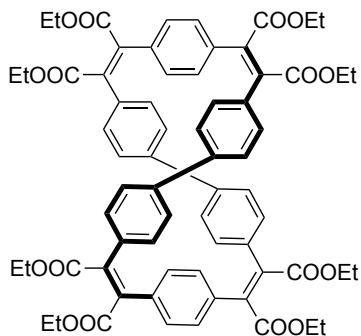
P



R



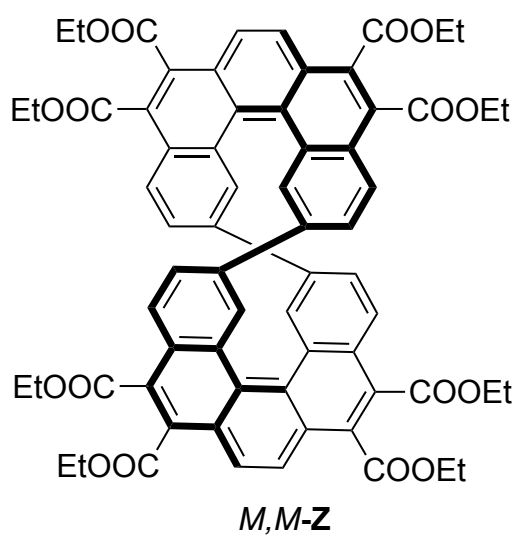
X



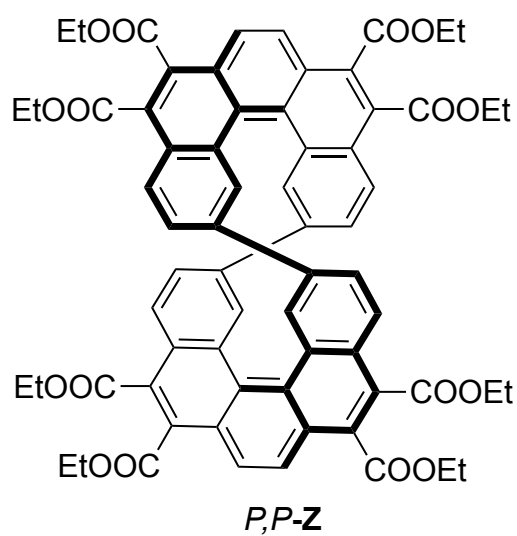
Y

1d). Chiralitate elicoidală – **1p**,

1e) 1x3p



sau



Barem elaborat de: Prof. Dr. Niculina Daniela Hădade, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
Conf. Dr. Mihaela Matache, Universitatea din București



**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE
CHIMIE
IAȘI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a**

**Proba de baraj
BAREM STRUCTURĂ**

Subiect I

(3 puncte)

H_2 ($1\sigma_g$)²; O.L.(H_2) = 1 **(0,25 puncte)**

HeH ($1\sigma_g$)²($1\sigma_u$)¹; O.L.(HeH) = 0,5 **(0,25 puncte)**

HeH^- ($1\sigma_g$)²($1\sigma_u$)²; O.L.(HeH^-) = 0 **(0,25 puncte)**

Distanța internucleară scade cu creșterea ordinului de legătură. **(0,25 puncte)**

Graficul trebuie să conțină trei curbe: pentru HeH curba va avea un minim la distanța internucleară mai mică decât H_2 **(1 punct)**, iar curba HeH^- nu trebuie să prezinte niciun minim legătura nefiind posibilă **(1 punct)**.

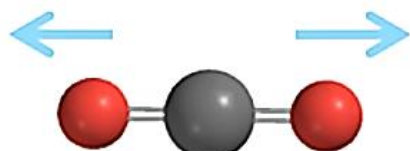
Subiect II

(4 puncte)

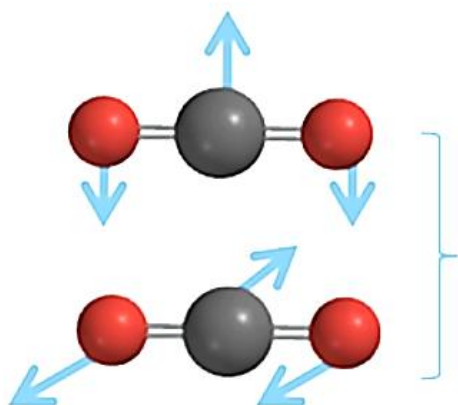
a) H_2 : 0 benzi în spectru; nu există o variație a momentului de dipol în urma vibrației ($\Delta\mu=0$) **(0,1 puncte)**

O_2 : 0 benzi în spectru; $\Delta\mu=0$ **(0,1 puncte)**

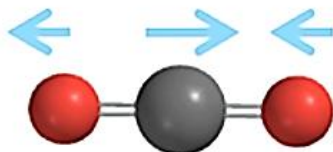
CO_2 moleculă liniară $\Rightarrow$ număr moduri fundamentale de vibrație $3N-5=4$ din care două sunt degenerate și unul inactiv; așadar 2 benzi active în IR



IR inactivă ($\Delta\mu=0$) **(0,3 puncte)**



IR active ($\Delta\mu\neq 0$), dar sunt degenerate și conduc la o singură bandă **(0,4 puncte)**



IR activă ($\Delta\mu\neq 0$) **(0,1 puncte)**

b) Reprezentarea trebuie să conțină și deplasarea atomului de oxigen, altfel corespunde unei mișcări de translație, nu de vibrație. **(1 punct)**

c) Spectrul conține benzile fundamentale, dar și benzi armonice și de combinare. Scala logaritmică arată că benzile armonice și de combinare au intensitate foarte mică. Însa, dacă există o cantitate foarte mare de apă absorbția devine semnificativă. **(1 punct)**

$\tilde{\nu} = 1/\lambda \Rightarrow$ domeniul $1595 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ corespunde $\lambda = 6270 - 500 \text{ nm}$. Așadar, apa absoarbe radiația IR, dar dacă este în cantitate mare absoarbe și în domeniul vizibil. Absorbând în domeniul $750\text{-}500 \text{ nm}$ (roșu, portocaliu, galben, verde) va apărea albastră. **(1 punct)**

Subiect III

(3 puncte)

Toate probele conțin Cu_2O , însă particulele de Cu_2O au dimensiuni diferite: o concentrație mai mare de glucoză duce la formarea unor particule de Cu_2O mai mari. Dimensiunea particulelor determină modul în care electronii absorb lumina. **(1 punct)**

Potrivit modelului particulă în cutie $E \sim 1/L^2$, unde L este lungimea cutiei. Cu cât L este mai mic cu atât diferența energetică între nivele este mai mare și energia absorbită este mai mare, iar lungimea de undă mai mică. **(1 punct)**

Asadar, dimensiunea particulelor Cu_2O variază în ordinea: proba verde < proba galbenă < proba portocalie < proba roșie. **(1 punct)**

Barem elaborat de lector dr. Tăbuleț Cristina, Facultatea de Farmacie, Universitatea Titu Maiorescu, București



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
IAȘI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a

Barem de evaluare și de notare
Proba de baraj
CHIMIE FIZICĂ-TERMODINAMICĂ

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I

(10 puncte)

Subiectul a)		
	Determinarea $K_{\text{ebulio}} = \frac{\Delta T_{\text{ebulio}}}{m_c} = \frac{0,139}{0,114} \approx 1,22 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ Determinarea $\Delta_{\text{vap}}H = 9238 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} / 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 200,82 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$	2p
Subiectul b)		
	Determinarea $m_{\text{uree}} = n \cdot M = 0,0299 \cdot 60 = 1,794 \text{ g}$	2p
Subiectul c): 1,5 puncte din care:		
	C1) Calculul derivatei funcției V(m): $\bar{V}_{\text{uree}}(m) = 44,2284 + 0,266776m - 0,013638m^2$ (în mL·mol ⁻¹)	0,5p
	C2) Volumul parțial molar al ureei într-o soluție cu 120 g uree într-un litru de apă $\bar{V}_{\text{uree}}(m) \approx 44,71 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,5p
	C3) Volumul parțial molar al ureei la diluție infinită, $\bar{V}_{\text{uree}} = 44,2284 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,5p
Subiectul d)		
	Scăderea relativă a presiunii de vapori la 20 °C este de aproximativ 1,77%.	1p
Subiectul e)		
	$\Delta_{\text{am}}G \approx -51,01 \text{ kJ}$ Valoarea negativă a ΔG indică faptul că amestecarea celor doi alcooli este un proces spontan și favorabil din punct de vedere termodinamic, datorită creșterii entropiei în amestecul ideal. Entalpia de amestecare fiind nulă, ΔG este guvernat doar de termenul entropic.	1,5p
Subiectul f)		
	$\Delta G \approx +541,72 \text{ J}$ Rezultatul pozitiv al variației energiei libere indică un transfer nefavorabil termodinamic (nespontan) al ureei din plasmă (concentrație mică) în urină (concentrație mare). În organism, acest proces se realizează prin mecanisme active de transport în rinichi, sau altfel spus rinichiul efectuează un lucru (în sens termodinamic și fiziologic) atunci când transportă ureea sau orice alt solut împotriva gradientului de concentrație.	2p