



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE BAIA MARE, 14-18 aprilie 2022 Ediția a LV-a

Proba teoretică Clasa a XII -a

Subiectul I

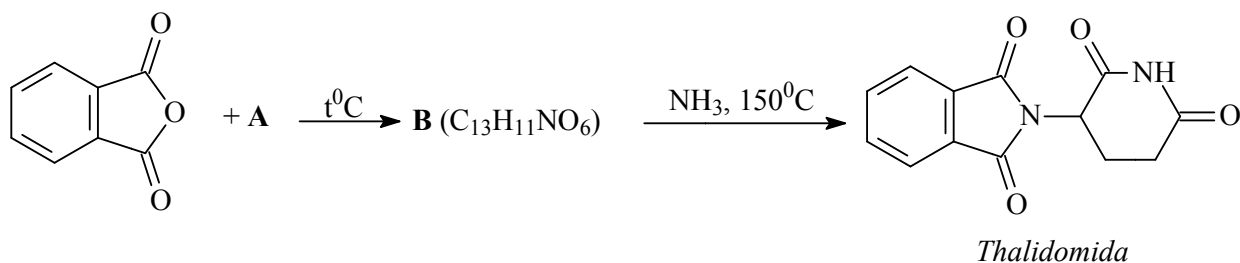
(20 de puncte)

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. Fie pila electrică: $(-) \text{ Pt} | \text{HO}^-, \text{H}_2 || \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{HO}^- | \text{Pt} (+)$. Este adevărată afirmația:

- A) la anod are loc procesul: $\text{NO}_2^- + 2\text{HO}^- = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$;
- B) la catod are loc procesul: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{HO}^- + \text{H}_2$;
- C) la anod are loc procesul: $2\text{HO}^- + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$;
- D) ecuația reacției generatoare de curent este $\text{H}_2 + \text{NO}_3^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$;
- E) ecuația reacției generatoare de curent este $\text{H}_2 + \text{NO}_2^- = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.

2. Thalidomida, medicament sedativ, lansat în Europa în anul 1950, a fost prescrisă în special femeilor însărcinate. Tragedia a apărut în anul 1961, când o parte dintre femeile care au utilizat Thalidomida au născut copii cu malformații congenitale. O alternativă simplificată de sinteză a Thalidomidei este următoarea:



Reactantul **A** din schema de mai sus este:

- A) acid 2-aminoglutaric;
- B) acid aminosuccinic;
- C) acid 3-aminoglutaric;
- D) acid 2,4-diaminopentanoic;
- E) acid 2,3-diaminoglutaric.

3. Ordinea descrescătoare a reactivității în reacția de adiție nucleofilă este redată corect în seria:
 A) formaldehidă > cloral > acetonă > benzencarbaldehidă > acetofenonă;
 B) formaldehidă > benzencarbaldehidă > cloral > acetonă > acetofenonă;
 C) cloral > formaldehidă > benzencarbaldehidă > acetofenonă > acetonă;
 D) cloral > formaldehidă > benzencarbaldehidă > acetonă > acetofenonă;
 E) formaldehidă > cloral > benzencarbaldehidă > acetofenonă > acetonă.
4. Se dau compușii: 1) *p*-cloroanilină, 2) *p*-metoxianilină, 3) *p*-fluoroanilină, 4) anilină, 5) *p*-toluidină. Ordinea descrescătoare a bazicității este redată corect în seria:
 A) 2 > 5 > 4 > 1 > 3;
 B) 2 > 5 > 3 > 4 > 1;
 C) 5 > 2 > 4 > 1 > 3;
 D) 5 > 2 > 3 > 4 > 1;
 E) 2 > 5 > 4 > 3 > 1.
5. Se dizolvă 30 g de azotat de amoniu în 250 g apă cu temperatura de 15,0°C și se obține o soluție a cărei temperatură finală este 5,37°C. Căldura specifică a soluției obținute este 0,90 cal/(g·K). Entalpia molară de dizolvare a azotatului de amoniu este:
 A) + 27,07 kJ/mol;
 B) + 6,47 kJ/mol;
 C) + 27,07 kcal/mol;
 D) – 6,47 kcal/mol;
 E) – 6,47 kJ/mol.
6. Numărul de oxidare al sulfurii în K₂S₂O₈ este:
 A) – 2 și +6;
 B) +4 și + 6;
 C) +7;
 D) +6;
 E) +4.
7. Se consideră echilibrul de disociere a substanței A, singura prezentă inițial, în fază omogenă gazoasă:
- $$2A \rightleftharpoons 3B + C$$
- Presiunea amestecului gazos, la echilibru, este P. Constanta de echilibru K_p, exprimată în funcție de gradul de disociere α al compusului A, este
 A) K_p = (α³/2)·P;
 B) K_p = [α²/(1- α²)]·P;
 C) K_p = (27/16) · [α⁴/(1-α²)²]·P²;
 D) K_p = [α³/(1- α³)]·P;
 E) K_p = (α³/3)·P.
8. O reacție de ordinul 1 are energia de activare E_a = 25 kcal/mol. Știind că factorul preexponențial este A = 2·10¹³ min⁻¹, temperatura la care timpul de înjumătățire va fi de 1 minut este:
 A) 387,54 K;
 B) 568,12 K;
 C) 324,60 K;
 D) 406,12 K;
 E) 479,20 K.

9. Cetățeanul X revine ! De data aceasta dorește să facă meteorologie neconvențională: introduce într-un balon $2,6888 \cdot 10^{25}$ molecule de gaz (numărate ! cum altfel !?). Scoate apoi balonul afară și observă că a ajuns exact la 1 m^3 (balonul, nu cetățeanul). Ce anotimp este și cum a umflat balonul ?

- A) iarnă (0 grade), a suflat în balon și a introdus ce-a nimerit: amestec de N_2 , O_2 , CO_2 , Ar; când nu l-au mai ținut plămânii a făcut chiar și ceva foarte periculos, umflând de la țeava de gaz (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8);
- B) vară (25 grade), a umflat de la un tub de oxigen pentru sudură;
- C) iarnă (0 grade), a umflat de la un tub de oxigen pentru sudură;
- D) vară (25 grade), a suflat în balon și a introdus ce-a nimerit: amestec de N_2 , O_2 , CO_2 , Ar; când nu l-au mai ținut plămânii a făcut chiar și ceva foarte periculos, umflând de la țeava de gaz (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8);
- E) vară în Sahara (58 grade), a umflat cu pompa de bicicletă.

10. Se dau entalpiile de formare standard:

$$\Delta_f H_{\text{NO(g)}}^\circ = +21,6 \text{ kcal / mol}$$

$$\Delta_f H_{\text{NO}_2(\text{g})}^\circ = +33,2 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta_f H_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ = -297 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O(g)}}^\circ = -241,8 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ = -393,5 \text{ kJ / mol}$$

Formula chimică a compusului cel mai puțin stabil este:

- A) SO_2 ;
- B) NO ;
- C) CO_2 ;
- D) NO_2 ;
- E) H_2O .

Subiectul al II-lea

(20 de puncte)

II.A)

(10 puncte)

Oxalatul de argint este o sare puțin solubilă în apă (la 25°C , la $\text{pH} = 7$, $S = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Unul dintre factorii care influențează solubilitatea sa este pH-ul, deoarece anionii oxalat reacționează cu ionii hidroniu. Să se calculeze solubilitatea oxalatului de argint, la 25°C , în apă acidulată cu $\text{pH} = 5$.

Constantele de aciditate ale acidului oxalic sunt: $K_{a_1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$ și $K_{a_2} = 6,2 \cdot 10^{-5}$.

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: $X_m Y_{n(s)} \rightleftharpoons m X_{(aq)}^{n+} + n Y_{(aq)}^{m-}$. 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:

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

II.B)**(10 puncte)**

La 25 °C, peste 200 mL de soluție de HBr, de concentrație necunoscută, s-au adăugat 50 mL de soluție de AgNO₃ 0,04 M. După un timp, în pahar s-au introdus o plăcuță de argint și un electrod de hidrogen (P_{H₂(g)} = 1 atm). Forța electromotoare a celulei electrochimice obținute a fost 0,1843 V.

Se cer:

a) ecuațiile proceselor care au loc la electrozii celulei electrochimice;

b) concentrația molară a soluției de HBr.

Se cunosc: $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V}$; $\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,7996 \text{ V}$; $K_s \text{ AgBr(s)} = 5 \cdot 10^{-13}$

Informație:

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

$\varepsilon_{\text{ox}|\text{red}} = \varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$, unde [ox] – concentrația molară a formei oxidate, [red] – concentrația molară a formei reduse, $\varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}$ – potențialul de reducere, $\varepsilon_{\text{ox}|\text{red}}^\circ$ – potențialul de reducere standard.

Subiectul al III-lea**(20 de puncte)**

Azobenzenul (AB), cu structura din Figura 1, este o moleculă cu proprietăți interesante ca urmare a posibilității de modificare reversibilă în prezența luminii, la $\lambda=340 \text{ nm}$ și, respectiv, $\lambda=450 \text{ nm}$.

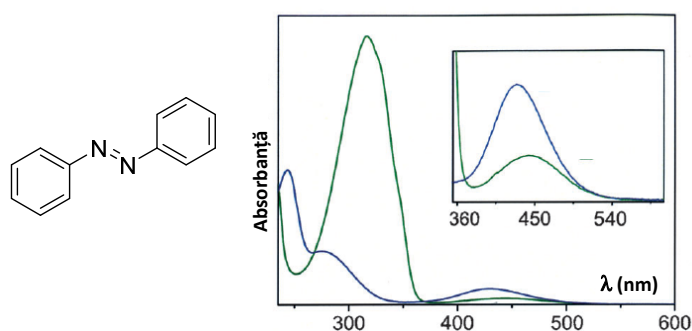


Figura 1 Structura azobenzenului și spectrele de absorbție în UV-Vis (absorbantă în funcție de lungimea de undă) ale speciilor azobenzenului

a) Scrieți ecuația reacției care are loc, denumiți speciile și atribuiți lungimile de undă corespunzătoare transformării fiecărei specii. **(2 p)**

Proprietatea de transformare reversibilă a unui sistem chimic bistabil, sub acțiunea unui stimul fizic, precum lumina, a condus la apariția unor compuși care poartă denumirea de **fotocomutatoare moleculare**. Interesul pentru astfel de molecule pornește de la ideea aplicabilității în combinație cu medicamentele, un domeniu numit **fotofarmacologie**, spre exemplu, pentru activarea sau blocarea activității în mod controlat, reducând sau eliminând efecte secundare. Astfel, pentru a putea fi aplicate, astfel de molecule trebuie să poată comuta complet dintr-o formă în cealaltă, acest parametru măsurându-se prin distribuția procentuală a celor două forme la echilibru (stare fotostaționară=PSS). De asemenea, timpul de înjumătățire a formei mai puțin stabile trebuie să aibă o valoare potrivită, în funcție de aplicație, de ordinul orelor sau zilelor.

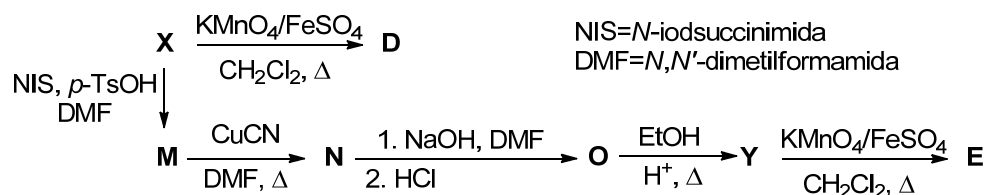
Tabel 1

Compus	$\lambda_{\max}$ (forma stabilă)	$\lambda_{\max}$ (forma mai puțin stabilă)	$\Delta\lambda_{\max}$	PSS (forma mai puțin stabilă, %)	PSS (forma mai stabilă, %)	$\tau_{1/2}$ (h)
AB	444	430	14	-	-	0,04
1	456	414	42	86	91	92
2	469	419	50	90	97	15

Azobenzenul prezintă o serie de dezavantaje pentru a putea fi folosit în astfel de aplicații, motiv pentru care structurile azobenzenice au fost diversificate structural, pentru a elimina o parte din aceste neajunsuri.

b) Folosind spectrele de absorbție ale speciilor azobenzenului din Figura 1 și datele din tabelul 1 privind maximele de absorbție corespunzătoare tranzițiilor $n-\pi^*$, indicați dezavantajul major al azobenzenului ca fotocomutator molecular. (2 p)

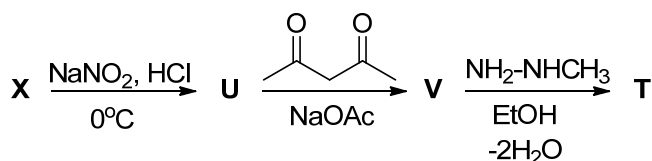
Structurile **D** și **E** sunt derivați ai azobenzenului, care conțin grupe atrăgătoare de electroni și care s-au dovedit că elimină dezavantajul major al azobenzenului, concomitent cu o creștere semnificativă a timpului de înjumătățire a formei mai puțin stabile. Compușii **D** și **E** se obțin prin cuplarea oxidativă a aminelor corespunzătoare **X** și **Y**, în prezența unui amestec de $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$. **D** are masa moleculară 254 și este un derivat *orto*-halogenat.



c) Identificați structurile **X**, **Y**, **D**, **E**, **M**, **N**, **O**; (7 p)

d) Atribuiți datele din Tabelul 1 compușilor **D** și **E** și justificați atribuirea. (2 p)

Înlocuirea unuia dintre radicalii aril cu un heteroaril a condus la obținerea unor compuși cu proprietăți net îmbunătățite față de derivații arilazobenzenici. Compusul **T** se obține de la amina **X** prin intermediul următoarelor reacții:



e) Identificați structurile **U**, **V**, **T**. (3 p)

f) Calculați timpul de înjumătățire (în zile) al compusului **T**, știind că prin măsurarea spectrelor ^1H RMN la transformarea termică a speciei mai puțin stabile în forma mai stabilă, s-a determinat o constantă de viteză egală cu $7,86 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. (1 p)

g) Descrieți mecanismul transformării **V-T**. (3 p)

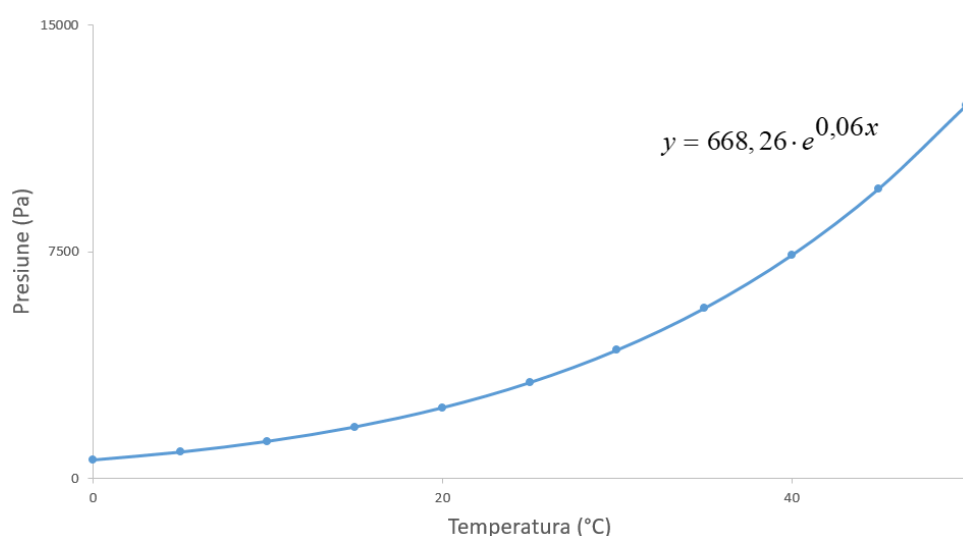
(Adaptare după: Beilstein J. Org. Chem. 2019, 15, 2753–2764; Chem. Eur. J. 2014, 20, 16492–16501)

IV.A)

A. Wexler (*J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem.*, 1976, 80A, 775-785) a efectuat măsurători ale presiunii de vapori ale apei la diferite temperaturi, datele experimentale regăsindu-se în diagrama următoare. Într-un vas cu volumul de 100 litri se găsește un gaz permanent saturat cu vapori de apă la temperatura de 40 °C și presiunea totală de 1000 mmHg.

Determinați masa de apă, exprimată în grame, care condensează în condiții izobare dacă temperatura amestecului de gaze scade cu 15 °C. (10 p)

Diagrama presiunii de vapori a apei



IV.B)

Un mol de alcan este ars în atmosferă de oxigen rezultând doar produși de reacție gazoși. Proprietățile termodinamice ale reactanților și produșilor de reacție sunt date în tabelul 1a. Entalpiile de reacție, la 25 °C respectiv 327 °C, se regăsesc în tabelul 1b. Determinați formula moleculară a alcanului. (10 p)

Tabel 1a

Compus	$C_p = \frac{dH}{dT}$ (cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
CO ₂ (g)	8,87
H ₂ O (g)	8,03
O ₂ (g)	7,02
Alcan (g)	12,58

Tabel 1b

Temp (°C)	ΔrH (kJ·mol ⁻¹)
25	-1560,0
327	-1554,2

IV.C)

Se investighează cinetic descompunerea termică în fază gazoasă a doi izomeri aciclici, ce nu conțin legături O-H, cu formula moleculară $C_4H_6O_4$. Se dau următoarele informații:

- fiecare izomer se scindează homolitic în două fragmente cu structură identică, aceasta fiind etapa determinantă de viteză;
- ambii izomeri formează aceiași produși de descompunere termică: unul anorganic și un alcan în raport molar 2 la 1.

Pentru a elimina complet aerul dintr-un reactor cu volum constant de 1 litru, aflat la temperatură ambiantă (20°C), se purjează (câteva cicluri de vidare avansată urmată de reumplere) cu gaz inert (argon) ajungându-se în final la o presiune de 5943,2 Pa. Se încălzește reactorul la 220°C apoi se introduc 288 miligrame dintr-unul din cei doi izomeri (ce se vaporizează instantaneu) și se pornește cronometrarea. După 3831 secunde, presiunea din reactor ajunge la 30000 Pa. Se încălzește (instantaneu) reactorul la 234°C și se repornește cronometrarea. După alte 1218 secunde presiunea din reactor atinge valoarea de 35852 Pa.

Dintr-un experiment similar efectuat cu celălalt izomer s-a observat că, la 90°C , se consumă jumătate din cantitatea de reactant după 3820 secunde, pe când, la 100°C , pentru consumarea aceleiași cantități sunt necesare doar 1260 de secunde.

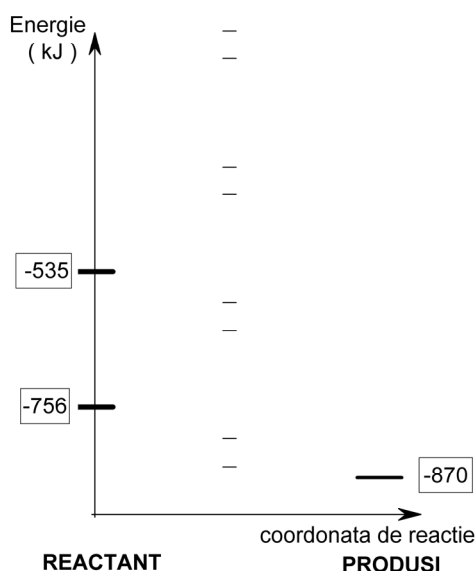
Cerinte:

IV.C.1) scrieți formulele structurale ale celor doi izomeri. (2 p)

IV.C.2) propuneți și scrieți câte un mecanism radicalic din trei etape pentru descompunerea termică a fiecărui izomer. (1 p)

IV.C.3) calculați valorile constantelor de viteză corespunzătoare și valorile energiilor de activare pentru descompunerea termică a fiecărui izomer. (11 p)

IV.C.4) atribuiți fiecărui izomer valoarea energiei molare de formare din diagrama următoare justificând raționamentul efectuat și ulterior trasați curbele de profil energetic pentru reacția chimică a fiecărui izomer (diagrama se găsește deja liniată pe foaia de concurs): (5 p)



IV.C.5) estimați, printr-un calcul simplu, pentru fiecare izomer, energia molară de formare pentru fragmentele moleculare menționate în informația a). **(1 p)**

Indicații pentru problema IV.C:

_simplificări:

pentru energie se va considera $H \cong U$ (valabil numai în cadrul acestei probleme !)

_valori medii ale energiilor de legătură pentru legături simple:

$$\varepsilon_{C-O} = 358 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \varepsilon_{C-C} = 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \varepsilon_{O-O} = 146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Indicații generale:

_simplificări:

se consideră un comportament ideal al gazelor

_rotunjiri:

$$0^{\circ}\text{C} = 273 \text{ K}$$

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

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

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

Tabelul periodic al elementelor:

1

18

1 H 1																	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 108	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 127	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)		