

Ministerul Educației, Cercetării și Tineretului
Olimpiada Națională de Chimie
Ediția 42, Oradea, 3-9 februarie 2008
PROBA DE BARAJ
CHIMIE ANALITICĂ

SUBIECTUL I (8 puncte)

Un acid slab HX are $K_a = 2,50 \cdot 10^{-5}$. Se adaugă 0,0100 mmoli de acid slab HX în 100 mL soluție tampon cu pH = 4. Absorbanța acestei soluții măsurată la 450 nm, în cuve cu grosimea de strat de 1,00 cm este 0,360. Singura specie care absoarbe la 450 nm este HX. Determinați:

- a. Absortivitatea molară, ε_{HX} la 450 nm;
 - b. Absorbanța soluției obținute prin adăugarea a 0,0100 mmoli de acid slab HX în 100 mL soluție de HCl 0,100 M;
 - c. Absorbanța soluției obținute prin adăugarea a 20,00 mmoli de NaX la 100 mL dintr-o soluție tampon cu pH = 9,00.
- În toate cazurile se neglijează variația de volum.*

SUBIECTUL II (7 puncte)

Cunoscând :

$$E_{1(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 = 0,77V$$
$$E_{2(I_2/I^-)}^0 = 0,53V$$

explicați (argumentând prin calcule) dacă în soluție, ionii Fe^{3+} pot oxida ionii iodură.

Punctaj total :15 puncte

Succes!

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
- EDIȚIA a 42-a,
3-9 februarie 2008, Oradea

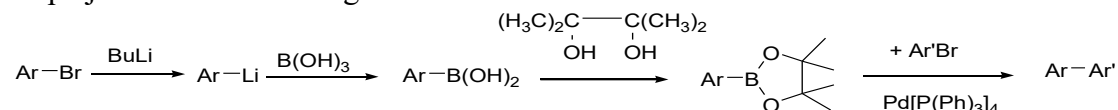
Chimie Organica

Intr-o comunicare recenta (*Organic Letters*, **2005**, 7, 1291-4) au fost publicate rezultatele investigatiei RMN dinamice (la temperatura variabila) a 1,4-bis(*o*-tolil)benzenului notat cu I. Spectrul RMN al acestui compus prezinta la temperatura camerei pentru protonii grupelor metil un singur singlet. In spectrul inregistrat la temperatura joasa (120 K) pentru aceeasi protoni se obtin 2 singleti cu intensitati diferite (dar apropiate de raportul 1/1)

Se cere:

- Formula structurala a lui I.
- Sa se explice rezultatele experimentelor RMN descrise pentru compusul I.
- Care ar fi structurile implicate si in ce relatie ar fi ele in cazul aceleiasi probleme discutate pentru 2,5-dinitro-1,4-bis(*o*-tolil)benzenului II
- Obtineti compusul I folosind cuplajul Suzuki.
- Se considera efectuarea unor experimente RMN similare cu cele realizate cu compusul I si in cazul 1,3,5-tris(*o*-tolil)benzenul III. Cum vor arata in cazul lui III semnalele RMN pentru protonii grupelor metil la temperatura camerei si la 120 K? Daca sunt mai multe semnale care va fi raportul aproximativ al intensitatii acestora?
- Scrieti sinteza "one pot" a compusului III folosind o reactie catalizata de acizi puternici (e.g. acid sulfuric), stiind ca materia prima este un derivat al benzenului.

Cuplajul Suzuki in forma generala este:

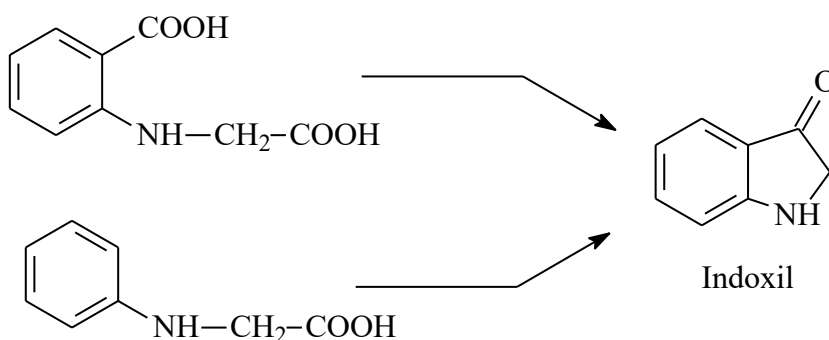


PROBA DE BARAJ

CHIMIE ORGANICA II

1) La sulfonarea naftalinei, chiar la 180°C, se obțin totuși aproximativ 10% izomer α . Propuneți o metodă chimică, cât mai simplă, de obținere a izomerului β pur din acest amestec.

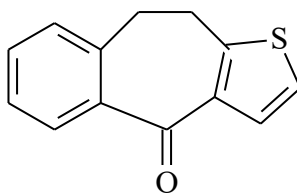
2) Indoxilul se poate obține prin topire alcalină, plecând de la unul dintre cei doi compuși de mai jos.



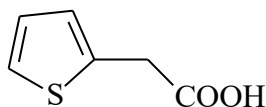
Explicați, pe baza mecanismelor de reacție, acest comportament.

Dacă se înlocuiește în formula indoxilului grupa NH cu un atom de sulf se obține formula tioindoxilului. Care dintre cele 2 metode prezentate mai sus se poate aplica în cazul sintezei acestui compus? Explicați răspunsul!

3. Compusul traciclic de mai jos este un intermediar valoros în sinteza unor medicamente.



Propuneți o sinteză a sa pornind de la anhidridă ftalică și compusul tiofenic (A).



Precizați mecanismele de reacție ale transformărilor.

**Ministerul Educatiei, Cercetarii
si Tineretului
Olimpiada Nationala de Chimie
Proba de baraj
Oradea 3-9 februarie 2008**

Chimie Fizica-Electrochimie

Fie o pila galvanica construita in modul urmator. In semicelula in care se afla solutia de azotat de zinc 0,04 M se introduce un fir de zinc solid cum asa de 3,2695 g iar in semicelula in care se afla solutia de azotat de argint 0,02 M se introduce un fir de argint solid cum masa de 2,1574 g. Cele doua semicelule sunt conectate intre ele printr-o punte de sare continind solutie suprasaturata de clorura de potasiu. Fiecare solutie are volumul de 0,2 L.

a. Formula pilei galvanice este:

deoarece anodul este cu reactia de electrod si cu

potentialul reversibil de electrod

$E_{\text{rev,a}} =$

iar

catodul este cu reactia de electrod si cu

potentialul de electrod

$E_{\text{rev,c}} =$

b. Reactia globala a pilei galvanice este

iar fem-ul pilei galvanice este dat de expresia

$$fem = E_{rev,pila} =$$

si are valoarea

$$fem = E_{rev,pila} =$$

$$K =$$

c. Constanta de echilibru a reactiei globale are expresiile in concentratie

si in potentiale standard de electrod

$$K =$$

iar valoarea ei este:

$$K =$$

d. Cind pila este complet descarcata fem-ul ei este

$$fem_{\infty} =$$

iar cantitatea de

electricitate transportata prin pila este data de formula

$$Q =$$

in functie de concentratia ionului de

.

e. Masa electrodului de zinc devine

$$m_{Zn} =$$

iar concentratia solutiei de

azotat de zinc devine

.

$$c_{Zn} =$$

Masa electrodului de argint devine

$$m_{Ag} =$$

iar concentratia solutiei de azotat

de argint devine

$$c_{Ag} =$$

.

f. Concentratia reala finala a ionului de argint in semicelula sa se obtine rezolvind expresia

$$K =$$

continind constanta de echilibru, concentratiile initiale de ioni de zinc si argint si x care este concentratia de ion de argint care a reactionat. O buna estimare a acestei concentratii se obtine din expresia

$$K =$$

unde y este concentratia finala a ionului de argint. Astfel z are

$$y =$$

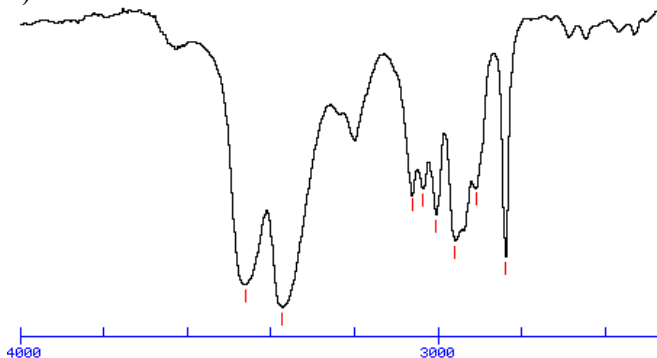
valoarea si deci concentratia finala a ionului de argint poate fi estimata ca fiind mai mica decit $y <$.

Proba de baraj
Chimie Fizica - Structura

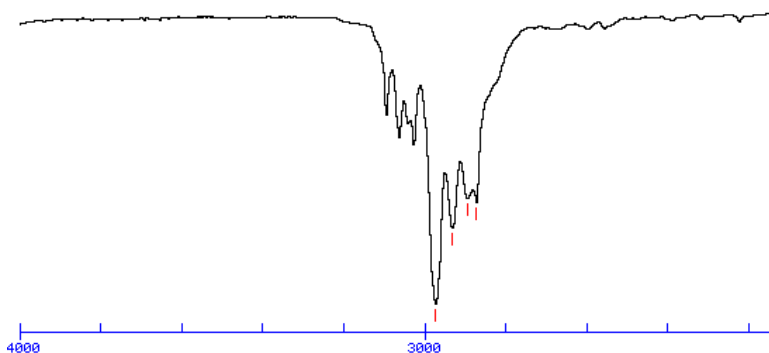
Subiectul 1

Spectrele IR de mai jos, a) si b) corespund unor amine. Sa se gaseasca tipul aminei (primara, secundara sau terciara). Explicati raspunsul.

a)



b)



Subiectul 2

In spectrul RMN al unui amestec de acetona, clorura de metilen si cloroform se observa trei picuri plasate respectiv la $\delta = 2.17$, 5.30 si 7.27 ppm. Intensitatile integrate ale picurilor sunt 36, 18 si 10. Sa se explice pozitia semnalelor. Sa se afle in ce raport molar se gasesc cei trei compusi in amestec.

Subiectul 3

Sa se explice urmatoarele afirmatii : $D(N_2) > D(N_2^+)$; $D(O_2) < D(O_2^+)$. (D reprezinta energia de disociere)

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

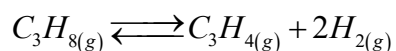
EDIȚIA a 42-a

ORADEA – 3-9 februarie 2008

PROBA DE BARAJ

CHIMIE FIZICĂ – TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

La 650°C, 1 mol propan se descompune într-o incintă de volum V constant, conform ecuației



constantă de echilibru fiind $K_c = 7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$, iar procentul de hidrogen în amestecul final fiind 65% (în volume).

- Să se calculeze masa molară medie a amestecului la echilibru și volumul incintei.
- Determinați presiunea inițială și cea finală în vasul de reacție. Calculați constanta de echilibru exprimată funcție de presiuni.
- Presupunem că amestecul inițial este format din 1 mol propan și n moli azot, reacția avînd loc în aceleași condiții de temperatură și volum ca mai sus. Să se calculeze n astfel încît presiunea maximă în vasul de reacție să fie de 15 atm. La echilibru, procentul de azot este de 50%.
- Să se calculeze K_p în condițiile de la punctul (c). Reacția este favorizată de introducerea azotului ?

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

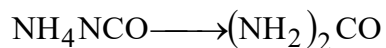
EDIȚIA a 42-a

ORADEA – 3-9 februarie 2008

PROBA DE BARAJ

CHIMIE FIZICĂ – CINETICĂ CHIMICĂ

Cianatul de amoniu dizolvat în apă formează uree:



Experimental, s-au determinat următoarele valori ale concentrației la 20°C:

Timp (min)	$[\text{NH}_4\text{NCO}] \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$
0	0,458
45	0,37
107	0,27
230	0,15
600	0,025

- Să se verifice, prin calcul, pe baza datelor din tabel, dacă reacția este de ordinul 0, 1 sau 2.
- Să se determine constanta de viteză pe baza calculelor de la pct. a.
- Să se calculeze energia de activare a reacției, cunoscând că la 25°C se realizează o conversie de 75% a reactantului după 100 min.
- Care este timpul de înjumătățire a reactantului la cele două temperaturi?