

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie analitică II

Subiectul I

(10 puncte)

Una dintre cele mai dificile sarcini, în laboratorul de chimie analitică calitativă, este prepararea soluțiilor sintetice care conțin ioni Sn^{2+} . Aceste soluții se obțin prin dizolvarea unei sări a staniului divalent, de obicei SnCl_2 . Dificultatea obținerii unei soluții se datorează tendinței accentuate de hidroliză a acvocomplexului cationului Sn^{2+} . Producții de hidroliză sunt greu solubili ceea ce are drept rezultat obținerea unui sistem eterogen și nu a unei soluții. Un alt aspect delicat, este dat de caracterul reducător extrem de pronunțat al cationului Sn^{2+} . Trebuie evitată oxidarea acestuia cu oxigenul atmosferic, motiv pentru care soluțiile care conțin cation Sn^{2+} se prepară pe loc și se utilizează imediat deoarece în timp se degradează (de exemplu: soluțiile de Sn^{2+} sau soluția de $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ utilizată la identificarea cationului Bi^{3+}).

Pentru a prepara o soluție sintetică care să conțină cationi Sn^{2+} se utilizează următoarea rețetă:

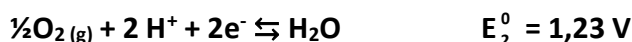
- se cântărește o masă de **0,7410 g** clorură de staniu (II) anhidră ($\mu_{\text{SnCl}_2} = 190 \text{ g/mol}$);
- se transvazează într-un balon cotat de **500 mL**;
- se adaugă, prin pipetare, **1,58 mL HCl** de concentrație **10^{-2} M** ;
- se aduce la semn utilizând o soluție de **NaCl** de concentrație **1 M**.

Neglijând pierderile, tăria ionică a soluției obținute (activitatea este considerată egală cu concentrația speciei), precum și implicarea cationilor în alte echilibre decât cele de complexare și de solubilitate:

- a. Demonstrează prin calcul că respectând rețeta se obține o soluție (nu are loc formarea de precipitat).
- b. Calculează care este eroarea maximă de cântărire admisă, în procente de masă, astfel încât să nu se formeze precipitat.
- c. Justifică, prin calcul, de ce trebuie preparate soluții „proaspete” de cationi Sn^{2+} . Soluția preparată după rețeta dată poate fi considerată mai stabilă decât o soluție preparată, clasic, prin dizolvarea de sare în apă?

Se dau:

- Sn^{2+} formează cu ionii HO^- complecși cu cifra de coordinare maximă $n = 4$ pentru care se dau constantele de formare în trepte: $K_1 = 10^{-4}$, $K_2 = 10^{-5}$, $K_3 = 10^{-6}$, $K_4 = 10^{-7}$;
- Sn^{2+} formează cu ionii Cl^- complecși cu cifra de coordinare maximă $n = 4$ pentru care se dau constantele de formare în trepte: $K'_1 = 10^2$, $K'_2 = 31,6$, $K'_3 = 10$, $K'_4 = 3,16$;
- Produsul de solubilitate pentru $\text{Sn}(\text{OH})_2$ este $K_s = 6 \cdot 10^{-27}$;
- Potențiale normale standard pentru cuplurile:



Subiectele au fost propuse de:

Conf.dr. Vlad Chiriac, Universitatea de Vest din Timișoara

Notă:

Problema propusă are ca sursă de inspirație articolul „Spectrophotometric determination of the stability of tin(II) chloride complexes in aqueous solution up to 300°C” autori Müller, B. și Seward, T.M., „Geochimica et Cosmochimica Acta”, Vol. 65, No. 22, pp. 4187–4199, 200.

Constantele de formare în trepte au fost adaptate după valorile publicate în „Predicted formation constants using the unified theory of metal ion complexation” autori Brown, P.L. și Wanner, H., OECD – NEA, Paris, 1987.

Valorile potențialelor normale standard au fost preluate din „CRC Handbook of Chemistry and Physics” W. M. Haynes, W.M., David R. Lide, Thomas J. Bruno, CRC Press (2016) -97th online edition.

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie anorganică

Subiectul I

(15 puncte)

Spinelii sunt oxizi micști cu formula generală $A^{\text{II}}B^{\text{III}}_2\text{O}_4$. Structura acestora se poate descrie simplu considerând o împachetare cubica compacta a anionilor, cationii ocupând goluri tetraedrice sau octaedrice (pentru n anioni, se formează n goluri octaedrice și $2n$ goluri tetraedrice).

1. *Desenați modul de formare al golurilor tetraedrice (T_d) și octaedrice (O_h).* **1 p**

În spinelii “normali” cationii A^{II} ocupa golurile T_d , iar cationii B^{III} ocupa golurile O_h . În spinelii “inverși”, jumătate din cationi B^{III} sunt dispuși în goluri T_d , iar cationii A^{II} ocupa goluri O_h .

2. *Ce procente din golurile O_h și T_d sunt ocupate de cationi în spineli?* **1 p**

Un chimist analizează cinci spineli, **X, Y, Z, U, V**.

- 0,015 mol spinel **X** conțin 1,5597 g dintr-un metal și 0,9531 g din celălalt metal.
- 0,015 mol spinel **Y** se dizolva la cald în soluție de acid clorhidric, apoi se adaugă exces de soluție de amoniac. Precipitatul este filtrat și calcinat, rezultând în final 2,3953 g oxid **O2**. La adăugarea de soluție de NaOH în exces peste filtrat și la încălzire se formează un precipitat, care, după filtrare și calcinare, conduce la 1,1925 g compus binar (se consideră că reacțiile decurg cantitativ).
- 0,015 mol din spinelul **Z** reacționează cu soluție de acid azotic. Soluția rezultată este tratată apoi cu soluție de hidroxid de sodiu. Precipitatul rezultat este spălat, filtrat și calcinat, rezultând 3,5930 g oxid **O2**.
- 0,015 mol spinel **U** se dizolva în soluție de acid clorhidric, la cald, iar soluția rezultată este tratată cu soluție de hidroxid de sodiu în exces. Precipitatul rezultat este spălat, filtrat, uscat și calcinat, rezultând 2,3953 g oxid **O2**.
- Într-un ultim experiment, 0,015 mol spinel **V** este dizolvat în soluție de acid clorhidric la cald iar soluția rezultată este tratată cu soluție de hidroxid de sodiu. Precipitatul rezultat este spălat, filtrat, uscat și calcinat, rezultând 3,5157 g amestec oxizi **O2** și **O3**. Prin încălzire îndelungată în cuptor, la 900 °C, se reformează spinelul **V**.

Pentru calcul, utilizați masele atomice cu două zecimale.

3. *Identificați prin calcul cei cinci spineli, știind că A și B sunt metale 3d. Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor descrise.* **3 p**

4. *Ce fel de spinel (normal sau invers) este fiecare din seria **X, Y, Z, U** și **V**? Justificați răspunsurile prin calcul.* **5 p**

5. *Ce cale de sinteză este mai convenabilă pentru spineli: (a) pornind de la oxizii metalelor respective și calcinarea amestecului lor, sau (b) pornind de la soluțiile apoase ale sărurilor celor două metale? Argumentați răspunsul și particularizați pentru spinelii **Y - V**.* **1 p**

6. Ionii metalelor trivalente din spinelii analizați formează cu anionul oxalat tris-oxalato și di-aqua-bis-oxalato complecși.

Ce tipuri de izomerie prezintă aceștia? Desenați-le structurile. Care dintre ei dau mai ușor reacții de izomerizare?

3 p

7. Un amestec este format din oxizii **O1** și **O2** (oxidul **O1** conține metalul trivalent din spinelul **X**). Pentru separarea lor, într-o primă etapă, amestecul este calcinat cu carbonat de sodiu în prezența oxigenului.

Scrieți ecuația reacției și explicați necesitatea acestei etape.

1 p

Subiectul a fost propus de:

Acad. Marius Andruh, Universitatea din București

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

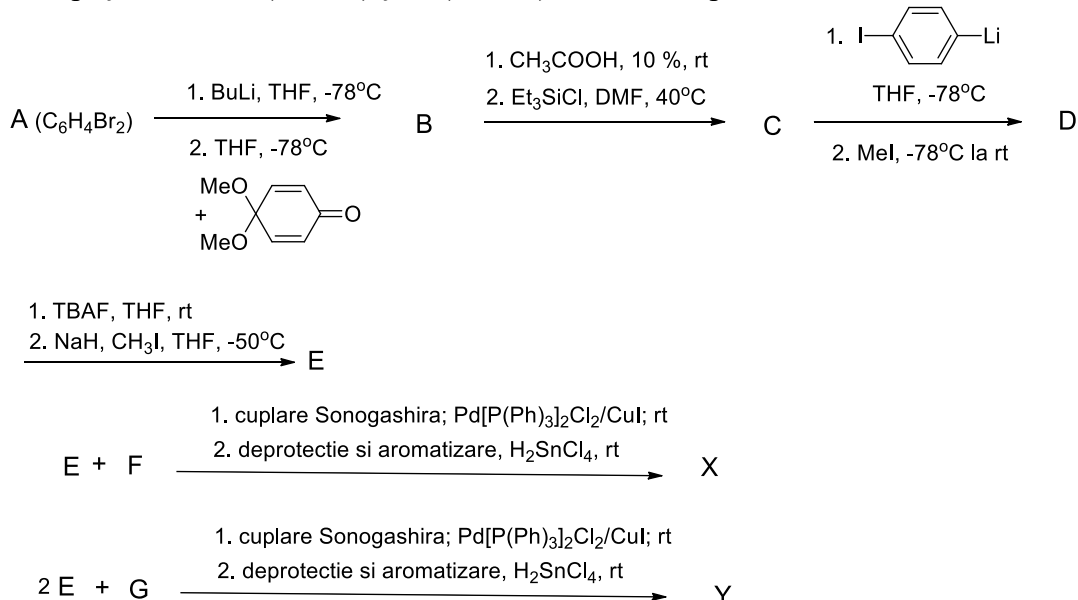
17 aprilie

Chimie organică I

Subiectul 1

(20 puncte)

Se consideră compușii chirali X (C₄₆H₂₈) și Y (C₈₀H₄₆). Ei se obțin prin următoarea schemă de reacții:



Compusul A este centrosimetric, E și F reacționează în raport de 1 / 1, iar E și G se combină în raport de 2 / 1.

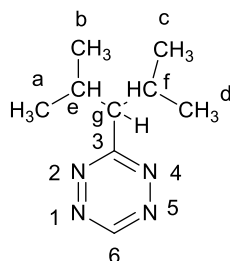
Compușii F și G se obțin din derivați halogenați (H, respectiv I) cu formula generală C₁₂H_{10-n}Br_n prin reacții de cuplare de tip Sonogashira cu HC≡C-SiMe₃, urmate de deprotejarea grupărilor etinil. Compusul H este chiral și are o barieră de racemizare mică. Dacă jumătate dintre atomii de Br din compusul I se înlocuiesc formal cu atomi de iod se poate obține un compus chiral J în care bariera de racemizare este ridicată.

Se cere:

I. Scrieți formulele structurale ale compusilor A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, X, Y. (13 puncte)

II. Care sunt stereoizomerii compușilor X și Y și descriptorii stereochemici potriviți pentru a preciza chiralitatea acestora. (2 puncte)

III. Se consideră formarea de către compusul X cu 3-diizopropilmethyl-1,2,4,5-tetrazina [3-(2',4'-dimetilpentan-3'-il)-1,2,4,5-tetrazina] a unui complex de incluziune (gazdă-oaspete) cu stabilitate mare inclusiv în soluție. Care sunt diferențele așteptate (altele decât modificarea poziției semnalelor) între semnalele obținute pentru grupările notate cu a, b, c, d, e, f, g în spectrele ¹H RMN ale 3-diizopropilmethyl-1,2,4,5-tetrazinei libere și a celei complexate de compusul X. (Dacă un semnal în ¹H RMN are mai mult de 5 picuri poate fi numit multiplu). (5 puncte)



3-diizopropilmethyl-1,2,4,5-tetrazina

Pentru acest ultim punct formulați răspunsurile de maniera:

Spectrul ¹H RMN al 3-diizopropilmethyl-1,2,4,5-tetrazinei libere pentru protonii grupărilor notate cu a-g conține n semnale atribuite astfel:

Subiectul a fost propus de: Prof. dr. Ion Grosu, Membru Corespondent al Academiei Române

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie analitică I

Subiectul I

(10 puncte)

Duritatea și alcalinitatea apei sunt parametri care influențează alte proprietăți ale apei. Valori neadecvate ale acestor mărimi pot duce la evoluția nefavorabilă a unor procese naturale, biologice, tehnologice sau pot produce chiar deteriorări ale mediului natural.

O probă de apă are un conținut neglijabil de ioni de magneziu, dar are duritatea datorată calciului egală cu 168 ppm CaCO_3 , alcalinitatea totală egală cu 170 ppm CaCO_3 și pH-ul egal cu 8,42.

Se cere:

- Determinați concentrațiile speciilor HCO_3^- și CO_3^{2-} ;
- Determinați conținutul de carbon anorganic total ;
- Determinați valoarea pH-ului la care proba de apă devine saturată în carbonat de calciu;
- Este apa analizată saturată în carbonat de calciu? Argumentați răspunsul.

Se dau :

pentru acidul carbonic: $K_{a1} = 10^{-6,35}$, $K_{a2} = 10^{-10,33}$

$$K_{S(\text{CaCO}_3)} = 3,36 \times 10^{-9}$$

(Alcalinitatea reprezintă capacitatea apei de a neutraliza ionii H^+).

Subiectele au fost propuse de:

Prof.dr.Ion Ion, Universitatea Politehnica din București

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

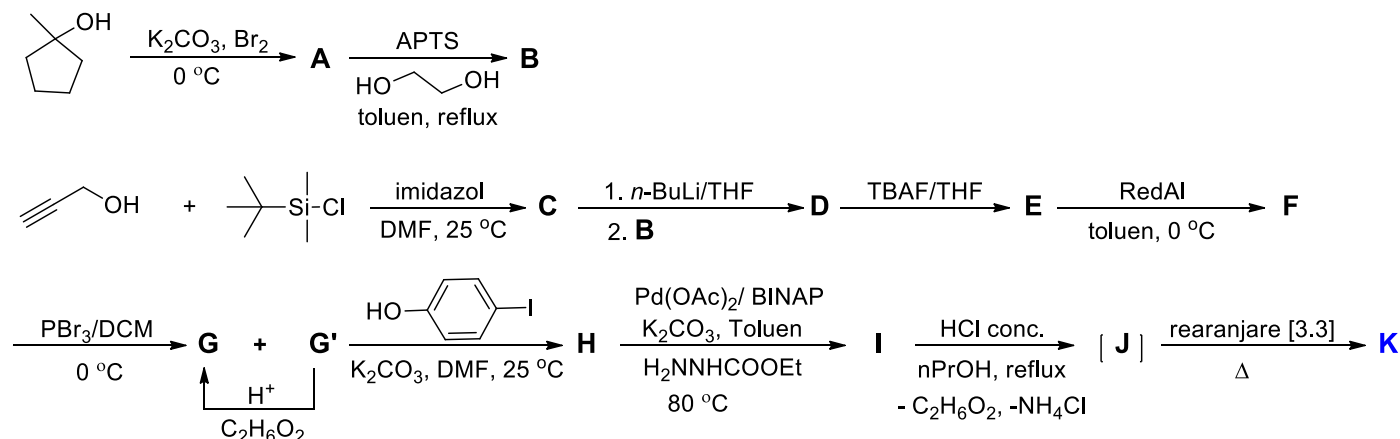
Chimie organică II

Subiectul I

(15 puncte)

Indolul este, fără îndoială, una dintre cele mai privilegiate unități structurale heterociclice în ceea ce privește prezența sa în structura compușilor naturali cu activități biologice variate. Astfel, sinteza compușilor naturali cu unități de indol prezintă un interes deosebit pentru multe grupuri de cercetare.

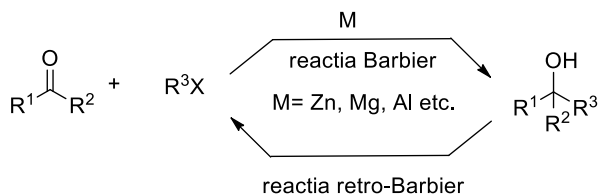
Compusul **K** în schema 1 este un intermediar important în sinteza compușilor naturali care conțin unități indolice.



Schema 1 Sinteza compusului **K**

Știind că:

- Reacția retro-Barbier (sau reacția Barbier inversată) a alcoolilor permite obținerea unor intermediari importanți în sinteza organică (Schema 2), iar compusul **A** în schema 1 se obține în urma unei astfel de reacții.



- Transformarea **E** → **F** este o reacție de reducere caracteristică pentru legătura triplă și are loc cu formarea stereoizomerului cel mai stabil.
- În transformarea **F** → **G** se formează o cantitate mică de produs secundar de reacție **G'** cu formula moleculară $C_9H_{15}BrO$.
- Transformarea **H** → **I** are loc cu formarea unei legături C-N.
- Compusul **K** prezintă în spectrul 1H -RMN următoarele semnale atribuite atomilor de H legați de atomi de carbon hibridizați sp^2 :

δ (ppm): 7.99 (d, $J = 8.8$ Hz), 6.81 (d, $J = 8.8$ Hz), 6.06 (ddd, $J = 17.2, 10.2, 5.1$ Hz), 5.17 (dd, $J = 10.2, 1.5$ Hz), 4.86 (dd, $J = 17.2, 1.5$ Hz).

Se cere:

- Scrieți structurile compușilor **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **G'**, **H**, **I**, **J**, **K** din Schema 1.
- Atribuiți semnalele de la $\delta = 6.06$ ppm, $\delta = 5.17$ ppm și $\delta = 4.86$ ppm pentru compusul **K**.

Abrevieri: APTS=acid *p*-toluensulfonic; DMF=*N,N*-dimetilformamidă; *n*BuLi=*n*-butillitiu; THF=tetrahidrofuran; TBAF=bromură de tetra *n*-butilamoniu; BINAP=1.1'-binaftil-2.2'-difenilfosfina; DCM=diclorometan

Subiectele au fost propuse de:

Conf. dr. Niculina HĂDADE, Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca

Lector dr. Mihaela MATAACHE, Universitatea din București, București

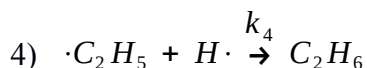
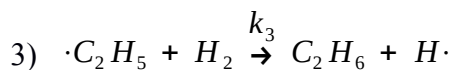
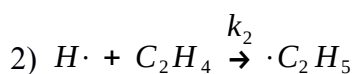
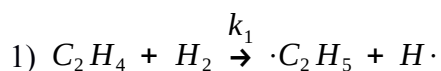
OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj 17 aprilie Chimie fizică - Cinetică chimică

Subiectul I

(10 puncte)

S-a observat că în absența unui catalizator hidrogenarea etenei poate decurge prin mecanismul enunțat mai jos (bineînțeles, cu o eficiență mult mai mică decât reacția catalizată...) :



Cerință:

Deduceți forma finală a expresiei vitezei de formare a etanului în care să nu apară concentrații ale intermediarilor instabili.

Indicație:

Se va considera că în timpul reacției nu variază concentrația oricărui intermediar instabil.

SUCCES !!!

Subiect elaborat de Bogdan Jurca – Universitatea din București

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Proba de baraj

17 aprilie

Chimie fizică - Structură

Subiectul I

(2 puncte)

Mișcarea de vibrație a unei molecule diatomice poate fi asimilată, într-o prima aproximație, unui oscilator armonic liniar. În mecanica cuantică, tratarea oscilatorului armonic liniar implică rezolvarea ecuației Schrödinger și permite aflarea energiilor nivelurilor posibile de vibrație și funcțiile de unda corespunzătoare, conform ecuațiilor:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

unde E_n este energia nivelului n
 h constanta lui Planck
 ν_0 frecvența proprie de vibrație
 n numărul cuantic de vibrație

$$\Psi_n(R) = P(R) \cdot G$$

unde Ψ_n funcția de unda a nivelului de vibrație n
 R coordonata de vibrație (distanța internucleară)
 $P(R)$ funcție polinomială specială (polinoame Hermite)
 $G(R)$ funcție gaussiană

Expresiile detaliate pentru primele funcții de undă $\Psi_n(R)$ sunt următoarele:

$$\Psi_0(R) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-(1/2)\alpha R^2}$$

$$\Psi_1(R) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} R e^{-(1/2)\alpha R^2}$$

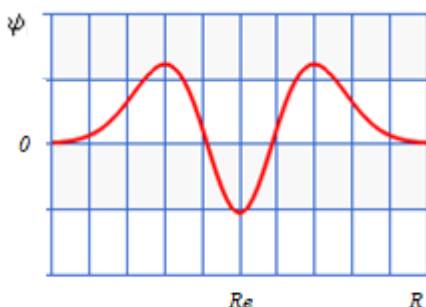
$$\Psi_2(R) = \left(\frac{\alpha}{4\pi} \right)^{1/4} (2\alpha R^2 - 1) e^{-(1/2)\alpha R^2}$$

$$\Psi_3(R) = \left(\frac{\alpha^3}{9\pi} \right)^{1/4} (2\alpha R^3 - 3R) e^{-(1/2)\alpha R^2}$$

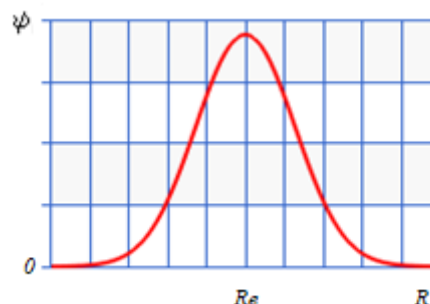
unde $\alpha = \sqrt{k\mu/\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}$, iar k și μ reprezintă constanta de forță și respectiv masa redusă pentru molecula diatomică.

1. Precizați valoarea numărului cuantic de vibrație pentru funcțiile de undă de vibrație simulate în figurile de mai jos. Justificați.

(I)



(II)



2. Reprezentați schematic variația densității de probabilitate pentru $\Psi_1(R)$ în funcție de R.

Subiectul al II lea

(3 puncte)

Numărul de molecule aflate pe nivelele de vibrație respecă o distribuție de tip Boltzmann. Se poate demonstra ca fracția de molecule de pe nivelul n este data de relația:

$$f_n = (1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}})e^{-\frac{nh\nu_0}{kT}}$$

unde k este constanta lui Boltzmann, T temperatura absolută.

Dacă D_2 are $\tilde{\nu}_0 = 3118,5 \text{ cm}^{-1}$, aflați ce fracție de molecule D_2 prezintă, la 3000 K, o energie de vibrație mai mare decât energia de vibrație de nul.

Subiectul al III lea

(5 puncte)

Asimilarea unei molecule diatomice cu un oscilator armonic are totuși câteva neajunsuri. Conform acestui model în spectrul de vibrație ar trebui să fie o singură linie cu numărul de unda $\tilde{\nu}_0$, în timp ce experimental se observă mai multe linii de intensitate diferită. În plus, modelul nu poate explica disocierea moleculei.

Un model mai realist pentru mișcarea de vibrație a moleculei diatomice este cel al oscilatorului anarmonic. În acest caz energia potențială poate fi descrisă de un potențial Morse de forma:

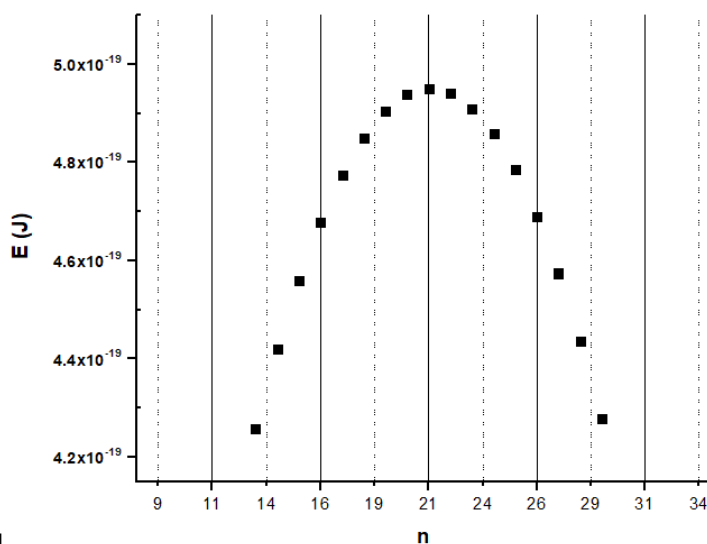
$$V(R) = D_e[1 - e^{-a(R-R_e)}]^2$$

unde D_e este așa numita energie de disociere de echilibru, a o constanta, R distanta internucleară, R_e distanta internucleară de echilibru.

Expresia energiei de vibrație se modifică astfel:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{(h\nu_0)^2}{4D_e} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$

Determinarea numărului de stări de vibrație permise pentru o moleculă se poate face și printr-o metodă grafică în care se reprezintă $E=f(n)$. Mai jos este prezentată o porțiune dintr-un asemenea grafic pentru molecula $^1\text{H}^{127}\text{I}$, care are $\nu_0=6,92 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ și $D_e=4,95 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.



1. Indicați numărul de stări de vibrație permise pentru $^1\text{H}^{127}\text{I}$, justificând răspunsul. Precizați care sunt aceste stări.
2. Comentați și explicați, pe scurt, semnificația fizică a graficului pentru porțiunea în care energia de vibrație scade cu creșterea numărului cuantic de vibrație.
3. Considerând modelul oscilatorului enarmonic, calculați energia de legătura (în kJ/mol) pentru $^1\text{H}^{127}\text{I}$.

Constante:

viteza luminii $c=2,998 \cdot 10^8$ m/s

constanta lui Planck $h= 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s

constanta lui Boltzmann $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

numărul lui Avogadro $N_A=6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

Subiectele au fost propuse de:

Lector dr. Cristina TĂBLEȚ, Universitatea Titu Maiorescu, Universitatea din Bucuresti, Bucuresti.

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021
Proba de baraj
17 aprilie
Chimie fizică - termodinamică

Subiectul I

(10 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) $\rho_{\text{etanol}} = 0,79 \text{ g/cm}^3$

Sake, unul dintre simbolurile naționale ale Japoniei, este o băutură alcoolică, transparentă, cu o istorie de peste 1300 de ani, produsă prin fermentarea orezului. Conținutul în etanol al acestei băuturi este de aproximativ 20 %.

a) Principalul combustibil utilizat ca înlocuitor de benzină pentru vehicule este bioetanolul. Combinând etanol cu benzină, putem “oxigena” amestecul de combustibil, astfel încât acesta arde mai eficient reducând astfel emisiile poluante. Calculați cantitatea de CO_2 obținută în urma reacției de oxidare a unui litru de etanol lichid în condiții normale.

Variația căldurii molare izobare a CO_2 gazos ($C_p \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) cu temperatura este de forma $C_p = a + bT$ unde $a = 28,1$ iar $b = 3,3 \cdot 10^{-2}$.

Pentru cazul încălzirii cantității de CO_2 obținută la punctul **a)** de la 0 la 200°C :

- b)** calculați variația entalpiei (ΔH),
- c)** exprimați valoarea căldurii în condițiile în care are loc reacția (Q),
- d)** calculați lucrul mecanic (W),
- e)** calculați variația energiei interne (ΔU),
- f)** calculați variația entropiei (ΔS).
- g)** Interpretați din punct de vedere termodinamic, folosind doar câteva cuvinte, semnul valorilor ΔH , Q , W , ΔU și ΔS la finalul procesului.
- h)** Care este valoarea lucrului mecanic în condiții izocore?

Esterii se găsesc în cantități mici în Sake, dar contribuția lor la aroma băuturii este totuși considerabilă. Printre cei mai comuni reprezentanți ai acestei clase de compuși organici prezenți în Sake se numără acetatul de etil, acetatul de izobutil, butiratul de etil, lactatul de etil etc.

i) Calculați constanta de echilibru (K) pentru reacția de esterificare a etanolului cu acid acetic. Cum puteți interpreta această valoare? Folosiți datele din tabel de mai jos.

j) Determinați contribuția $\Delta_r H^\circ$ și $\Delta_r S^\circ$ la valoarea constantei de echilibru la 298 K . Ce constatați?

Compus	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S° (cal/K mol)
C ₂ H ₅ -OH	-277,7	38,41
CH ₃ -COOH	-484,5	38,19
CH ₃ COO-C ₂ H ₅	-479,0	62,00
H ₂ O	-285,8	16,71

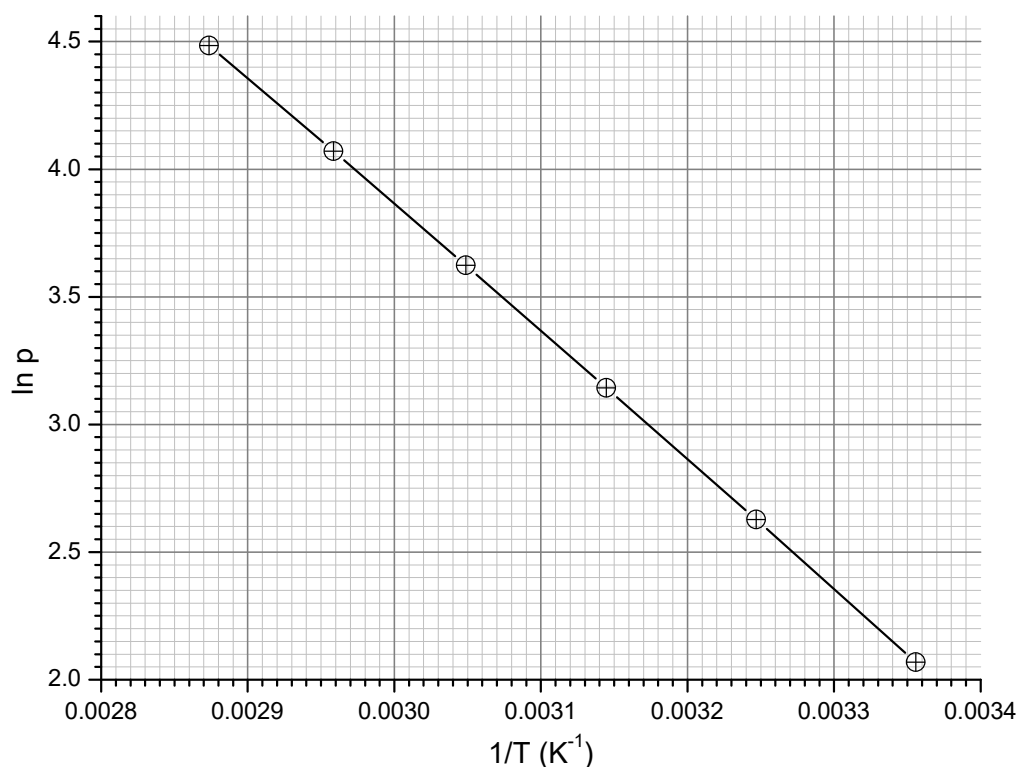
Kunz și colaboratorii (*J. Chem. Eng. Data*, 2004, 49, 607-612) au efectuat măsurători ale presiunii de vapori ale etanolului la diferite temperaturi. Rezultatele experimentelor se găsesc în tabelul alăturat.

k) Determinați entalpia de vaporizare a etanolului știind că relația dintre temperatură și presiune este dată de

relația Clausius-Clapeyron $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T \Delta V}$.

T (°C)	25	35	45	55	65	75
p (kPa)	7,916	13,841	23,169	37,456	58,580	88,655

Reprezentarea datelor corespunzătoare tabelului este dată în graficul alăturat.



Subiectele au fost propuse de: Lect. Dr. Ing. Lucian-Cristian Pop, Universitatea "Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca

Olimpiada de Chimie 2021

Proba de baraj - Subiect Termodinamică Chimică

Pagină 2 din 2