

Olimpiada Națională de Chimie, Iași 2025

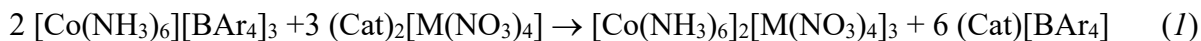
PROBA DE BARAJ

Chimie anorganică (20 puncte)

Airbag-urile utilizate curent în industria automobilelor se bazează pe o substanță care se obține din reacția a doi compuși, **A** și **B**; compusul **A** se formează prin reacția sodiului cu amoniac gazos, iar compusul **B** rezultă prin descompunerea azotatului de amoniu. Din reacția completă a lui **A** cu **B**, rezultă trei compuși.

- Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a compușilor **A** și **B**, ecuația reacției dintre **A** și **B** și explicați pe ce se bazează funcționarea unui *airbag*;
- Desenați structurile Lewis pentru reactanți și produși de reacție.

Pentru o bună securitate a pasagerilor într-un automobil cercetătorii au propus și alte materiale alternative, cu același rol. Un astfel de exemplu îl constituie compușii cu formula generală $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{M}(\text{NO}_3)_4]_3$, unde $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu}$. Compușii respectivi se obțin în urma reacției:



(Bibliografie: *Dalton Trans.*, **2008**, 2725)

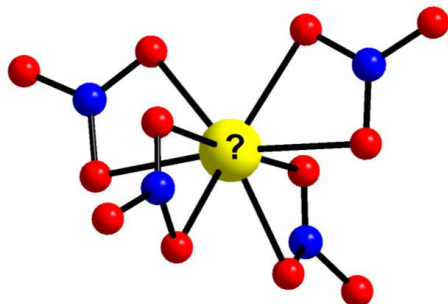
Cationul Cat^+ are proprietatea de a stabiliza anionul complex $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ și este izoelectronic cu molecula $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ [$\text{Ar} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Ph} = \text{fenil}$].

- Desenați structura cationului Cat^+ .
- Care compus/compuși din seria $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{M}(\text{NO}_3)_4]_3$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu}$) este/sunt diamagnetic(i)?

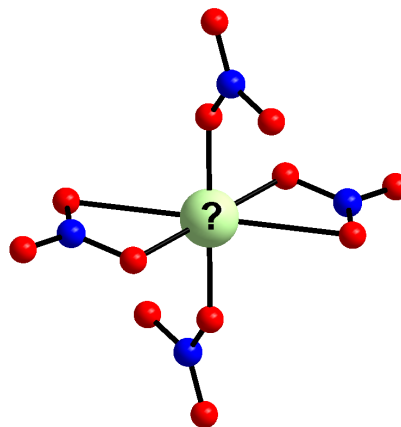
Următorii compuși sunt stabiliizați, de asemenea, de același cation: $(\text{Cat})[\text{Co}(\text{CO})_x]$; $(\text{Cat})[\text{FeH}(\text{CO})_y]$.

- Determinați valorile lui x și y .
- Ce stare de oxidare are atomul de fier în compusul $(\text{Cat})[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$? Discutați toate situațiile posibile

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?

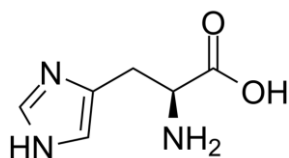


**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE
CHIMIE
IAȘI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a**

**Proba de baraj
CHIMIE ANALITICĂ 1**

Subiect (15 puncte)

Histidina este un compus organic, care aparține grupului de aminoacizi esențiali. Histidina participă la sinteza proteinelor, îmbunătățește funcționarea sistemului digestiv și stimulează buna funcționare a sistemului imunitar uman.



histidină

Ținând seama de grupările funcționale, histidina participă la echilibre acido-bazice în soluții apoase.

Cunoscând că histidina are:

$$pK_{a1} = 1,8$$

$$pK_{a2} = 6,0$$

$$pK_{a3} = 9,2 \text{ se cere:}$$

A. Determinați pI pentru histidină.

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

- a) la pH 2,0
- b) la pH 6,4
- c) la pH 9,3



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

IAȘI, 23-27 aprilie 2025

Ediția a LVIII-a

Proba de baraj

Chimie analitică 2 _____ (10 puncte)

În analiza chimică calitativă clasică, prin metoda sistematică, grupa a doua analitică de cationi se separă prin precipitare sub formă de sulfuri (după separarea prealabilă a cationilor grupei întâi analitice prin precipitarea acestora sub formă de cloruri). Pentru a putea stabili compoziția calitativă la nivelul grupei este necesară dizolvare precipitatului de sulfuri. În această etapă apare fracționarea grupei a doua analitice de cationi în :

- subgrupa sulfobazelor (subgrupa cuprului - dizolvarea are loc în mediu acid);
- subgrupa sulfoacizilor (subgrupa arsenului – dizolvarea are loc în mediu bazic).

Se dorește obținerea unei soluții apoase în care concentrația ionilor Cu^{2+} să fie $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol/L}$ prin dizolvarea de CuS .

Demonstrează, prin calcul, dacă acest deziderat poate fi obținut prin dizolvarea CuS cu o soluție apoasă de acid clorhidric de concentrație 1 mol/L sau cu o soluție apoasă de acid azotic de concentrație 1 mol/L.

Notă: se neglijează tăria ionică precum și formarea de clorocomplecși ai ionului Cu^{2+} .

Se dau următoarele date:

- pentru H_2S : $\text{pK}_{1a} = 7$ și $\text{pK}_{2a} = 19$;
- pentru CuS : $\text{pK}_s = 35$;
- solubilitatea în apă a gazelor: $\text{H}_2\text{S} - 10^{-1} \text{ mol/L}$, $\text{NO} - 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$;
- se consideră $2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{F} = 0,06$;
- potențialele normale standard ale următoarelor cupluri:

HClO/Cl^-	$E_1^0 = 1,48 \text{ V}$
$\text{HClO}_2/\text{Cl}^-$	$E_2^0 = 1,57 \text{ V}$
$\text{HClO}_3/\text{Cl}^-$	$E_3^0 = 1,45 \text{ V}$
$\text{HClO}_4/\text{Cl}^-$	$E_4^0 = 1,39 \text{ V}$
HNO_3/NO	$E_5^0 = 0,94 \text{ V}$
$\text{S}/\text{H}_2\text{S}$	$E_6^0 = 0,14 \text{ V}$

Olimpiada Națională de Chimie, Iași 2025

PROBA DE BARAJ

Chimie anorganică (20 puncte)

Airbag-urile utilizate curent în industria automobilelor se bazează pe o substanță care se obține din reacția a doi compuși, **A** și **B**; compusul **A** se formează prin reacția sodiului cu amoniac gazos, iar compusul **B** rezultă prin descompunerea azotatului de amoniu. Din reacția completă a lui **A** cu **B**, rezultă trei compuși.

- Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a compușilor **A** și **B**, ecuația reacției dintre **A** și **B** și explicați pe ce se bazează funcționarea unui *airbag*;
- Desenați structurile Lewis pentru reactanți și produși de reacție.

Pentru o bună securitate a pasagerilor într-un automobil cercetătorii au propus și alte materiale alternative, cu același rol. Un astfel de exemplu îl constituie compușii cu formula generală $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{M}(\text{NO}_3)_4]_3$, unde $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu}$. Compușii respectivi se obțin în urma reacției:



(Bibliografie: *Dalton Trans.*, **2008**, 2725)

Cationul Cat^+ are proprietatea de a stabili anionul complex $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ și este izoelectronic cu molecula $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ [$\text{Ar} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Ph} = \text{fenil}$].

- Desenați structura cationului Cat^+ .
- Care compus/compuși din seria $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{M}(\text{NO}_3)_4]_3$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu}$) este/sunt diamagnetic(i)?

Următorii compuși sunt stabiliți, de asemenea, de același cation: $(\text{Cat})[\text{Co}(\text{CO})_x]$; $(\text{Cat})[\text{FeH}(\text{CO})_y]$.

- Determinați valorile lui x și y .
- Ce stare de oxidare are atomul de fier în compusul $(\text{Cat})[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$? Discutați toate situațiile posibile

Olimpiada Națională de Chimie, Iași 2025

PROBA DE BARAJ

Chimie anorganică (20 puncte)

Airbag-urile utilizate curent în industria automobilelor se bazează pe o substanță care se obține din reacția a doi compuși, **A** și **B**; compusul **A** se formează prin reacția sodiului cu amoniac gazos, iar compusul **B** rezultă prin descompunerea azotatului de amoniu. Din reacția completă a lui **A** cu **B**, rezultă trei compuși.

- Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a compușilor **A** și **B**, ecuația reacției dintre **A** și **B** și explicați pe ce se bazează funcționarea unui *airbag*;
- Desenați structurile Lewis pentru reactanți și produși de reacție.

Pentru o bună securitate a pasagerilor într-un automobil cercetătorii au propus și alte materiale alternative, cu același rol. Un astfel de exemplu îl constituie compușii cu formula generală $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{M}(\text{NO}_3)_4]_3$, unde $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu}$. Compușii respectivi se obțin în urma reacției:



(Bibliografie: *Dalton Trans.*, **2008**, 2725)

Cationul Cat^+ are proprietatea de a stabili anionul complex $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ și este izoelectronic cu molecula $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ [$\text{Ar} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Ph} = \text{fenil}$].

- Desenați structura cationului Cat^+ .
- Care compus/compuși din seria $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{M}(\text{NO}_3)_4]_3$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu}$) este/sunt diamagnetic(i)?

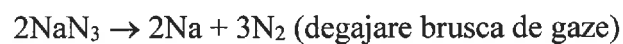
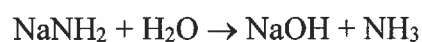
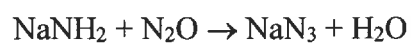
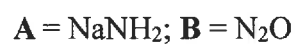
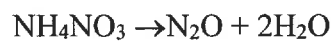
Următorii compuși sunt stabiliți, de asemenea, de același cation: $(\text{Cat})[\text{Co}(\text{CO})_x]$; $(\text{Cat})[\text{FeH}(\text{CO})_y]$.

- Determinați valorile lui x și y .
- Ce stare de oxidare are atomul de fier în compusul $(\text{Cat})[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$? Discutați toate situațiile posibile

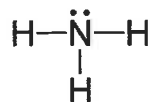
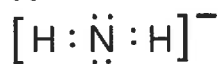
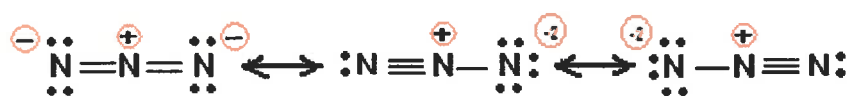
BAREM

Chimie anorganica

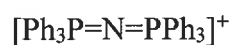
a): 2,5 puncte



b): 3,5 puncte

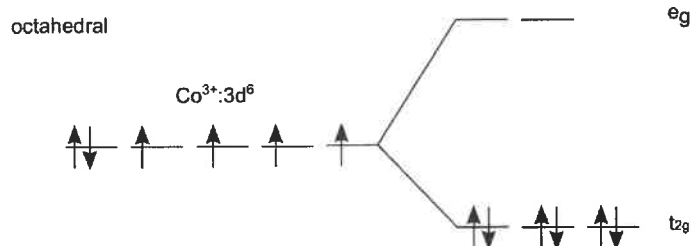


c) 1 punct



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)

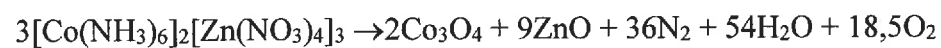
f) 3 puncte

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

g): 4 puncte

In compusul I: Mn ; in 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

Subiect Cinetică Chimică

Subiectul I **(10 puncte)**

1) Etapă introductivă 1:

0.1p

1a) Scrieți reacția Diels-Alder dintre butadienă și etenă indicând cu săgeți curbe deplasările de electroni ce au loc;

1b) Pornind de la produsul reacției de la punctul anterior, scrieți reacția retro-Diels Alder, de scindare în reactanții inițiali (arătând cu săgeți curbe deplasările de electroni ce au loc);

1) Etapă introductivă 2:

0.4p

Informație:

Acidul pentanoic prezintă un izomer - acidul pivalic, care este cel mai ramificat.

2a) Scrieți structura celui mai ramificat izomer al acidului pentanoic;

2b) Introduceți în structura dedusă la punctul anterior un atom de clor și scrieți structura acidului cloropivalic;

2c) Reduceți acidul cloropivalic la alcool și scrieți structura alcoolului corespunzător (care prin oxidare ar genera acidul cloropivalic) ;

Informație:

Reacțiile elementare sunt reacții foarte simple, fiind caracterizate de o înșiruire de trei stări: stare inițială (reactanți), stare intermediară (numită stare de tranziție sau complex activat) și stare finală (produși de reacție). Acestea decurg printr-o singură etapă, așadar nu pot fi "descompuse" la un mecanism de reacție ce ar conține un șir format din mai multe etape elementare.

Pe lângă reacțiile elementare monomoleculare foarte simple (de tipul scindării moleculei de brom în doi radicali liberi) există și reacții ce implică molecule cu structuri mai complexe ducând chiar la produși de reacție care sunt stabili. Ca exemple, ar fi tocmai acidul cloropivalic și alcoolul corespunzător.

3) Text problemă

Descompunerea termică în fază gazoasă atât a acidului cloropivalic cât și a alcoolului corespunzător are loc printr-o reacție elementară monomoleculară așadar nu implică formarea unor intermediari activi (radicali liberi, carbocationi, carbanioni sau carbene) deoarece reacția are loc concertat, printr-o stare de tranziție ciclică de 6 atomi. Se obțin în fiecare caz 3 produși de reacție:

reactant	număr de produși organici	număr de produși anorganici	raport între numărul atomilor de hidrogen din moleculele produșilor
acid	1	2	1 : 0.125 : 0
alcool	2	1	1 : 0.25 : 0.125

3a) Deduceți produșii de reacție la care se descompun termic acidul cloropivalic și alcoolul corespunzător și scrieți ecuațiile celor două reacții; indicați cu săgeți curbe deplasările de electroni ce au loc incluzând și structura stării de tranziție (în care reprezentați cu linii punctate legăturile chimice în curs de rupere sau de formare). **1.6p**

Pentru a studia cinetica descompunerii termice în fază gazoasă a acestor compuși s-a intenționat a se lucra inițial numai cu alcoolul s-a constatat că alcoolul era oxidat parțial la acid. Printr-o analiză s-a stabilit că proporția de acid cloropivalic este de 20% (procente molare) în amestecul format cu alcoolul corespunzător.

Un reactor cu volum constant de 1 litru a fost, în mod repetat, vidat și reumplut cu argon pentru a elimina aerul (pentru a evita degradarea termică oxidativă), astfel că în final, după ce a fost termostatat la $T = 691\text{ K}$, reactorul conținea numai argon la o presiune de 1000 Pa.

S-a injectat în reactorul încălzit o cantitate de 5 milimoli amestec alcool+acid cu compoziția menționată anterior. Ambii componenți ai amestecului au trecut instantaneu în fază gazoasă și au început să reacționeze. După 3557 secunde, când presiunea din reactor a atins valoarea de 80740.2 Pa s-a efectuat o analiză prin cromatografie de gaze a atmosferei din reactor din care au rezultat procentajele volumetrice de 5.38% anhidridă anorganică și 31.6% hidrocarbură.

3b) Pe baza datelor din pasajul de mai sus, calculați valorile constantelor de viteză ale descompunerii termice pentru cele două substanțe din amestecul injectat. **7p**

3c) Calculați timpii de înjumătățire corespunzători valorilor constantelor de viteză obținute la punctul anterior. **1p**

Indicații:

_ Se va considera un comportament ideal al gazelor

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

_ $R = 8.31\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 0.082\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{atm})$

_ $1\text{ atm} = 760\text{ mmHg} = 1.013\cdot 10^5\text{ Pa}$

SUCCES !

Subiect elaborat de Bogdan Jurca – Universitatea din București



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

Proba de baraj – ORGANICA I

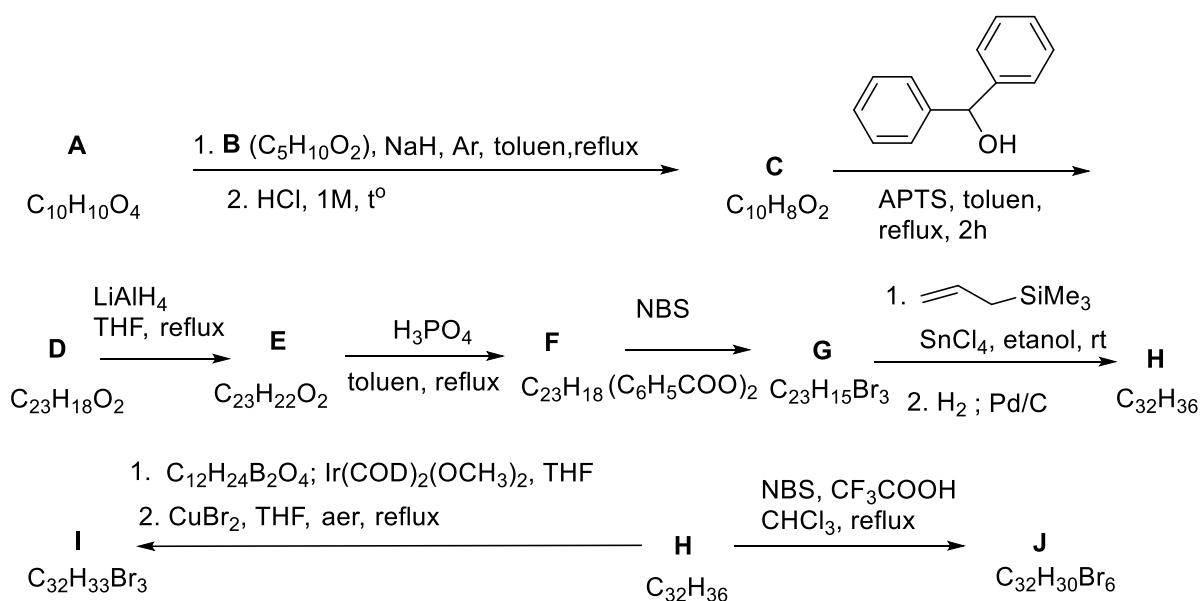
Subiect I (15 puncte)

Compusul A ($C_{10}H_{10}O_4$) printr-o procedură în două etape (**Schema 1**) trece în produsul C ($C_{10}H_8O_2$). Compusul B folosit la obținerea lui C prezintă în spectrul 1H RMN două cuartete și două triplete cu raportul intensităților semnalelor cuartet/triplet = 2/3. Compusul C reacționează în mediu acid cu difenilmetanolul și conduce la obținerea derivatului D ($C_{23}H_{18}O_2$). Compusul D se reduce cu $LiAlH_4$ la produsul E ($C_{23}H_{22}O_2$) care prin reacții de substituție electrofilă formează compusul F ($C_{23}H_{18}$). Pentru protonii alifatici ai compusului F spectrul 1H RMN prezintă doar doi singleti cu raportul intensităților semnalelor = 1/1.

Compusul F prin bromurare cu exces de NBS și în prezență de $(C_6H_5COO)_2$ formează produsul G ($C_{23}H_{15}Br_3$) care după o transformare în două etape trece în H ($C_{32}H_{36}$). Prin bromurarea lui H cu NBS în exces în mediu acid (CF_3COOH) rezultă derivatul hexabromurat J ($C_{32}H_{30}Br_6$). Transformarea lui H în derivatul tribromurat I ($C_{32}H_{33}Br_3$) se face printr-o procedură în două etape (**Schema 1**).

Atât I cât și J prezintă o axă de simetrie C_3 , dar doar compusul I este chiral.

Compusul A este comercial și se obține din produsul reacției de oxidare a naftalinei și metanol în prezența unei cantități catalitice de $SOCl_2$.



Schema 1

Cerințe:

a). Identificați structurile compușilor A, B, C, D, E, F, G, H, I și J și desenați structurile în **Tabelul 1**.

b) Care sunt grupurile punctuale de simetrie din care fac parte moleculele I și J și în ce tip de chiralitate moleculară se încadrează compusul I. Completați datele în **Tabelul 1** de pe foaia de concurs.

Ar = argon, APTS = acid *para*-toluensulfonic, NBS = N-bromosuccinimidă, rt = temperatura camerei, $C_{12}H_{24}B_2O_4 = B_2(\text{pin})_2$ [bis(pinacolato)diboron]

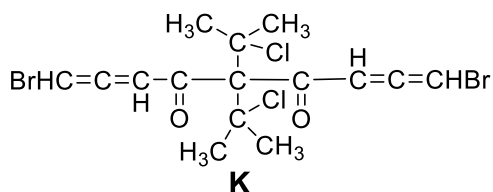
Subiect II

(5 puncte)

Compusul K (**Schema 2**) prezintă doi diastereoizomeri.

Cerințe: Precizați care sunt diastereoizomerii compusului K folosind descriptorii stereochemici adecvați. Consemnați răspunsul în **Tabelul 2** de pe foaia de concurs.

Pentru fiecare dintre diastereoizomeri precizați câte semnale se obțin pentru grupele metil în spectrele ^1H RMN ale acestora. Treceți răspunsurile în **Tabelul 2** de pe foaia de concurs.



Schema 2

NOTA: Evaluarea răspunsurilor se va face exclusiv pe baza datelor completate in Tabelele 1 și 2 de pe foaia de concurs.

Subiect elaborat de Prof.univ.dr. Ion Grosu Membru corespondent al Academiei Române
Universitatea Babeș – Bolyai din Cluj-Napoca



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

Proba de baraj Chimie Organică II

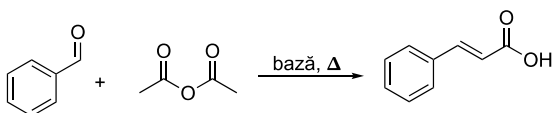
Subiect

(15 puncte)

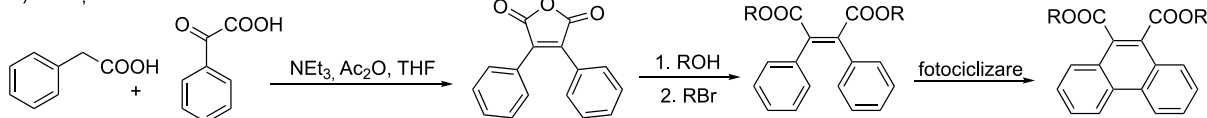
Reacția de condensare Perkin (Schema 1a), descoperită de Henry Perkin în anul 1867, permite obținerea acizilor carboxilici α,β -nesaturați pornind de la o aldehydă și anhidridă acetică. Această reacție este frecvent utilizată în sinteza coloranților și a unor compuși naturali, precum flavonoidele sau cumarinele.

O variantă modificată a reacției Perkin, care implică utilizarea acizilor arilacetic și arilgloxilic, permite obținerea compușilor aromatici policiclici, conform schemei de reacții prezentate în Schema 1b. Reacția Perkin modificată poate fi aplicată pentru sinteza compușilor cu structură plană sau neplană, liniară sau macrocică, găsind aplicații în domeniul chimiei supramoleculare și al științei materialelor.

a) Reacția Perkin

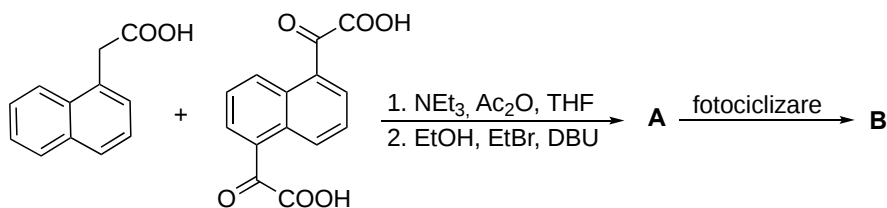


b) Reacția Perkin modificată

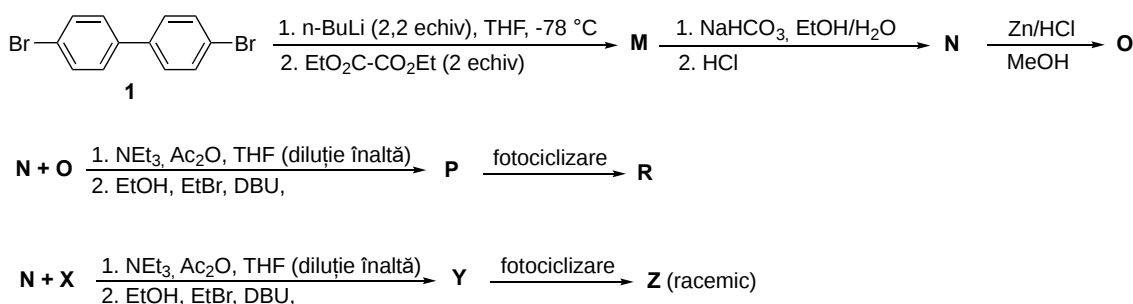


Schema 1

Schemele 2 și 3 prezintă câteva exemple de utilizare a reacției Perkin modificate.



Schema 2



Schema 3

Știind că:

Compusul **X** are formula moleculară $C_{10}H_{10}O_4$ și spectrul 1H -RMN (DMSO- D_6 , 400 MHz) – $\delta=3.54$ (s, 4H), 7.20 (s, 4H), 12.4 (semnal larg, 2H) ppm.

Compusul **Z** conține două elemente stereogene de aceeași chiralitate.

Se cere:

- Notați numărul de semnale care apar în spectrul 1H -RMN al compusului **1** și multiplicitatea acestora.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor **A**, **B** din Schema 2
- Scrieți formulele de structură ale compușilor **M**, **N**, **O**, **P**, **R**, **X**, **Y**
- Precizați ce tip de chiralitate prezintă compusul **Z**
- Scrieți formula de structură a unui enantiomer al compusului **Z** și indicați chiralitatea elementelor stereogene. Utilizați linii îngroșate   pentru a indica partea din față a moleculei.

Problema adaptata după *Fabien Durola et al. Eur. J. Org. Chem. 2022*, e202200196

Notă! Rezolvarea subiectelor se va face exclusiv în tabelul desenat pe foaia de concurs.

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



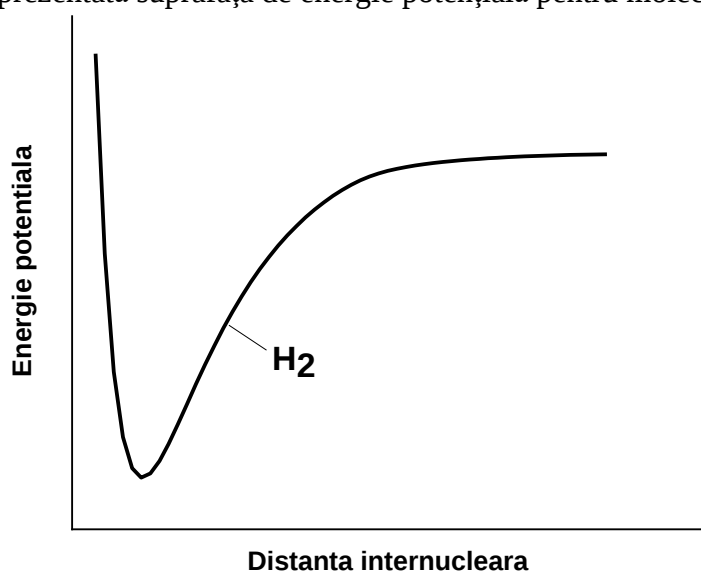
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE
CHIMIE
IAȘI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a**

**Proba de baraj
STRUCTURĂ**

Subiect I

(3 puncte)

În figura de mai jos este reprezentată suprafața de energie potențială pentru molecula H_2 .



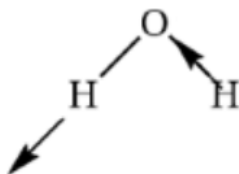
Desenați pe foaia de concurs acest grafic și **adăugați** în el suprafețele de energie potențială pentru HeH și HeH^+ . **Indicați** cărei molecule îi corespunde fiecare dintre cele trei curbe pe care le-ați desenat. **Justificați**.

Subiect II

(4 puncte)

a) **Precizați** numărul de benzi care apar în spectrul IR pentru fiecare dintre moleculele: H_2 , O_2 , CO_2 . **Justificați**. Se vor considera doar modurile fundamentale de vibrație.

b) **Explicați** care este greșeala care se face atunci când se reprezintă vibrația asimetrică a moleculei de apă astfel:



c) Apa pură aflată într-un pahar este incoloră. Însă, apa pură în cantitate foarte mare (de exemplu, într-un bazin) este ... albastră. În mod normal, culoarea este explicată prin interacția fotonilor cu electronii, dar în cazul apei culoarea apare în urma tranzițiilor între stări de vibrație.

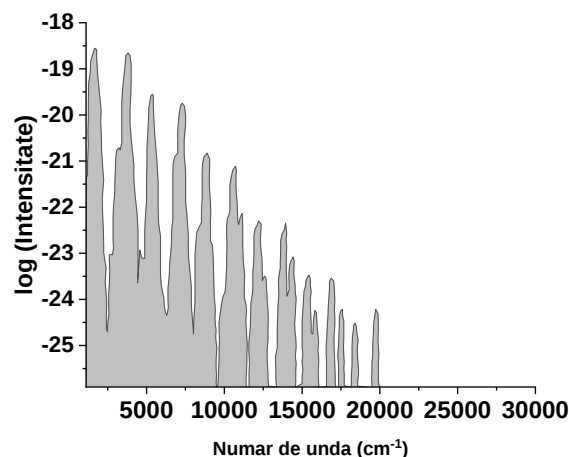
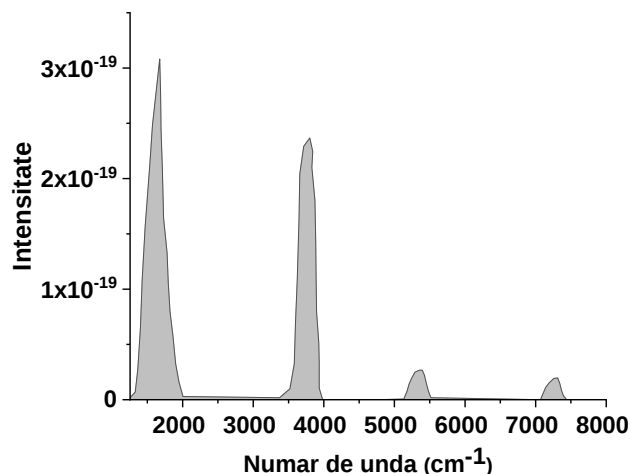
Pentru molecula de apă modurile fundamentale de vibrație au următoarele frecvențe:

$$\tilde{\nu}_1 = 3657 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$$

Folosind spectrele de absorbție ale apei prezentate de mai jos **explicați** de ce apa pură, în cantitate mare este albastră.



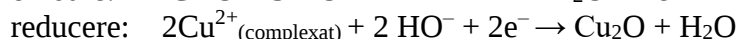
Informații ajutătoare

Culoare absorbită	Lungime de undă (nm)
violet	380-450
albastru	450-485
albastru-verzui (cyan)	485-500
verde	500-565
galben	565-590
portocaliu	590-625
rosu	625-750

Subiect III

(3 puncte)

Oxidarea aldehydelor de către reactivul Benedict (soluție bazică de Cu^{2+} complexat cu ioni citrat) are loc conform ecuațiilor:



Lucrând cu diferite concentrații de glucoză și păstrând toți ceilalți parametri constanți (aceeași cantitate de reactiv Benedict, aceeași temperatură etc) s-a constatat că probele au culori variate: roșu caramiziu, verde, portocaliu și respectiv galben. Prin analogie cu modelul particulei în cutie, **explicați** de ce probele au culori diferite.

Subiect elaborat de lector dr. Tăbăleş Cristina, Facultatea de Farmacie, Universitatea Titu Maiorescu, București



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

IAȘI, 23-27 aprilie 2025

Ediția a LVIII-a

Proba de baraj CHIMIE FIZICĂ-TERMODINAMICĂ

Subiectul I

(10 puncte)

Ureea a fost primul compus organic sintetizat artificial din substanțe anorganice (1828, Friedrich Wöhler), fapt ce a marcat un moment important în chimia organică, dovedind că substanțele organice pot fi create artificial. Ureea este o substanță solidă, cristalină, albă, foarte solubilă în apă și relativ solubilă în alcool. Pe lângă utilizarea ca îngrășământ chimic, ureea este utilizată în industria chimică și farmaceutică, în formularea unor produse cosmetice și dermatologice (în creme hidratante datorită capacității sale de a reține apa), respectiv în industria auto, sub formă de soluție apoasă (AdBlue®) pentru reducerea emisiilor de oxizi de azot în motoarele diesel. În organismul uman, ureea este un produs al metabolismului proteic, fiind principalul compus prin care mamiferele (inclusiv omul) excretă azotul din organism prin urină.

- O soluție ce conține 0,270 g uree dizolvată în 50 mL etanol absolut ($T_f = 78\text{ }^\circ\text{C}$) fierbe la o temperatură cu $0,139\text{ }^\circ\text{C}$ mai ridicată decât solventul pur. Să se calculeze căldura de vaporizare a etanolului (în $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$) la temperatura de fierbere.
- Pentru efectuarea unei lucrări practice în laborator, este necesară păstrarea globulelor roșii în soluție izotonică. Ce masă de uree trebuie cântărită și dizolvată la balon cotat de 100 mL, astfel încât soluția să fie izotonică cu serul sanguin, a cărui presiune osmotică la $37\text{ }^\circ\text{C}$ este 5776 mmHg?
- Volumul soluției (în mL) cu molalitatea m de uree pentru 1000 g apă, la $25\text{ }^\circ\text{C}$, este dat de relația: $V = 1003,05 + 44,2284m + 0,133388m^2 - 0,004546m^3$. Să se deducă:
 - ecuația generală pentru volumul parțial molar al ureei;
 - volumul parțial molar al ureei într-o soluție ce conține 120 g uree într-un litru de apă, la $25\text{ }^\circ\text{C}$;
 - volumul parțial molar al ureei la diluție infinită.
- Calculați scăderea relativă a presiunii de vapori (în procente) la $20\text{ }^\circ\text{C}$ pentru o soluție ce conține 30 g uree în 500 mL apă (Figura 1).
- Etanolul și *n*-propanolul formează un amestec (aproape) ideal. Care va fi variația entalpiei libere la amestecare, dacă se diluează un litru de etanol absolut cu un litru de *n*-propanol la $20\text{ }^\circ\text{C}$? Cum comentați rezultatul obținut? Considerați că amestecul are comportare ideală.
- Estimați prin calcul variația energiei libere Gibbs pentru transferul (la nivel renal) a 3,0 g uree din plasmă în urină, la $37\text{ }^\circ\text{C}$, dacă concentrațiile ureei sunt $30\text{ mg}\cdot\text{dL}^{-1}$ în plasmă și $0,334\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ în urină. Comentați rezultatul obținut.

Informații suplimentare:

(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 consideră $1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$;

(3) Se consideră $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$;

(4) $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} = 0,0413 \text{ L} \cdot \text{atm}$;

(5) Se vor utiliza următoarele informații:

Substanța	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Densitatea ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Uree (s)	60	-
Etanol(l)	46	789*
n-Propanol(l)	60	803*
Apă(l)	18	Figura 1

*pentru simplificare, se va considera valoarea densității alcoolilor independentă de temperatură

(6) Densitatea apei, acolo unde este necesară, se determină conform datelor din Figura 1.

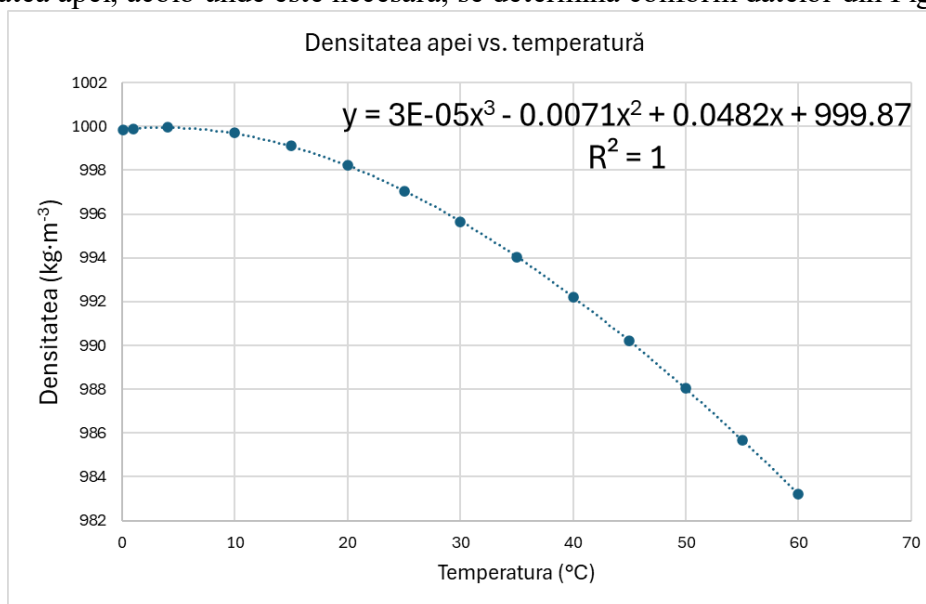


Figura 1. Variația densității apei cu temperatura

(6) O soluție izotonică are aceeași concentrație osmolară cu cea a serului sanguin. Soluții cu concentrații osmolare mai mari sunt hipertonică, iar cele cu concentrații osmolare mai mici sunt hipotonice. Concentrația osmolară (sau osmolaritatea) este o mărime fizico-chimică ce exprimă numărul de particule osmotice (osmoli) dizolvate într-un litru de soluție. Pentru electroliți tari, concentrația osmolară rezultă din aditivitatea concentrațiilor molare ale ionilor din soluție, iar pentru neelectroliți, osmolaritatea este identică cu molaritatea. Comportarea eritrocitelor (globulelor roșii) în soluție hipertonică (ratatinarea), izotonică (fiziologic normală) și hipotonică (hemoliza) este prezentată în Figura 2.

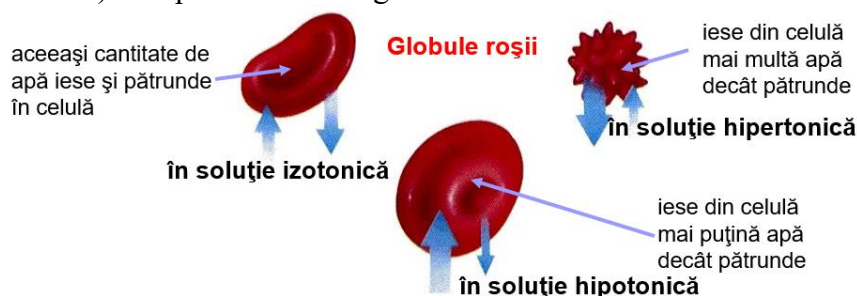


Figura 2. Comportarea eritrocitelor (globulelor roșii) în soluție hipertonică, izotonică (fiziologic normală) și hipotonică