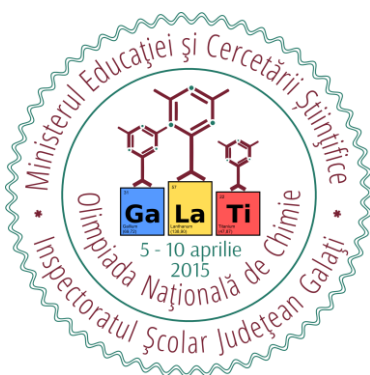




MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Proba de baraj

Chimie Analitica 1

Subiectul I

(8 puncte)

Pentru determinarea constantei de aciditate a unui indicator (HInd) s-a procedat astfel:

- S-a preparat următoarea soluție: Într-un balon cotat de 200 mL s-au adăugat 50 mL dintr-o soluție apoasă de anilina având concentrația 0,08M, 50 mL dintr-o soluție apoasă de acid 4-clorobenzenesulfonic având concentrația 0,06M și 2 mL dintr-o soluție apoasă a unui indicator (HInd), având concentrația $1,23 \cdot 10^{-4}$ M. Apoi s-a completat la semn cu apă distilată.

-S-a măsurat absorbanta soluției rezultate, la 550 nm în cuve cu grosimea de strat de 5 cm. Valoarea măsurată a absorbantei a fost 0,110.

- Calculați pH-ul soluției preparate.
- Determinați constanta de aciditate a indicatorului studiat.

Se dau:

Pentru anilina $pK_b = 9,37$ iar pentru acidul 4- clorobenzenesulfonic $pK_a = 3,98$.

Coeficientii molari de absorbție la 550 nm: $\epsilon_{550(\text{HInd})} = 2,26 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;

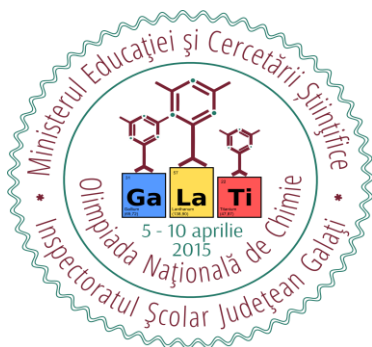
$\epsilon_{550(\text{Ind}^-)} = 1,53 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Un chemist are nevoie in laborator de o solutie apoasa de FeCl_3 10^{-2}M , preparata din reactiv de puritate analitica. El este preocupat sa evalueze concentratia Fe^{2+} in aceasta solutie la $\text{pH} = 0$ respectiv la $\text{pH} = 2$.

- Determinati concentratia Fe^{2+} din solutia apoasa "pura" de FeCl_3 10^{-2}M , la $\text{pH} = 0$ si la $\text{pH} = 2$.
- Scriti ecuatia reactiei chimice in urma careia Fe^{2+} apare prezent in solutia de FeCl_3 10^{-2}M .

Se dau: $\mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,760\text{V}$; $\mathcal{E}_{\text{O}_2/2\text{O}^{2-}}^0 = 1,23\text{V}$

Subiect elaborat de prof. dr. Ion Ion, Universitatea „POLITEHNICA” din Bucuresti



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Proba de baraj
Chimie Analitică II

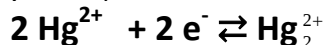
(15 puncte)

Clorura de mercur (I) (Hg_2Cl_2), clorura mercuroasă, cunoscută sub numele de calomel, este un solid dens, inodor, de culoare albă sau alb-gălbuie. Principala întrebuințare cunoscută este cea din Electrochimie unde intră în alcătuirea unui electrod de referință numit „Electrodul saturat de calomel” ($\text{SCE } E^0 = +0,241 \text{ V}$). Clorura mercuroasă este cel mai reprezentativ compus al mercurului la cifra de oxidare +1.

Denumirea de calomel provine de la cuvintele grecești kalos (καλός) care înseamnă frumos și melas (μέλας) care înseamnă negru respectiv meli (μέλι) care înseamnă dulce (compusul are gust dulce!!!). Culoarea neagră se referă la comportarea clorurii mercuroase în mediu amoniacal când are loc disproporționarea redox a cationilor mercuroși cu formare de mercur metalic fin dispersat cu o frumoasă culoare neagră.

Se urmărește solubilizarea clorurii mercuroase într-o soluție ce conține ioni Ce^{4+} . Determină solubilitatea clorurii mercuroase, S , în funcție de concentrația ionilor Ce^{4+} din soluție, C moli/L, cunoscând următoarele date:

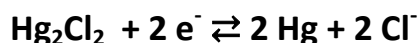
- potențiale normale standard:



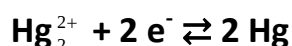
$$E_1^0 = 0,920 \text{ V}$$



$$E_2^0 = 1,720$$

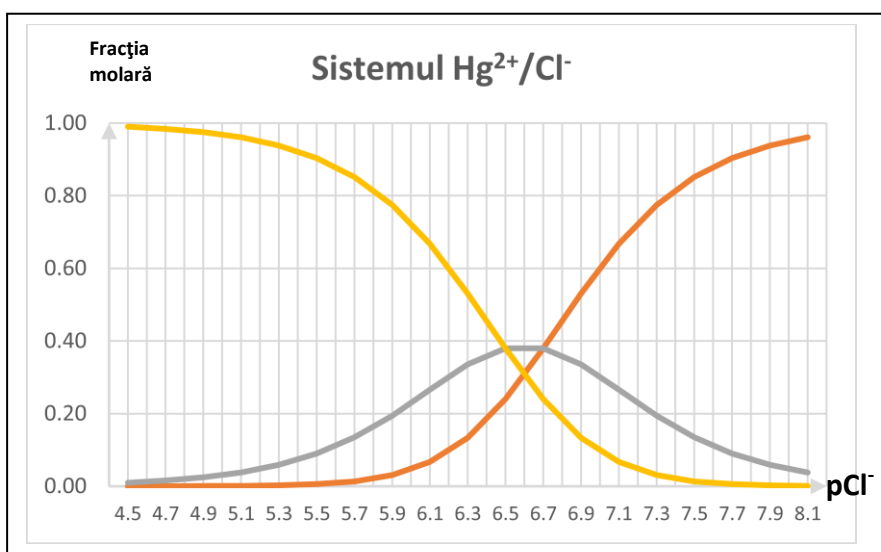


$$E_3^0 = 0,275 \text{ V}$$



$$E_4^0 = 0,797 \text{ V}$$

- Se consideră raportul $2,303 \cdot \frac{R \times T}{F} = 0,059 \text{ V}$
- pentru sistemul cu formare de specii complexe $\text{Hg}^{2+}/\text{Cl}^-$ se dă diagrama din figură:



Notă: în toate cazurile se neglijează tăria ionică.

Subiect elaborat de Vlad Chiriac, Universitatea de Vest din Timișoara

OLIMPIADA NATIONALA DE CHIMIE, GALATI, 2015

Proba de Baraj

Chimie anorganica 1

Prin amestecarea solutiilor a doua substante necunoscute in raporturi echivalente se obtine un precipitat cu masa de 1,25 g, care reprezinta sarea unui metal bivalent, M. Calcinarea acestui precipitat la 1100 °C duce la descompunerea lui intr-un oxid de metal solid, MO, cu masa de 0,70 g si alt oxid gazos.

Substanta uscata obtinuta dupa evaporarea filtratului are masa de 2,0 g. Descompunerea termica a acesteia la 215 °C conduce la doi produsi: un oxid gazos si 0,90 g vapori de apa. Volumul total al amestecului gazos rezultat este de 1,68 dm³ (in conditii normale).

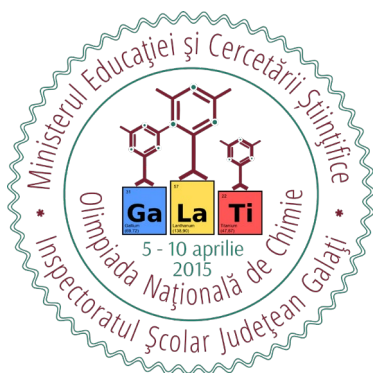
Determinati prin calcul care sunt substantele necunoscute si scrieti ecuatiile reactiilor care au loc.

(Olimpiada Internationala de Chimie, Sofia, 1973).

Chimie Anorganică 2

Geometria de coordonare la atomul central preferată în complexii de paladiu(II), respectiv paladiu(IV), este 4, respectiv 6. Utilizând liganzi cu denticitate variabilă, precum și anioni cu capacitate redusă de coordonare la ionul metalic, pot fi obținuți compuși neutri sau ionici pentru care sunt posibili diferiți izomeri geometrici.

- a) Compusul **1** obținut în reacția dintre PdCl_2 și $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Li}$, în raport molar 1:1, într-un solvent nepolar, este o specie neutră cu doi ioni metalici. Propuneți structuri izomere (dacă există).
- b) Reacția dintre compusul **1** și exces de AgF în acetonitril conduce la izolarea analogului fluorurat **2**. Spectrul ^{19}F RMN al acestuia, înregistrat la temperatura camerei, prezintă un singur semnal de rezonanță, iar aspectul spectrului (numărul de semnale de rezonanță) nu se modifică prin scăderea temperaturii. Ce concluzie privind structura compusului **2** puteți trage din aceste date RMN ?
- c) Compusul **1** se tratează cu derivatul $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{SbPh}_2$ (**3**) în raport molar 1:2, obținându-se un compus mononuclear **4**. Scrieți izomerii posibili pentru **4**, ținând cont că **3** funcționează ca ligand monodentat. Prin reacția dintre **4** și $\text{Ag}[\text{BPh}_4]$ se obține un compus ionic **5**. Propuneți structurile posibile pentru cationul complex din compusul **5**.



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Proba de baraj

Chimie Fizică

Cinetică Chimică

Subiectul I

(10 puncte)

Reacția de hidroliză a compușilor organici poate avea loc în cataliză acidă, cataliză bazică sau ca reacție necatalizată. Pentru studiul influenței pH-ului asupra vitezei de reacție se folosește o ecuație de viteză generică:

întrucât $[H_2O] \approx \text{cst.} \Rightarrow k'_N [H_2O] = k_N$ așadar:

unde:

k_h este compusul organic hidrolizabil (derivat halogenat, ester, amidă, etc.)

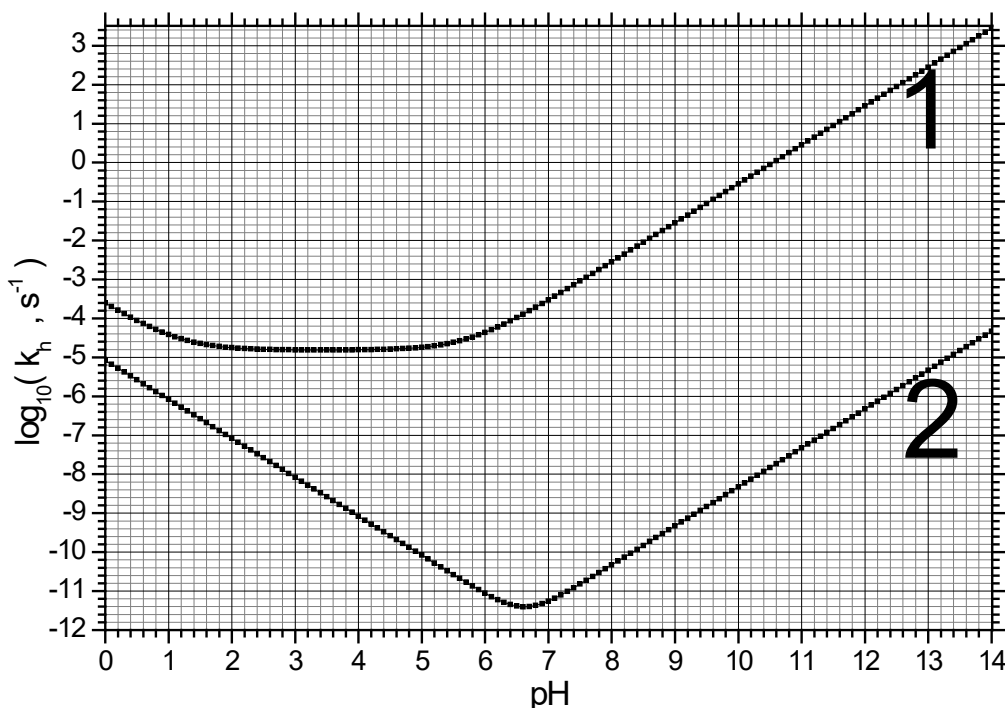
k_h - constanta de viteză globală (de pseudo-ordin I) a procesului de hidroliză

k_A, k_N, k_B - constantele de viteză ale reacțiilor ce implică participarea: H^+ (cataliză acidă), H_2O (reacție necatalizată) și respectiv HO^- (cataliză bazică).

Pentru hidroliza compușilor 1) și 2) s-au obținut următoarele constante de viteză:

	k_A ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	k_N (s^{-1})	k_B ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
1) $Cl_2HC-COOCH_3$	$2.33 \cdot 10^{-4}$	$1.53 \cdot 10^{-5}$	$2.83 \cdot 10^3$
2) $H_3C-CONH_2$	$8.36 \cdot 10^{-6}$	≈ 0	$4.71 \cdot 10^{-5}$

ce corespund următoarelor variații ale $\log_{10}(k_h)$ în funcție de pH:



Cerințe:

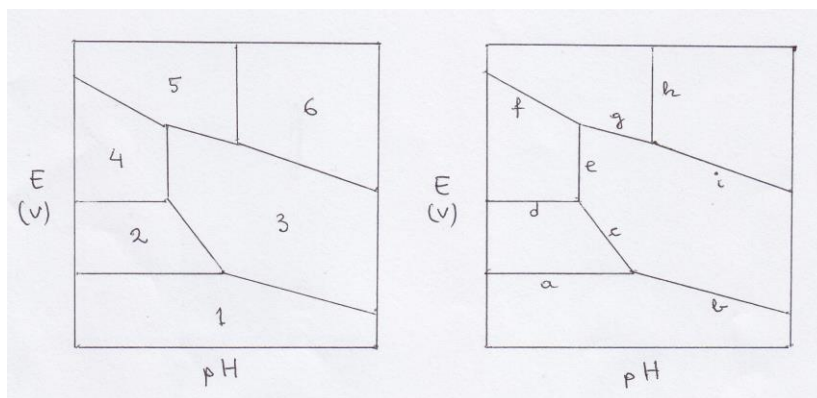
- a) găsiți valoarea pH-ului la care valoarea vitezei de hidroliză a esterului este egală cu valoarea concentrației acestuia.
- b) deduceți relațiile și calculați valorile pH-ului pentru care devine preponderentă:
 - b.1) reacția de hidroliză a esterului catalizată acid
 - b.2) reacția de hidroliză a esterului catalizată bazic
- c) La ce grupare funcțională este mai plauzibil să aibă loc hidroliza pentru compusul 1) în condițiile de la subpunctul b.1) ? Justificați răspunsul.
- d) deduceți relația și calculați valoarea pH-ului la care se schimbă tipul de cataliză (acidă/bazică) pentru hidroliza amidei
- e) 2.120 g acetamidă se introduc într-un balon cotat de 100 mL și se aduce la semn cu apă distilată. Această soluție se amestecă cu 100 mL soluție de catalizator (HCl, 0.2 mol/L). Calculați valoarea momentană a vitezei de reacție la timpul de înjumătățire al amidei.

Subiect elaborat de **Bogdan Jurca**, Universitatea din București

Diagrama Pourbaix simplificată a cromului

Diagrama Pourbaix a Cr în apă este prezentată în figura de mai jos. În diagrama Pourbaix există domenii de stabilitate (notate cu cifre) ale speciilor și frontiere (verticale, orizontale și oblice; notate cu litere) separând câte două domenii adiacente. Aceste frontiere sunt asociate cu desfășurarea unei anumite reacții între speciile din domeniile adiacente corespunzătoare.

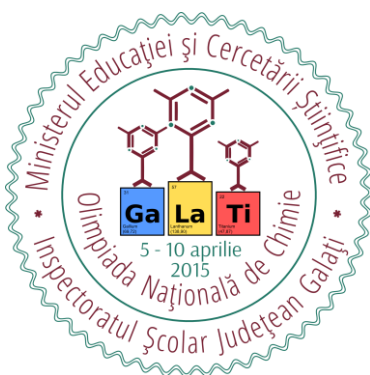
Speciile chimice considerate în această diagramă sunt Cr , Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} .



1. Stabiliți prin calcul dacă speciile Cr^{2+} și Cr^{3+} sunt stabile în soluție apoasă.
2. Precizați tipul de reacție (de electrod redox simplu sau de electrod redox complex sau chimică) care trebuie asociată cu fiecare tip de frontieră.
3. Scrieți pentru fiecare frontieră reacția corespunzătoare. Pentru reacțiile de electrod dependente de concentrația de proton, scrieți ecuația Nernst în forma cu pH.
4. Asociați fiecărui domeniu specia chimică corespunzătoare.
5. Luați în considerare speciile $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ și CrOH^{2+} . Indicați, aproximativ, domeniile lor de stabilitate. Furnizați un argument în fiecare caz.
6. Indicați, aproximativ, domeniile de stabilitate pentru speciile HCr_2O_7^- și HCrO_4^- . Furnizați un argument în fiecare caz.
7. Stabiliți dacă în diagrama Mn există o frontieră sau un domeniu între MnO_4^- și Mn^{2+} .

Potențiale standard (în V): $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} = 1,33$, $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ} = -0,41$,

$E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^{\circ} = 1,32$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^{\circ} = 0,59$, $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,23$.

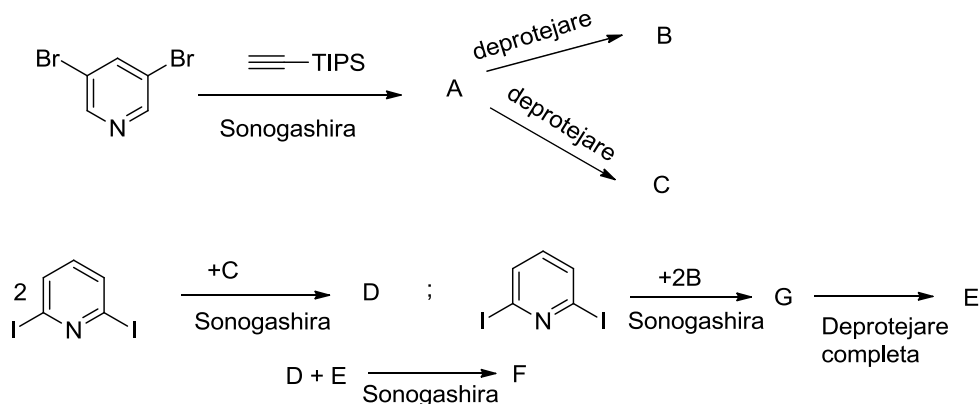


MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Proba de baraj
Chimie Organică 1

Subiectul I **(20 puncte)**

În Schema 1, o parte dintre compuși sunt notați cu literele: A, B, C, D, E, F și G. În zona aromatică a spectrului ^1H RMN al compusului B sunt 3 semnale care au raportul intensităților 1/1/1, iar în aceeași zonă a spectrului ^1H RMN al compusului C se găsesc două semnale cu raportul intensităților 1/2. Compusul F este un macrociclu plan care are o axa de simetrie C_3 (este axa cu ordinul cel mai mare).



Nota: TIPS este $-\text{Si}(\text{i-Pr})_3$

Schema 1

Se cere:

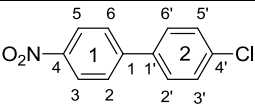
- Copiați pe foaia de concurs Tabelul 1 și notați în acest tabel formulele structurale ale compușilor A-G.
- Copiați Tabelul 2 pe foaia de concurs și treceți în tabel semnalele așteptate în spectrul ^1H RMN pentru compusul F conform modelului prezentat în Tabelul 2 pentru 4-nitro-4'-clorobifenil. Considerăm pentru aceasta cerință că pe nucleele aromatice 3J (*orto*) are valoarea de 8 Hz, 4J (*meta*) are valoarea de 3 Hz și 5J (*para*) = 0 Hz.
- În formula structurală a compusului F, notați inelele piridinice cu numere 1,2,3.....etc și folosind aceste repere preziceți modul în care se organizează aceste molecule (F) în rețeaua cristalină. Scrieți formula

structurală a complexului H (arhitectură supramoleculară de tip gazda-oaspete și nu polimer) care se poate forma între compusul F și 1,3,5-trihidroxibenzen.

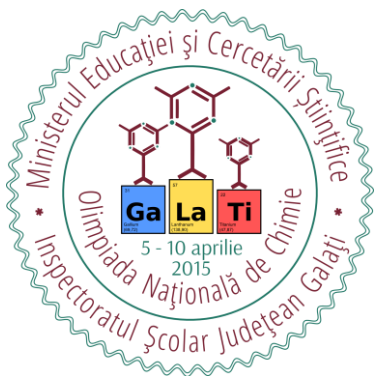
Tabelul 1. Structurile compușilor A, B, C, D, E, F și G

A	B	C
D	E	
F	G	

Tabelul 2. Semnalele ^1H RMN sugerate pentru spectrul compusului F

Compusul	Spectrul ^1H RMN propus
	Ciclul 1: dublet, 2H (3,5); dublet, 2H (2,6); Ciclul 2: dublet, 2H (3',5'); dublet, 2H (2',6')
F	

Subiect elaborat de prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babeș-Bolyai

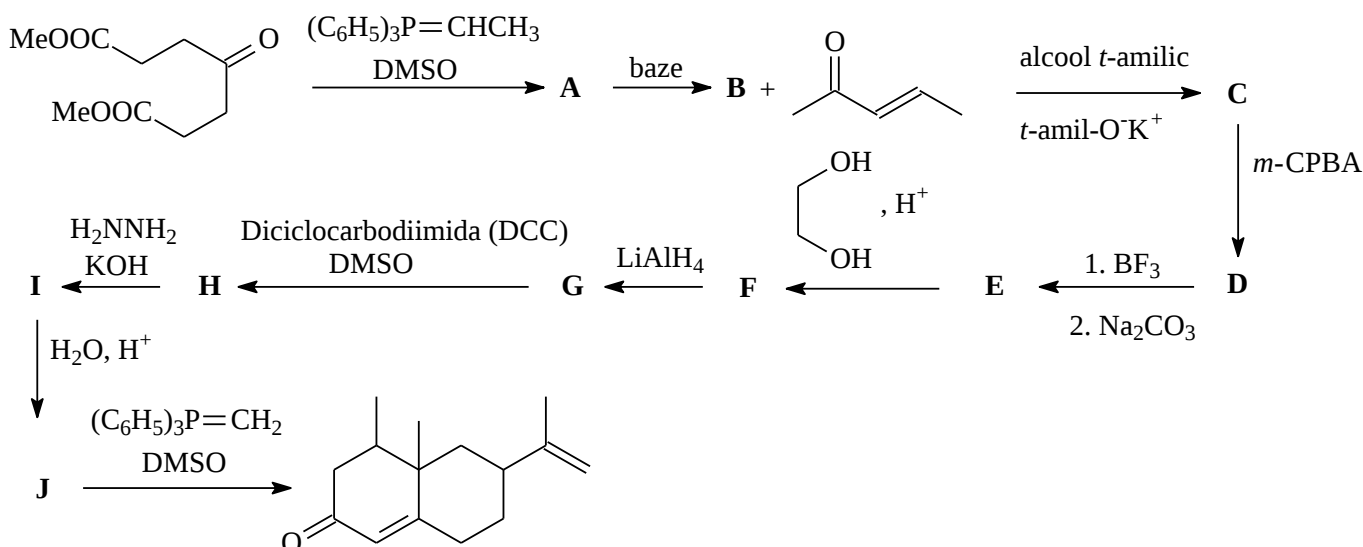


MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

BARAJ
Chimie organică II

20 puncte

1. NOOTKATONA este cea mai importantă componentă dintre cele care dau aroma grapefruitului. El poate fi sintetizat după schema de reacție de mai jos:



(*m*-CPBA = meta-cloroperbenzoic acid; DMSO = dimetilsulfoxid)

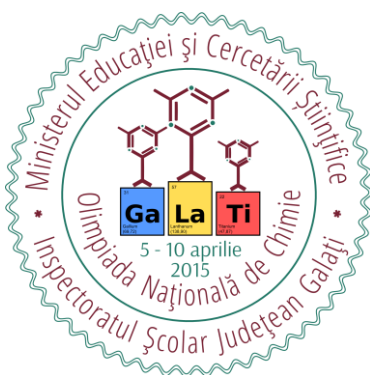
Știind că:

- compusul **C** este un compus biciclic care conține atât o dublă legătură conjugată cu o grupă carbonil, cât și o altă dublă legătură exociclică;
- compusul **E** conține 2 grupe carbonil în moleculă; una este conjugată cu o dublă legătură, iar cealaltă este o cetonă ce conține o grupă metil;
- în transformarea **E** $\rightarrow$ **F** are loc reacția etilenglicolului, dar și migrarea dublei legături dintr-un ciclu în celălalt;
- compusul **G** conține o grupă alcoolică;
- compusul **H** conține o grupă aldehydică;
- transformarea **G** $\rightarrow$ **H** este o oxidare Pfitzner – Moffatt prin care alcooli primari și secundari sunt oxidați la compuși carbonilici;

vi se cere:

- a. identificați compușii **A** **J**;
- b. transformarea **H** $\rightarrow$ **I** s-ar putea efectua și în alte condiții? Explicați pe scurt răspunsul ales.
- c. explicați de ce în transformarea **C** $\rightarrow$ **D** participă o singură dublă legătură

NOTA. În problemă nu s-a ținut cont de stereochemia compușilor!



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

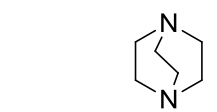
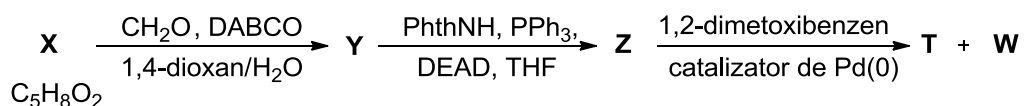
Proba de baraj

Chimie organică 3

(20 puncte)

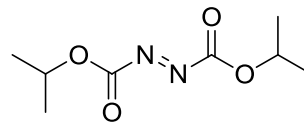
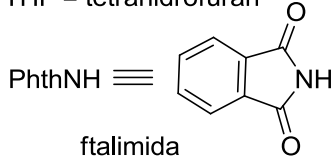
Compusul **X** este ester etilic cu formula moleculară $C_5H_8O_2$ care reacționează cu formaldehida în mediu bazic asigurat de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO), într-un amestec de 1,4-dioxan și apă ca solvent și formează produsul **Y**. La rândul lui, compusul **Y** reacționează cu ftalimida (PhthNH) și formează compusul **Z** printr-o reacție Mitsunobu specifică alcoolilor, în prezență de diizopropil azodicarboxilat (DEAD) și trifenilfosfină (PPh_3), folosind ca solvent tetrahidrofuranul (THF).

Recent (*The Journal of Organic Chemistry*, **2015**, 80, 2796–2803), s-a dovedit că **Z** poate reacționa cu 1,2-dimetoxibenzen într-o reacție de cuplare încrucișată, în prezență de Pd(0) cu formare de legături Csp^2-Csp^2 . În funcție de cantitatea de 1,2-dimetoxibenzen folosită se formează compuși diferiți: utilizarea a 10 echivalenți de arenă față de **Z** formează majoritar compusul **T**, iar prin utilizarea unui exces de 15 echivalenți de 1,2-dimetoxibenzen se formează aproape exclusiv **W**, care nu are stereoizomeri.



DABCO
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

THF = tetrahidrofuran



DEAD
diizopropil azodicarboxilat

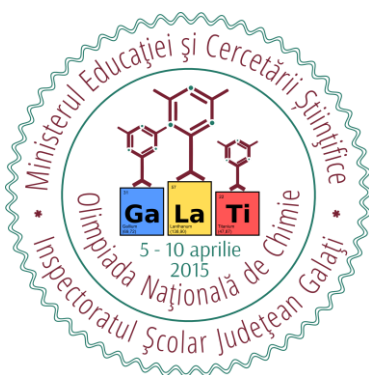
Scrieți structurile compuşilor **X**, **Y**, **Z**, **T**, **W** și scrieți izomerii de configurație acolo unde este cazul.

Olimpiada Națională de Chimie, Galați 2015

Proba de Structură

1. Să se arate cum se poate deosebi în IR un compus carboxilic de un alcool.
2. În spectrul ^1H RMN al propionatului de metil se evidențiază trei semnale cu următoarele valori δ (ppm) : 1,15; 2,62; 3,67. Să se atribuie aceste semnale, protonilor din moleculă.
3. Se dau valorile energiei totale pentru următoarele specii moleculare, participante la aditia acidului clorhidric la propenă: propena $\text{C}_{(1)}\text{H}_2=\text{C}_{(2)}\text{H}-\text{C}_{(3)}\text{H}_3$, acidul clorhidric, anionul de clor și cei doi intermediari carbocationici ce se formează la aditia HCl (I, atasarea protonului la C_1 și II, atasarea protonului la C_2). Să se arate care va fi produsul format ca urmare a aditiei și să se estimeze diferențele de energie ale stărilor intermediare (carbocationi+ Cl^-) fata de starea initiala (reactanti).
(1Hartree=1u.a. energie=1Ha=627.51kcal/mol)

	Propena	HCl	Cl^-	I	II
E(Ha)	-117,883637	-460,780807	-460,3659217	-118,2776028	-118,2438731
E(kcal/mol)	-73973.16	-289144.56	-288004,92	-74220.38	-74199.21



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

Proba de baraj

Chimie Fizică

Termodinamică Chimică

Subiectul I

(10 puncte)

Ortoferita de ytriu (YFeO_3) este un material oxidic cu structură perovskitică ale cărui proprietăți fizice și chimice (magneto-optice, multiferoice, catalitice) determină utilizarea sa în numeroase aplicații tehnologice: switch-uri rapide de fibră optică, senzori magneto-optici, fotocatalizatori în reacții de oxidare, etc.

Starea de oxidare a Fe influențează semnificativ proprietățile oxidului mixt; acestea pot fi ajustate fie prin dopaj chimic (înlocuirea parțială a Fe cu alt metal), fie prin controlul valenței fierului ca urmare a formării defectelor (lipsei) de anioni O^{2-} în rețeaua cristalină ce conduc la așa-numiții “compuși nestoichiometrici”, în cazul de față $\text{YFeO}_{3-\delta}$

- a) Pentru o formulă $\text{YFe}_{1-x}^{\text{III}}\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{O}_{3-\delta}$ stabiliți relația dintre δ și x
- b) Scrieți ecuația de reacție pentru echilibrul transformării YFeO_3 în compus nestoichiometric
- c) Exprimați constanta de echilibru K_p
- d) Un studiu recent (2012) a stabilit o corelație între δ și presiunea parțială a oxigenului din mediul de reacție. La 1100°C : $\ln(\delta) = -0.1649 \cdot \ln(p_{\text{O}_2}) - 8.7688$; (p_{O_2} în atm.)
- Calculați presiunea parțială a oxigenului la care se obține un compus nestoichiometric în care 1% din fierul total este divalent

e) Arătați care formă (stoichiometrică sau nestoichiometrică) este mai stabilă termodinamic, în condițiile de la punctul precedent

f) Controlul presiunii parțiale a oxigenului din mediul de reacție se realizează la temperaturi ridicate trecând prin cuptor un flux de amestec tampon gazos $\text{CO}_2 + \text{CO}$. Scrieți ecuația de reacție a echilibrului ce generează oxigen și exprimați constanta K_p

g) Se dau:

$\Delta G^0 (J / mol) = A + B \cdot T \cdot \log_{10} T + C \cdot T$ unde T în Kelvin			
	A	B	C
$2C_{(grafit)} + O_2 \rightarrow 2CO$	-214104	25.2183	-262.1545
$C_{(grafit)} + O_2 \rightarrow CO_2$	-392647	4.5855	-16.9762

calculați raportul molar CO_2/CO necesar obținerii oxidului nestoichiometric de la punctul d)

h) S-a constatat experimental că YFeO_3 nu se mai reduce dacă $p_{O_2} < 4.135 \cdot 10^{-14}$ atm. la 1100°C . Care este procentul maxim de fier divalent ?

Indicații:

_se consideră un comportament ideal al gazelor

$$R = 8.31 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Subiect elaborat de **Bogdan Jurca**, Universitatea din București