

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

SUBIECTUL I (8p)

a. Calculul ε_{HX} 3p

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

$$[HX] = \frac{0.01}{100} = 1,00 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{mol}{L}$$

$$2,50 \cdot 10^{-5} = \frac{(1,00 \cdot 10^{-4}) \cdot (x)}{1,00 \cdot 10^{-4} - x}$$

$$\varepsilon_{HX} = 4,5 \cdot 10^3 \cdot \frac{L}{mol \cdot cm}$$

b. Calculul absorbanței.....2,5p

$$[H^+] \cong 0,100$$

$$2,5 \cdot 10^{-5} \cong \frac{(0,100) \cdot (x)}{1,00 \cdot 10^{-4} - x}$$

$$x = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

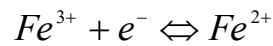
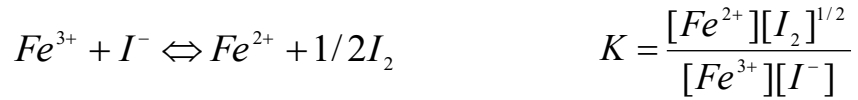
$$A = 0,45$$

c. Calculul absorbanței.....2,5p

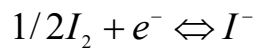
$$2,5 \cdot 10^{-5} = \frac{(1,00 \cdot 10^{-9}) \cdot (0,200 - x)}{x}$$

$$A = 0,036$$

SUBIECTUL II (7p)



$$E_1 = E_{1 (Fe^{3+} / Fe^{2+})}^0 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$



$$E_2 = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[I_2]^{1/2}}{[I^{-}]}$$

La echilibru $E_1 = E_2$

$$E_1 = E_2 = 0,77 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,53 + 0,059 \log \frac{[I_2]^{1/2}}{[I^{-}]}$$

$$0,059 \left\{ \log \frac{[I_2]^{1/2}}{[I^{-}]} - \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right\} = 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}][I_2]^{1/2}}{[Fe^{3+}][I^{-}]} = 0,059 \log K = 0,24$$

$$K = 10^{\frac{0,24}{0,059}} = 11689$$

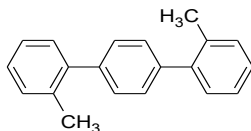
Ionii Fe^{3+} oxidează ionii iodură.

Se va puncta orice soluție corectă de rezolvare

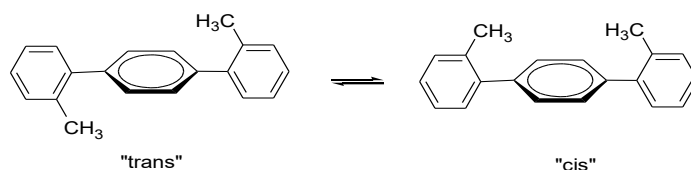
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
- EDIȚIA a 42-a,
3-9 februarie 2008, Oradea

Chimie Organică 1 (15 puncte)

a. 2 puncte



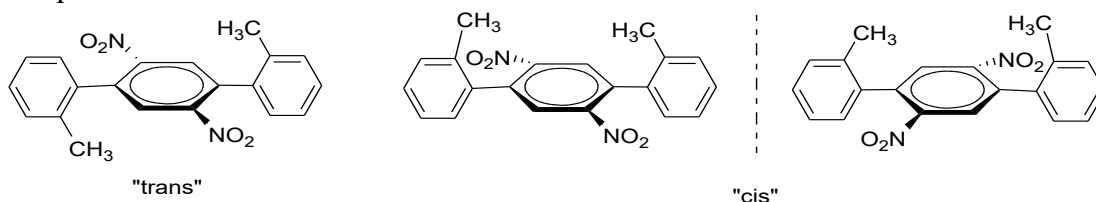
b. 5 puncte



structurile « cis » și « trans » (2 x 1 punct)

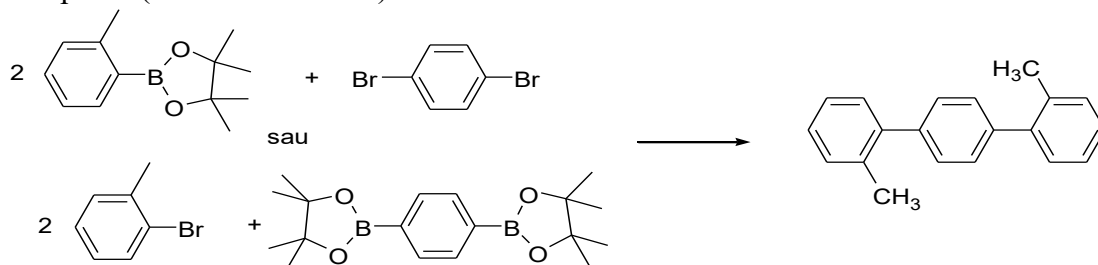
Rezultate RMN : la temperatura ambianta structura fluxionala cu echilibru rapid intre « cis » și « trans » spectrul RMN inregistreaza un semnal unic la o valoare medie a deplasarilor chimice (1 punct) ; la temperatura scazuta este structura inghetata in “cis” sau in “trans” și in spectrul RMN se inregistreaza semnale diferite pentru structurile « cis » și « trans » (1 punct). Semnalele au intensitati apropiate deci nu exista diferente energetice semnificative intre structurile “cis” și “trans” (1 punct)

c. 2 puncte



“trans” este forma mezo (molecula centrosimetrica), iar “cis” este o forma chirala fiind astfel doi enantiomeri

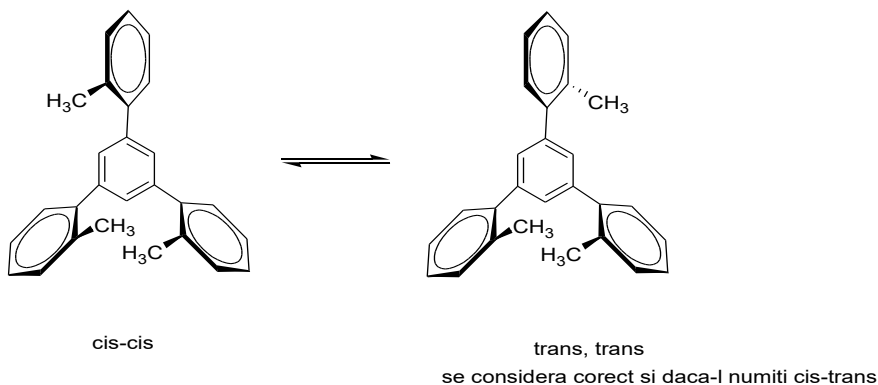
d. 1 punct (o varianta corecta)



e. (4 puncte)

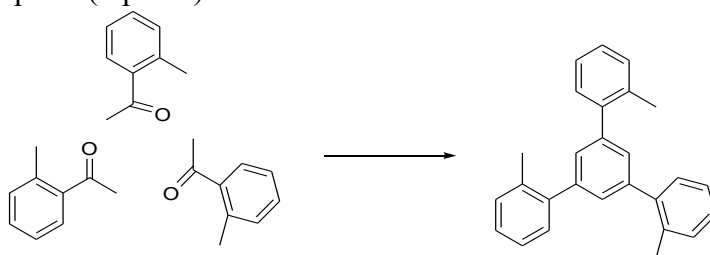
Echilibrul are loc intre structurile achirale *cis*, *cis* și *trans-trans* (poate fi numita și *cis-trans*, in functie de care grupare metil este luata ca si referinta). Cele doua structuri ca si pentru compusul I nu se diferentiaza semnificativ energetic deci au aproximativ aceleasi populatii. In *cis-cis* cele trei grupari metil sunt echivalente in

RMN in timp ce in *trans-trans* ele sunt diferite (cele doua de aceeasi parte sunt echivalente intre ele si diferite de a treia grupare metil care este pe partea opusa). In consecinta, spectrul RMN la temperatura camerei prezinta un singur singlet, datorita echilibrului rapid dintre cele doua structuri, iar spectrul la temperatura joasa prezinta trei semnale cu raportul intensitatilor 9/6/3 (3/2/1).



cis-cis (1 punct); *trans-trans* (1 punct) ; un semnal la rt si 3 semnale la 120 K (1 punct) ; raportul intensitatilor 3/2/1 (1 punct)

f. Sinteza « one pot » (1 punct)



MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII ȘI TINERETULUI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
 Ediția 42, ORADEA, 3 - 9 februarie 2008

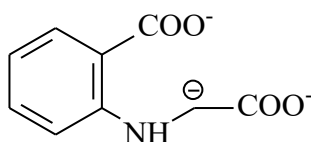
PROBA DE BARAJ
 CHIMIE ORGANICA II

BAREM

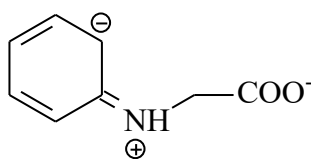
1) Prin fierbere în acid sulfuric diluat ~ 15% se desulfonează numai α . Izomerul β este stabil.
 5 puncte

2) Ambele reacții sunt aditii nucleofile.

În primul caz nucleofilul este



În cel de al doilea

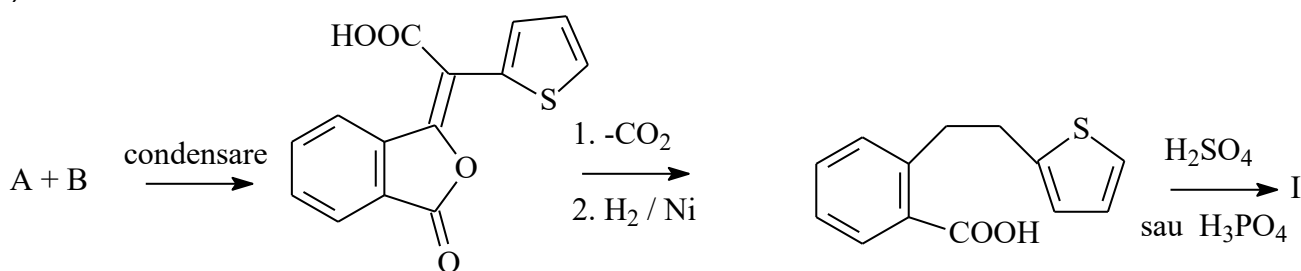


Reacțiile sunt favorizate energetic de formarea unui compus aromatic.

În cazul tioindoxilului se aplică numai reacția tip I (cu substituent în poziția orto) pentru că nu se poate forma un nucleofil de tipul II (din cauza e din atomul de sulf).

5 puncte

3)



- a. AN
- b. Decorboxilare
- c. SR
- d. SE

5 puncte

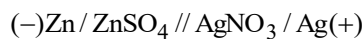
TOTAL

15 puncte

Ministerul Educatiei si Cercetarii
Olimpiada de Chimie-Selectie Lot
Oradea 3-9 februarie 2008

Chimie Fizica-Electrochimie 10 p

a. **(3 p)**



$$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} \quad \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} \quad E_{\text{rev,a}} = E_{\text{a}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}] = -0,801\text{V}$$

$$\text{Ag} / \text{Ag}^+ \quad \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad E_{\text{rev,c}} = E_{\text{c}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] = 0,698\text{V}$$

$$E_{\text{rev,c}} = E_{\text{c}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] = 0,698\text{V}$$

b. **(2 p)**

$$\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag} \quad \text{fem} = E_{\text{rev,pila}} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\text{fem} = E_{\text{rev,pila}} = 1,500\text{ V}$$

c. **(1 p)**

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad K = e^{\frac{2F}{RT}(E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ})} \quad K = 4,896 \cdot 10^{52}$$

d. **(1 p)**

$$\text{fem}_{\infty} = 0,000\text{ V} \quad Q = z_{\text{Ag}^+} F c_{\text{M,Ag}^+} V_{\text{sol,Ag}^+} = 385,94\text{ C} \quad \text{Ag}^+$$

e. **(1 p)**

$$\begin{aligned} m_{\text{Zn}} &= 3,14272\text{ g} & c_{\text{Zn}} &= 0,05\text{ M} \\ m_{\text{Ag}} &= 2,5888\text{ g} & c_{\text{Ag}} &= 0,000\text{ M} \end{aligned}$$

f. **(2 p)**

$$K = \frac{0,04 + 0,5x}{(0,02 - x)^2} \quad K = \frac{0,05}{y^2}$$

$$y = 1,055 \cdot 10^{-27}\text{ M} \quad y < 1,055 \cdot 10^{-27}\text{ M}$$

Ministerul Educatiei Cercetarii si Tineretului

Olimpiada Nationala de Chimie – Editia 42, Oradea, 3-9 februarie 2008

**Proba de baraj
Chimie Fizica - Structura**

Barem

Subiectul 1 -2 puncte

- atribuirea corecta a spectrelor IR1 punct
- explicatia corecta.....1 punct

Subiectul 2 -5 puncte

- explicatia corecta a pozitiei semnalelor.....1 punct
- folosirea corecta a intensitatilor integrate.....2 puncte
- calculul compozitiei amestecului.....2 puncte

Subiectul 3 -3 puncte

- calculul ordinului de legatura pentru cele patru specii moleculare.....2 puncte
- explicatia corecta a valorilor relative ale energiilor de disociere1 punct

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

ORADEA – 2008, PROBA DE BARAJ

CHIMIE FIZICĂ – TERMODINAMICĂ CHIMICĂ ȘI CINETICĂ CHIMICĂ BAREM DE NOTARE

1. Termodinamică chimică

a. $\bar{M} = \sum x_i M_i = 15,4 \text{ g/mol}$ - 1,5 p

$V = \left(\frac{4\xi^3}{1-\xi} \frac{1}{K_c} \right)^{1/2} = 25,184 \text{ L}$ - 1,5 p

b. $p_i = \frac{n_i RT}{V} = 3 \text{ atm}$; $p_f = \frac{n_f RT}{V} = \frac{(1+2\xi) RT}{V} = 8,565 \text{ atm}$; - 1,5 p

$K_p = K_x \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum \nu_i} = 402.92$ - 1,5 p

c. $p_f V = \left(\sum n_i \right)_e RT \Rightarrow n = \frac{p_f V}{2RT} = 2,495 \text{ moli}$ - 2 p

d. $K_p = K_x \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum \nu_i} = 59.789$. Reacția este defavorizată de introducerea azotului. - 2 p

2. Cinetică chimică

a. Scrierea expresiilor pentru k_0 , k_1 și k_2 - 2 p

Înlocuirea perechilor de valori (timp, concentrație) în expresiile lui k - 2 p

b. $k = 4,844 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ - 2 p

c. $E_a = - \frac{RTT' \ln \frac{k}{k'}}{T' - T} = 152,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ - 2 p

d. $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 143 \text{ min}$, respectiv $t'_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = 50 \text{ min}$. - 2 p