



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Proba teoretică Clasa a VIII-a

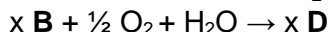
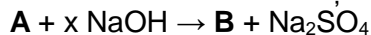
Subiectul I (20 de puncte)

La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu X pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

- Este solubil în apă compusul cu formula chimică:
 - $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 - PbS
 - NH_4NO_3
 - Al_2O_3
 - SrCO_3
- În câte grame de aluminiu (${}^{27}_{13}\text{Al}$) se găsește același număr de neutroni ca în 2,80 g de ioni Fe^{3+} (${}^{56}_{26}\text{Fe}$):
 - 2,8928 kg
 - 0,1071 g
 - 1,1123 g
 - 2,8928 g
 - 2,9828 g
- Se dau următoarele transformări:
 - $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \uparrow$
 - $2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$
 - $\text{KCl} + \frac{1}{2} \text{I}_2 \rightarrow \text{KI} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \uparrow$
 - $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$
 - $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \uparrow$
 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$Sunt posibile reacțiile, cu excepția:
 - I, IV, VI
 - II, III, V, VI
 - II, III, V
 - II, III, IV, VI
 - II, III, IV, V, VI
- Un cristalohidrat cu formula chimică $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ are un conținut de 57,14% oxigen, în procente de masă. Valoarea lui x este:
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - 7
- O soluție apoasă poate conține concomitent următorii ioni:
 - Ba^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Br^-
 - Zn^{2+} , Cl^- , Fe^{2+} , Ca^{2+} , HO^-

- c. Cu^{2+} , Br^- , S^{2-} , Ag^+ , NO_3^-
- d. Ni^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , NO_3^-
- e. Cu^{2+} , I^- , SO_4^{2-} , K^+ , NO_3^-

6. Se consideră schema de reacție:



unde: **A** este sulfatul unui metal divalent (M) ce conține 21,052% sulf și **B** este un precipitat alb care în timp devine verde închis. Este adevărată afirmația:

- a. $x = 4$
 - b. substanța **B** are formula chimică $\text{M}(\text{OH})_3$
 - c. forma hidratată a compusului **D** este $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot (x+1)\text{H}_2\text{O}$
 - d. raportul de masă în compusul **A** este $\text{M} : \text{S} : \text{O} = 7 : 4 : 6$
 - e. forma hidratată a compusului **D** este $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
7. La 60 °C se dizolvă maximum 109 g de KNO_3 în 100 g apă, iar la 20 °C se dizolvă maximum 31,5 g în 100 g apă. Masa de sare care se depune prin răcirea la 20 °C a 200 g de soluție saturată la 60 °C și concentrația procentuală a soluției finale sunt:
- a. 74,162 g, 23,954%
 - b. 74,162 g, 25,394%
 - c. 104,306 g, 52,153%
 - d. 104,306 g, 23,954%
 - e. 74,162 g, 52,153%
8. În 200 g de soluție apoasă care conține mase egale de bromură și clorură de sodiu se adaugă 200 mL soluție de azotat de argint de concentrație procentuală de masă 8,52% cu densitatea $\rho = 1,07 \text{ g/cm}^3$ pentru precipitarea totală a anionilor halogenură. Concentrația procentuală de masă a bromurii de sodiu în soluția inițială este:
- a. 4%
 - b. 2%
 - c. 1%
 - d. 3%
 - e. 8%
9. Reacționează **m** g soluție de acid sulfuric de concentrație procentuală de masă **c**% cu **m** g soluție de hidroxid de potasiu, de concentrație procentuală de masă **c**%. În soluția finală, turnesolul se colorează în:
- a. albastru
 - b. violet
 - c. portocaliu
 - d. roșu carmin
 - e. roșu
10. O probă de soluție de acetat de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, cu volumul 40 mL este tratată cu o soluție de acid sulfuric până la precipitarea totală. După filtrare, spălare și uscare se obțin 1,212 g precipitat. Considerând că nu sunt pierderi de substanțe, este falsă afirmația:
- a. concentrația molară (numărul de moli de substanța dizolvați într-un litru de soluție) a soluției de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ este 0,1 mol/L
 - b. precipitatul se poate obține și prin reacția unui sulfat solubil cu $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
 - c. precipitatul obținut este alb cristalin
 - d. se folosesc 0,329 g acid sulfuric
 - e. raportul molar între acidul folosit în reacție și cel rezultat este 1:2.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

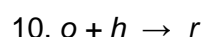
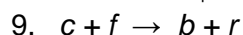
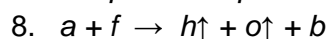
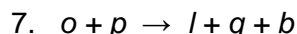
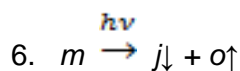
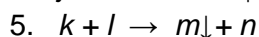
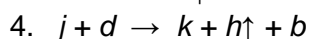
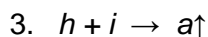
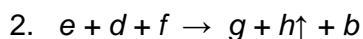
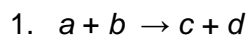
1. Un amestec de Na_2O_2 și RbO_2 conține 31,56% oxigen. Peste acest amestec se adaugă o masă de apă de 2 ori mai mare decât masa amestecului și apoi un vârf de spatulă de MnO_2 .
- a) Determinați raportul molar al cationilor din amestecul inițial.
 - b) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.
 - c) Determinați compoziția procentuală de masă a soluției finale.

2. Un amestec de carbonat de calciu, sulfură de calciu și zinc pulbere reacționează total cu 80 g soluție de acid clorhidric de concentrație 36,5%. În urma reacțiilor se formează o soluție în care raportul molar $\text{Ca}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 3 : 1$ și un amestec de gaze care conține un gaz toxic **X** cu miros puternic, mai greu decât aerul. Gazul **X** reacționează cu oxidul unui metal trivalent și formează 11,33 g de precipitat portocaliu. Oxidul acestui metal în stare de vapori dimerizează și are raportul de masă $M : O = 61 : 12$. Determinați masa amestecului inițial și procentul masic de gaz **X** din amestecul de gaze.

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

Se dă următoarea schemă de reacții:



Cunoscându-se următoarele informații:

- Substanța **n** este cunoscută sub numele de Salpetru de Chile;
- Substanța **a** este un gaz toxic de culoare brun-roșcată;
- Substanța **o** este un gaz toxic de culoare galben-verzui;
- Substanța **r** conține 54,2% Cl și 21,4% N;
- Substanțele **e** și **j** sunt elemente din aceeași grupă a sistemului periodic și se utilizează pentru obținerea bijuteriilor.

In tabelele de pe foaia de concurs:

- Scrieți formulele chimice ale substanțelor notate cu litere **a-r** din schemă.
- Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice 1-10.

Subiectul al IV-lea

(30 de puncte)

Compusul **A** obținut prin oxidarea a 173,6 mg fosfor cu 1 L aer (21% oxigen procente de volum, c.n.) este un compus alb cristalin, ușor higroscopic. Aviditatea pentru apă îl face agent deshidratant foarte bun.

Prin reacția lui **A** cu o cantitate de apă suficientă, la cald, se obține compusul **B**.

La tratarea compusului **A** cu soluție apoasă de carbonat de sodiu se formează o sare **D** a compusului **B** și compusul **E**, anhidrida unui acid dibazic. Raportul molar **D** : **E** = 1 : 1.

La tratarea compusului **D** cu soluție apoasă de clorură de bariu se formează compusul **F**, iar cu soluție de clorură de bariu în prezența amoniacului are loc precipitarea fosfatului neutru de bariu.

Se cere:

- Identificați substanțele notate cu litere **A-F**.
- Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice descrise în textul problemei.
- Scrieți ecuația reacției chimice a compusului **B** cu hidroxid de sodiu pentru a obține compusul **D** și calculați numărul de moli de bază utilizați.
- Calculați procentul volumetric de oxigen din aer după arderea fosforului.

ANEXA: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR – pentru rezolvarea subiectelor se folosesc mase atomice rotunjite.

Volumul molar = 22,4 L/mol

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate și prelucrate de:

Lector Dr. Delia-Laura Popescu, Universitatea din București

Prof. Rodica Buican, Colegiul Național de Informatică „Matei Basarab”, Râmnicu-Vâlcea

Prof. Milica Alexandru, Școala Gimnazială „Mihai Viteazul”, Constanța

Prof. Carmen-Luiza Gheorghe, Liceul Tehnologic „Costin Nenițescu”, Buzău

Prof. Eva Oltean, Colegiul Național „Marton Aron”, Miercurea Ciuc

Comisia Centrală a
Olimpiadei Naționale de
Chimie
vă urează



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

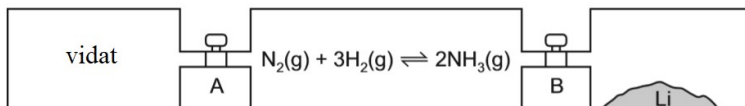
Proba teoretică Clasa a IX-a

Subiectul I

(20 de puncte)

La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

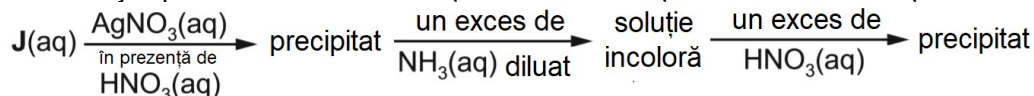
1. Litiul reacționează cu azotul la temperatura camerei formând azotură de litiu, $\text{Li}_3\text{N}(\text{s})$. Trei recipiente de volum egal sunt conectate prin robinetele A și B, conform schemei:



La început robinetele A și B sunt închise, vasul din stânga este vidat, în vasul din mijloc are loc reacția indicată la echilibru, iar vasul din partea dreaptă conține numai litiu. Ce acțiune ar permite amestecului la echilibru să conțină cel mai mult amoniac?

- Țineți ambele robinete închise.
- Deschideți atât robinetul A cât și pe B.
- Deschideți numai robinetul A.
- Deschideți numai robinetul B.
- Adăugați exces de litiu.

2. Substanța notată cu litera J este o sare a unuia dintre halogeni (clor, brom, iod sau astatin). Schema de mai jos prezintă o serie de reacții utilizând o soluție de J ca reactiv inițial.



Identificați substanța J:

- bromură de potasiu
- bromură de sodiu
- iodură de potasiu
- astatinură de potasiu
- clorură de sodiu

3. Compoziția procentuală aproximativă a atmosferelor a cinci planete diferite ale Sistemului Solar este redată în tabelul de mai jos. Care dintre planete are atmosfera cu cea mai mare densitate relativă față de cea a Terrei ?

	Planete	gaze / % în număr de molecule		
		H ₂	He	CH ₄
A.	Jupiter	89,8	10,2	0,0
B.	Neptun	80,0	19,0	1,0
C.	Saturn	96,3	3,3	0,4
D.	Uranus	82,5	15,2	2,3
E.	Pluto	78,9	20,4	0,7

4. Compusul **T** este un solid cristalin alb. O probă de **T** a fost amestecată cu hidroxid de sodiu apos și încălzită. S-a degajat un gaz cu miros specific, care albăstrește hârtia umedă de turnesol. Același gaz a produs fum alb dens cu acid clorhidric gazos. Testarea ulterioară a unei soluții de **T** cu o soluție de clorură de bariu a condus la formarea unui precipitat alb, care nu s-a dizolvat într-o soluție diluată de acid clorhidric. Identificați compusul **T**:

- A. carbonat de amoniu
- B. sulfat de amoniu
- C. bicarbonat de amoniu
- D. clorură de amoniu
- E. azotat de amoniu

5. O probă de 4 g de pulbere de carbonat de calciu este tratată cu 100 cm³ de soluție decimolară de acid clorhidric, volumul de gaz degajat fiind măsurat conform tabelului:

timp (s)	30	60	90	120	150	180	210	240
Volumul de gaz degajat (cm ³)	40	70	88	101	110	116	120	120

Care dintre variantele de mai jos reflectă corect corespondența între răspunsurile din coloana (1) cu cele din coloana (2) pe baza rezultatelor experimentale?

	De ce volumul de gaz degajat este din ce în ce mai mic în același interval de timp ? (1)	Care este explicația pentru care volumul de gaz degajat rămâne constant după un anumit timp? (2)
A.	se produc mai puține ciocniri între reactanți	carbonatul de calciu este consumat
B.	se produc mai puține ciocniri între reactanți	acidul clorhidric este consumat
C.	apar mai multe ciocniri între reactanți	carbonatul de calciu este consumat
D.	apar mai multe ciocniri între reactanți	acidul clorhidric este consumat
E.	apar mai multe ciocniri între reactanți	carbonatul de calciu este în exces

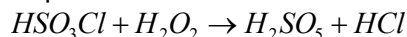
6. Masa molară a acidului acetic (CH₃-COOH) determinată la presiune atmosferică, la 10°C, este mai mare decât masa molară determinată la 125°C. Punctul de fierbere al acidului acetic este +118,1°C, iar punctul de topire este +16,5°C. Precizați afirmația corectă:

- A. La 10°C acidul acetic nu este solid deoarece formează interacții intermoleculare slabe.
- B. La 125°C acidul acetic este lichid deoarece formează interacții intermoleculare slabe.
- C. La 10°C acidul acetic nu se dizolvă în apă deoarece are moleculă nepolară.
- D. La 125°C acidul acetic nu se dizolvă în apă, fiind o substanță gazoasă.
- E. La 10°C acidul acetic formează punți de hidrogen intermoleculare, iar la 125°C punțile de hidrogen nu se mai formează.

7. Masa molară a amoniacului este mult mai mică decât a trifluorurii de azot, dar punctul de fierbere al amoniacului este mult mai mare decât al trifluorurii de azot. Explicația corectă este:

- A. Molecula de amoniac este mai stabilă decât molecula de trifluorură de azot.
- B. Molecula de trifluorură de azot este mai polară decât cea de amoniac și formează (NF₃)_n.
- C. Molecula de amoniac este mai polară decât cea de trifluorură de azot și formează (NH₃)_n.
- D. Molecula de trifluorură de azot este mai solubilă în apă decât cea de amoniac.
- E. Molecula de trifluorură de azot este mai bazică decât molecula de amoniac.

8. Acidul lui Caro se obține în stare pură din acidul clorosulfonic conform reacției:



Cum variază numărul de oxidare al sulfului în această reacție?

- A. Crește de la +6 la +8;
- B. Scade de la +5 la +3;
- C. Crește de la +3 la +5
- D. Rămâne neschimbat;
- E. Scade de la +8 la +6.

9. Ordinea creșterii caracterului bazic pentru următoarele specii chimice:



este:

- A. 4, 1, 2, 3
B. 3, 1, 4, 2
C. 3, 1, 2, 4
D. 2, 3, 1, 4
E. 1, 4, 3, 2

10. Precizați care dintre șirurile următoare de substanțe conțin produși finali ai tratării unui amestec de halogenuri (clorură, bromură, iodură) ale aceluiași metal ce colorează în violet pal flacăra incoloră a unui bec de gaz cu soluție concentrată de acid sulfuric.

- A. HCl, Br₂, I₂
B. HCl, HBr, HI, I₂
C. HCl, HBr, Br₂, I₂
D. HCl, HBr, HI
E. Cl₂, Br₂, I₂

Subiectul al II-lea

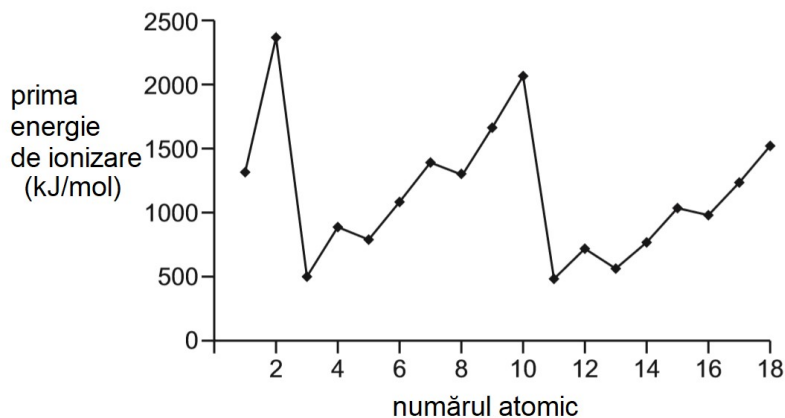
(25 de puncte)

A.

(14 puncte)

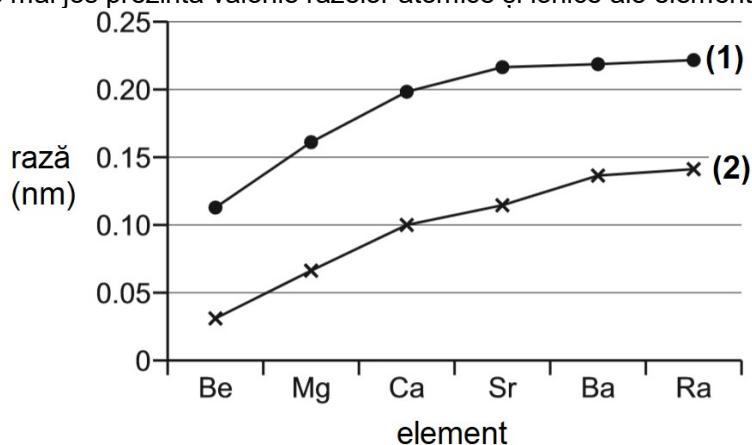
În 1661 Boyle a definit un element ca fiind o substanță care nu poate fi descompusă în substanțe mai simple prin intermediul unei reacții chimice. Definiția simplă a fost utilă aproape 300 ani până în momentul dezvoltării noțiunii de particulă subatomică. În 1817 Johann Wolfgang Döbereiner a început formularea uneia dintre cele mai timpurii încercări de clasificare a elementelor. În 1828, el și-a dat seama că unele elemente formează grupe cu proprietăți asociate, numind aceste grupe "triade". Dmitri I. Mendeleev, un chimist rus, a fost primul savant care a făcut un tabel periodic foarte asemănător cu cel actual. El a aranjat elementele într-un tabel ordonat după masele atomice ale elementelor. Societatea de Chimie Rusă a prezentat noul tabel periodic numindu-l „Dependența Dintre Proprietățile Maselor Atomice ale Elementelor“, pe 6 martie 1869. Tabelul lui Mendeleev a fost publicat în același an în revista germană „Zeitschrift für Chemie“. Pentru a marca importanța acestui instrument de chimie, UNESCO a declarat 2019 Anul Internațional al Tabelului Periodic al Elementelor.

1. Tabelul periodic este aranjat astfel încât proprietățile elementelor variază respectând o anumită tendință. Graficul reprezintă variația energiilor de ionizare în prima treaptă în funcție de numărul atomic.



- a) Justificați tendința variației primelor energii de ionizare pentru elementele cu numere atomice 2, 10 și 18.
- b) Explicați de ce valorile pentru prima energie de ionizare arată o creștere generală de la numărul atomic 11 la 18.
- c) Argumentați variația energiilor secundare de ionizare pentru:
- numerele atomice 12 și 13
 - numerele atomice 15 și 16.

2. Elementele din grupa 2 și compușii lor prezintă periodicitate pentru proprietățile lor fizice și chimice. Figura de mai jos prezintă valorile razelor atomice și ionice ale elementelor din grupa 2.



a) Studiați graficele din figură și argumentați care dintre ele reprezintă valorile pentru razele atomice, respectiv razele ionice.

b) Argumentați de ce ambele linii indică o creștere constantă a valorilor razelor din grupă.

3. (L) este o sare a unui element M al grupei 2. La încălzirea puternică a substanței L se observă degajarea unui gaz brun și un solid alb (A). Solidul alb (A) se dizolvă în apă pentru a forma o soluție incoloră de hidroxid metallic, (S). Prin adăugarea unei soluții diluate de acid sulfuric la soluție incoloră (S) se obține un precipitat alb (B).

a) Identificați sarea (L).

b) Scrieți ecuația ionică-moleculară pentru formarea precipitatului alb (B).

c) Scrieți ecuația reacției de descompunere termică a sării (L).

4. Carbonatul de calciu și hidroxidul de calciu pot fi utilizate în agricultură pentru a neutraliza solurile acide. Justificați de ce carbonatul de calciu este o alegere mai bună decât hidroxidul de calciu în acest scop, în zonele cu precipitații mari.

5. Magneziul reacționează atât cu apă caldă, cât și cu apă în stare de vapori fierbinți. Scrieți ecuațiile reacțiilor pentru cele două procese.

B.

(11 puncte)

Dmitri I. Mendeleev este cel care ar fi stabilit standardul pentru vodca rusească „ideală”, exprimată în grade alcoolice, standard aprobat de comisia guvernamentală în 1894 prin studierea amestecului de etanol și apă cu diverse concentrații, folosind metode simple de analiză.

Într-o probă de 7,5 mL de vodca rusească există o concentrație de a % grade alcoolice (1 grad alcoolic reprezintă 1 mL de etanol pur în 100 mL băutură alcoolică). Densitatea etanolului pur este 0,78 g/mL. Pentru a determina concentrația de etanol din probă, Mendeleev a oxidat-o cu soluție de bicromat de potasiu acidulată cu acid sulfuric conform ecuației reacției:



Excesul de bicromat de potasiu care reprezintă 10% din cantitatea reacționată cu etanol, se tratează cu iodură de potasiu în mediu de acid sulfuric. Iodul rezultat din reacție se determină prin titrare, în prezență de amidon, cu tiosulfat de sodiu formând iodură de sodiu și tetratonaț de sodiu. Știind că se folosesc 40,68 mL soluție de tiosulfat de concentrație 0,5M :

a) Scrieți ecuațiile reacțiilor;

b) Determinați valoarea lui a % din experimentul lui Mendeleev.

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

A.

(5 puncte)

Sistemul tampon poate fi un amestec de acid slab și baza sa conjugată care păstrează pH-ul constant la adăugarea unor cantități mici de acid sau de bază. Sistemul tampon fosfat conține ionul fosfat diacid și are rolul de a menține pH-ul de funcționare al proceselor biologice.

a) Scrieți două ecuații pentru a arăta că o soluție care conține un amestec de ion fosfat diacid și ion fosfat monoacid acționează ca un tampon.

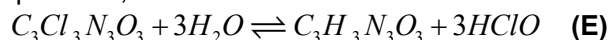
b) Scrieți expresia K_a a fosfatului diacid. Valoarea constantei este $6,31 \times 10^{-8}$;

c) pH-ul în multe celule vii are o valoare cuprinsă între 6,8 și 7,40. Calculați valoarea raportului concentrațiilor ionului fosfat monoacid și a ionului fosfat diacid necesară pentru a menține un pH de 7.

d) Scrieți ecuațiile reacțiilor care dovedesc comportamentul fosfatului diacid care poate acționa ca bază, respectiv a fosfatului monoacid care poate acționa ca acid.

B. (4 puncte)

Acid triclorocianuric, $C_3Cl_3N_3O_3$, acționează ca dezinfectant pentru piscine. Reacționează cu apa pentru a forma acid hipocloros, HClO.



a) Scrieți expresia K_c pentru echilibrul (E).

b) În piscinele în aer liber HClO este descompus de lumina soarelui. Descrieți și explicați efectul descompunerii HClO asupra echilibrului (E), având în vedere efectul asupra concentrațiilor din expresia K_c .

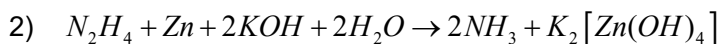
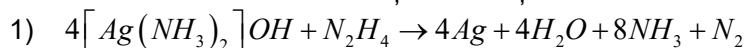
c) Descompunerea acidului hipocloros este o reacție din care rezultă un gaz care reaprinde o așchie de lemn incandescentă. Scrieți ecuația acestei reacții chimice.

C. (10 puncte)

Prin încălzirea pentaclorurii de fosfor cu clorură de amoniu la $120^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ se obține acid clorhidric și un amestec de compuși (A). Compușii amestecului (A) conțin în moleculă fosfor, azot și clor și au aceeași formulă brută. În acești compuși raportul masic P : N este 7,75 : 3,5. Prin distilarea fracționată a amestecului (A) s-au separat patru compuși cu masele moleculare 348, 464, 580 și 696. Determinați formulele moleculare ale compușilor amestecului (A).

D. (6 puncte)

Se consideră următoarele ecuații ale reacțiilor chimice la care participă hidrazina :



a) Precizați rolul hidrazinei (acceptor/donor de electroni) pentru ecuațiile 1) și 2);

b) Ce tip de legături chimice există între atomii din molecula hidrazinei și ce tip de moleculă este din punct de vedere al polarității? Precizați un solvent în care se poate dizolva hidrazina.

c) Argumentați dacă hidrazina poate juca rol de ligand într-o combinație complexă.

d) Ce cantitate de acceptor de electroni este necesară pentru a obține 672 L de azot măsurați la: -3°C și $1,5195 \cdot 10^5 \text{ Pa}$?

Subiectul al IV-lea (30 de puncte)

Vitamina B12, denumită și vitamina roșie, este recunoscută pentru rolul esențial pe care îl are în sinteza hemoglobinei, precum și pentru buna funcționare a sistemului nervos. Este cea mai complexă și voluminoasă vitamină din organism ($M_{\text{vitamină}} < 2000$), participă activ la metabolismul proteinelor, lipidelor și al glucidelor, contribuie la funcționarea normală a celulelor, în special a celor din măduva osoasă.

În timp, deficitul de vitamina B12 poate provoca anemie, leziuni ale nervilor și poate chiar afecta memoria și raționamentul. Pentru a evita aceste pericole se recomandă o alimentație bazată pe consumul de carne, pește, ouă și produse lactate.

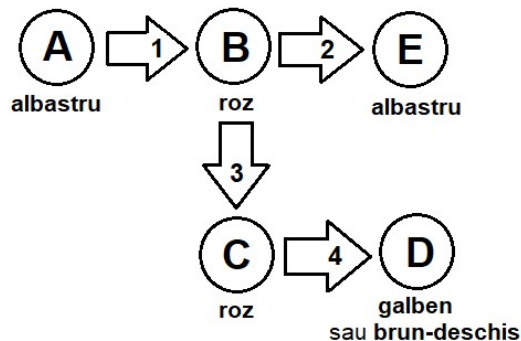
Vitamina B12 se prezintă sub formă de cristale de culoare roșu închis, este o substanță inodoră, insipidă, hidrosolubilă, higroscopică, fotosensibilă (expunerea prelungită la lumina solară determină ruperea legăturilor organo-metalice și conduce la degradare). Este de fapt o combinație complexă a cobaltului, ligandul fiind o moleculă organică destul de complicată. Din acest motiv ea se mai numește cobalamină.

a) Determinați masa depozitelor de cobalamină (în mg), stocată în ficat și în alte țesuturi, pe o perioadă de 6 ani, la un adult, în cazul în care absorbția acesteia în organism ar înceta brusc, știind că necesarul zilnic de vitamină B12 pentru un adult este de 2,4 μg .

b) Determinați formula moleculară a vitaminei B12, știind că prezintă în compoziție 55,8350% C, 6,5000% H, 14,4760% N, 4,3580% Co, 2,2900% P.

c) Scrieți configurațiile electronice ale atomului și ale ionilor divalenți și trivalenți ai cobaltului.

d) Compușii cobaltului au culori diverse în funcție de structura ionului hidratat, de natura particulelor aflate în vecinătate, de sarcina ionului complex etc. În schema următoare sunt notate substanțele cu litere de la A la E și procesele care au loc cu cifre de la 1 la 4.



Procesul 1 – solubilizarea în apă a substanței anhidre ce conține ion de Co^{2+} ;

Procesul 2 – tratarea cu soluție de clorură de sodiu;

Procesul 3 – tratarea cu soluție de amoniac în exces;

Procesul 4 – tratarea cu apă oxigenată în mediu acid;

Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare proceselor.

e) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice dintre cobalt și soluții diluate de HCl, HNO_3 și respectiv H_2SO_4 . Precizați care dintre reacții este mai rapidă.

f) Menționați factorul determinant al reacției dintre hidroxidul de cobalt (III) și acidul clorhidric. Scrieți ecuația reacției chimice. Precizați modificările de culoare care însoțesc desfășurarea reacției.

Mase atomice: Pentru rezolvarea cerințelor veți utiliza mase atomice rotunjite din tabelul periodic, care se găsește la sfârșitul variantei de subiecte.

Constante: $R=8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $V_m = 22,4 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Subiecte elaborate de:

1. Prof.dr. Ion Ion – Universitatea „Politehnica” din București
2. Prof. Dejanu Mariana – Școala Gimnazială „Mihai Eminescu” Pitești
3. Prof. Popescu Irina – Colegiul Național „Ion Luca Caragiale” Ploiești
4. Prof. Predoiu Nicoleta – Colegiul Național „Gheorghe Șincai” Baia Mare
5. Prof. Rosenschein Mariana – Colegiul Național „Gheorghe Vranceanu”, Bacău



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

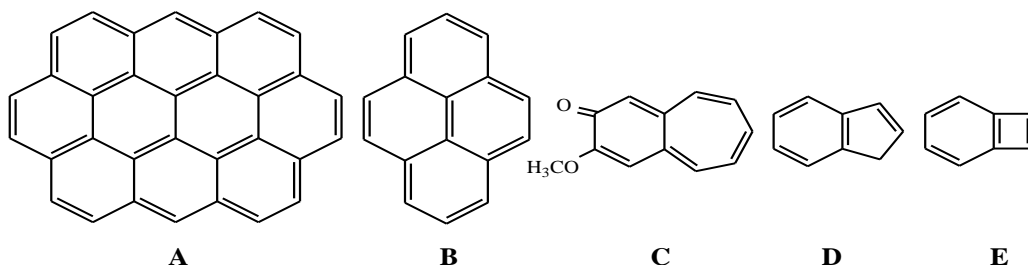
Proba teoretică Clasa a X-a

Subiectul I

(20 de puncte)

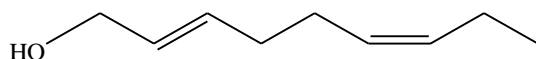
La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

1. Prezintă caracter aromatic compușii:



- a) A, B, C, D, E;
- b) A, B, C;
- c) A, B, D, E;
- d) B, C, D, E;
- e) B, D, E.

2. Denumirea IUPAC pentru următoarea substanță este:

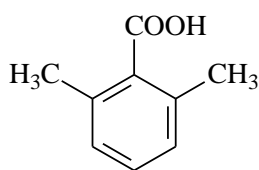


- a) alcool nonilic ;
- b) 2,6-nonadien-1-ol;
- c) 3-*cis*-7-*trans*-nonadien-9-ol ;
- d) alcool nonadienilic;
- e) 2-*trans*-6-*cis*-nonadien-1-ol .

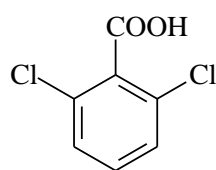
3. La hidrogenarea peste catalizator Pd / Pb²⁺ a unei alchine de tipul R₁ – C ≡ C – R₂, se obține:

- a) *cis* alchenă;
- b) *trans* alchenă;
- c) *cis* + *trans* alchenă;
- d) alcan;
- e) cicloalcan.

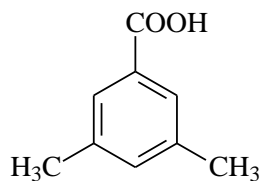
4. Compusul al cărui moment de dipol este diferit de zero este:
- cis*-1,2-dicloroetena;
 - p*-diclorobenzenul;
 - 1,3,5-triclorobenzenul;
 - tetraclorometanul;
 - trans*-1,2-dicloroetena.
5. Pentru acidul propanoic, K_a are valoarea $1,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Într-o soluție de acid propanoic cu $pH = 3$, concentrația molară a acidului este:
- 10^{-3} M;
 - 10^{-2} M;
 - $0,75 \cdot 10^{-1}$ M;
 - 1 M;
 - $0,25 \cdot 10^{-4}$ M.
6. Ordinea descrescătoare a acidității pentru substanțele următoare este:



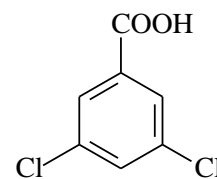
A



B



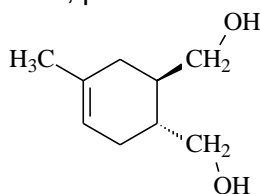
C



D

- A, B, C, D;
 - B, A, C, D;
 - D, A, B, C;
 - B, A, D, C;
 - B, C, D, A.
7. În vederea obținerii polietilentereftalatului (PET) cu randament maxim, un producător va comanda următoarele materii prime:
- acid 1,2 – benzendicarboxilic și etilenglicol;
 - acid 1,3 – benzendicarboxilic și etilenglicol;
 - acid 1,4 – benzendicarboxilic și etilenglicol;
 - 1,4 – benzendicarboxilat de dimetil și etilenglicol;
 - acid benzoic și etilenoxid.
8. 1, 2, 3 – tribromobenzenul se obține pornind de la bromobenzen, cu randament maxim, astfel:
- dibromurarea bromobenzenului la lumină;
 - dibromurarea bromobenzenului în prezența de $FeBr_3$;
 - sulfonarea cu H_2SO_4 a bromobenzenului, urmată de dibromurare în prezență de lumină, apoi desulfonare;
 - sulfonarea cu H_2SO_4 a bromobenzenului, urmată de dibromurare în prezență de $FeBr_3$, apoi desulfonare;
 - diclorurare în prezență de $FeCl_3$, urmată de tratare cu HBr.

9. Compusul **A** se obține prin sinteza dien, pornind de la:



A

- a) izopren + ester dietilic al acidului fumaric, apoi reducere cu LiAlH₄;
- b) izopren + ester dietilic al acidului maleic, apoi reducere cu LiAlH₄;
- c) izopren + oricare dintre esterii dietilici ai diacizilor C₄H₄O₄, apoi reducere cu LiAlH₄;
- d) butadienă + ester dietilic al acidului fumaric, reducere cu LiAlH₄, apoi tratare cu CH₃I;
- e) butadienă + ester dietilic al acidului maleic, reducere cu LiAlH₄, apoi tratare cu CH₃I.

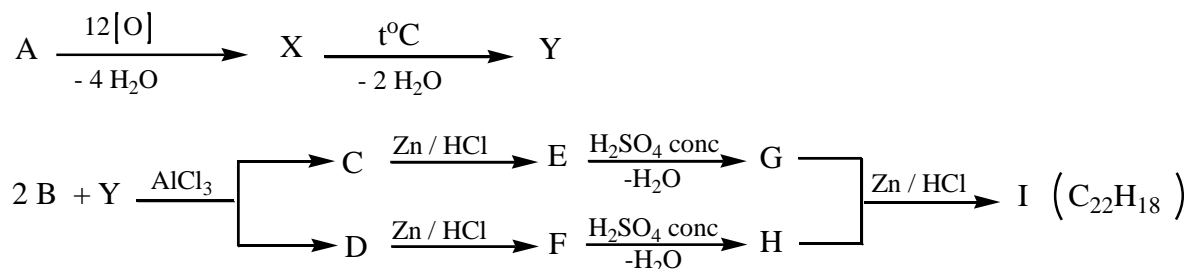
10. Numărul izomerilor de poziție ai unui derivat disubstituit al naftalinei, de tipul C₁₀H₆X₂ este:

- a) 4;
- b) 6;
- c) 8;
- d) 10;
- e) 12.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

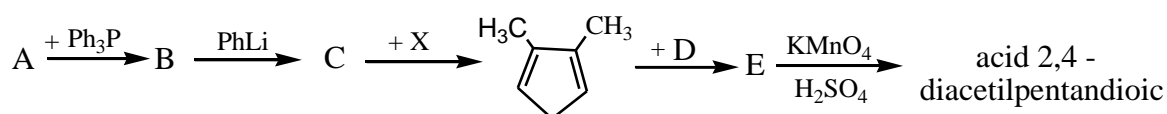
1. Două hidrocarburi aromatice A și B, având NE = 4, participă la următoarea schemă de reacții:



Raportul dintre numărul atomilor de hidrogen din molecula hidrocarburii B și numărul atomilor de hidrogen din molecula compusului Y este 3:1.

- a) Determinați formulele moleculare ale hidrocarburilor aromatice A și B.
 - b) Determinați formulele de structură ale compuşilor notați cu literele A, B, X, Y, C, D, E, F, G, H, I, știind că substanțele C și D sunt izomeri de poziție, iar substanța I are structură liniară.
2. Într-un pahar Erlenmayer se introduc 10 mL soluție de acid maleic peste care se adaugă soluție de brom. Paharul se plasează sub o lampă cu lumină ultravioletă timp de 10-12 minute. Se observă apariția unui precipitat (culoarea probei nu se modifică semnificativ).
- a) Notați formula de structură a precipitatului format.
 - b) Explicați procesele ce au loc la transformarea acidului maleic în precipitatul rezultat.

3. Se dă schema:



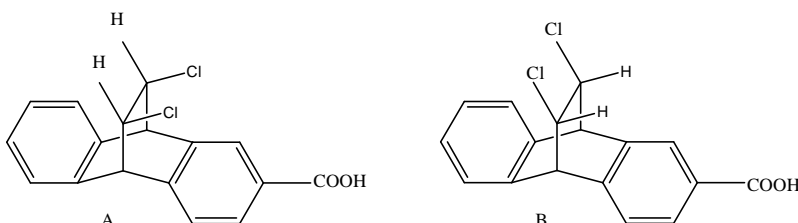
Scrieți formulele de structură pentru compuşii A, B, C, D, E și X, știind că X are formula moleculară C₄H₆O₂.

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

- 1. Explicați diferența dintre punctele de fierbere ale o-nitrofenolului și p-nitrofenolului știind că: p.f. o-nitrofenol = 214°C, p.f. p-nitrofenol = 295°C
- 2. Scrieți succesiunea de reacții prin care se poate obține din naftalină:
 - a) 1 – propilnaftalină;
 - b) 2 – propilnaftalină.

3. Compușii A și B au următoarele formule de structură:

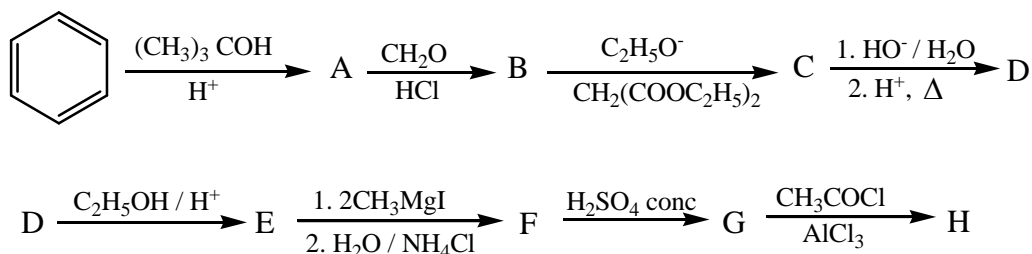


Precizați dacă există diferență între constantele de aciditate ale compușilor A și B. Explicați alegerea făcută.

4. Scrieți formulele de structură ale produșilor majoritari obținuți prin mononitrarea compușilor X (o-cloro-difenileter), Y (feniltrifluorometan) și Z (benzoat de fenil).

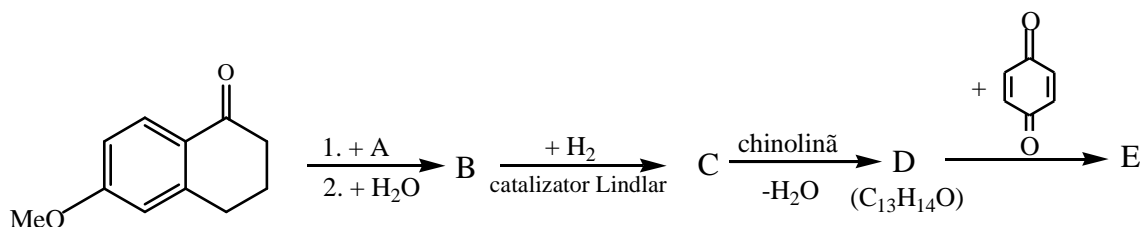
Subiectul al IV-lea **(30 de puncte)**

1. *Celestolide*, compus policiclic, este utilizat în industria parfumurilor. O sinteză rațională a acestui compus este prezentată în schema de mai jos:



Identificați formulele de structură ale compușilor notați A, B, C, D, E, F, G, H.

2. Se dă schema:



- Scrieți formulele de structură pentru substanțele A, B, C, D, E, știind că substanța E are toți atomii de H în configurație *cis*.
- Explicați de ce atomii de H din structura compusului E sunt în configurație *cis*.

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei
Naționale de Chimie
Vă urează
Succes!

Subiecte elaborate, selectate și prelucrate de:

Conf. Univ. Dr. Stefan Theodor Tomas, Universitatea Politehnică București
 Prof. Dr. Alexandrina Aldea – Colegiul Național „George Coșbuc” Cluj-Napoca
 Prof. Carmen Boteanu – Școala Centrală București
 Prof. Constantin Guceanu – Colegiul Național „Mihai Eminescu” Botoșani
 Prof. Andra Ionescu – Colegiul Național „Costache Negri” Galați



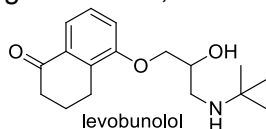
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Proba teoretică Clasa a XI-a

Subiectul I (20 de puncte)

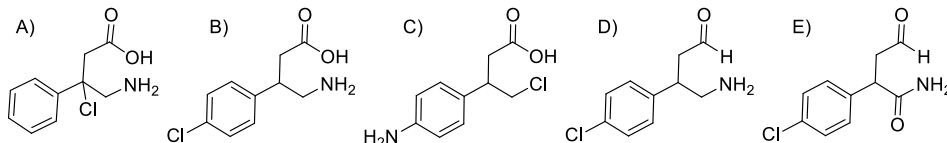
La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu X pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

1. Grupele funcționale din structura levobunolului, medicament folosit în tratamentul glaucomului, sunt:

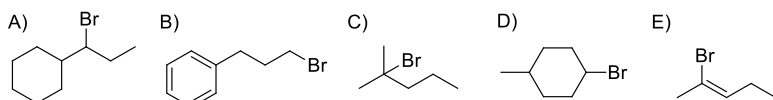


A) amină, cetonă, eter, fenol; B) amidă, cetonă, eter, alcool; C) amină, cetonă, ester, alcool; D) amină, cetonă, eter, alcool; E) amină, aldehydă, eter, alcool.

2. Baclofenul este un medicament antispastic cu acțiune la nivelul măduvei spinării, denumit sistematic I.U.P.A.C. acidul 4-amino-3-(4-clorofenil)-butanoic. Formula de structură este:



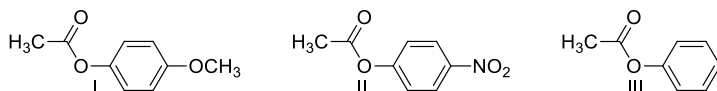
3. Compusul care poate fi preparat cu randament ridicat prin bromurarea regioselectivă a hidrocarburii corespunzătoare este:



4. *p*-(*N*-Benzoilamino)-benzoatul de *p*-aminofenil, după *N*-acetilare, nitrare și hidroliză conduce majoritar la:

A) acidul *m*-nitrobenzoic; B) acidul 4-amino-3-nitrobenzoic; C) 4-amino-2-nitrofenol; D) acidul 4-amino-2-nitrobenzoic; E) *p*-aminofenol.

5. Se dau următorii esteri:



Ordinea de reactivitate în reacția de hidroliză este:

A) I>II>III; B) I>III>II; C) II>III>I; D) II>I>III; E) III>II>I.

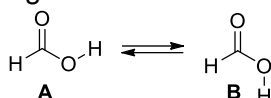
6. Acidul citric (acid 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxilic) reacționează cu metanolul și formează un amestec care conține numărul maxim **a** de esteri. Din acest amestec, prin cromatografie pe coloană de silicagel se separă **b** componente, iar prin cromatografie pe coloana de celuloză se separă **c** componente. Valorile **a**, **b** și **c** sunt:

A) a=7, b=7, c=5; B) a=6, b=4, c=6; C) a=6, b=6, c=4; D) a=5, b=4, c=5; E) a=7, b=5, c=7.

7. Acidul benzoic tratat succesiv cu CH₂N₂, CH₃MgI (în exces) și H₃O⁺ formează:

A) acetofenona; B) 2-fenil-2-propanol; C) 3-metilbenzoat de metil; D) 2-feniletanol, E) H₃C-C₆H₄-COOMgI.

8. Numărul diolilor stabili, izomeri de constituție, cu formula moleculară $C_6H_{14}O_2$, care prin oxidare cu o soluție de piridină* CrO_3 (reactiv Jones) formează un compus organic, ce reacționează cu reactiv Tollens în raport molar 1:2 și cu Na în raport molar 1:1, este:
A) 4; B) 5; C) 6; D) 7; E) 8.
9. Nu este corectă afirmația:
A) *N,N*-dimetil-*o*-toluidina este o bază mai tare decât *N,N*-dimetilanilina.
B) (2*S*),(3*S*)-diclorobutan și (2*R*),(3*R*)-diclorobutan nu sunt structuri superpozabile prin mișcări de translație și rotație.
C) Numărul maxim de atomi de carbon asimetrici pe care îi poate avea un compus cu formula moleculară $C_5H_9NCl_4$ este egal cu 4.
D) Numărul compușilor aromatici cu formula $C_{4n}H_{4n}Cl_n$ și N.E.=4 ce pot forma prin hidroliză compuși care reacționează cu reactivul Tollens este 5.
E) Raportul $[n-C_4H_9NH_2]/[n-C_4H_9NH_3^+]$ în soluție apoasă cu pH=5 (pK_a pentru $n-C_4H_9NH_3^+ = 11$) este 10^{-6} .
10. Calculele teoretice arată că structura **B** a acidului formic este cu 16,9 kJ/mol mai bogată energetic decât structura **A**.



Știind că pentru acidul formic cu structura **A** pK_a este 3,77, atunci pK_a -ul corespunzător structurii **B** este :

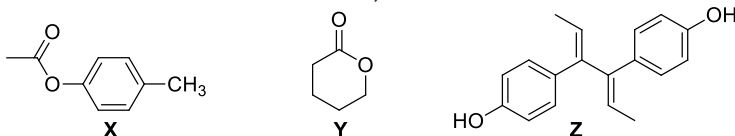
- A) < 3,77; B) > 3,77; C) = 3,77; D) -3,77; E) 1.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

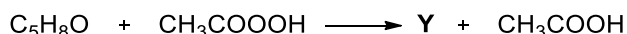
A. 15 puncte

Se dau următoarele substanțe:



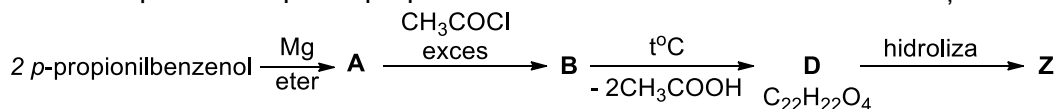
Cerințe:

1. Notați literele corespunzătoare compușilor hidrolizabili.
2. Scrieți formula de structură a produsului rezultat din transformarea lui **X** în prezența clorurii de aluminiu.
3. Scrieți formula structurală a compusului din care se poate obține substanța **Y**, conform reacției:



4. Referitor la substanța **Z**:

- a. Denumiți compusul **Z** ținând seama de stereochimia acestuia.
- b. Compusul **Z** se poate prepara conform următoarei scheme de reacții:

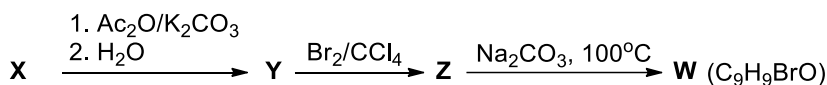


b1. Scrieți formulele structurale ale compușilor notați cu literele **B** și **D**.

b2. Scrieți numărul de stereoizomeri ai compușilor notați cu literele **B** și **D**.

B. 10 puncte

Acidul (2*E*)-3-(4-metoxifenil)-2-propenoic, notat cu litera **Y** în următoarea schemă de reacții, este folosit în cosmetică și medicină ca agent antibacterian:



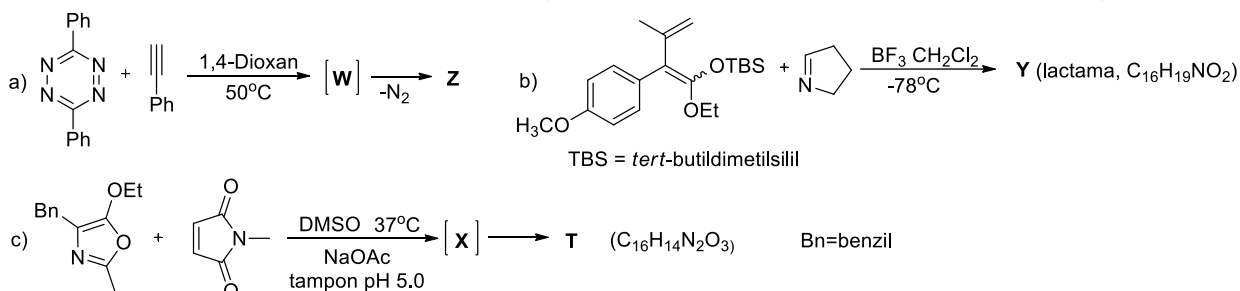
$C_8H_8O_2$

1. Scrieți formulele structurale ale compușilor notați cu literele **X**, **Y**, **Z** și **W**.
2. Precizați mecanismul reacției de transformare a lui **Y** în **Z** și scrieți formulele structurale ale stereoizomerilor rezultați.

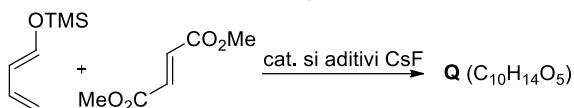
Subiectul al III-lea**(25 de puncte)**

Reacția Diels-Alder este cunoscută pentru formarea ciclurilor hexaatomice, utilizând 1,3-diene și dienofili. Variante ale acestei reacții implică folosirea hetero-1,3-dienelor și a heterodienofililor. Unul dintre cei mai întâlniți heteroatomi este azotul. Prin reacțiile de tip aza-Diels-Alder se formează heterocicluri cu azot, foarte des întâlnite în produșii naturali


1. Scrieți formulele de structură ale produșilor de reacție notați cu literele **W**, **Z**, **Y**, **X** și **T**:



2. Una dintre metodele de sinteză pentru medicamentul antiviral Oseltamivir folosește reacția Diels-Alder pentru a sintetiza intermediarul cheie **Q**, care este optic activ și se obține cu un exces enantiomeric de peste 95%,



a) Scrieți formula de structură a compusului **Q**

b) Indicați configurațiile atomilor de carbon (folosind ) din structura lui **Q**, știind că centrele chirale formate au configurații *RRS* (începând de la poziția alilică).

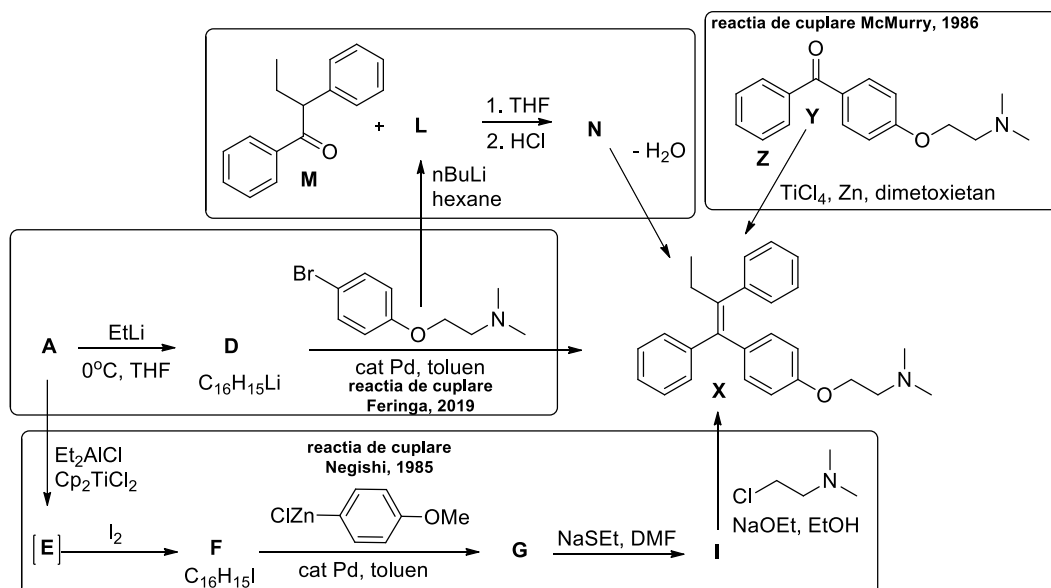
Subiectul al IV-lea**(30 de puncte)**

Îmbunătățirea continuă a metodelor de sinteză a compușilor biologic activi reprezintă un interes permanent al chimiștilor organicieni. Tamoxifenul (**X**) este medicament antitumoral eficient care, de-a lungul anilor, s-a obținut prin diferite metode conform schemelor de mai jos.

Una dintre primele metode a constat în reacția de cuplare McMurry (1986) dintre cetona **Y** și **Z**. Compusul **Z** are formula moleculară $C_9H_{10}O$ și se poate obține prin reacția benzenului cu clorură de propanoil, în cataliză de $AlCl_3$.

O altă metodă implică reacția cetonei **M** cu derivatul **L**, folosind tetrahidrofuran ca solvent, pentru a genera intermediarul **N**.

Metodele recente folosesc reacții de cuplare încrucișate catalizate de paladiu(0), precum reacția Negishi (1985) sau reacția Feringa (2019). Ambele metode pornesc de la compusul **A**, care are formula moleculară $C_{14}H_{10}$.



Se cere:

- a) Indicați configurația legăturii duble a tamoxifenului **X**.
- b) Scrieți formulele de structură ale compușilor **Z**, **L** și **N**.
- c) Scrieți formulele de structură ale compușilor **A**, **D**, **F**, **G**, și **I**.
- d) Descrieți mecanismul reacției de formare a lui **Z**.

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

Prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Lect. dr. Mihaela Matache, Universitatea din București

Prof. Carmen Bodea, Colegiul Național "Silvania", Zalău

Prof. Valeria Elena Teoteoi, Colegiul Național "Tudor Vladimirescu", Tg. Jiu

Prof. Kolumban Szidonia Laura, Liceul teoretic "Mikes Kelemen", Sf. Gheorghe

Prof. Costel Gheorghe, Colegiul Național "Vlaicu Vodă", Curtea de Argeș

Trimiteri bibliografice:

Bickelhaupt și colab. *ChemistryOpen* **2018**, 7, 995 – 1004.

Feringa și colab. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 2315-2320.

Coe și Scriven, *J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1*, **1986**, 475–477.

Miller, și Al-hassan, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2121–2123.

Robertson și Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2387–2393.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-26 martie 2019 Ediția a LIII-a

Proba teoretică Clasa a XII -a

Subiectul I

(20 de puncte)

La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

1. O soluție care conține un amestec de acid fosforic și acid sulfuric are pH-ul de 3,15. Se cunosc exponenții de aciditate:

$$pK_{a1 \text{ H}_3\text{PO}_4} = 2,15; pK_{a2 \text{ H}_3\text{PO}_4} = 7,2; pK_{a3 \text{ H}_3\text{PO}_4} = 12,32; pK_{a2 \text{ H}_2\text{SO}_4} = 1,987.$$

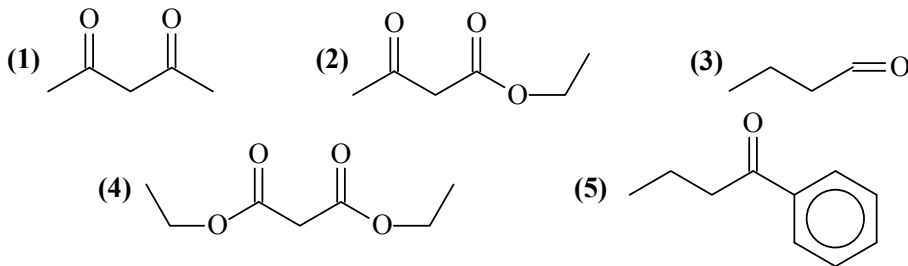
În această soluție există și următoarele specii chimice:

- A) H_2PO_4^- , SO_4^{2-} ;
- B) HPO_4^{2-} , HSO_4^- ;
- C) PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ;
- D) H_2PO_4^- , HSO_4^- ;
- E) H_3PO_4 , SO_4^{2-} .

2. Acidul lactic este produs de țesuturile organismului, în principal de mușchi, pentru obținerea de energie prin metabolizarea glucozei în absența oxigenului, proces numit glicoliză anaerobă. Sistemele tampon din organism mențin pH-ul sângelui la o valoare de 7,4. În absența sistemului de tamponare, la o concentrație a acidului lactic în sânge de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($K_{a(\text{acid lactic})} = 1,38 \cdot 10^{-4}$), pH-ul sângelui ar fi :

- A) $3 < \text{pH} < 4$;
- B) $4 < \text{pH} < 5$;
- C) $5 < \text{pH} < 6$;
- D) $6 < \text{pH} < 7$;
- E) $7 < \text{pH} < 8$.

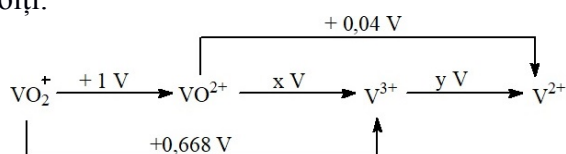
3. Se dau compușii:



Ordinea scăderii acidității compușilor este redată corect în seria:

- A) $1 > 2 > 3 > 4 > 5$;
- B) $1 > 3 > 4 > 2 > 5$;
- C) $1 > 2 > 4 > 3 > 5$;
- D) $2 > 3 > 4 > 1 > 5$;
- E) $1 > 3 > 2 > 5 > 4$.

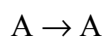
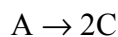
4. Se dă diagrama Latimer pentru speciile chimice de mai jos, în soluție acidă. Potențialele de reducere sunt date în volți.



Potențialele de reducere x și y au valorile:

- A) $x = -0,336 \text{ V}$, $y = +0,256 \text{ V}$;
- B) $x = -0,336 \text{ V}$, $y = -0,256 \text{ V}$;
- C) $x = +0,336 \text{ V}$, $y = +0,256 \text{ V}$;
- D) $x = +0,336 \text{ V}$, $y = -0,256 \text{ V}$;
- E) Niciun răspuns de mai sus nu este corect.

5. Se dă schema:



În spectrul $^1\text{H-RMN}$ al amestecului rezultat din reacțiile din schemă, raportul intensității semnalelor este: B (1H) : A (2H) : C (2H) = 4 : 2 : 1.

În amestecul rezultat din reacțiile din schemă, raportul masic B : A : C este:

- A) 67 : 27 : 6;
- B) 5 : 4 : 1;
- C) 57 : 29 : 14;
- D) 20 : 4 : 1;
- E) 38 : 61 : 31.

(Indicație: Intensitatea semnalului $^1\text{H-RMN}$ este direct proporțională cu numărul atomilor de H echivalenți - specificat în paranteză – și cu cantitatea de substanță din amestec.)

6. pH-ul unei soluții de acid clorhidric, de concentrație 10^{-8} M este:

- A) 6,85 ;
- B) 7.03 ;
- C) 7;
- D) 8;
- E) Niciun răspuns de mai sus nu este corect.

7. Substanța numită *fosgen* se folosește în sinteza organică fină a clorurilor acide și respectiv a izocianatilor. Câți atomi de fosfor sunt în molecula de fosgen ?

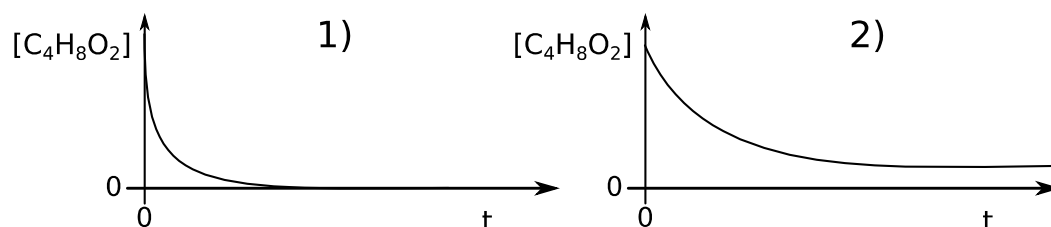
- A) un atom, fosgenul fiind o halogenură a fosforului care la încălzire generează fosfor;
- B) patru atomi, la descompunerea termică a fosgenului se obține o moleculă P_4 ;
- C) doi atomi, fosgenul fiind un compus al fosforului cu mare afinitate pentru apă;
- D) număr egal cu numărul atomilor de uraniu din uree;
- E) niciun răspuns de mai sus nu este corect.

(întrebare adaptată de către autori după o idee originală aparținând prof. Marius Andruh)

8. Produsul (1 litru)·(1 atmosferă) este echivalent cu :

- A) $1/22.4$ moli;
- B) 101.3 J;
- C) 273.15 K;
- D) $7.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mmHg}$;
- E) Niciun răspuns de mai sus nu este corect.

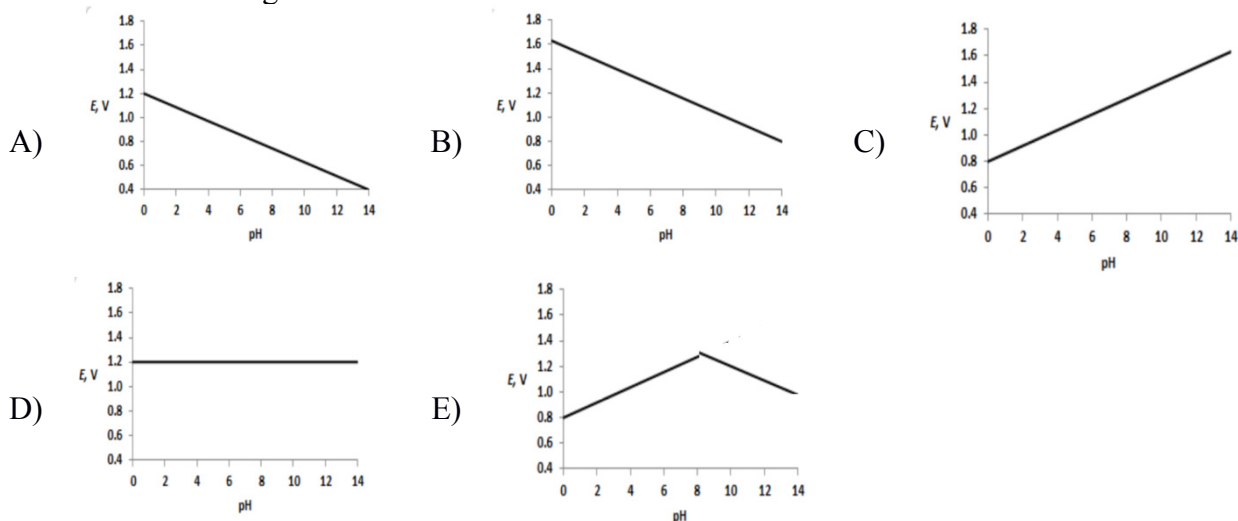
9. Se efectuează două experimente ce pornesc fiecare de la o soluție apoasă diluată de acetat de etil. Se obțin curbele concentrație-timp:



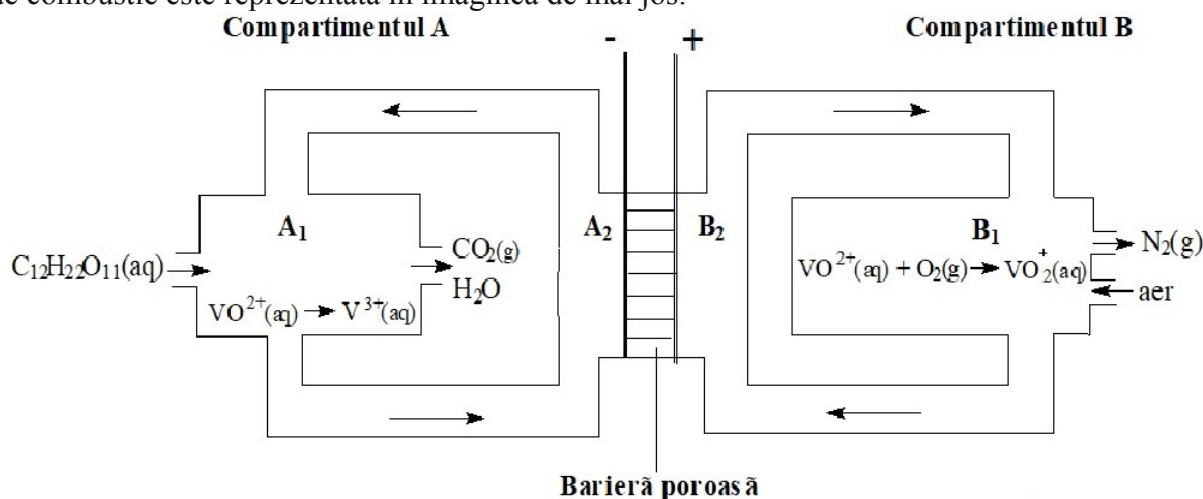
Experimentele 1) și respectiv 2) au fost efectuate în prezență de:

- A) 1) : $h\nu$; 2) : NaOH
- B) 1) : $h\nu$; 2) : HCl
- C) 1) : NaOH; 2) : HCl
- D) 1) : HCl; 2) : NaOH
- E) 1) : HCl; 2) : $h\nu$

10. Pentru procesul: $O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$ $\epsilon^\circ = 1,23 \text{ V}$. La presiunea de 1 atm și temperatura de 25° C , variația potențialului de reducere al O_2 , în funcție de pH, este redată corect în imaginea:



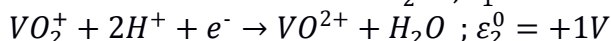
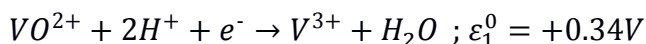
Pilele de combustie vor înlocui, în viitor, o mare parte din sursele convenționale de energie folosite în prezent. Aceste pile utilizează drept combustibil o sursă nepoluantă de energie. O pilă de combustie este reprezentată în imaginea de mai jos:



Inițial, în cele două compartimente **A** și **B** se găsesc ioni vanadil, VO^{2+} , în soluție puternic acidă. În compartimentul **A** ionul vanadil este redus la cationul V^{3+} , iar zaharoza este oxidată până la CO_2 și H_2O . În compartimentul **B** ionul vanadil este oxidat de către oxigen la ionul pervanadil, VO_2^+ .

Soluția cu cationul V^{3+} din zona **A** este pompată în zona **A**, iar soluția cu ionul pervanadil din zona **B** este pompată în zona **B**. La nivelul electrozilor inerti au loc procese din care rezultă din nou ionul vanadil, VO^{2+} .

Se cunosc potențialele standard de reducere:



Se cer:

- Scrieți ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere, precizând agentul reducător și agentul oxidant, precum și ecuația reacției globale din compartimentele **A** și **B**. **6p**
- Calculați volumul de aer, cu 20% O_2 (procente de volum), măsurat la 15°C și 1 atm, necesar în compartimentul **B**, dacă în compartimentul **A** se consumă 10,26 g de zaharoză. **5p**
- Scrieți ecuațiile proceselor care au loc la electrozi și ecuația reacției generatoare de curent electric. **3p**
- Calculați forța electromotoare standard și variația entalpiei libere standard, ΔG° , pentru pila de combustie. **2p**
- Se consumă cantități echivalente de zaharoză și aer în compartimentele corespunzătoare, iar tensiunea electromotoare a pilei este de 0,32 V. Știind că, inițial, în cele două compartimente concentrația ionului vanadil a fost $[\text{VO}^{2+}] = 2 \text{ M}$, iar temperatura s-a menținut constantă la 15°C , calculați concentrația molară a ionului V^{3+} în zona **A** și concentrația molară a ionului pervanadil în zona **B**. **9p**

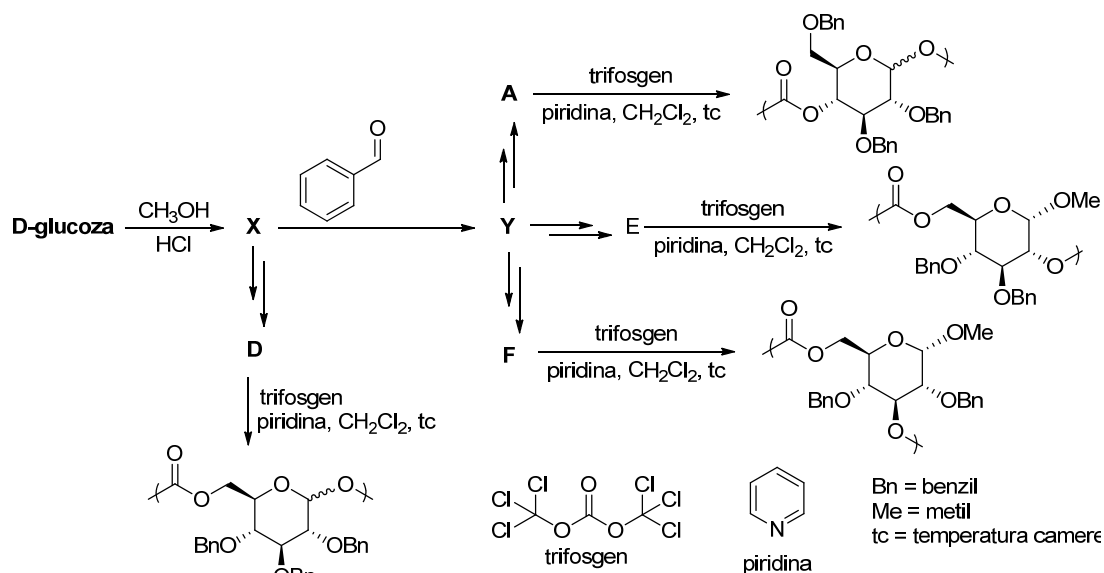
Informație:

Pentru procesul de reducere: $\text{ox} + n e^- \rightarrow \text{red}$, ecuația lui Nernst este:

$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$, unde ε - potențialul de reducere, ε^0 - potențialul standard de reducere, $[\text{ox}]$ - concentrația molară a formei oxidate, $[\text{red}]$ - concentrația molară a formei reduse.

Sinteza polimerilor biodegradabili de tipul policarbonaților implică utilizarea monozaharidelor ca monomeri. Astfel de exemple au fost realizate pornind de la derivații ai D-glucozei. Monomerii **A**, **D**, **E** și **F** au două grupări hidroxil libere (neprotejate) și s-au folosit pentru reacții de polimerizare cu co-monomerul fosgen (generat în mediul de reacție din trifosgen), în prezență de piridină ca bază, pentru a prepara patru tipuri de policarbonați cu constituții diferite.

Monomerii **A**, **E** și **F** s-au sintetizat pornind de la compusul **Y**, iar **D** pornind de la compusul **X**, folosind reacții specifice zaharidelor de protejare/deprotejare a grupărilor hidroxil. **X** și **Y** sunt derivați ai D-glucozei și se obțin conform schemei de mai jos:



Cerinte:

a) Completați spațiile libere din tabelul următor:

21p

(tabelul se află deja liniat pe foaia de concurs)

	Cerință:	Formula de perspectivă Haworth	Formula de conformație scaun
1	Scrieți formula anomerului α -D glucoză		
	Scrieți formula anomerului β -D glucoză		
2	Scrieți formula compusului X	nu se completează	
	Scrieți formula compusului Y	nu se completează	
3	Scrieți formula monomerului A	nu se completează	
	Scrieți formula monomerului D	nu se completează	
	Scrieți formula monomerului E	nu se completează	
	Scrieți formula monomerului F	nu se completează	

b) Scrieți mecanismul reacției de acilare a D-glucopiranozei cu anhidridă acetică, în prezența acetatului de sodiu, exemplificând pentru o grupare hidroxil, cu un rest organic R. **4p**

(Adaptare după: *Macromolecules*, 2016, 49 (20), pp 7857–7867)

Pentru studiul termocinetic al reacției de descompunere a SO_2Cl_2 (p.f. = $69,4^\circ\text{C}$) se utilizează un reactor închis operat la presiune constantă (1 atm), termostatat la 127°C . Reactorul conține inițial 8,2 grame argon și 13,5 grame SO_2Cl_2 . După 12 secunde de la începutul reacției, presiunea parțială de SO_2Cl_2 are valoarea de 0,326 atm.

Se dau următoarele date termochimice în tabelul alăturat:

	$\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$
$\Delta_f H_{400\text{K}}^0$ (kJ/mol)	-346.50	-292.55
$S_{400\text{K}}^0$ (J/(mol K))	334.97	260.45

Pentru $\text{Cl}_{2(g)}$ se cunosc coeficienții polinoamelor Shomate:

$$t = \frac{T(K)}{1000} \quad H_T^0 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = H_{298.15}^0 + A \cdot t + B \cdot \frac{t^2}{2} + C \cdot \frac{t^3}{3} + D \cdot \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H$$

$$S_T^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = A \cdot \ln(t) + B \cdot t + C \cdot \frac{t^2}{2} + D \cdot \frac{t^3}{3} - \frac{E}{2 \cdot t^2} + G$$

A	B	C	D	E	F	G	H
33,0506	12,2294	-12,0651	4,38533	-0,159494	-10,8348	259,029	0

Cerințe:

- a) calculați volumul inițial al reactorului; **2p**
 b) calculați valorile constantelor de echilibru K_x și K_p ; **10p**
 c) scrieți ecuația vitezei de transformare a SO_2Cl_2 ; **3p**
 d) calculați constanta de viteză a reacției directe, justificând raționamentul utilizat; **5p**
 e) calculați maximul valorii vitezei reacției inverse. **10p**

Indicații:

- _ 1 bar = 10^5 Pa; 1 atm = $1,013 \cdot 10^5$ Pa; se va considera 1 bar = 1 atm.
 _ ordinele parțiale de reacție sunt egale cu molecularitățile
 _ comportament ideal al gazelor

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală
a Olimpiadei Naționale de Chimie
Vă urează
Succes!

Subiecte elaborate de:

Bogdan Jurca – Universitatea din București
 Mihaela Matache – Universitatea din București
 Vasile Sorohan – Colegiul Național „Costache Negruzzi” Iași
 Marin Florin Ilieș – Colegiul Național „Decebal” Deva
 Anița Lunčan – Colegiul Național „Emanuil Gojdu” Oradea
 Dan Rotariu – Colegiul Național „Moise Nicoară” Arad

Se dau:

$R=0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $R=8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $F=96485 \text{ C/mol}$;

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Se va considera $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$;

$1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$; masele atomice se regăsesc în Tabelul Periodic de pe pagina următoare.

Anul acesta se implinesc 150 de ani de când elementele au început să fie aranjate astfel:

1													18																																
1 H 1	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003																												
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 11	6 C 12.	7 N 14	8 O 16.	9 F 19	10 Ne 20.18																												
11 Na 23	12 Mg 24.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 23	14 Si 28.	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 40																												
19 K 39	20 Ca 40	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 80	36 Kr 83.80																												
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29																												
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																												
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)																																									
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.05</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np 237.05</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (254)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (256)</td> <td>102 No (254)</td> <td>103 Lr (257)</td> </tr> </table>																		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97																																
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)																																