



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CRAIOVA, 2-6 aprilie 2018 Ediția a LII-a

Proba teoretică Clasa a XII -a

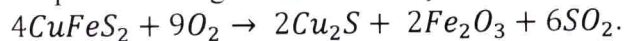
Subiectul I (20 de puncte)

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. Constantele de aciditate ale acidului oxalic, $H_2C_2O_4$, sunt $K_{a1} = 5 \cdot 10^{-2}$ și $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-5}$, iar pentru acidul acetic, $CH_3 - COOH$, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Specia cu caracterul bazic cel mai pronunțat este:

- A) $HC_2O_4^-$;
- B) H_3O^+ ;
- C) $C_2O_4^{2-}$;
- D) $CH_3 - COO^-$;
- E) niciun răspuns nu este corect.

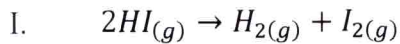
2. Prăjirea oxidantă a calcopiritei decurge conform ecuației chimice:



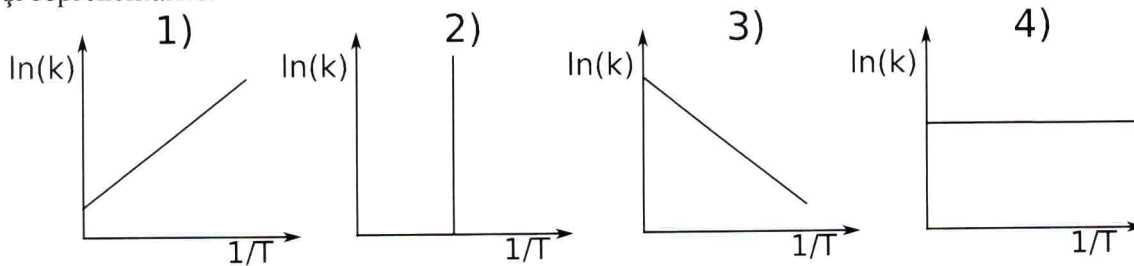
Numerele de oxidare ale cuprului și fierului în calcopirită ($CuFeS_2$) sunt:

- A) +1, +3;
- B) +2, +2;
- C) +1, +2;
- D) +2, +3;
- E) Niciun răspuns corect.

3. Se dau reacțiile:



și reprezentările:



Correspondența corectă reacție-diagramă este:

- A) I. \rightarrow 1) ; II. \rightarrow 2)
- B) I. \rightarrow 2) ; II. \rightarrow 3)
- C) I. \rightarrow 1) ; II. \rightarrow 4)
- D) I. \rightarrow 4) ; II. \rightarrow 1)
- E) I. \rightarrow 3) ; II. \rightarrow 4)

4. Metalurgia fierului este un proces complex. În furnal are loc și procesul caracterizat de reacția chimică $FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$. Alegeți afirmația corectă privind acest proces:

- A) K_p este dat de raportul $\frac{p_{CO_{(g)}} \cdot p_{CO_{2(g)}}}{p_{Fe_{(s)}} \cdot p_{FeO_{(s)}}}$;
- B) la creșterea presiunii echilibrul se deplasează în sensul formării fierului solid;
- C) K_p depinde de temperatura la care se desfășoară procesul;
- D) raportul p_{CO_2}/p_{CO} nu depinde de valoarea K_p la o temperatură dată;
- E) la creșterea volumului echilibrul se deplasează în sensul formării fierului solid.

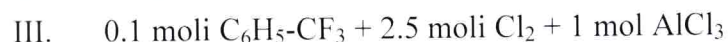
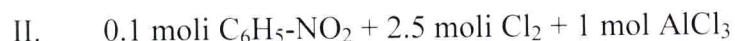
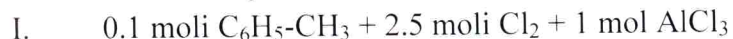
5. Se dau reacțiile:



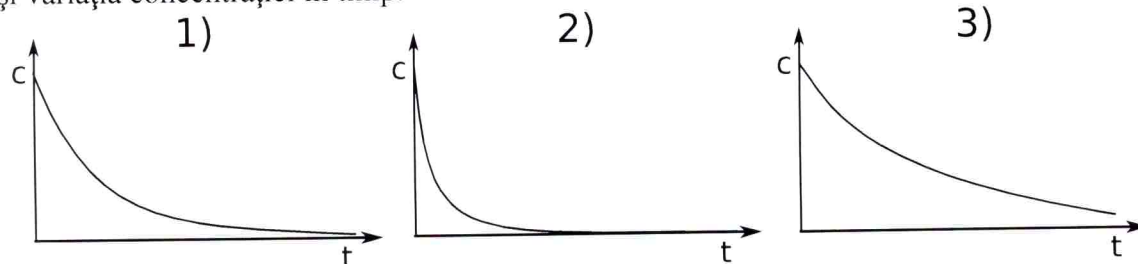
Este adevărată afirmația:

- A) reacția (1) este exotermă;
- B) reacția (2) este endotermă;
- C) reacția (1) este endotermă;
- D) reacția (1) este mai rapidă decât reacția (2);
- E) niciun răspuns nu este corect.

6. Se dau reacțiile:



și variația concentrației în timp:



Corespondența corectă reacție-diagramă este:

A) I. → 1) ; II. → 2) ; III. → 3)

B) I. → 2) ; II. → 3) ; III. → 1)

C) I. → 3) ; II. → 1) ; III. → 2)

D) I. → 1) ; II. → 3) ; III. → 2)

E) I. → 2) ; II. → 1) ; III. → 3)

7. Se dau ionii complecși: (1) $[CoCl_4]^{2-}$ și (2) $Ni(CN)_4]^{2-}$. Este adevărată afirmația:

A) ionul (1) are geometrie plan pătrată și ionul (2) are geometrie tetraedrică;

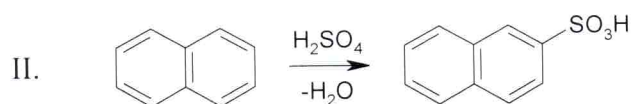
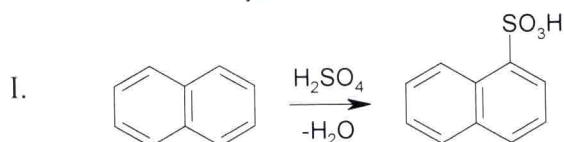
B) ionul (2) are geometrie tetraedrică;

C) ambii ioni au geometrie tetraedrică;

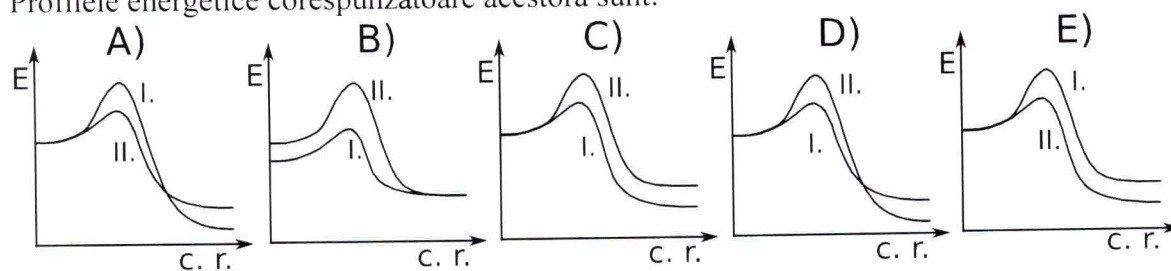
D) ambii ioni au geometrie plan-pătrată;

E) niciun răspuns nu este corect.

8. Se dau reacțiile:



Profilele energetice corespunzătoare acestora sunt:



(c.r. = coordonată de reacție)

9. La presiune ambientantă, valoarea capacității calorice a gheții scade la răcire. Pentru determinarea unui set de valori se efectuează experimentele:

- 1) Se extrag 226.8 cal. din 6 g gheață și rezultă $c = 0.15 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 2) Se extrag 97.5 cal. din 2.5 g gheață și rezultă $c = -0.15 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 3) Se extrag 330 cal. din 12 g gheață și rezultă $c = 0.1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Rezultatele obținute duc la concluzia:

- A) Experimentele 1 și 2 sunt corecte, 3 incorect
- B) Experimentele 1 și 3 sunt corecte, 2 incorect
- C) Experimentul 1 este corect, 2 și 3 incorecte
- D) Experimentul 2 este corect, 1 și 3 incorecte
- E) Experimentul 3 este corect, 1 și 2 incorecte

10. Acidul sulfuric este un acid tare în prima treaptă de ionizare și mai slab în a doua treaptă de ionizare ($K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$). pH-ul unei soluții de acid sulfuric de concentrație 0,1M este:

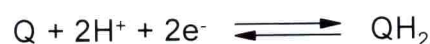
- A) 0,7 ;
- B) 0,95 ;
- C) 1 ;
- D) 1,05 ;
- E) 1,4.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

A. 10 p

Electrodul de chinhidronă este un electrod redox care constă dintr-un fir de platină cufundat într-o soluție ce conține un amestec echimolar de p-benzochinonă (Q) și hidrochinonă (QH₂). Electrodul de chinhidronă este folosit ca electrod indicator de pH. Procesul de electrod este dat de ecuația:



La oxidarea izopropanolului la acetonă se folosește electrodul de chinhidronă ca electrod indicator de pH. Știind că în amestecul de reacție, cu excepția ionilor H⁺, toți ceilalți componenți au concentrația 1 M, să se calculeze în ce domeniu de pH, la 25° C, poate avea loc reacția de oxidare a izopropanolului la acetonă, utilizând ionul HCrO₄⁻ (care se reduce la Cr³⁺), astfel încât să nu se oxideze hidrochinona la p-benzochinonă. Se cunosc potențialele standard de reducere:

$$\varepsilon_{\text{HCrO}_4^-|\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,3 \text{ V}, \quad \varepsilon_{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}||(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}}^0 = 0,278 \text{ V} \text{ și } \varepsilon_{\text{Q}|\text{QH}_2}^0 = 0,698 \text{ V}.$$

B. 15 p

Un acid slab HA se prezintă sub forma unui amestec de doi tautomeri T₁ și T₂. În soluție, între acești tautomeri se stabilește un echilibru dinamic. Sunt bine cunoscuți derivații organici pentru ambele forme tautomere. În condiții obișnuite, fracția molară a tautomerului T₁ este 0,995. Cu creșterea temperaturii, crește și fracția molară a celui de-al doilea tautomer. Soluția apoasă (1), care conține 1,73 g de acid HA în 900 mL de soluție, se neutralizează parțial cu NaOH. În soluția (2) obținută, raportul molar acid : sare este 1 : 10, iar pH-ul soluției este 10,2. În continuare se adaugă cantitatea stoichiometric necesară de NaOH, obținându-se 1000 mL de soluție (3) cu pH = 11. Peste soluția (3) se adaugă hipoclorit de sodiu și are loc o reacție care este folosită la tratarea apelor industriale uzate înainte de deversare. Din reacție rezultă trei produși, printre care două săruri folosite curent în patiserie.

Se cer: B.1) constanta de aciditate a acidului slab HA;

B.2) formula moleculară a acidului HA și formulele structurale ale tautomerilor T₁ și T₂;

B.3) pH-ul soluției (1);

B.4) constanta echilibrului de tautomerizare, în condiții obișnuite;

B.5) ecuația reacției chimice care are loc la tratarea soluției (3) cu hipoclorit de sodiu și stabilirea coeficienților prin metoda redox.

Informație:

Pentru procesul de reducere: $ox + ne^- \rightarrow red$, ecuația lui Nernst, la 25⁰ C este:

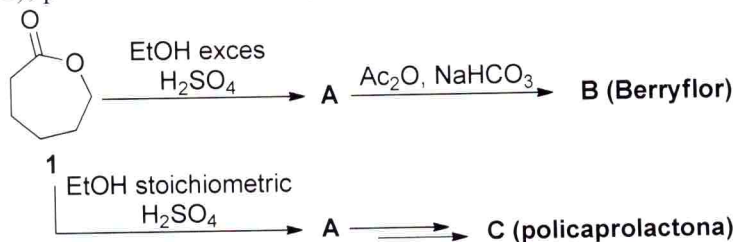
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

unde ε - potențialul de reducere, ε^0 - potențialul standard de reducere,

$[ox]$ - concentrația molară a formei oxidate, $[red]$ - concentrația molară a formei reduse.

Subiectul al III-lea**(25 de puncte)****A. 15 p**

Compusul comercial (1), ϵ -caprolactona, este disponibil și convenabil ca materie primă pentru obținerea de produși utili în diverse domenii. Spre exemplu, Berryflor, o substanță cu aromă de zmeură, utilizată la fabricarea de parfumuri și cosmetice, are ca materie primă lactona (1), prin intermediarul A, conform schemei de mai jos:



<https://shop.perfumersapprentice.com/p-6014-berryflor-givaudan.aspx>

Se cer:

A.1) structurile A, B și C;

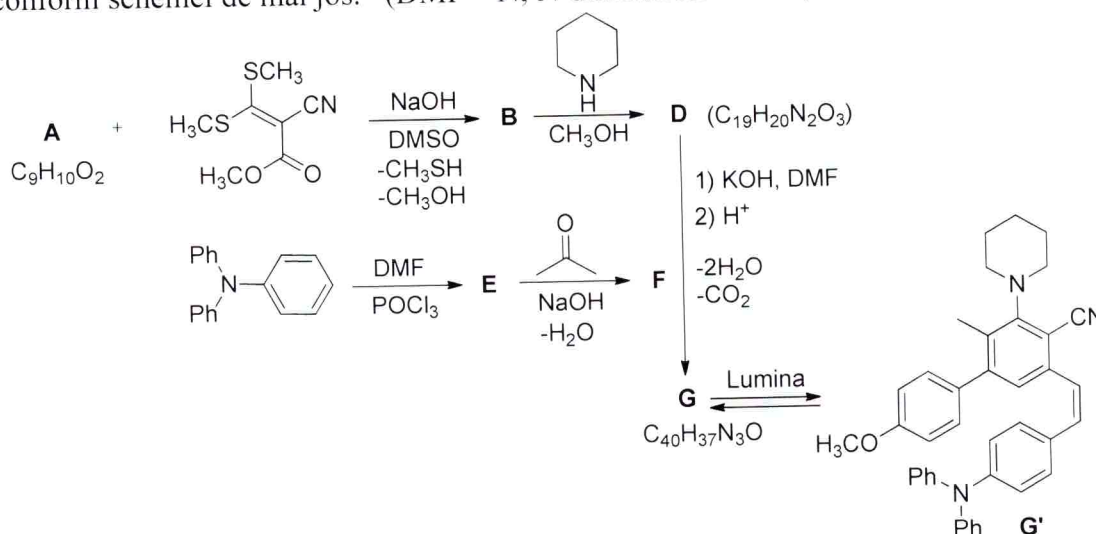
A.2) descrierea mecanismului reacției de obținere a compusului A;

A.3) ecuațiile reacțiilor care au loc la obținerea policaprolactonei. Explicați diferența de reactivitate în funcție de cantitatea de alcool utilizată.

A.4) ecuația reacției de obținere a lactonei într-o singură etapă folosind un peracid.

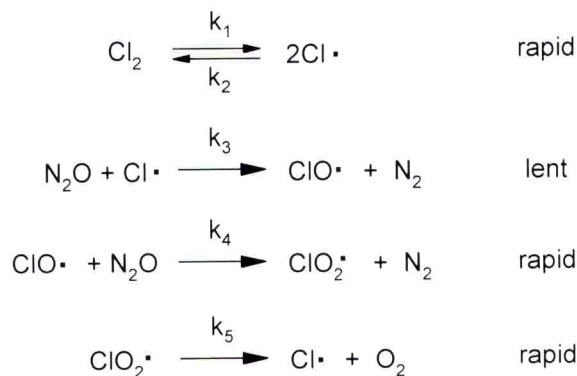
B. 10 p

Fluorescența este fenomenul de emisie a luminii de către o substanță care a absorbit radiație electromagnetică. Compușii organici care emit lumină sunt de mare interes pentru aplicații în fabricarea dispozitivelor luminoase pe care le întâlnim în viața de zi cu zi (ex. LED-uri). Un astfel de compus fluorescent este compusul G, care poate fi sintetizat (*J. Org. Chem.* **2018**) conform schemei de mai jos. (DMF – N, N-dimetilformamidă; DMSO – dimetilsulfoxid)



Scrieți structurile compușilor A, B, D, E, F, G, știind că A este o cetonă *p*-substituită și B este un compus cu nesaturarea echivalentă 10.

Pentru validarea mecanismului:



s-au efectuat următoarele măsurători cinetice:

Nr. experiment	$p_{\text{N}_2\text{O}}^0$ (mm Hg)	$p_{\text{Cl}_2}^0$ (mm Hg)	Viteză inițială de reacție, v_r^0 (mmHg·min ⁻¹)	Temperatură (K)
1	30	4	0,30	800
2	15	4	0,15	800
3	30	1	0,15	800
4	30	4	0,60	810

unde $p_{\text{N}_2\text{O}}^0$ și $p_{\text{Cl}_2}^0$ reprezintă presiunile parțiale inițiale ale reactanților.

Cerințe:

- a) scrieți ecuația de reacție globală și deduceți expresia legii de viteză; 6p
 b) confirmați legea de viteză determinând ordinele parțiale de reacție; 2p
 c) determinați constanta de viteză; 2p
 d) calculați $t_{2/3}$ pentru experimentele 1 și 3; 14p
 e) calculați energia de activare și factorul preexponențial. 6p

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Se dau:

$R=0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $R=8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,013\cdot 10^5 \text{ Pa}$;

$1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$; masele atomice în sistemul periodic de pe pagina următoare.

Subiecte elaborate de:

Bogdan Jurca – Universitatea din București

Mihaela Matache – Universitatea din București

Vasile Sorohan – Colegiul Național „Costache Negruzzi” Iași

Irina Popescu – Colegiul Național "Ion L. Caragiale" Ploiești

Georgiana Leontescu – Colegiul Național „Ienăchiță Văcărescu” Târgoviște

