OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
IAŞI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-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 şi ştersături pe foaia de concurs.**

1. Se dau ionii: 1) p-fluorofenilamoniu, 2) fenilamoniu, 3) p-metoxiamoniu, 4) p-tolilamoniu, 5) p-clorofenilamoniu. Ordinea descrescătoare a acidității este redată corect în seria:

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

2. Numărul de oxidare al azotului în clorura de fenilamoniu este:

A) +3;
B) +2;
C) –2;
D) –3;
E) –4.

3. La titrarea unei soluții de acid monoaminomonocarboxilic cu o soluție de acid clorhidric, $pK_{b_1} = 4,3$ corespunde transformării formei anionice în amfion, iar $pK_{b_2} = 11,7$ corespunde transformării amfionului în forma cationică. La pH = 6:

A) predomină forma neionizată;
B) predomină forma cationică;
C) amfionul este pe jumătate transformat în forma cationică;
D) predomină forma anionică;
E) concentrațiile formelor anionică şi cationică sunt egale.

4. Alegeţi afirmaţia corectă:

A) un acid în soluţie diluată este un acid slab;

B) pentru dozarea unei probe de acid clorhidric cu o soluţie de hidroxid de sodiu 0,1 M este indicat să se utilizeze ca indicator metiloranjul şi nu fenolftaleina;

C) o soluţie de amoniac, de concentraţie 0,1 M, are pH = 11,125 ($pK_{b\ (NH_3)} = 4,75$);

D) pH-ul unei soluţii de bază slabă BOH este mai mic decât pH-ul unei soluţii de bază slabă MOH, ambele soluţii având aceeaşi concentraţie, atunci când $pK_{b\ (BOH)} < pK_{b\ (MOH)}$;

E) dietilamina este o bază mai slabă decât trietilamina.

5. Cunoscând valoarea entalpiei de vaporizare a apei $\Delta_{vap}H^o$ = +44 kJ·mol^{-1} (la 37 °C), căldura necesară pentru evaporarea unui dm^3 de apă (se consideră densitatea apei 1 g·cm^{-3}), prin transpiraţie, este:

A) 244,4 kJ;

B) 584,24 kcal;

C) 44 MJ;

D) 5,84 Mcal;

E) 4400 J.

6. Dacă pentru apă, la 0 °C, entalpia de sublimare este $\Delta_{sub}H^o$ = +51,08 kJ·mol^{-1}, respectiv entalpia de solidificare este $\Delta_{solidificare}H^o$ = –6,01 kJ·mol^{-1}, entalpia de vaporizare $\Delta_{vap}H^o$ (în aceleaşi condiţii) este:

A) $\Delta_{vap}H^o$ = +45,07 kJ·mol^{-1};

B) $\Delta_{vap}H^o$ = +57,09 kJ·mol^{-1};

C) $\Delta_{vap}H^o$ = +44,00 kJ·mol^{-1};

D) $\Delta_{vap}H^o$ = –57,09 kJ·mol^{-1};

E) Nu poate fi calculată, deoarece la 0 °C tranziţia $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ nu are loc.

7. Se dau entalpiile standard de formare: $\Delta_f H^0_{SO_2(g)} = -297\ kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_f H^0_{NO(g)} = +90,29\ kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_f H^0_{CO_2(g)} = -94,13\ kcal \cdot mol^{-1}$, $\Delta_f H^0_{H_2O(l)} = -285,8\ kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_f H^0_{CO(g)} = -26,41\ kcal \cdot mol^{-1}$. Compusul cel mai stabil este:

A) SO_2;

B) NO;

C) CO_2;

D) H_2O;

E) CO .

8. S-a demonstrat că mecanismul reacţiei dintre substanţa A şi B:

$$2A + B \rightarrow C + 2D$$

implică două etape elementare:

$$(1) \quad A + B \xrightarrow{lent} E + D$$

$$(2) \quad A + E \xrightarrow{rapid} C + D$$

Dacă se menţin constante temperatura şi concentraţia substanţei B, la triplarea concentraţiei substanţei A, viteza de reacţie:

A) nu se modifică;

B) se dublează;

C) creşte de 9 ori;

D) creşte de 6 ori;

E) se triplează.

9. Se dau speciile chimice: (1) Cr^{2+}, (2) H_2, (3) Zn, (4) Li, (5) F^-.

Ştiind că: $\varepsilon^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0,41\ V$, $\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763\ V$, $\varepsilon^0_{Li^+/Li} = -3,045\ V$, $\varepsilon^0_{F_2/F^-} = +2,87\ V$, (exprimate în raport cu electrodul normal de hidrogen), ordinea descreşterii puterii reducătoare este:

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

10. Procesul de disociere a unei molecule de apă în atomii componenţi are loc în două etape:

$H_2O_{(g)} \rightarrow H\cdot_{(g)} + HO\cdot_{(g)}$ $\Delta H = 501,78\ kJ\cdot mol^{-1}$

$HO\cdot_{(g)} \rightarrow H\cdot_{(g)} + \cdot O\cdot_{(g)}$ $\Delta H = 423,48\ kJ\cdot mol^{-1}$

Energia legăturii O — H din molecula de apă este:

A) $462,63\ kJ\cdot mol^{-1}$;
B) $925,26\ kJ\cdot mol^{-1}$;
C) $231,31\ kJ\cdot mol^{-1}$;
D) $693,94\ kJ\cdot mol^{-1}$;
E) $463,36\ kJ\cdot mol^{-1}$.

Subiectul al II-lea (20 de puncte)

Informaţii:

Diagrama Latimer se foloseşte pentru a calcula potenţialul redox standard de electrod (ε^0) al oricărui cuplu Ox/Red, atunci când sunt cunoscute potenţialele redox standard ale celorlalte cupluri care alcătuiesc diagrama.

Pentru procesul de reducere $ox + ne^- \rightarrow red$, ecuaţia lui Nernst, la 25 °C, este:

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

$[ox]$-concentraţia molară a formei oxidate,
$[red]$-concentraţia molară a formei reduse,
$\varepsilon_{ox|red}$-potenţialul de reducere,
$\varepsilon^0_{ox|red}$-potenţialul de reducere standard.

Diagrama Latimer pentru compuşii americiului, la pH = 0 şi T = 298,15 K, este următoarea:

$$AmO_2^+ \xrightarrow{+0,82V} Am^{4+} \xrightarrow{+2,62V} Am^{3+} \xrightarrow{-2,3V} Am^{2+} \xrightarrow{-1,95V} Am$$

Americiul este un metal activ.

Toţi ionii din soluţie care participă la procesele redox au concentraţia 1 M.

Cerinţe:

II.1) Scrieţi ecuaţiile proceselor de oxidare, de reducere şi ecuaţia reacţiei globale pentru fiecare reacţie care ar putea avea loc între americiul metalic şi soluţia diluată de acid clorhidric şi apoi calculaţi forţa electromotoare standard în fiecare caz. **10 p**

II.2) Pe baza rezultatelor obţinute la subpunctul anterior (II.1), scrieţi ecuaţia reacţiei chimice care are loc între americiul metalic şi soluţia diluată de acid clorhidric. **2 p**

II.3) Oxocationul americiului se obţine folosind agenţi oxidanţi puternici precum ozonul, în mediu puternic acid. Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice care are loc la oxidarea sărurilor de $Am^{(III)}$ cu ozon, în mediu puternic acid. **3 p**

II.4) Calculaţi raportul maxim dintre presiunea oxigenului şi presiunea ozonului la care formarea oxocationului americiului este posibilă într-o soluţie de săruri de $Am^{(III)}$. **5 p**

$$\left(\varepsilon^{0}_{O_3,H^+\,|\,O_2,H_2O} = 2{,}07\ V\right)$$

Subiectul al III-lea (20 de puncte)

Etinil-colesterol – probă de vizualizare a sterolilor prin microscopia de fluorescenţă

Colesterolul (structura din Figura 1) este o lipidă fundamentală a membranelor celulelor eucariote şi joacă un rol foarte important în numeroase procese celulare, fiind precursor al unor biomolecule esenţiale precum oxisterolii şi hormonii steroidici.

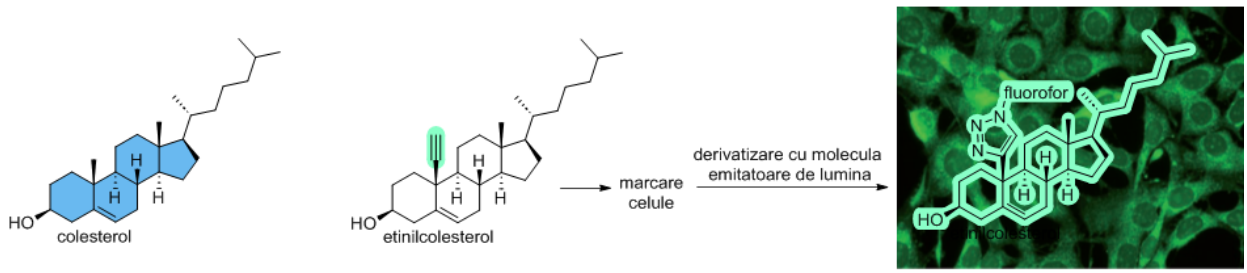
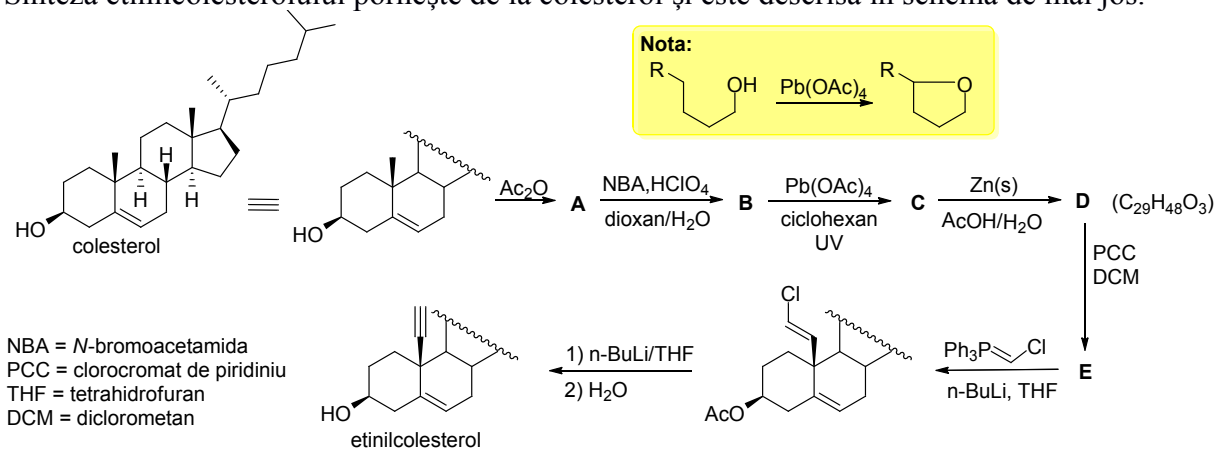


Figura 1: Structura colesterolului, a analogului etinilcolesterolului şi metoda de vizualizare a proceselor celulare prin microscopie de fluorescenţă

Cerinţă III.1) Scrie numărul de stereoizomeri posibili ai colesterolului şi indică cu un asterisc centrele chirale. **3 p**

O metodă de studiu al rolului colesterolului în procesele celulare este reprezentată de microscopia de fluorescenţă, prin care se pot vizualiza componente celulare cu ajutorul unor molecule care emit lumină la iradiere cu lumină vizibilă (Figura 1). Profesorul Adrian Şalic (fost medaliat cu aur la IChO Ungaria 1987) a sintetizat un analog al colesterolului conţinând o grupare etinil în locul metilului axial din poziţia C-19 a colesterolului şi a demonstrat că acest analog imită foarte bine proprietăţile biologice ale colesterolului. Această moleculă a permis vizualizarea membranelor celulare prin microscopie de fluorescenţă după derivatizarea cu un fluorofor.

Sinteza etinilcolesterolului porneşte de la colesterol şi este descrisă în schema de mai jos.



Cerinţă III.2) Scrie formulele de structură pentru compuşii notaţi cu literele **A**, **B**, utilizând pentru a indica stereochimia. **8 p**

Cerinţă III.3) Scrie formulele de structură pentru compuşii notaţi cu literele **C**, **D**, **E**. **9 p**

(problemă adaptată după : Salic, A., *Chembiochem.* **2015**, 16, 611-617)

IV.A) 20 p

Informație:

n-Octanul este un compus cu largă aplicabilitate practică, folosit în principal în industria combustibililor. Pe lângă acest rol esențial, *n*-octanul este utilizat ca solvent nepolar în sinteze chimice sau cromatografie, datorită volatilității moderate și lipsei de polaritate, dar și ca model termodinamic pentru proiectarea și optimizarea proceselor industriale care implică hidrocarburi.

Cerințe:

IV.A.1) Tranzițiile de fază pot fi analizate din punct de vedere termodinamic. Cunoscând că la vaporizarea unui compus în condiții de echilibru este validă dependența ΔSdT=ΔVdP, să se arate că se poate deduce relația $\frac{d\ln P}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$, dacă se consideră că vaporii au comportare ideală, iar volumul molar al lichidului este neglijabil în raport cu volumul molar al gazului. **4 p**

IV.A.2) Considerând validă relația $\frac{d\ln P}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$ (ecuația Clausius-Clapeyron), deduceți forma integrală a acesteia, considerând că $\Delta_{vap}H$ este independent de temperatură. **1 p**

IV.A.3) Să se determine entalpia de vaporizare $\Delta_{vap}H$ pentru *n*-octan. **3 p**

IV.A.4) 34,26 g de octan se evaporă la 40 °C și 1 atm în condiții infinit de aproape de starea de echilibru. Care este lucrul mecanic efectuat de sistem ? Cum interpretați valoarea obținută ? **4 p**

IV.A.5) Ce cantitate de căldură trebuie furnizată unui litru de *n*-octan, pentru a-l încălzi de la 40 °C până la vaporizarea completă ? Se consideră că nu există pierderi de căldură. **4 p**

IV.A.6) Care este deplasarea punctului de topire al *n*-octanului solid în jurul temperaturii de topire normală, pentru o creștere a presiunii cu o atmosferă ? **4 p**

Indicații pentru subiectul IV.A:

_Pentru masa molară a *n*-octanului utilizați valoarea exactă indicată în tabelul de mai jos.
_Se consideră comportament ideal al tuturor substanțelor, dacă nu se precizează altfel în textul problemei.
_R = 0,082 L·atm·mol^{-1}·K^{-1}; R = 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1}
_Pentru definirea condițiilor standard se va considera 1 atm = 1 bar = 760 mmHg = 101325 Pa
_Se consideră 0 °C = 273,15 K
_1 cal = 4,184 J = 0,0413 L·atm

Pentru ***n*-octan**	
Masa molară M (g·mol^{-1})	114,23
Temperatura de topire normală (°C)	t_{top}= –56,5
$\Delta_{top}H$ (kJ·mol^{-1})	4,7
Densitate *n*-octan lichid (kg·m^{-3}) (la temperatura)	698 (40 °C)
Densitate *n*-octan lichid (kg·m^{-3}) (la temperatura)	840 (–56,5 °C)
Densitate *n*-octan solid (kg·m^{-3}) (la temperatura)	886 (–56,5 °C)

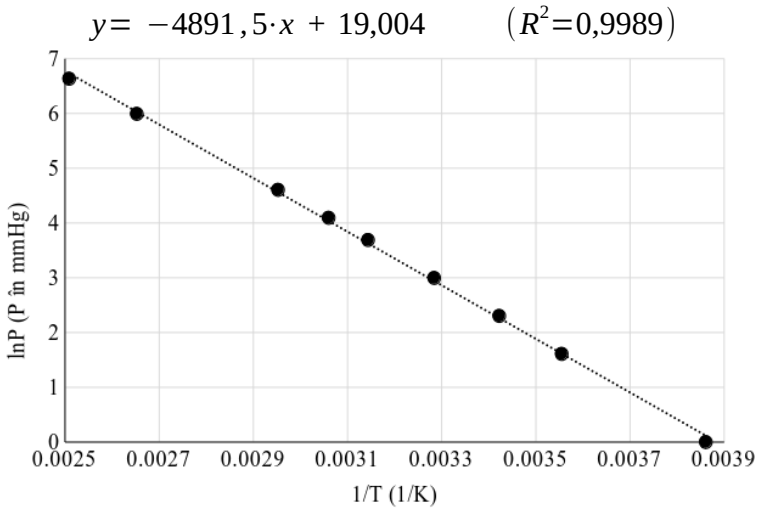
Pentru ecuația: $C_p(T) = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2$, unde C_p este în $J \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$, iar T în K.

	C_1	C_2	C_3	T (K)
n-octan lichid	$2{,}2483 \cdot 10^5$	$-1{,}8663 \cdot 10^2$	$9{,}5891 \cdot 10^{-1}$	217<T<460

(sursa: Perry's Chem. Eng. Book)

Presiunea de vapori a *n*-octanului în funcție de temperatură (sursa: Perry's Chem. Eng. Book):

t (°C)	**P (mmHg)**
–14,0	1
8,3	5
19,2	10
31,5	20
45,1	40
53,8	60
65,7	100
104,0	400
126,0	760



Dependența lnP în funcție de 1/T pentru *n*-octan

IV.B) 20 p

Reacțiile de formare a legăturii C-N prezintă o importanță sintetică deosebită, fiind utilizate pe larg în etapele de sinteză a numeroase molecule de uz farmaceutic, agrochimic, etc. O variantă modernă a cuplării C-N este reprezentată de reacția halogenurilor de aril cu amine în prezența unor catalizatori omogeni (PdL_n, CuL_n ; L = ligand) sau heterogeni (Cu_2O, săruri de Cu^+, Cu^{2+} etc). Varianta clasică a acestei reacții (ce nu decurge catalitic) a fost îndelung studiată cinetic în perioada anilor 1955-1980 în special pentru a stabili mecanismul acesteia.

Un prim experiment a fost efectuat între *para*-nitroclorbenzen şi piperidină (hexahidropiridină - $(CH_2)_5NH$), astfel: cantitățile de substanțe din tabelul 1 au fost dizolvate în dimetilsulfoxid (DMSO) în baloane cotate de 50 mL; volume egale din soluțiile astfel preparate ale celor doi reactanți au fost amestecate şi s-a determinat timpul după care concentrația curentă s-a redus la o fracțiune 1/2,71828 din valoarea inițială ($t_{1/2,71828}$) :

Tabelul 1:

Masă *p*-O_2N-C_6H_4-Cl (g)	Masă piperidină (g)	$t_{1/2,71828}$ (min.) la 50 °C	$t_{1/2,71828}$ (min.) la 75 °C
0,0047	2,55	833,3	219

Un al doilea experiment a fost efectuat între 2,4-dinitroclorbenzen şi piperidină în DMSO; cantitățile din tabelul 2 au fost dizolvate separat în baloane cotate de 50 mL din care s-au amestecat volume egale de soluții de reactanți şi s-a determinat timpul de înjumătățire al derivatului halogenat:

Tabelul 2:

Masă 2,4-dinitroC_6H_3-*Cl* (g)	Masă piperidină (g)	$t_{1/2}$ (min.) la 25 °C
0,0405	0,0340	147,1

Un ultim experiment a fost efectuat la 25 °C între 2,4-dinitroclorbenzen şi piperidină folosind ca solvent etanolul; experimente pentru care s-au determinat valori de ~100 ori mai mici ale constantelor de viteză față de experimentele efectuate în DMSO.

Cerințe:

B.1) Calculați valorile constantelor de viteză corespunzătoare datelor din tabelul 1, detaliind formulele de calcul şi raționamentul utilizat. **4p**

B.2) Calculați constanta de viteză corespunzătoare datelor din tabelul 2, detaliind formula de calcul şi raționamentul utilizat. **8p**

B.3) Comparați valoarea constantei de viteză, la 25 °C, ce descrie procesul din primul experiment cu valoarea constantei de viteză obținută în al doilea experiment. Explicați diferența observată pe baza efectelor electronice. **3,5p**

B.4) Propuneți un mecanism de reacție format dintr-o etapă bilaterală urmată de o etapă unilaterală. Scrieți formulele structurale şi marcați deplasările de electroni. **3p**

B.5) Scrieți structurile limită ale DMSO. Explicați modificările valorilor constantelor de viteză comparând experimentele doi şi trei (produşii de reacție sunt aceiaşi), evidențiind influența fiecărui solvent. **1,5p**

Informații şi indicații pentru subiectul IV.B:

_0 °C = 273,15 K

_R = 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

_***e*** este baza logaritmului natural: $e \approx 2{,}71828$

Pentru o reacție bimoleculară ce are loc între reactanți diferiți ale căror concentrații inițiale sunt *a* şi *b*, forma diferențială a ecuației cinetice este:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a-x) \cdot (b-x)$$

care prin integrare duce la formele integrale:

$$\begin{cases} k_2 = \dfrac{1}{t \cdot (a-b)} \cdot \ln \dfrac{b(a-x)}{a(b-x)} & \text{pentru } a \neq b \\ k_2 = \dfrac{1}{t} \cdot \left(\dfrac{1}{a-x} - \dfrac{1}{a} \right) & \text{pentru } a = b \end{cases}$$

	$1 \cdot A$	+ $1 \cdot B$	$\xrightarrow{k_2}$ Produşi
inițial (*t=0*)	*a*	*b*	
transformat	$1 \cdot x$	$1 \cdot x$	
curent (*t*)	*(a-x)*	*(b-x)*	

(problemă adaptată după Mancini & al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 1133-1138).

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Se dau:

_masele atomice în tabelul periodic de pe pagina următoare.

Subiecte elaborate de:

Bogdan Jurca – Universitatea din Bucureşti
Ionuț Ledeți – Universitatea de Medicină şi Farmacie „Victor Babeş”, Timişoara
Mihaela Matache – Universitatea din Bucureşti
Vasile Sorohan – Colegiul Național „Costache Negruzzi”, Iaşi
Constantin Guceanu – Colegiul Național „Mihai Eminescu”, Botoşani
Carmen Mihaela Vişan – Colegiul Național „Petru Rareş”, Piatra Neamț

Tabelul periodic al elementelor

1																	18
1 H 1	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 11	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20.18
11 Na 23	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 27	14 Si 28	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 40
19 K 39	20 Ca 40.08	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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 [97]	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)	89 Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (269)	107 Bh (270)	108 Hs (269)	109 Mt (278)	110 Ds (281)	111 Rg (282)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (289)	115 Mc (290)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)

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)