OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE

DEVA, 2-7 aprilie 2023

Ediţia a LVI-a

PROBA DE BARAJ
CHIMIE ANALITICĂ 1

1. În urma unui experiment a rezultat o soluție saturată de $Cd(OH)_{2(S)}$. Determină pH-ul soluției obținute. Se cunoaște: $K_{s(Cd(OH)2)} = 6 \times 10^{-15}$.

2. Într-o soluție care conține Cd^{2+} de concentrație molară necunoscută se dizolvă $Cd(OH)_{2(S)}$. Soluția rezultată are valoarea pH-ului egală cu 9,15. Determină concentrația molară a soluției inițiale ce conține ionii de Cd^{2+}.

Se cunoaște: $K_{s(Cd(OH)2)} = 6 \times 10^{-15}$.

3. Procesele fotografice au fost utilizate de la mijlocul anilor 1800 și nu au existat explicații teoretice adecvate până în 1938, odată cu publicarea unei lucrări de către R.W. Gurney și N.F. Mott. Aceasta a deschis un domeniu de cercetare în chimia și fizica stării solide, precum și în fenomenele de fotosensibilitate cu halogenuri de argint.

Halogenurile de argint au comportamente diferite în prezența soluțiilor apoase de amoniac. Bromura de argint se dizolvă în soluție concentrată de amoniac obținându-se o soluție incoloră.

a) Determinați concentrația minimă a soluției apoase de amoniac necesară pentru a dizolva 5×10^{-3} moli bromură de argint într-un litru de soluție.

b) Determinați constanta echilibrului de solubilizare a bromurii de argint în amoniac.

Se cunosc: $K_{s(AgBr)} = 2 \times 10^{-13}$; $\beta_{2[Ag(NH3)2]^+} = 1,7 \times 10^{7}$.

4. În scopul verificării separării cantitative a ionilor de calciu dintr-o soluție, un student trebuie să determine condițiile optime de precipitare. În acest scop realizează experimente la valori diferite ale pH-ului. Într-unul dintre experimente, studentul amestecă volume egale de soluție de ioni de calciu de concentrație 0,1M și soluție de oxalat de sodiu 0,1M. Soluția finală obținută are pH-ul egal cu 4.

Determină procentul de ioni de calciu care vor precipita.

Se cunosc pentru acidul oxalic: $K_{a1} = 5,9 \times 10^{-2}$ și $K_{a2} = 6,4 \times 10^{-5}$ și $K_s = 2,3 \times 10^{-9}$.



OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
DEVA, 2-7 aprilie 2023
Ediția a LVI-a

Proba de baraj
Chimie analitică 2

Subiectul I **10 puncte**

În analiza chimică calitativă clasică cationii grupei I analitice se separă, prin precipitare, cu ajutorul unei soluții de acid clorhidric diluat (2 N), sub formă de cloruri greu solubile. La nivelul grupei I analitice identificarea cationului mercuros se bazează pe reacția de disproporţionare redox a cestui cation. Deși relativ stabil în mediu acid, odată cu creșterea pH-ului (la adaos de amoniac), cationul mercuros disproporționează redox.

Cunoscând următoarele date:

$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2\ Hg$ $\quad E_1^0 = 0,792$ V

$2\ Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg_2^{2+}$ $\quad E_2^0 = 0,908$ V

- valoarea produsului de solubilitate al hidroxidului mercuric este $K_s = 10^{-25,5}$;
- pentru sistemul Hg^{2+}/Cl^- valorile constantelor de formare în trepte a speciilor complexe: $K_1 = 10^{6,7}$, $K_2 = 10^{6,5}$, $K_3 = 10^{0,88}$ și $K_4 = 10$.

Cerințe:

a. Calculează potențialul normal standard (E_3^0) pentru cuplul:

$Hg^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Hg$ $\quad E_3^0 = ?$

b. Calculează până la ce valoare a pH-ului cationul mercuros este stabil, dacă se consideră că acesta disproporționează, la creșterea pH-ului, cu formare de hidroxid mercuric.

c. Reprezintă grafic $\alpha_i \alpha_i > \alpha_j = f(pCl^-)$ pentru sistemul $Hg^{2+} + Cl^-$ (diagrama liniară de existență a speciilor în acest sistem).

Notă: Se neglijează tăria ionică, prin urmare activitățile sunt egale cu concentrațiile.

Subiecte propuse de:
Vlad Chiriac – Universitatea de Vest din Timișoara

CHIMIE ANORGANICĂ

1. Prin reacția unor cloruri MCl_2 (M= Co, Ni) cu monoetanolamina ca ligand, se formează specii complexe în care M(II):monoetanolamină = 1:3. Desenați structurile tuturor izomerilor posibili ai acestora.
2. Care sunt stările de oxidare ale atomilor în compușii: $GaCl_2$, Ga_3Cl_7, Ti_3O_5, Ti_4O_7. Propuneți o structură pentru ionul $[Ga_2Cl_7]^-$.
3. Perbromatul de sodiu a fost considerat multă vreme ca inexistent. El poate fi sintetizat utilizând drept materii prime principale NaBr, NaOH și Xe. Scrieți ecuațiile reacțiilor și dați explicațiile necesare.
4. Preferința stereochimică a ionilor Ag^+ si Au^+ este observată în speciile complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ și $[AuCl_2]^-$ şi se regăsește în majoritatea compușilor acestor metale. Ce structuri au compușii AgNCS și AuCl?
5. Propuneți structuri pentru următoarele specii: $[H_3O_2]^-$, $[H_9O_4]^+$, H_6O_3.
6. Un chimist și-a propus să sintetizeze o combinație complexă care să conțină simultan ioni de Cu(II) și Mn(II). Indicați o metoda simplă prin care să dovediți prezența ambelor metale în combinația respectivă.
7. Arătați cum poate fi identificat ionul de azotat dintr-o probă utilizând o sârmă de cupru și acid sulfuric.
8. Termenul „hapticitate" reprezintă numărul *n* de atomi ai unui ligand legați de metal într-un complex (notație, utilizând litera mică η („eta") în limba greacă: η^n-ligand). Care sunt izomerii posibili ai complexului $[Fe(Cp)_2(CO)_2]$ (Cp = ciclopentadienil) și care sunt hapticitățile liganzilor ciclopentadienil în acești izomeri? Știind că în spectrul ^{1}H RMN al acestui compus, înregistrat la temperatura camerei, se observă 2 semnale de rezonanță de aceeași intensitate, iar la temperatura de -100^o C se observă 4 semnale de rezonanță de intensitate relativă 2:2:5:1, desenați formula tridimensională a acestui compus și propuneți un proces dinamic care să explice această comportare.
9. Reacția dintre $SbCl_3$ și derivatul organolitiu [2-$(Me_2NCH_2)C_6H_4$]Li în raport molar 1:1, urmată de tratarea cu $^nBu_3SnF$ (în exces) în toluen, conduce la izolarea unui nou derivat de monoorganostibiu(III) a cărui analiză elementală indică absența clorului. Spectrul $^{19}F\{^1H\}$ RMN al acestui compus organostibiu(III) sugerează un comportament neobișnuit în soluție. Astfel, la temperatura camerei se observă un semnal de rezonanță larg, care, la temperatură scăzută se scindează în două componente de intensitate egală. Propuneți o formulă pentru acest compus, desenați structurile tuturor izomerilor mononucleari (cu un singur atom de stibiu) posibili şi indicaţi geometria de coordinare la atomul de metal. Explicați comportarea în soluție a acestui compus.

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
DEVA, 2-7 aprilie 2023
Ediţia a LVI-a

Proba de baraj
Subiecte Termodinamică Chimică

Subiectul I **(10 puncte)**

În 8 noiembrie 1984 (temperatura exterioară aproximativ 5 °C), din cauza unui accident produs la o uzină chimică, 550 kg de brom lichid s-au scurs expunând o parte a populației unui important oraș elvețian la concentrații toxice de brom (A. Morabia, *International Journal of Epidemiology*, 17, 148–152, 1988). Se cunosc:

i) $T_{topire,\ Br2} = -7{,}2$ °C, ii) $T_{fierbere,\ Br2} = 58{,}8$ °C, iii) $\Delta_t H = 10{,}571$ kJ·mol^{-1},

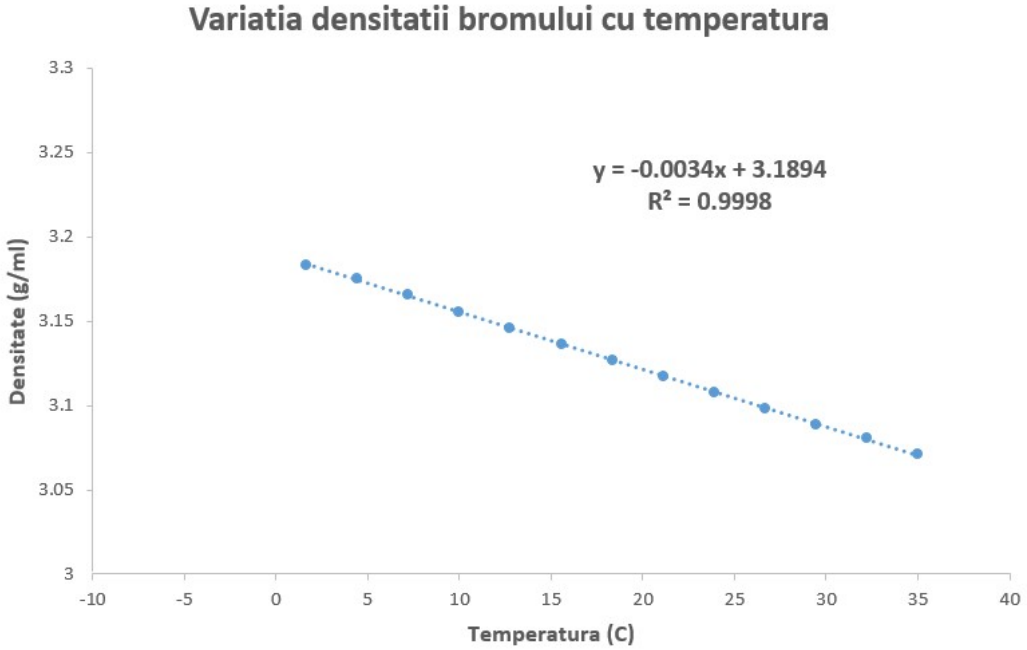
iv) O modalitate de a estima presiunea de vapori a unui anumit compus chimic este utilizarea ecuației lui Antoine:

$$\log_{10} P(bar) = A - \left(\frac{B}{T(K) + C} \right).$$

Tabelul alăturat oferă date de referință privind coeficienții ecuației Antoine pentru brom (NIST Chemistry WebBook).

Temperatura (K)	A	B	C
343 - 383	4,70827	1562,264	0,628
225 - 331	2,94529	638,258	-115,144

v) Variația densității bromului cu temperatura e reprezentată în graficul de mai jos:



Cerințe:

a) Care este modificarea procentuală a punctului de topire a bromului la o presiune de 50 atm?

b) Calculați variația entropiei la vaporizarea ($\Delta_{vap}S$) bromului scurs accidental.

c) Va fi spontană vaporizarea bromului la t = 70 °C și p = 2,033 atm?

d) Calculați entalpia molară de sinteză a acidului bromhidric din elemente la 500 K. Capacitățile calorice molare izobare ale bromului și a acidului bromhidric sunt $CpBr_{2(g)} = 37,32+0,50\cdot10^{-3}T-1,26\cdot10^{5}T^{-2}$ $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$, respectiv $CpHBr_{(g)} = 350,7$ $mJ\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$. Capacitatea calorică molară izocoră a hidrogenului este $CvH_{2(g)} = 18,970+0,00326T+5,02\cdot10^{4}T^{-2}$ $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$. Intervalul de valabilitate a capacităților calorice este cuprins între 298 și 1800 K. Δ_rH_{HBr} la 298K = - 36,29 $kJ\cdot mol^{-1}$.

Informații:

(1) R = 0,082 $L\cdot atm\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$; R = 8,314 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$;

(2) Pentru definirea condițiilor standard se va considera 1 atm = 1 bar.
1 atm = 760 mmHg = 101325 Pa;

(3) Se consideră că 0 °C = 273 K;

(4) 1 cal = 4,184 J

(5) $dp = \frac{\Delta S dT}{\Delta V}$;

(6) $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$.

SUCCES !!!

Subiect elaborat de Lucian C. Pop – Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
DEVA, 2-7 aprilie 2023
Ediția a LVI-a

Proba de baraj
Subiect Cinetică Chimică

Subiectul I **(10 puncte)**

Informație:

Acidul *n*-pentanoic este numit uzual acid valerianic deoarece cantități mici din acesta se regăsesc în planta *Valeriana Officinalis*.

S-au efectuat următoarele operații în laborator:

1) S-a introdus hidrură de calciu în piridină şi amestecul a fost lăsat la şedere vreme de două zile în vas închis, agitând uşor din când în când;

2) S-a transvazat lichidul într-o instalație de distilare sub atmosferă de gaz inert (argon), s-a introdus potasiu şi s-a procedat la distilarea piridinei în prezență de potasiu topit (p.t. K = 63.5°C, p.f. piridină = 115°C). În ciuda unor reacții ce au loc în balonul de fierbere (vizibile prin apariția unor specii intens colorate), lichidul purificat prin această operație de distilare este perfect incolor;

3) S-a dizolvat (tot sub atmosferă de gaz inert) o cantitate de 10 grame δ-valerolactonă în piridina purificată, rezultând un litru de soluție ce ar fi fost necesară la experimente ulterioare, dar...

4) Un experimentator neglijent a lăsat recipientul deschis, expunând soluția la atmosfera înconjurătoare...

5) Un alt experimentator a observat din întâmplare recipientul deschis şi l-a închis, însă s-a constatat (ulterior) că într-un interval de timp relativ scurt masa acestuia crescuse deja cu 1,8 miligrame;

6) După un anumit timp, s-a observat apariția unui precipitat alb în recipientul închis ce conținea litrul de soluție preparată;

7) S-a procedat la separarea precipitatului şi s-a constatat formarea a 2503 miligrame solid, insolubil în apă sau în majoritatea solvenților organici uzuali, a cărui analiză elementală a indicat faptul că nu conține azot.

Cerințe:

a) Deduceți şi scrieți ce s-a întâmplat în paşii 4)-5) ; **1.5p**

b) Deduceți şi scrieți ce este precipitatul a cărui formare a fost observată în pasul 6) ; **1.5p**

c) Formulați şi scrieți mecanismele de reacție necesare pentru a explica procesele chimice ce au avut loc în paşii 5)-6) ; **2.5p**

d) Calculați cât timp s-a scurs de la închiderea recipientului (pasul 5) şi separarea precipitatului (pasul 7). Valoarea constantei de viteză pentru o reacție bimoleculară se va considera egală cu unitatea (unitatea incluzând timpul în minute); **3.5p**

e) Argumentați ce rol joacă (din punct de vedere cinetic) substanța menționată la cerința a). **1p**

SUCCES !

Subiect elaborat de Bogdan Jurca – Universitatea din Bucureşti

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
DEVA, 2-7 aprilie 2023
Ediţia a LVI-a

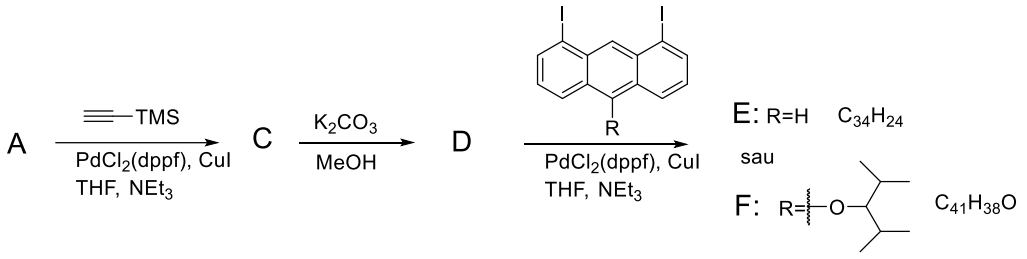
Proba de baraj

Chimie organică 1

Subiect **(20 de puncte)**

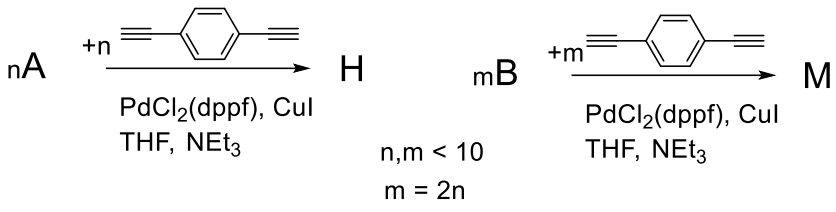
Se consideră compușii chirali izomeri *pseudo-orto* (**A**) şi *pseudo-meta* (**B**)-diiodo-*para*-[2.2]ciclofan ($C_{16}H_{14}I_2$).

Pornind de la compusul **A** (de configurație *R*) se realizează reacțiile din schema 1 obținându-se compușii **C-F**.



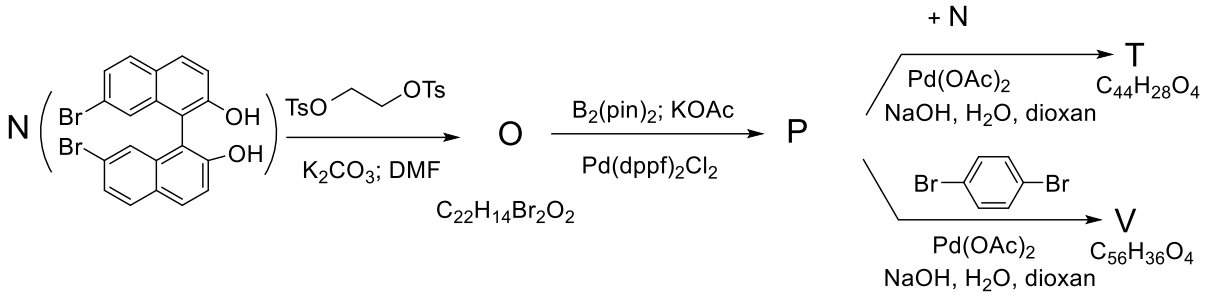
Schema 1

Compușii **A** şi **B** reacționează cu *para*-dietinilbenzenul conform reacțiilor din schema 2 şi rezultă produșii **H** şi **M**.



Schema 2

Difenolul chiral **N** (de configurație *aS*) reacționează conform schemei 3 cu obținerea derivaților **O** ($C_{22}H_{14}Br_2O_2$) si **P**. Compusul **P** în reacție cu **N** formează produsul **T** ($C_{44}H_{28}O_4$), iar în reacție cu 1,4-dibromobenzenul se obține produsul **V** ($C_{56}H_{36}O_4$; Schema 3)



Schema 3

a) Ce tip de chiralitate prezintă compușii **A** şi **B** conform clasificării Cahn-Ingold-Prelog (CIP)? (1 punct).
b) Scrieți formulele structurale (stereochimice) ale compușilor **A**(*R*), respectiv **B**(*R*) (2 puncte).
c) Identificați compușii notați cu literele **C**, **D**, **E** şi **F** şi scrieți formulele structurale (stereochimice) ale acestora (4 puncte).
d) Precizați ce element nou de chiralitate apare în compușii **E** şi **F** şi care este configurația acestuia (2 puncte).
e) Cate semnale se obțin în spectrul ^{1}H RMN al compusului **F** pentru protonii grupelor metil şi care este multiplicitatea acestora? Câte semnale se obțin în spectrele ^{13}C RMN pentru atomii de carbon din grupele izopropil? Justificați răspunsurile (4 puncte).
f) Care sunt valorile numerelor m şi n şi cu ce poligoane se aseamănă geometriile compușilor **H** şi **M** (2 puncte). Nu se cere să desenați structurile compușilor **H** şi **M**.
g) Scrieți formula stereochimică (configurația *aS*) a compusului **N**. Identificați compușii notați cu literele **O**, **P**, **T** şi **V** şi scrieți formulele structurale (stereochimice) ale acestora (5 puncte).

***Notă: Ciclofanii sunt compuși macrociclici cu două unități aromatice unite prin două catene (numerele dintre paranteze indică numărul de atomi din catenă), prefixul *pseudo* arată că substituenții sunt situați pe nuclee aromatice diferite.**

Subiect elaborat prin adaptarea unor date publicate în articolele:
Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2019**, *92*, 265–274
M. Tsuchiya, R. Inoue, K. Tanaka, Y. Morisaki, *Chem Asian J.* **2022**, *17*, e202200418 (

Autor: Prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca
Membru Corespondent al Academiei Române

Succes!

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
DEVA, 2-7 aprilie 2023
Ediţia a LVI-a

Proba de baraj

Chimie organică 2

Subiect **(20 de puncte)**

Una dintre cele mai importante descoperiri științifice ale secolului XX este cea a penicilinei, identificată accidental de către Alexander Fleming (**Premiul Nobel pentru Medicină și Fiziologie 1945**) în anul 1928 în secreția mucegaiului *Penicillium notatum*.
Introducerea penicilinei ca antibiotic în timpul celui de-al doilea război mondial a fost posibilă ca urmare a proiectului international Anglo-American de dezvoltare a penicilinei. Structura penicilinei, controversată pentru mai mult de 10 ani, a fost pe deplin elucidată după determinarea structurii de raze X (Figura 1) de către Dorothy Crowfoot-Hodgkin (**Premiul Nobel pentru Chimie 1956**).

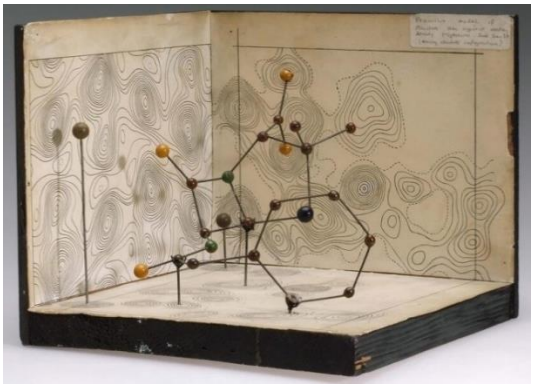
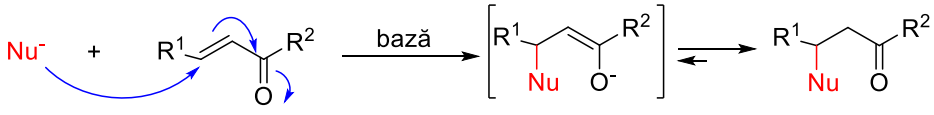


Figura 1. Modelul molecular al penicilinei propus de Dorothy Crowfoot-Hodgkin (Muzeul de Știință, Londra).

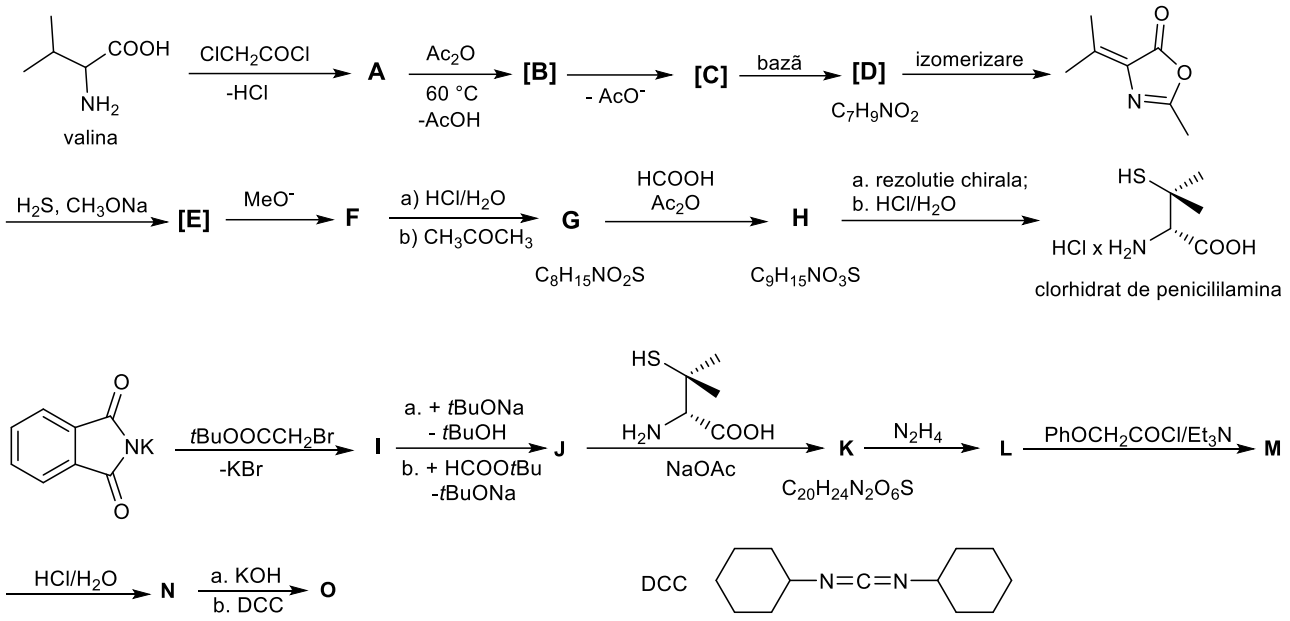
Prima sinteză a penicilinei, raportată în anul 1957, este prezentată în Schema 2.
Știind că:

a) Compușii reprezentați în paranteze pătrate sunt intermediari în reacții fără a fi izolați și formarea lui **A** este o reacție S_NAc.
b) Rezoluția chirală se referă la procesul de separare a unui compus racemic în enantiomerii săi.
c) Spectrul ^{1}H-RMN ($CDCl_3$, 600 MHz) al compusului **L** nu prezintă niciun semnal la valori ale deplasării chimice mai mari de 5 ppm.
d) Adiția Michael (Schema 1) este o reacție de adiție 1,4 (sau adiție conjugată) a unui donor Michael (un nucleofil) la un acceptor Michael (de obicei o cetonă α,β-nesaturată).



Donor Michael **Acceptor Michael**

Schema 1. Reacția de adiție Michael (Nu=nucleofil).



Schema 2. Sinteza penicilinei

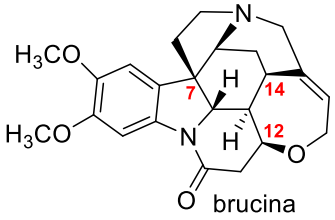
Se cere:

a) Notați numărul centrelor chirale și precizați configurația acestora pentru clorhidratul de penicilinamină. (**1p**)

b) Spectrul ^{1}H-RMN (D_2O, 400 MHz) al clorhidratului de penicilinamină prezintă semnale la: 1.40 ppm, 1.48 ppm, 3.61 ppm. Atribuiți semnalele și precizați multiplicitatea fiecărui semnal. (**1,5p**)

c) Identificați compușii **A**-**O** din schema 2 (scrieți formulele de structură în tabelul special destinat în foaia de concurs). (**15p**)

d) Câți izomeri se obțin in urma reacției dintre compusul **H** și brucină? Precizați tipul de izomerie in care se află acești compuși (Nu se cere scrierea structurii izomerilor!). Scrieți ce configurație *R* sau *S* au centrele chirale din pozițiile numerotate cu 7, 12 și 14 din structura brucinei. (**2,5p**)



Problemă adaptată după:
(a) K.C. Nicolau, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 44;
(b) J. C. Sheehan, K. R. Henery-Logan, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1262;
(c) J. C. Sheehan, K. R. Henery-Logan, *J. Am. Chem. Soc*. **1959**, *81*, 3089.

Autori: Conf. dr. Niculina D. Hădade, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca
Conf. dr. Mihaela Matache, Universitatea din București

Succes!