OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

Proba de baraj
Chimie analitică I
Barem de evaluare și notare

A. În absența amoniacului:.....6,5p

- scrierea expresiei potențialului pentru sistemul redox simplu ……..….1p

-scrierea expresiei potențialului pentru echilibrul care pune în evidență caracterul reducător al apei…….1p

- scrierea ecuației reacției globale și calculul constantei de echilibru…….……1p

- scrierea relației între potențiale la echilibru.....1p

- Calculul constantei de echilibru(K = 2,089x10^{39}).....2p
- Concluzie.....0,5p

B. În prezența amoniacului:.....3,5p

- scrierea expresiei potențialului pentru sistemul redox care implică complecșii cobaltului cu amoniacul……..…..1p

-Relația între potențiale la echilibru pentru acest sistem.....1p

-Calculul potențialului standard pentru sistemul redox care implică complecșii amoniacali ai cobaltului

E_3^0= 0,099V.....1p

- Concluzie privind stabilitatea Co^{3+} in mediu amoniacal 0,5p

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

Proba de baraj

Chimie analitică 2 - Barem

Subiect **(10 de puncte)**

Cristalohidratul analizat are formula generală **2 puncte**

$Na_{3-x}H_xPO_4 \cdot yH_2O$

Notăm masa moleculară a cristalohidratului cu **„μ”.**

Notam cu **„a**” numărul de mmoli de cristalohidrat ce este titrat

Deci:

$$a = \frac{m_s \cdot 10^3}{\mu} \cdot \frac{V_p}{V_S} = \frac{1 \cdot 10^3}{\mu} \cdot \frac{10}{100} = \frac{100}{\mu} \text{ mmol}$$

Numărul de mmoli de NaOH utilizați la titrarea probei este:

$v_{NaOH} = V_m \cdot C_{NaOH} \cdot F_{NaOH}$

$v_{NaOH} = 10 \cdot 10^{-1} \cdot 1{,}005$

$v_{NaOH} = 1{,}005$ mmol

Soluția rezultată după titrare are $pH_m = 10$ **3 puncte**

În această soluție

$[H^+] = 10^{-10}$ M

Speciile ce provin din echilibrele de deprotonare ale acidului ortofosforic au următoarea distribuție (au următoarele fracții molare):

$$C = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

$$\alpha_3 = \alpha_{H_3PO_4} = \frac{[H^+]^3}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} + K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [H^+] + K_{1a} \cdot [H^+]^2 + [H^+]^3} = \frac{[H_3PO_4]}{C}$$

$$\alpha_2 = \alpha_{H_2PO_4^-} = \frac{K_{1a} \cdot [H^+]^2}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} + K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [H^+] + K_{1a} \cdot [H^+]^2 + [H^+]^3} = \frac{[H_2PO_4^-]}{C}$$

$$\alpha_1 = \alpha_{HPO_4^{2-}} = \frac{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [H^+]}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} + K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [H^+] + K_{1a} \cdot [H^+]^2 + [H^+]^3} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C}$$

$$\alpha_0 = \alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a}}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} + K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [H^+] + K_{1a} \cdot [H^+]^2 + [H^+]^3} = \frac{[PO_4^{3-}]}{C}$$

Pentru $[H^+] = 10^{-10}$ M obținem:

$\alpha_3 = 0$

$\alpha_2 = 0{,}0010$

$\alpha_1 = 0{,}9891$

$\alpha_0 = 0{,}0099$

3 puncte

Ținând cont de valoarea pH-ului din soluția ce rezultă după titrare și din valorile K_{ia} titrarea se realizează neutralizând complet acidul sulfuric și HPO_4^{2-}.

Prin urmare numărul de mmoli de ioni hidroniu titrați este

$$v_{H^+} = 2 \cdot \frac{V_1 \cdot V_p}{V_S} \cdot C_a + (x - \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2) \cdot a$$

$$v_{H^+} = 1 + (x - 0{,}9891 - 2 \cdot 0{,}0010) \cdot \frac{100}{\mu}$$

având în vedere egalitatea

$$v_{NaOH} = v_{H^+}$$

obținem ecuația

$$1{,}005 = 1 + (x - 0{,}9891 - 2 \cdot 0{,}0010) \cdot \frac{100}{\mu}$$

$$\mu = \frac{x - 0{,}9911}{5 \cdot 10^{-5}}$$, unde x poate lua valorile 0,1 sau 2

Se observa rapid ca valoarea x = 0 şi x = 2 nu corespund. Prin urmare singura valoare posibilă este: **2 puncte**

x = 1

Pentru x = 1 obținem

μ = 178

Ținând cont de valoarea lui **μ** obținem **y = 2**

Deci recipientul conține:

$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$

OLIMPIADA NATIONALA DE CHIMIE
PROBA DE BARAJ, 1 mai 2024

Chimie anorganica
BAREM

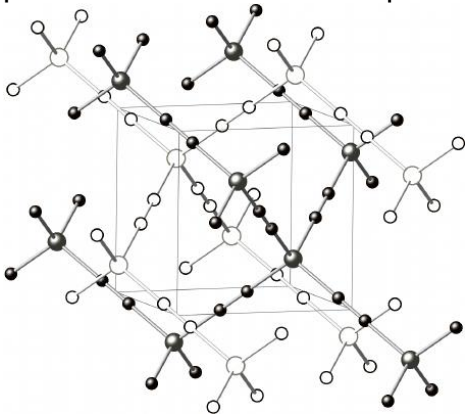
Subiect I

a) Raport A:B = 1:2 (structura rutil): A: 8×(1/8) + 1 = 2; B: 2+4×(1/2) = 4; structura de tip rutil, TiO_2 (***2 puncte***)

b) ZnS: atât ionii Zn^{2+} cât si ionii S^{2-} au geometrii tetraedrice, fiind dispusi alternativ in nodurile rețelei de tip diamant. (***2 puncte***)

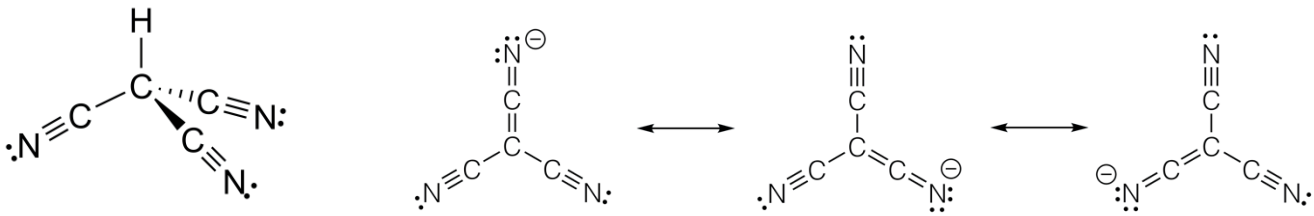
c) $KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$: structură de tip NaCl (***2 puncte***)

d) $Zn(CN)_2$: structura de tip diamant. Se accepta desenele in care ionii de zinc au geometrie tetraedrică si sunt conectați prin grupările cianura (Zn-CN-Zn) de alți patru ioni de zinc, de exemplu:



(***2 puncte***)

e) Structura plana a ionului $C_4N_3^-$ este stabilizată prin conjugare. (***2 puncte***)



f) Compusul $Ni(C_4N_3)_2$ are o structura de tip rutil. (***2 puncte***)

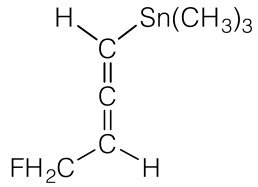
Subiect II

a1) 4 semnale de rezonanță în spectrul ^1H RMN (***1 punct***)

a2) raport de integrală **1:9:2:1** (***1 punct***)

a3) multiplicitate (vezi figura de mai jos) (***2 puncte***)

singlet cu sateliti ^{117}Sn si $^{119}Sn (**1H**)



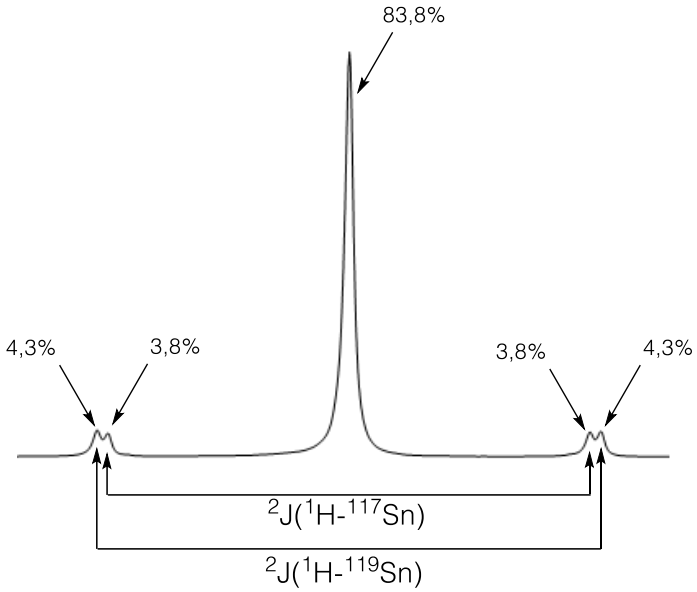
(**9H**) **singlet cu sateliti ^{117}Sn si $^{119}Sn**

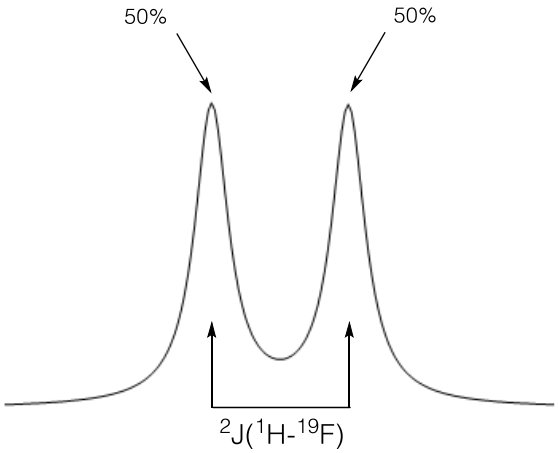
dublet datorat cuplajului cu ^{19}F (dublet de dublete, daca se considera si cuplajul $^{3}J_{HH}$) (**2H**)

(**1H**) **singlet (dublet de triplete, daca se considera cuplajele $^{3}J_{HH}$ si $^{3}J_{HF}$**

b1) simulare grafică semnal de rezonanță + raportul de integrală intre ramuri (***2 puncte***)

b2) cuplajul/cuplajele ^{2}J și modul de calcul al acestora (***2 puncte***)





OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

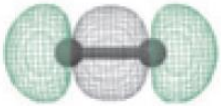
Proba de baraj

Structură - Barem

Subiect **(15 puncte)**

1. (A) S>0; **(B)** S<0; **(C)** S=0; **(D)** S<0; **(E)** S=0 (**5*0.2 p**)
Daca S>0, atunci se formează un orbital molecular de legătură. (**0.3 p**)
Daca S<0, atunci se formează un orbital molecular de antilegătură. (**0.3 p**)
Daca S=0, atunci acoperirea nu este posibila. (**0.4 p**)

2. (a) 0.5 p



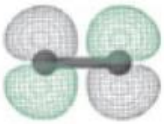
HOMO pentru N_2^+
$2p_z\sigma_g$ **(0.25 p)**

(b) 0.5 p



HOMO pentru B_2
$2p_x\pi_u$ sau $2p_y\pi_u$ (**0.25 p**)

(c) 0.5 p



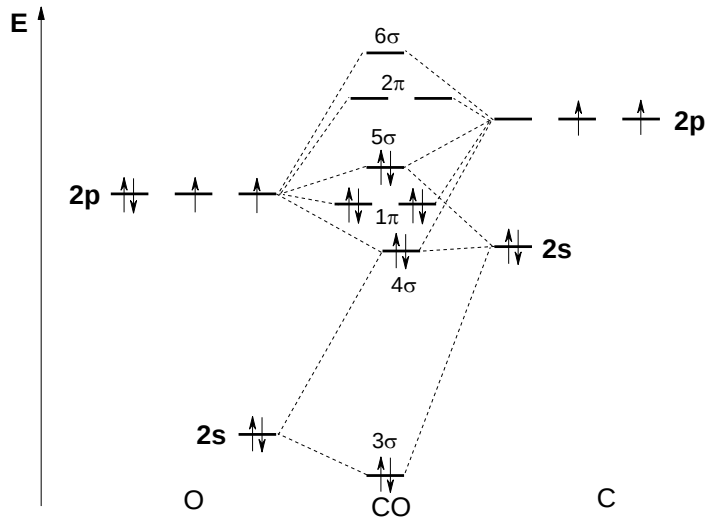
HOMO pentru O_2^-
$2p_x\pi_g$ sau $2p_y\pi_g$ **(0.25 p)**

(d) 0.5 p



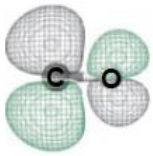
HOMO pentru H_2^-
$1s\sigma_u$ **(0.25 p)**

3. (a) 2 p



(b) 1 p

LUMO: 2π* este un orbital molecular de antilegătură (are plan nodal); este distribuit mai mult pe carbon decât pe oxigen deoarece orbitalul atomic al carbonului este mai apropiat energetic de 2π* (răspunzătoare de acest comportament este diferența de electronegativitate dintre O si C)



(c)

I=14 eV; CO^+ $(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^1$; electronul este îndepărtat dintr-un OM de nelegătură (frecventa de vibrație nu se modifica fata de cea a CO) (**0.5 p**)

I=16,5 eV; CO^+ $(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^3(5\sigma)^2$; electronul este îndepărtat dintr-un OM de legătură (frecventa de vibrație scade fata de cea a CO) (**0.5 p**)

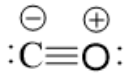
I=19,7 eV; CO^+ $(3\sigma)^2(4\sigma)^1(1\pi)^4(5\sigma)^2$; electronul este îndepărtat dintr-un OM de legătură (frecventa de vibrație scade fata de cea a CO) (**0.5 p**)

E_{HOMO}= – 14 eV (**0.5 p**)

Spectrul fotoelectronic nu da informații despre E_{LUMO} (nu exista electroni in LUMO care sa fie îndepărtați din molecula; putem spune cel mult $E_{LUMO} > -14$ eV). (**0.5 p**)

(d)

Structura Lewis (**0.5 p**):



Legătura sigma corespunde electronilor din OM 4σ. (**0.5 p**)

Legăturile pi corespund electronilor din cei doi OM 1π. (**0.5 p**)

Electronii neparticipanți de pe C corespund electronilor din OM 5σ.(vezi atribuirea de mai sus) (**0.5 p**)

Electronii neparticipanți de pe O corespund electronilor din OM 3σ. (**0.5 p**)

(e)

Ordinul de legătură nu se modifica. (**0.25 p + 0.25 p explicația**)

Frecventa nu se modifica. (**0.25 p + 0.25 p explicația**)

Energia de disociere se modifica. (**0.25 p + 0.25 p explicația**)

Energia de disociere D_e nu se modifica. (**0.25 p + 0.25 p explicația**))

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie - 2 mai 2024
Ediţia a LVII-a

Proba de baraj
Barem de evaluare și de notare
Subiecte Termodinamică Chimică

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I **(15 puncte)**

1) **4 puncte distribuite astfel**

$C_pAg\ (s) = 23,97 - 5,28\cdot10^{-3}T - 0,25\cdot10^{5}T^{-2}$

Densitatea variază brusc odată cu schimbarea stării de agregare, din datele oferite se observă că acest fenomen are loc la temperatura de 1235 K care reprezintă temperature de topire. **0,5**

$$\Delta H = \int_{T_3}^{T_2} CpdT - \Delta_t H + \int_{T_2}^{T_1} CpdT = \int_{1373}^{1235} 30,54dT - 11,28 + \int_{1235}^{287} (23,97 - 5,28\cdot10^{-3}T - 0,25\cdot10^{5}T^{-2})dT =$$

$$30,54(1235-1373) - 11280 + 23,97(287-1235) - \frac{1}{2}\cdot5,28\cdot10^{-3}\cdot[(287)^2-(1235)^2] - 0,25\cdot10^{5}\cdot(\frac{1}{287}-\frac{1}{1235}) =$$

$$-4215J/mol - 11280J/mol - 22724J/mol + 3809J/mol - 67J/mol = -34477J/mol$$

Precizare:

Același rezultat poate fi obținut dacă se calculează cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi 1 mol de Ag în intervalul 14 - 1100 °C dar, în acest caz, ΔH se va considera cu semn schimbat.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} CpdT + \Delta_t H + \int_{T_2}^{T_3} CpdT = \int_{287}^{1235} (23,97 - 5,28\cdot10^{-3}T - 0,25\cdot10^{5}T^{-2})dT + 11,28 + \int_{1235}^{1373} 30,54dT =$$

$$23,97(1235-287) - \frac{1}{2}\cdot5,28\cdot10^{-3}\cdot[(1235)^2-(287)^2] - 0,25\cdot10^{5}\cdot(\frac{1}{1235}-\frac{1}{287}) + 11280 + 30,54(1373-1235) =$$

$$22724J/mol - 3809J/mol + 67J/mol + 11280J/mol + 4215J/mol = 34477J/mol$$ **0,75**

Cantitatea totală degajată la răcirea 1 Kg de Ag:

$$\Delta H_{total} = 9,26\ mol\cdot(-34477\ J/mol) = -319257\ J \approx -319,3\ KJ$$ **0,75**

Pentru ciclohexan:

$$\Delta_{tranzitie\ faza}S = \frac{\Delta_{tr\,f}H}{T_{tr\,f}} \Rightarrow \Delta_{tr\,f}H = 36\ J\ mol^{-1}K^{-1}\cdot186K = 6696\ J\ mol^{-1}$$ **0,5**

$C_p = 1,43\ J\ g^{-1}K^{-1} (M_{C_6H_{12}} = 84\ g\ mol^{-1})\ C_p = 120\ J\ mol^{-1}K^{-1}$ $\Delta H = C_p \Delta T + \Delta_{tr\,f} H = 120\ J\ mol^{-1}K^{-1}(278K - 183K) + 6696\ J\ mol^{-1} = 18096 J/mol \approx 18,1\ KJ/mol$	**0,5**
Cantitatea de ciclohexan încălzită la răcirea 1 Kg de Ag: $n_{ciclohexan} = \frac{319,3\ KJ}{18,1\ KJ/mol} = 17,64\ mol\ (1,48\ Kg)$	**1**
2) **3 puncte distribuite astfel** Pentru transformarea de fază a ciclohexanului din faza II în faza I $C_6H_{12}\,(II) \rightleftharpoons C_6H_{12}\,(I)$ avem: $\frac{\Delta p}{\Delta_{tr\,f} T} \approx \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr\,f} H}{T_{tr\,f} \Delta_{tr\,f} V} = \frac{\Delta_{tr\,f} H}{T_{tr\,f}(V_{II} - V_I)} \Rightarrow \Delta_{tr\,f} T = \frac{T_{tr\,f}(V_{II} - V_I)\Delta p}{\Delta_{tr\,f} H}$ tr f = transformare de fază	**1**
$V_{II} = \frac{M_{C_6H_{12}}}{\rho_{II}} = 98,82\ cm^3;\ V_I = 84,34\ cm^3$	**0,25**
$1\ atm = 101325\ Pa \Rightarrow 5,7 \cdot 10^6\ Pa = 56,3\ atm$ $\Delta p = 56,3\ atm - 1\ atm = 55,3\ atm$	**0,25**
$\Delta_{tr\,f} T = \frac{186\ K \cdot (98,82\ cm^3 - 84,34\ cm^3) \cdot 10^{-3} \cdot 55,3\ atm}{6696\ J} = 0,022\ K \cdot l \cdot atm \cdot J^{-1} \approx 2\ K$ $(1\ l \cdot atm = 101,325 J)$ $T_{tr\,f}(5,7 \cdot 10^6\ Pa) = 186\ K + 2\ K = 188\ K\ (-85\ °C)$	**1,5**
3) **3 puncte distribuite astfel** M(C_6H_{12}) = 84 g/mol; M(C_6D_{12}) = 96 g/mol; T = 273 + 57 = 330 K	
Presiunea de vapori pentru cei doi componenți puri (p°): ln(p C_6H_{12}) = -9,200·ln(330) + -6,35490·10^3/330 + 75,65 + 7,375·10^{-6}·330^2 = 3,84… p°(C_6H_{12}) = $e^{3,84}$ = 46,5229 kPa = 46.523 Pa p°(C_6D_{12})/101325 Pa = 0,491 => p°(C_6D_{12}) = 49.751 Pa	**1**
$n_{C_6H_{12}} = \frac{m_{C_6H_{12}}}{M_{C_6H_{12}}} = \frac{4788}{84} = 57\ mol;\ n_{C_6D_{12}} \approx 52\ mol$	
$x_{C_6H_{12}} = \frac{57}{57 + 52} = 0,523;\ x_{C_6D_{12}} = 0,477$	**0,75**
Presiunea parțială de vapori (p):	

$p(C_6H_{12}) = 0{,}523 \cdot 46.523$ Pa = 24.332 Pa $p(C_6D_{12}) = 0{,}477 \cdot 49.751$ Pa = 23.731 Pa	**0, 5**
$p_{totală} = p(C_6H_{12}) + p(C_6D_{12}) = 48.063$ Pa ≈ 48 kPa	**0,25**
Fracția molară în faza de vapori (x_v): $x_{v_{C_6H_{12}}} = \frac{24.332\ Pa}{48.063\ Pa} = 0{,}506;\ x_{v_{C_6D_{12}}} = 0{,}494$	**0,5**
4) **5 puncte distribuite astfel** $2Ag_2O_{(s)} \rightleftharpoons 4Ag_{(s)} + O_{2(g)}$	
$\Delta_r H = 62{,}10\ kJ\ mol^{-1}$	**0,5**
$\Delta_r S = 205{,}1\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} + 4 \cdot 42{,}55\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} - 2 \cdot 121{,}3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} = 132{,}7\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	**0,5**
$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S = 62{,}10\ kJ\ mol^{-1} - 298K \cdot 132{,}7\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} = 22555{,}4\ J\ mol^{-1} \left(\approx 22{,}6\ kJ\ mol^{-1}\right)$	**1,5**
$\Delta_r G = -RT \ln K_{p(T_1=298)} \Rightarrow \ln K_{p(T_1=298)} = -\frac{\Delta_r G}{RT} = -\frac{22555{,}4\ J\ mol^{-1}}{8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \cdot 298K} = -9{,}10$	**1**
Activitățile compușilor solizi (Ag_2O și Ag) puri sunt egale cu 1 => $K_p = (pO_2)^1 = pO_2$	**0,25**
$\ln K_{p(T_2)} = \ln K_{p(T_1=298)} + \frac{\Delta_r H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right); \ln(1) = -9{,}10 + \frac{62100\ J\ mol^{-1}}{8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}}\left(\frac{1}{298\ K} - \frac{1}{T_2}\right)$ $\Rightarrow 9{,}10 = 25{,}06 - 7469{,}33\frac{1}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{-7469{,}33}{-15{,}96} = 468\ K\ (195°C)$	**1,25**
Precizare: Același rezultat se obține și dacă se folosesc coeficienți stoechiometrici semiîntregi pentru egalarea ecuației reacției chimice. $Ag_2O_{(s)} \rightleftharpoons 2Ag_{(s)} + 1/2\ O_{2(g)}$ $\Delta_r H = 31{,}05\ kJ\ mol^{-1}$ $\Delta_r S = 1/2 \cdot 205{,}1\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} + 2 \cdot 42{,}55\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} - 121{,}3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} = 66{,}35\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S = 31{,}05\ kJ\ mol^{-1} - 298K \cdot 66{,}35\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} = 11277{,}7\ J\ mol^{-1} \left(\approx 11{,}3\ kJ\ mol^{-1}\right)$ $\Delta_r G = -RT \ln K_{p(T_1=298)} \Rightarrow \ln K_{p(T_1=298)} = -\frac{\Delta_r G}{RT} = -\frac{11277{,}7\ J\ mol^{-1}}{8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \cdot 298K} = -4{,}55$ $\ln K_{p(T_2)} = \ln K_{p(T_1=298)} + \frac{\Delta_r H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right); \ln(1) = -4{,}55 + \frac{31050\ J\ mol^{-1}}{8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}}\left(\frac{1}{298\ K} - \frac{1}{T_2}\right)$ $\Rightarrow 4{,}55 = 12{,}53 - 3734{,}66\frac{1}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{-3734{,}66}{-7{,}98} = 468\ K\ (195°C)$	

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie - 2 mai 2024
Ediția a LVII-a

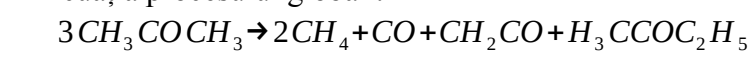
Barem de evaluare şi de notare
Proba de baraj
Subiecte Cinetică Chimică

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I **(10 puncte)**

a) 1p:

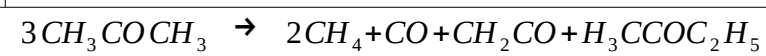
Ecuația procesului global :



1 p

b) 9p distribuite astfel:

Determinarea ordinului de reacție :

t=0				$P_{totală}=(P_0)_{acetonă}$
				
t	$(P_0)_{acetonă} - 3\cdot x$		$5\cdot x$	$P_{totală}=(P_0)_{acetonă} - 3\cdot x + 5\cdot x$ => $P_{totală}=(P_0)_{acetonă} + 2\cdot x$

3 p

Experiment 1: $(P_0)_{acetonă}$ = 360 mmHg; $P_{totală}$= 480 mmHg => 480 mmHg = 360 mmHg + 2·x de unde x = 60 mmHg, aşadar după 20 de minute $(P_0)_{acetonă}$-3·x va fi (**360** mmHg - **180** mmHg) deci cantitatea de acetonă se înjumătățește => $t_{1/2}$ = 20 min. pentru $(P_0)_{acetonă}$ = 360 mmHg

2 p

Experiment 1: $(P_0)_{acetonă}$ = 360 mmHg; $P_{totală}$= 480 mmHg => 480 mmHg = 360 mmHg + 2·x de unde x = 60 mmHg, aşadar după 20 de minute $(P_0)_{acetonă}$-3·x va fi (**360** mmHg - **180** mmHg) deci cantitatea de acetonă se înjumătățește => $t_{1/2}$ = 20 min. pentru $(P_0)_{acetonă}$ = 360 mmHg

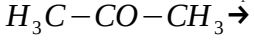
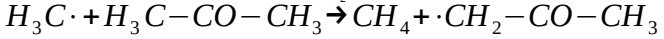
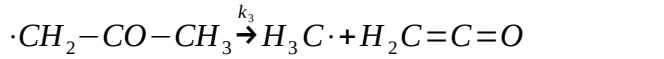
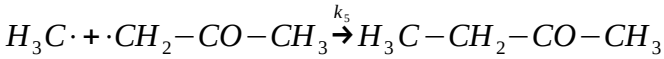
2 p

=> $t_{1/2}$ rămâne constant pentru presiuni (concentrații) diferite ale reactantului => reacție de ordinul I

2 p

c) 5p distribuite astfel:

Mecanism de reacție (ce nu implică H·) :

I (inițiere)	
II-IV (propagare)	
	
V (întrerupere)	

5*x*
1 p

Olimpiada Națională de Chimie 2024

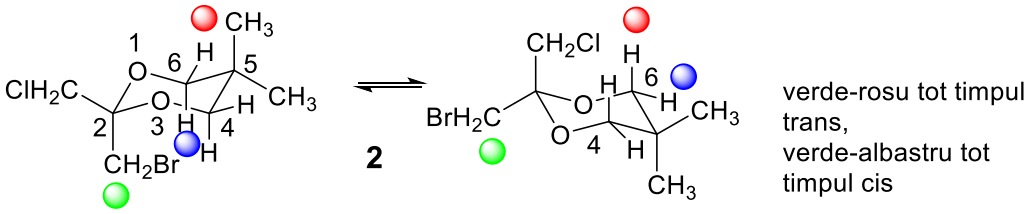
Proba de Baraj

Barem de corectare Chimie Organică I

Tabelul 1. Semnalele ^{1}H RMN ale protonilor din pozițiile 4,6 ale compușilor **1**-**4** (Schema 1)

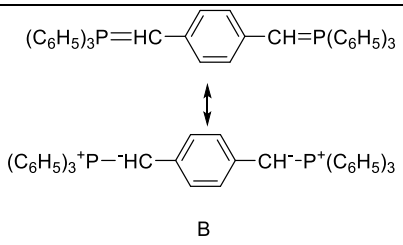
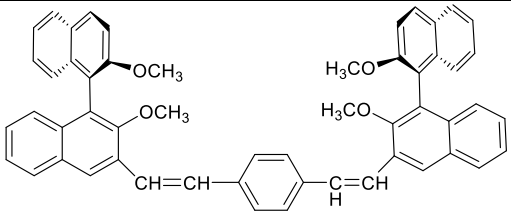
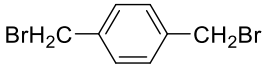
Compus	Număr de semnale pentru atomii de hidrogen din pozițiile 4,6	Multiplicitatea semnalelor	PUNCTE
1	unul	singlet	1
2	două	dublete	1
3	două	dublete	1
4	două	singleți	2

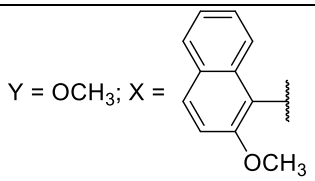
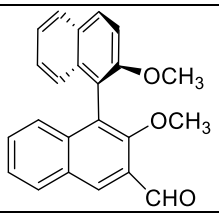
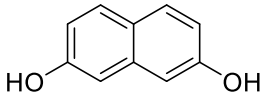
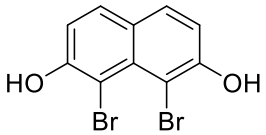
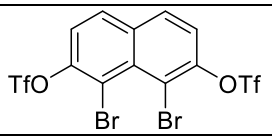
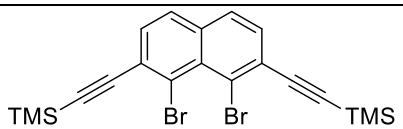
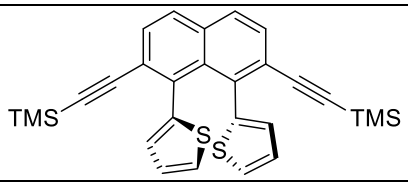
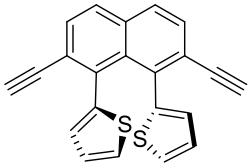
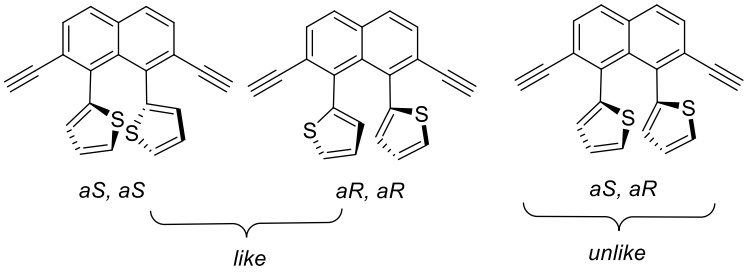
Pentru **1**, pozițiile 4,6 sunt homotope (echivalente), hidrogenii geminali sunt enantiotopici (echivalenți în RMN)
Pentru **2**, pozițiile 4,6 sunt enantiotope (echivalente în RMN), hidrogenii geminali sunt diastereotopici (procis și protrans) și dau semnale diferite în RMN în ciuda flexibilității moleculei



Pentru **3** pozițiile 4,6 sunt homotope (echivalente), hidrogenii geminali sunt însă diastereotopici (dacă sunt înlocuiți cu altceva obținem diastereoizomeri (**RRS** și **RRR** dacă plecăm de la izomerul **RR**)
Pentru **4** pozițiile 4 și 6 sunt diastereotope (C2 este un centru propseudochiral), iar hidrogenii geminali sunt enantiotopici (echivalenți în RMN) de unde doar doi singleți în 1H RMN

Tabelul 2. Rezolvarea cerințele problemelor IIa și IIb (Schemele 2 și 3)

Structuri solicitate pentru	Formulele structurale sau stereochimice solicitate	obser vații
B	 B	0,5
C		1
M		0,5

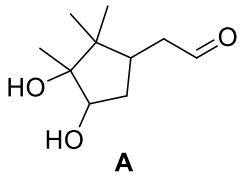
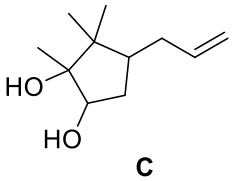
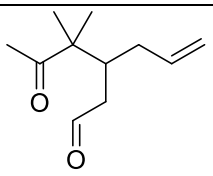
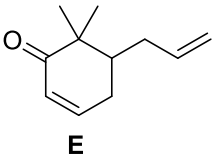
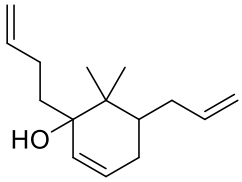
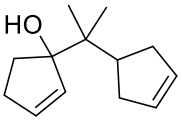
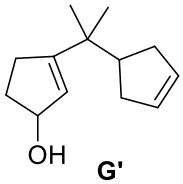
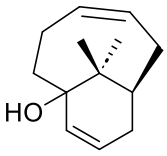
Grupări X, Y		0,5
A (stereoizomerul *R*)		1
E		0,5
F		0,5
G		0,5
H		0,5
J		1
K		0,5
Stereoizomerii lui K		3

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

Proba de baraj
Barem de evaluare și notare - Chimie Organică II

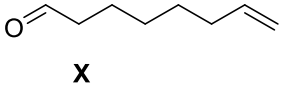
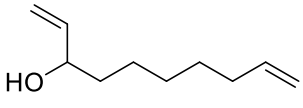
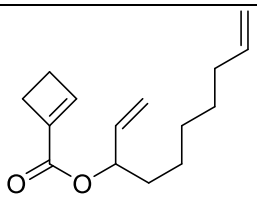
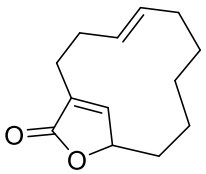
Subiectul 1 **(15 puncte)**

Ia) Formulele de structură ale compușilor A, B, C, D, E, F, G, G', G'' 8p

 **A**	Ph_3PMeBr **B**	 **C**	 **D**	 **E**
0.5p	**0.5p**	**0.5p**	**0.5p**	**0.5p**
 **F**	 **G**	 **G'**	 **G''**	
0.5p	**2p**	**2p**	**1p**	

I b) 4). Este o reacție de adiție nucleofilă **1p**
I c) 5 semnale, dd, dd, ddt **2p**

II. Formulele de structură ale compușilor X, Y, Z și W **4p**

 **X**	 **Y**	 **Z**	 **W**
0.5p	**0.5p**	**1p**	**2p**

Barem elaborat de:
Prof. Dr. Niculina D. Hădade, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca
Conf. Dr. Mihaela Matache, Universitatea din București