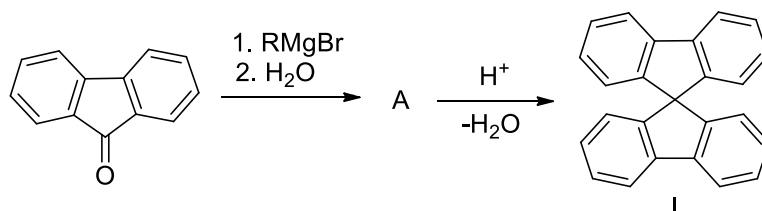


MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
INSPECTORATUL ȘCOLĂR JUDEȚEAN IAȘI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
 EDIȚIA a XLVIII-a
 IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Proba de baraj
Chimie organică 1

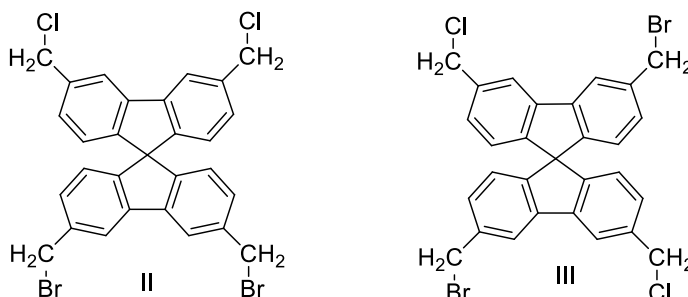
20 de puncte

Spiro-bisfluorenul (I) se poate obține pornind de la fluorenonă printr-o succesiune de reacții reprezentată în schema 1.



Schema 1

Derivații II și III ai spiro-bisfluorenul (Schema 2) au aceleași grupări, ele sunt însă poziționate diferit.



Schema 2

1. Identificați derivatul organomagnezian (RMgBr) din schema 1 și scrieți formula structurală a acestuia
2. Ce stereoizomerie prezintă II și III. Care sunt stereoizomerii acestor compuși (daca este cazul).
3. Câte semnale prezintă spectrele 1H RMN ale compușilor II și III. Care este multiplicitatea acestor semnale? La câți protoni echivalenți corespunde fiecare dintre aceste semnale? Conform modelului prezentat în tabelul 1, completați datele solicitate pentru compușii II și III în tabelul 2. Intre paranteze notați numărul de protoni care dau semnalul considerat. Reproduceți tabelul 2 pe foaia de concurs și apoi completați datele.

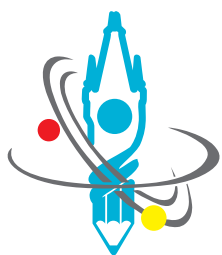
Tabelul 1. Datele 1H RMN ale acetatului de etil

Compusul	Numar de semnale	Multiplicitatea semnalelor
Acetat de etil	3	Singlet (3H); triplet (2H); cuartet (3H)

Tabelul 2

Compusul	Protoni aromatici		Protoni metilenici (grupe CH ₂)	
	Număr de semnale	Multiplicitatea semnalelor	Număr de semnale	Multiplicitatea semnalelor
II				
III				

Subiect elaborat de Prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babes-Bolyai



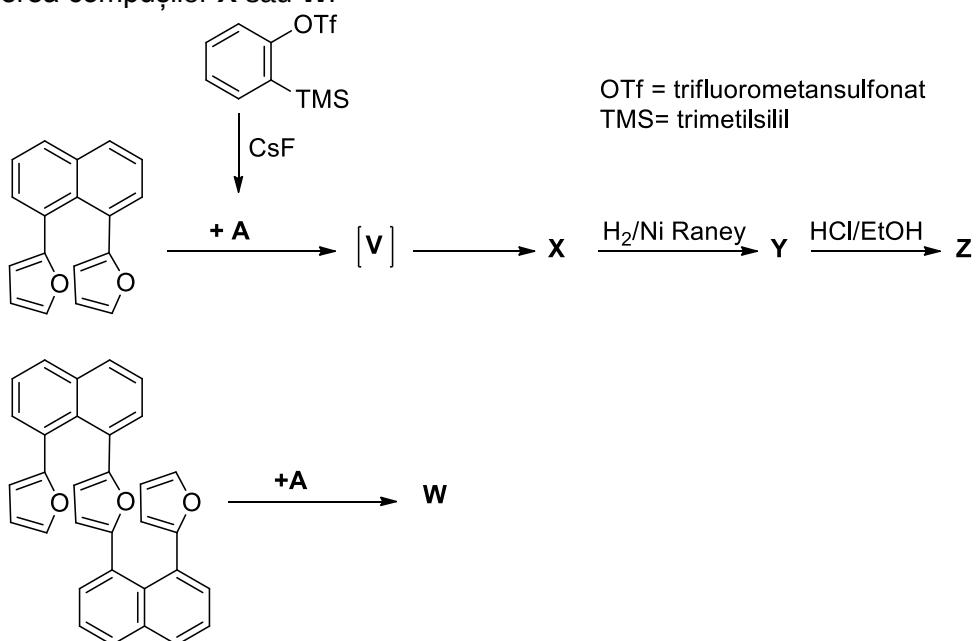
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
 INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN IAȘI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
 EDIȚIA a XLVIII-a
 IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Proba de baraj
Chimie organică 2

Subiectul I

(20 de puncte)

Furanul poate participa la reacții de cicloadiție [4 + 2] cu alchine. O publicație recentă (*The Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 12637) prezintă reacții de cicloadiție [4 + 2] în cascadă (*domino*) între bisfurani sau trisfurani cu compusul **A**, obținut *in situ* din *o*-(trimetilsilil)fenil trifluorometansulfonat în prezența fluorurii de cesiu. Reacțiile au loc stereoselectiv și duc la obținerea compușilor **X** sau **W**.



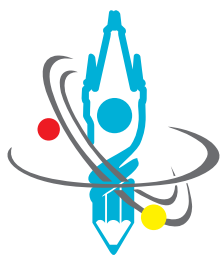
Cerințe:

- Scrieți structurile compușilor **A**, **V**, **X**, **Y**, **Z**, **W**.
- Specificați numărul stereocentrelor existente în compușii **V**, **X**, **Y**, **Z**, **W**.

Scrieți răspunsurile într-un tabel conform modelului următor:

Compus	Structura	Nr. stereocentre
A		
V		
X		
Y		
Z		
W		

Subiect elaborat de asist. dr. Mihaela Matache, Universitatea din București



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN IAȘI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

EDIȚIA a XLVIII-a
IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

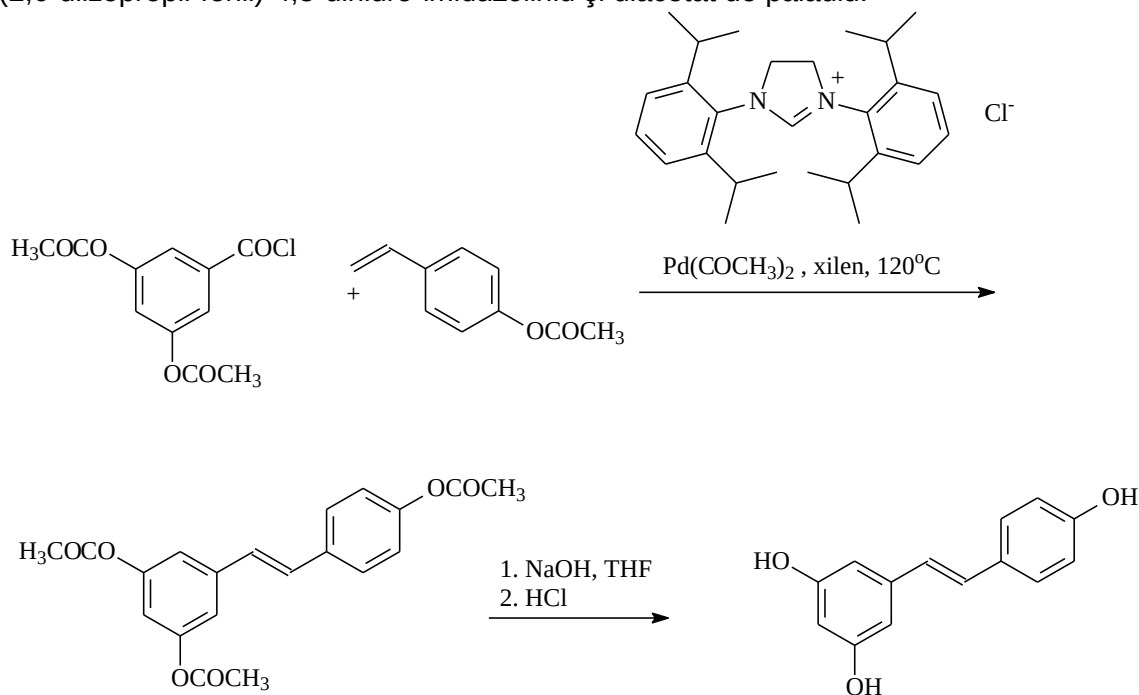
CHIMIE ORGANICA III

Subiectul I

(10 puncte)

Resveratrolul este un compus natural care se găsește în coaja bobului de strugure și căruia i se atribuie o activitate de prevenire a bolilor de inimă. „Paradoxul francez” este legat de o incidență mai scăzută a bolilor coronariene, cu toate că tradițional francezii consumă mai multe grăsimi de origine animală. Considerat de unii a fi o „iluzie statistică”, pus de alții pe seama consumului moderat de vin roșu, care conține reveratrol, această observație suscită interes în lumea științifică existând multe argumente pro sau contra.

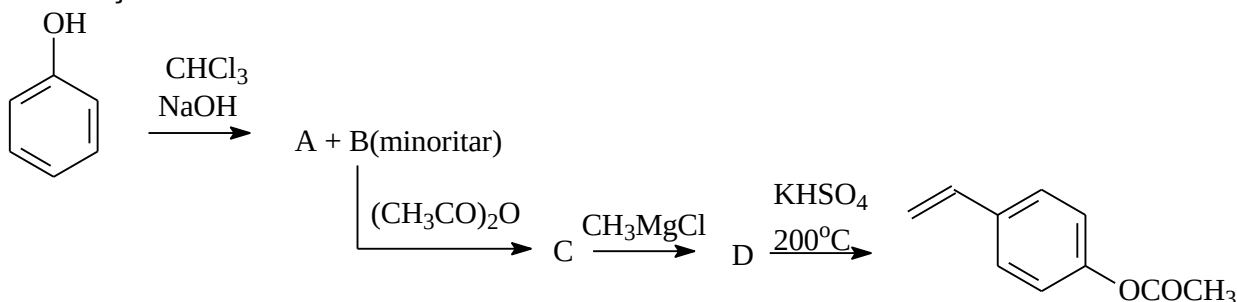
O posibilă sinteză a resveratrolului implică o sinteză Heck în prezență de clorură de *N,N*-bis-(2,6-diizopropil-fenil)-4,5-dihidro-imidazoliu și diacetat de paladiu.



Se cere:

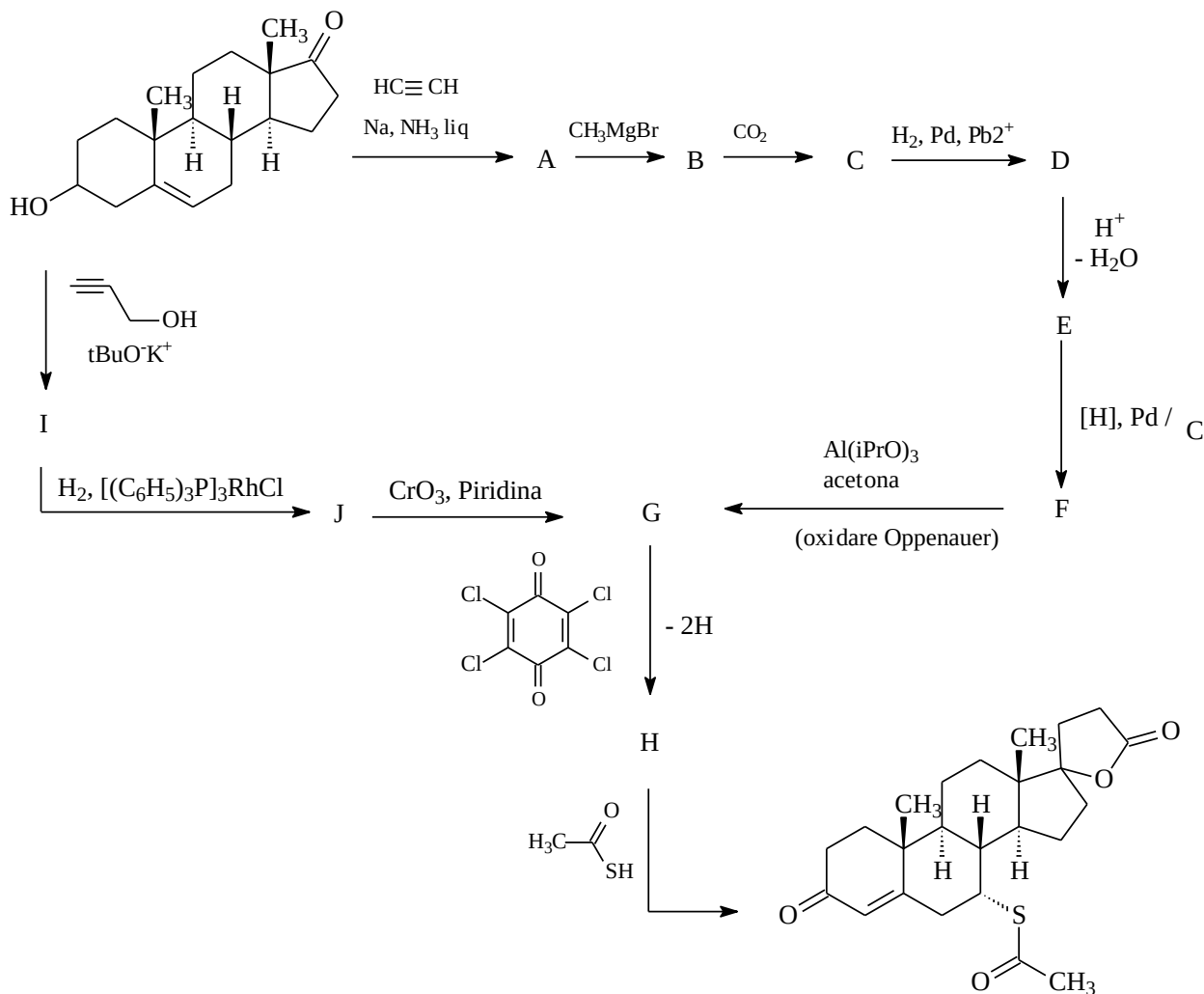
1. Sintetizați acid 3,5-dihidroxi-benzoic pornind de la toluen;
2. O sinteză a 4-acetoxi-stiren pornind de la fenol este dată în schema de mai jos.

Identificați A D.



Subiectul al II-lea**(10 puncte)**

Spironlactona este diuretic, larg folosit ca medicament cardio-vascular. Una dintre sintezele posibile pornește de la 3 β -hidroxi-17-oxo-5-androsten, conform schemei de mai jos:



Compusul E conține un ciclu mai mult decât compusul inițial.

Oxidarea Oppenauer este o reacție de oxidare specifică alcoolilor secundari și se face pe seama acetonei care trece în alcool izopropilic.

Se cere:

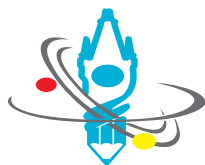
1. Identificați AJ;
2. Cu toate că alcoolii primari pot da reacție Oppenauer, metoda este rareori folosită pentru acești alcooli. Puteți găsi o explicație a acestui fapt?

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN IAȘI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLVIII-a
IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Proba de baraj pentru selecția lotului lărgit

Chimie Analitică

20 de puncte

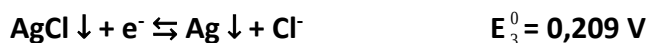
- A. Se amestecă **10 mL** soluție **AgNO₃** de concentrație **10⁻¹ M** cu **10 mL** soluție de **NH₃ 5·10⁻² M**. Calculează concentrația tuturor speciilor implicate în echilibre de complexare prezente în sistem.
- B. Care este volumul de **NH₃** de concentrație **10⁻¹ M** ce ar trebui să fie adăugat soluției de **AgNO₃** considerată la **punctul A** pentru a se asigura formarea practic completă a speciei **[Ag(NH₃)₂]⁺** ? Arată că în acest sistem nu se poate forma **AgOH**.
- C. Se dorește separarea ionilor **Ag⁺** din soluția de **AgNO₃** de la **punctul A** sub formă de **AgCl**, prin tratarea cu o soluție de **NaCl**. Determină concentrația ionilor **Cl⁻** în soluția rezultantă pentru care se realizează cea mai bună separare a ionilor **Ag⁺** ?

Notă:

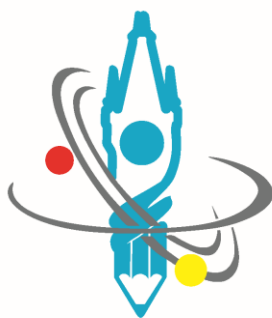
în toate cazurile se neglijează tăria ionică precum și variația de volum la amestecarea soluțiilor (se consideră volumele aditive).

Se cunosc următoarele date:

- Pentru sistemul **Ag⁺/NH₃** avem constantele globale de formare ale speciilor complexe **β₁ = 10^{3,3}**, respectiv **β₂ = 10^{7,2}**
- Pentru sistemul **Ag⁺/Cl⁻** avem constantele globale de formare ale speciilor complexe **β₁' = 10²**, respectiv **β₂' = 10⁵**
- Pentru **NH₃** avem **K_b = 2·10⁻⁵**
- Potențialele cuplurilor:



- Se consideră raportul $2,303 \cdot \frac{R \times T}{F} = 0,059 \text{ V}$



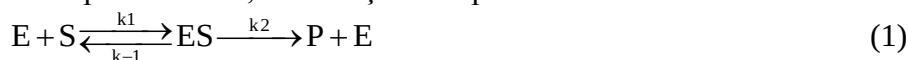
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN IAȘI

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE EDIȚIA a XLVIII-a

IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Proba de baraj pentru selecția lotului lărgit – CINETICĂ CHIMICĂ

Enzimele reprezintă catalizatori biologici. În multe procese enzimatice, reacția enzimei E cu substratul S, cu formarea produsului P, se desfășoară după mecanismul Michaelis-Menten:



a. Presupunând că intermediarul enzimă-substrat este foarte reactiv, să se demonstreze că ecuația de viteză are forma:

$$v \approx \frac{v_{0m} [S]}{[S] + K_M} \quad (2)$$

numită ecuația Michaelis-Menten, unde viteza maximă de reacție $v_{0m} = k_2 [E]_0$, $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

se numește constanta Michaelis și $[E]_0$ reprezintă concentrația totală a enzimei.

b. Care este ordinul de reacție în raport cu substratul la concentrații mici ale acestuia? Dar la concentrații mari?

c. Enzima urează catalizează reacția:



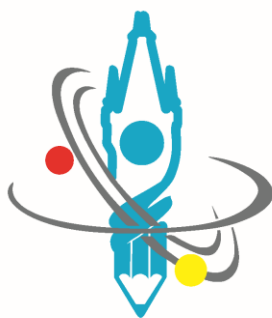
S-au determinat experimental valorile vitezei de reacție, pentru diferite valori ale concentrației substratului (ureei):

$[S] \left(10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$	3	6	10	15	25	40
$v \left(10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right)$	1,618	2,654	3,562	4,291	5,136	5,779

Să se determine din graficul $\frac{1}{v} = f \left(\frac{1}{[S]} \right)$ valorile vitezei maxime de reacție și constantei

Michaelis.

d. Presupunem că reacția (3) are loc necatalizat, într-un recipient inițial vidat, în care volumul, constant, disponibil gazului, este V. Dedu ecuația dependenței de timp a presiunii totale, cunoscând $[S]_0$ și constanta de viteză k. Presupunem că gazele se comportă ideal, presiunea de vapori a apei se neglijează și reacția este de ordinul I în raport cu substratul.



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN IAȘI

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

EDIȚIA a XLVIII-a

IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Proba de baraj pentru selecția lotului lărgit – TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

Metabolizarea alcoolului etilic de către organism este catalizată de enzima *alcool dehidrogenază*:



Se cunosc entalpiile de formare standard și energiile libere Gibbs de formare standard:

Compus	$\Delta_f H^0 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta_f G^0 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
NAD ⁺	-10,3	1059,1
NADH	-41,4	1120,1
Etanol	-290,8	63,0
Acetaldehidă	-213,6	24,1

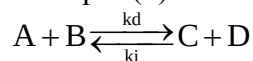
- Calculează entalpia, entropia și energia liberă Gibbs de reacție.
- Dacă reacția ar avea loc în condiții standard, care ar fi sensul spontan de desfășurare?
- Reacția este favorizată sau nu de creșterea temperaturii? Argumentează.
- Determină valoarea constantei de echilibru în condiții standard.
- Reacția catalitică (1) are loc într-un reactor închis, la temperatură constantă, în care reacționează 100 mL etanol. Căldura necesară procesului catalitic se obține prin combustia a 1 L

de butan (aflat în condiții normale). Se cunosc entalpiile de legătură: $\Delta H_{(\text{O}=\text{O})}^0 = 497 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$;

$\Delta H_{(\text{C}-\text{H})}^0 = 412 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $\Delta H_{(\text{C}-\text{C})}^0 = 348 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $\Delta H_{(\text{O}=\text{C})}^0 = 743 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $\Delta H_{(\text{H}-\text{O})}^0 = 463 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Determină

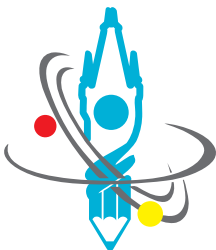
randamentul cu care este utilizată căldura degajată în combustie.

- Considerăm o reacție de tipul (1):



în care A și C au concentrații aproximativ constante. Dedu ecuația care descrie dependența de timp a concentrației speciei D.

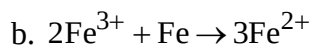
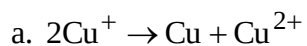
Se cunosc: $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$; $\rho_{\text{etanol}} = 0,79 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$; $V_{m0} = 22,42 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$; C - 12; H - 1; O - 16.



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN IAȘI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLVIII-a
IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

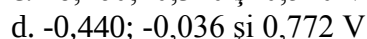
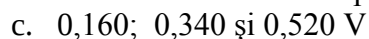
Chimie fizică - Electrochimie
Baraj

1. Următoarele reacții redox decurg spontan în sensul indicat de săgeată:



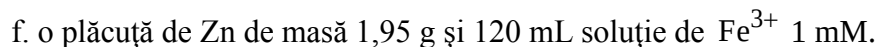
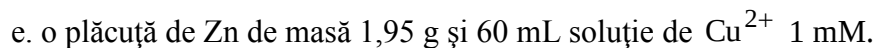
Ordonați pe axa potențialelor standard de electrod, E^0 , toate cuplurile redox posibile (ordine relativă).

2. Pentru cuplurile redox posibile, determinate anterior, potențialele standard de electrod E^0 sunt date de câte una dintre tripletele de valori de mai jos:



Asociați fiecare tripletă de potențiale standard de electrod cu cuplurile redox găsite la punctul 1. Demonstrați prin calcul asocierea făcută.

3. Stabiliți care sunt reacțiile posibile între:



4. Calculați, în fiecare caz, compoziția finală a soluției respective.

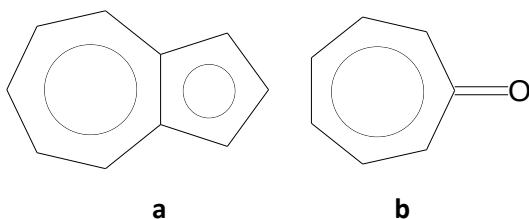
Se dă $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,760 \text{ V}$, $A_{\text{Zn}} = 65$.



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN IAȘI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLVIII-a
IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Proba de baraj pentru selecția lotului lărgit: **Structura - 15 puncte**

I. Să se explice care va fi sensul momentului de dipol în moleculele de azulenă (**a**) și troponă (**b**):.

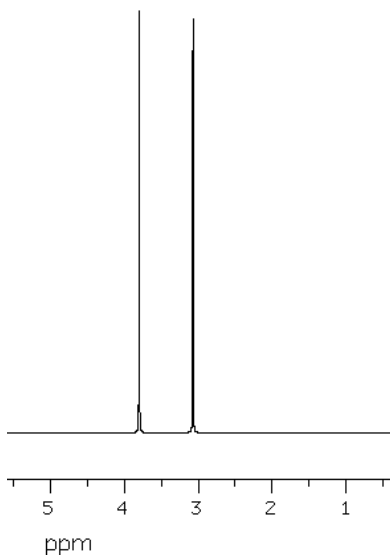
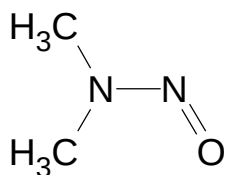


4 puncte

II. Se considera spectrul ^1H -RMN al moleculei de N-nitrozodimetilamina la temperatura camerei.

- a) Sa se explice spectrul.
- b) Sa se explice cum se va modifica spectrul cu cresterea temperaturii si cum va arata la temperature inalta.

5 puncte



III. Considerind cunoscute energiile nivelelor electronice intr-o molecula, $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$, (calculate de exemplu folosind modelul particulei intr-o cutie mono- sau bi-dimensională) sa se arate cum se pot estima valoarea lungimii de unda a primei benzi de absorbtie si potentialul de ionizare. In ce conditii spinul total in stare fundamentala este diferit de zero. ($S \neq 0$)

6 puncte