

Proba de baraj 2013
CHIMIE ANALITICA

Condițiile create de agricultura modernă, urbanizarea și industrializarea au dus la perturbarea cantității de nutrienți (în special azot și fosfor) și la o creștere considerabilă a cantității lor, în apele de suprafață și cele subterane. Acest aport a dus, mai ales în lacuri, la apariția fenomenului de eutrofizare. Pentru evitarea acestui inconvenient fosforul poate fi precipitat sub forma de struvit ($\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$).

Un efluent apos al cărui pH este 9,5 are un conținut de fosfor total de $4 \times 10^{-3} \text{M}$ și un conținut în azot de amoniacal de $15 \times 10^{-3} \text{M}$. Pentru acidul fosforic se consideră $pK_{a1} = 2,1$ $pK_{a2} = 7,2$ $pK_{a3} = 12,4$.

Se dau: $pK_{a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)} = 9,2$ $pK_{S(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)} = 11$ $pK_{S(\text{Mg}(\text{OH})_2)} = 10,4$ $M_{\text{MgCl}_2} = 95$

1. Calculați concentrația molară a speciei PO_4^{3-} în efluent.
2. Calculați concentrația molară a speciei NH_4^+ în efluent.
3. Care este masa (în Kg) de clorură de magneziu (total solubilă în aceste condiții) care trebuie introdusă în 5 m^3 din soluția de efluent pentru ca:
 - a. să apară precipitat de struvit
 - b. în efluent concentrația fosforului să fie de 10% din concentrația sa inițială. Verificați că în aceste condiții nu precipită $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$.



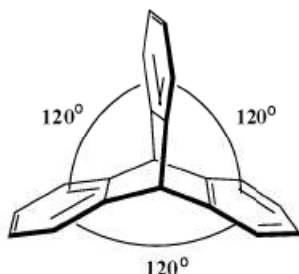
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

Proba de baraj
CHIMIE ORGANICA I

15 puncte

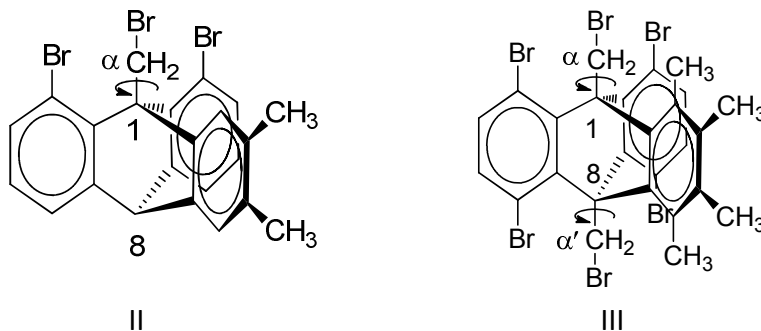
Împiedicarea sterică a rotirii moleculei în jurul unor legături simple poate genera enantiomeri sau diastereoizomeri stabili (separabili fără alterarea configurației). Acești izomeri au fost numiți atropizomeri, cei mai cunoscuți fiind derivații bifenilului sau binaftilului (compuși chirali ai binaftilului sunt utilizați frecvent ca și auxiliari chirali).

Situații spectaculoase au fost studiate în cazul unor derivați ai tripticenului (Schema 1)



Schema 1. Structura tripticenului

Se considera derivații tripticenului II și III din Schema 2.



Schema 2

Atropizomerii acestor compuși sunt generați de împiedicarea rotirii în jurul legăturilor simple care unesc grupările $-\text{CH}_2\text{Br}$ (pozițiile α și α') de unitatea centrală triptcenică (pozițiile 1 și 8). Atomii grupării $-\text{CH}_2\text{Br}$ sunt în conformație intercalată în raport cu torsiunea 1- α sau torsiunea 8- α' . Cele 3 poziții ale atomilor de carbon α și α' sunt notate cu literele a, b și c (torsiunea 1- α) și a', b' și c' (torsiunea 8- α') (vezi Schema 3)

Se cere:

A. Scrieți ecuația reacției chimice prin care se poate obține triptcenul din benzin (C_6H_4). **2 puncte**

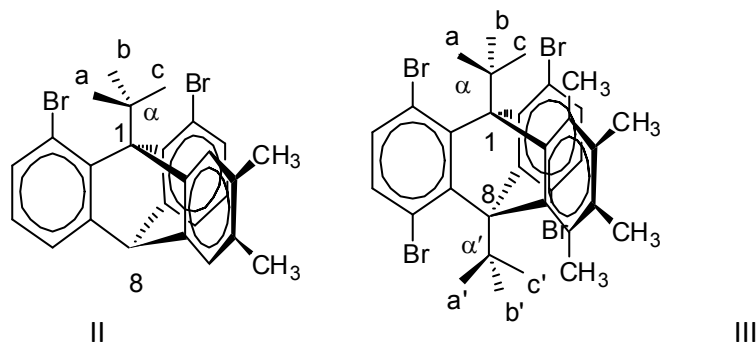
B. Câți atropizomeri prezintă compusul II? Descrieți acești izomeri indicând prezenta atomului de Br în una din pozițiile a, b sau c. Care dintre acești izomeri sunt optic activi și care sunt optic

inactivi? Stabiliți relațiile de stereozomerie dintre aceștia. Precizați câte semnale se obțin pentru atomii de H din grupele $-\text{CH}_2-\text{Br}$ în spectrele ^1H RMN și care este multiplicitatea acestor semnale pentru fiecare izomer desemnat. **8 puncte**

C. În ce poziții trebuie să fie atomii de Br în structura III pentru a avea un compus optic inactiv. Câte semnale se obțin pentru protonii grupelor metil în spectrul ^1H RMN al stereozomerului optic inactiv (III1) găsit anterior și în spectrul RMN al stereozomerului III2 în care atomii de brom ocupă pozițiile b (la C_α) și a' (la $\text{C}_{\alpha'}$)

5 puncte

Formulați răspunsul la punctul B folosind ca model tabelul 1. Dacă două sau mai multe structuri identice sunt prezentate ca izomeri niciuna dintre acestea nu este luată în considerare



Schema 3

Tabelul 1 (Model pentru redactarea răspunsului la punctul B)

Izomer	Poziția ocupată de Br la carbonul α	Activitate optică	Enantiomer cu:	Diastereoizomer cu:	Date ^1H RMN
					Grupe CH_2Br
II1	a (sau b sau c) după caz	Da sau Nu	IIj	-	
II2			-	IIi	
....				-	
IIi				II2	

Model de răspuns final: Compusul II prezintă n atropodiastereoizomeri dintre care m sunt perechi de enantiomeri



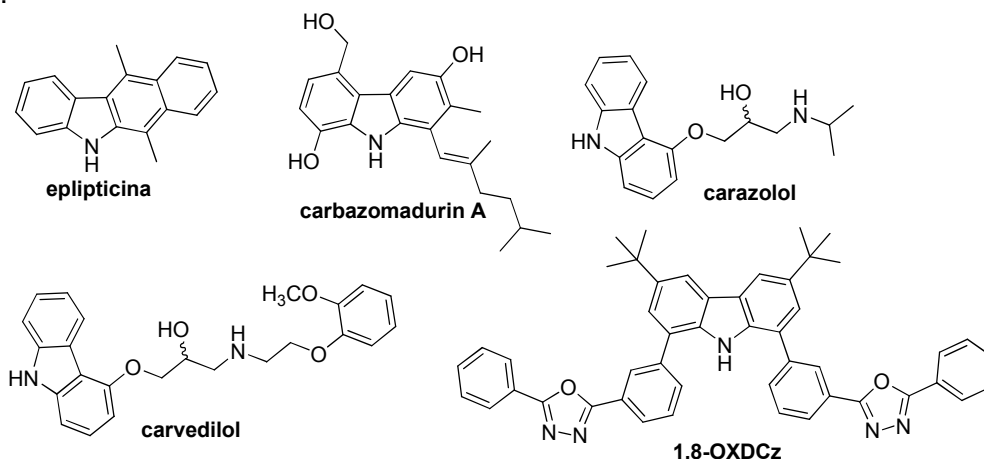
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

Proba de baraj
Chimie organică 2

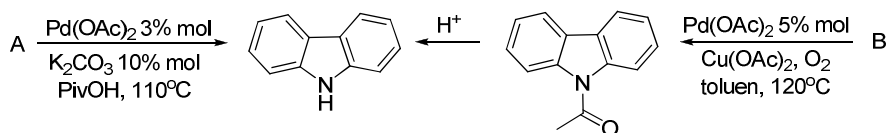
Chimia carbazolilor

(15 de puncte)

Carbazolul este un heterociclu aromatic a cărui structură se regăsește în numeroase molecule bioactive naturale (de exemplu, elipticina și carbazomadurin A) sau sintetice (de exemplu, carazolol și carvedilol cu acțiune antihipertensivă), precum și în scheletul unor materiale cu proprietăți optoelectronice și luminescente deosebite (de exemplu, compusul 1,8-OXDCz este un compus cu o fosforescență albastră cu aplicații în obținerea LED-urilor organice).

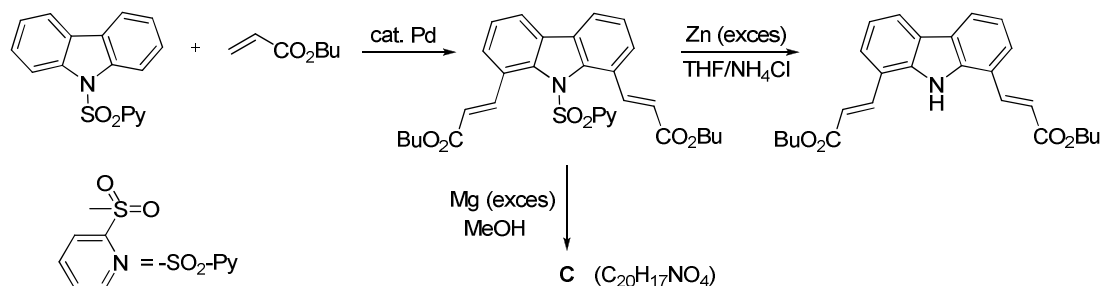


Două dintre cele mai utilizate metode pentru obținerea carbazolului sunt prezentate în schema de mai jos, având ca materii prime compușii **A** (Fagnou et al., *The Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 5022) și **B** (Buchwald et al., *The Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 7603).

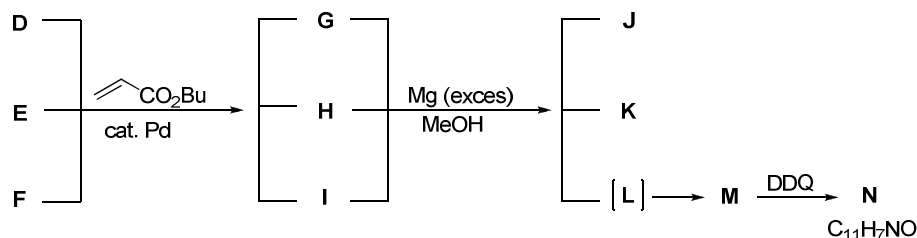


Carbazolii dau reacții specifice heterocicloror aromatici, constituind importante surse de sinteză pentru compuși biologic activi natural sau sintetici sau cu proprietăți luminescente, așa cum este exemplificat mai sus.

O publicație recentă (Carretero et al., *Organic Letters*, **2013**) descrie reacția de olefinare a carbazolilor protejați la grupa amino cu gruparea 2-piridilsulfonil (-SO₂Py) cu alchene substituie cu grupe atrăgătoare de electroni în prezența unui catalizator de paladiu după cum este prezentat în schema de mai jos. Deprotejarea grupei amino în prezență de zinc/tetrahidrofuran (THF) conduce la derivatul carbazolic neprotejat, iar în prezență de magneziu/metanol (MeOH) la compusul C.



Reacția a fost aplicată și în cazul unor derivați similari ai carbazolului, obținându-se produși de reacție greu accesibili prin metode cunoscute. Spre exemplu, în cazul derivaților 2-piridilsulfonil ai benzo[*b*]carbazolului **D**, hexahidrocarbazolului **E** și indolinului **F** se obțin produșii de olefinare **G**, **H** și **I**, care pot fi transformați în produșii deprotejați **J**, **K**, **L**, conform schemei de mai jos. Compusul **L** este instabil și se transformă rapid în **M**, care prin dehidrogenare cu 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzochinonă (DDQ) formează produsul **N** cu formula moleculară $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}$.



Cerințe:

1. Scrieți și denumiți structurile **A** și **B**, știind că aparțin aceleiași clase de compuși organici și au formula moleculară $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ pentru **A** și $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ pentru **B**. (2 p)
2. Demonstrați prin structuri de rezonanță unde au loc preponderent reacțiile de substituție electrofilă ale carbazolului. (1,5 p)
3. Scrieți structurile compuşilor **C-M**, știind că formulele moleculare ale benzo[*b*]carbazolului, hexahidrocarbazolului și indolinului sunt $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ și respectiv $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$. (11,5 p)

Se dau:

Mase atomice: H-1; C-12, O-16, N-14, S-32



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

Proba de baraj pentru selecția lotului lărgit
Chimie Anorganică și Analitică (15 puncte)

Punctul A _____ (7 puncte)

Un monostrat cristalin dintr-o rețea bidimensională de hexagoane regulate alcătuite din atomi de carbon a fost denumit **GRAFENĂ** (Structură spațială Figura 1a și respectiv plană Figura 1b).

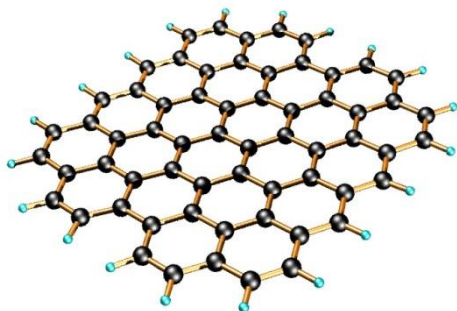


Figura 1a

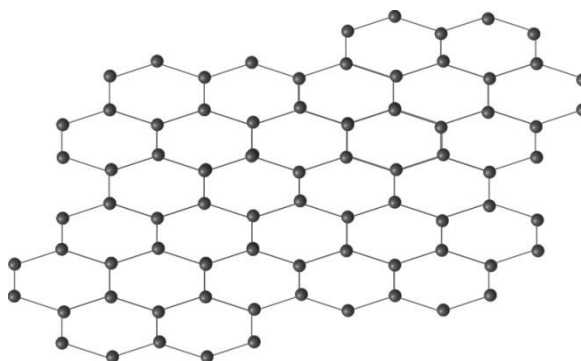


Figura 1b

În anul 2004, A. Geim și K. Novoselov au reușit să separe un asemenea strat din monocristalul de grafit și să-l depună sub formă de peliculă pe o suprafață suport alcătuită din siliciu. Pentru această realizare ei au obținut premiul Nobel pentru fizică în anul 2010.

- Să se calculeze masa unui pătrat din grafenă cu dimensiunile de 10 x 10 mm dacă lungimea legăturii C – C este de 142 pm și se consideră toți atomi ^{12}C (constanta lui Avogadro $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- Pentru saturarea valențelor sale libere carbonul din grafenă poate să formeze legături cu substanțe în fază gazoasă. Care este numărul maxim de atomi de hidrogen care se pot lega de pătratul de grafenă ce are dimensiunile enunțate la punctul anterior?

În ultimii ani oxidul de grafit a suscitat interes deoarece se anunța un promițător precursor în obținerea grafenei. Oxidul de grafit (OG) este un compus ce se obține prin tratarea grafitului cu oxidanți puternici. În oxidul de grafit straturile de hexagoane de atomi de carbon sunt „decorate” cu câteva tipuri de atomi de oxigen aparținând la diverse grupări funcționale. Formula moleculară brută a oxidului de grafit este CO_xH_y , unde X și Y depind de metoda prin care a fost sintetizat oxidul. Prin exfolierea oxidului de grafit rezultă straturi monoatomice de oxid de grafenă. Prin reducerea chimică a acestui produs se poate obține grafena.

- c. Dați două motive pentru care oxidul de grafit **este** un precursor mai bun în obținerea grafenei decât grafitul ca atare. Dați și un motiv pentru care putem considera că oxidul de grafit **NU este** un precursor potrivit pentru obținerea grafenei.
- d. Cea mai simplă reprezentare a foii de oxid de grafenă este dată de **modelul Hoffman (Figura 2a)**. În acest model se asumă că este prezentă doar o singură grupare funcțională și anume epoxi (**-O-**). Această grupare se formează în planul atomilor de carbon ca urmare a oxidării grafitului. Determinați valoarea lui **X** din formula moleculară brută a oxidului de grafenă **CO_x**, dacă se consideră ca **25 %** din atomii de carbon își mențin starea de hibridizare **sp²**. Care este valoarea maximă pentru **X** potrivit modelului Hoffman ?
- e. Modelul actualizat al straturilor („foilor”) de oxid de grafit poartă numele de „**Modelul Lerf-Klinowski**” și este prezentat în **Figura 2b**. Să presupunem că toate straturile unei probe de oxid de grafit respectă modelul Lerf-Klinowski. Considerând o probă ce are formula moleculară brută **CH_{0.22}O_{0.46}** să se calculeze procentul atomilor de carbon ce **NU** au fost oxidați, stabilindu-se limitele inferioare și superioare.

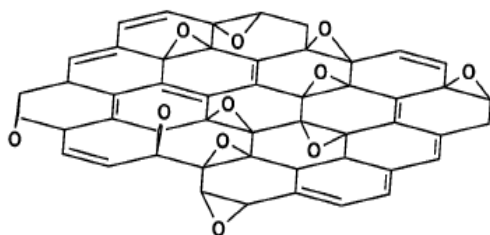


Figura 2a

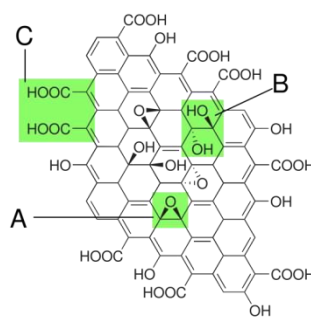


Figura 2b

(Această parte a subiectului se bazează pe subiectele pregătitoare pentru IChO 2013, Rusia și problemele date la concursurile Lomonsov www.chem.msu.ru/rus/olimp/)

Punctul B _____ **(8 puncte)**

Într-o soluție care conține **CuSO₄** în concentrație **10⁻² mol/L** și **NaCl** în concentrație **2·10⁻² mol/L** se introduce o placă de cupru.

- Calculați concentrațiile tuturor ionilor din soluție după stabilirea echilibrului.
- Care este valoarea potențialului de echilibru ?

Se dau următoarele date:

- pentru cuplul Cu⁺/Cu - E₁⁰ = 0,521 V;
- pentru cuplul Cu²⁺/Cu⁺ - E₂⁰ = 0,153 V;
- pentru cuplul Cu²⁺/Cu - E₃⁰ = 0,337 V;
- Produsul de solubilitate al clorurii cuproase K_s = 1,9·10⁻⁷.

(Subiect propus de Vlad Chiriac)

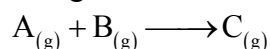


MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

PROBA DE BARAJ

CHIMIE FIZICĂ – CINETICĂ CHIMICĂ

Considerăm reacția în fază gazoasă



Aceasta are loc în reactor închis, la volum constant, la $T = 300\text{K}$. Amestecul inițial conține doar A și B, în raport molar 2:1. Cinetica reacției se urmărește măsurând presiunea totală în reactor ca funcție de timp:

t (min)	0	5	10	15	21	30
p (atm)	0,953	0,899	0,858	0,825	0,794	0,759

Dacă reacția este de ordinul 1 în A și 0 în B, atunci ecuația cinetică are forma $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t$. Dacă

ordinul de reacție este 1 atât în raport cu A cât și cu B, atunci $\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = k_2 t$.

- Determinați, prin calcul numeric, valorile ordinelor parțiale de reacție, ale ordinului total de reacție și constantei de viteză.
- Deduceți ecuația care dă dependența de timp a presiunii totale din reactor și valoarea presiunii finale.
- Calculați timpul de înjumătățire pentru A și pentru B.

Se cunoaște: $R = 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

PROBA DE BARAJ

CHIMIE FIZICĂ – TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

Pentru apă, s-a determinat experimental presiunea de vapori la echilibru ca funcție de temperatură:

t(°C)	0	10	20	30	40	60	100	140	180
p(kPa)	0,611	1,228	2,338	4,245	7,381	19,933	101,325	361,21	1001,9

Pentru echilibrul lichid-vapori, este valabilă ecuația Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_{\text{vap}} V_m} \quad (1)$$

unde $\Delta_{\text{vap}} H_m$ este entalpia molară de vaporizare, iar $\Delta_{\text{vap}} V_m$ este variația volumului molar la vaporizare. Se presupune că (i) vaporii se comportă ideal, (ii) volumul molar al vaporilor este mult mai mare decât volumul molar al lichidului și (iii) entalpia molară de vaporizare nu depinde de temperatură.

a) **4 p**
Demonstrați că, în condițiile (i)-(iii), din ecuația (1) putem obține ecuația Clausius-Clapeyron:

$$\ln p = A + \frac{B}{T}, \text{ unde } B = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \quad (2)$$

b) **7 p**
Pe baza datelor din tabel, determinați pe cale grafică entalpia molară de vaporizare și entropia molară de vaporizare la temperatura normală de fierbere.

c) **2 p**
Pentru apă, ce semn are derivata dp/dT pentru curba de echilibru solid-lichid? Explicați de ce.
d) Care este semnificația punctului triplu din diagrama de fază? **2 p**

Se cunoaște: $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

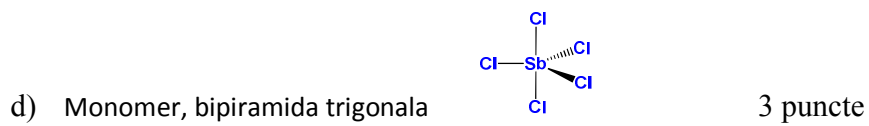
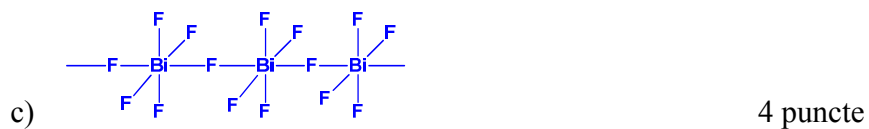
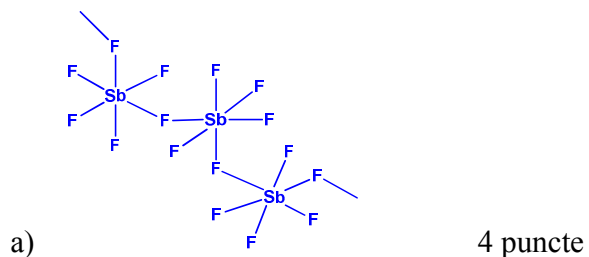
PROBA DE BARAJ, 2013

CHIMIE ANORGANICA 2

Pentafluorurile metalelor din grupa 15, MF_5 ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$), prezintă un grad de asociere diferit, prin punți de fluor simetrice, în funcție de starea de agregare și de natura metalului, în toate cazurile geometria de coordinare în jurul metalului fiind octaedrică. Propuneți structuri pentru $(\text{MF}_5)_n$ ținând cont de faptul că:

- a) SbF_5 este un lichid extrem de vâscos, cu structură polimerică în care se pot distinge, prin spectroscopie ^{19}F RMN, trei tipuri diferite de atomi de fluor;
- b) Același compus, în stare cristalină, are o structură tetrameră, spectrul ^{19}F RMN pe solid prezentând același număr de semnale de rezonanță ca și în cazul spectrului înregistrat pentru compusul în starea lichidă;
- c) În structura polimerică a fluorurii analoage de Bi(V) , în stare cristalină se pot distinge doar 2 tipuri de atomi de fluor.
- d) Care este structura pentaclorurii de stibiu(V), un compus lichid, care poate fi distilat ?

Barem



Total **15 puncte**

Electrochimie

1. O soluție apoasă acidă (acidificată cu acid sulfuric) conține 1 mM sulfat feros și 10 mM sulfat feric.
2. Într-o soluție ce conține 1 mM Fe^{2+} și 20 mM Fe^{3+} există și acid clorhidric de concentrație 1 M. Potențialul de electrod al acestei soluții scade cu 62 mV ca urmare a formării unui complex între Fe^{3+} și Cl^- cu sarcina +2.
 - a. De ce este nevoie ca soluția de la pct. 1 să fie foarte acidă? 1 p
 - b. Să se calculeze potențialul standard $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$. Să se scrie reacția chimică redox ce implică cele 3 stări de oxidare ale fierului în sensul în care ea decurge spontan și să se calculeze energia ei Gibbs. 4 p
 - c. Să se calculeze potențialul reversibil de electrod al soluției de la pct. 1. 2 p
 - d. Să se scrie reacția de formare și constanta de stabilitate a complexului invocat la pct. 2. 1 p
 - e. Să se calculeze constanta de stabilitate a complexului. 6 p
 - f. Depinde de pH potențialul de electrod al unei soluții de ion feros și ion feric? Argumentați! 1 p

Se dau următoarele date: $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,036 \text{ V}$, $F=96500 \text{ C/echivalent-gram de } e^-$, $R=8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ $T=298 \text{ K}$.

Total 15 p

Electrochimie Barem

- a. Mediu foarte acid pentru a asigura existența ionilor $[\text{Fe}^{3+}]$ și $[\text{Fe}^{2+}]$ în forma ionilor simpli. **2*0,50**
2 ioni
- b. $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,772 \text{ V}$ $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ $\Delta G^{\circ} = -155,944 \text{ J/mol}$
3*0,25+3*0,5+0,50+0,25+1,00
3 reacții de electrod, 3 energii Gibbs standard, legătura dintre ele, valoarea potențialului standard și energia Gibbs a reacției chimice redox
- c. $E_{\text{rev}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,849 \text{ V}$ **0,50+2*0,50+0,50**
ecuația Nernst, concentrațiile și valoarea potențialului
- d. $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$ $K_{\text{stab}} = \frac{[\text{FeCl}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^{-}]}$ **0,50+0,50**
ecuația reacției chimice și expresia constantei de stabilitate
- e. $K_{\text{stab}} = 10,16$ **1+0,50+1+2+1+0,50**
ecuația Nernst, ecuația concentrației analitice, expresia concentrației ionului feric, expresia constantei de stabilitate prin intermediul potențialelor standard și reversibil, valoarea constantei de stabilitate
- f. Potențialul de electrod al unei soluții de ion feros și ion feric depinde de pH. Când pH-ul crește se pot forma, la pH-uri diferite, hidroxidul feros și hidroxidul feric. **2*0,50**
explicația