OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
IAŞI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a

Barem de evaluare şi de notare
Proba teoretică
Clasa a XII –a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I **(20 de puncte)**

1 C; 2 D; 3 E; 4 C; 5 B; 6 A; 7 C; 8 E; 9 B; 10 A.
Fiecare răspuns corect primeşte 2 puncte

Subiectul al II-lea **(20 de puncte)**

II) 20 p distribuite astfel:

II.1) 10 p:

$$Am + n\,HCl \rightarrow AmCl_n + \frac{n}{2}H_2\uparrow$$

Pentru n = 2

$$Am \rightarrow Am^{2+} + 2e^- \qquad \varepsilon_{(-)} = \varepsilon^0_{Am^{2+}|Am}$$

$$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2\uparrow \qquad \varepsilon_{(+)} = \varepsilon^0_{H^+|H_2} = 0$$

$$Am + 2H^+ \rightarrow Am^{2+} + H_2\uparrow$$

$$E^0_1 = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = -\varepsilon_{Am^{2+}|Am} = +1,95V$$

2 p

Pentru n = 3

$$3\varepsilon^0_{Am^{3+}|Am} = 1\cdot\varepsilon^0_{Am^{3+}|Am^{2+}} + 2\cdot\varepsilon^0_{Am^{2+}|Am}$$

$$\varepsilon_{Am^{3+}|Am} = -2,06V$$

2 p

$$Am \rightarrow Am^{3+} + 3e^- \qquad \varepsilon_{(-)} = \varepsilon^0_{Am^{3+}|Am}$$

$$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2\uparrow \qquad \varepsilon_{(+)} = \varepsilon^0_{H^+|H_2} = 0$$

$$Am + 3H^+ \rightarrow Am^{3+} + \frac{3}{2}H_2\uparrow$$

$$E^0_2 = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = -\varepsilon_{Am^{3+}|Am} = +2,06V$$

2 p

Pentru n = 4

$4\,\varepsilon^0_{Am^{4+}|Am} = 1\cdot\varepsilon^0_{Am^{4+}|Am^{3+}} + 3\cdot\varepsilon^0_{Am^{3+}|Am}$

$\varepsilon_{Am^{4+}|Am} = -0,89\,V$ **2 p**

$Am \rightarrow Am^{4+} + 4e^-$ $\quad \varepsilon_{(-)} = \varepsilon^0_{Am^{4+}|Am}$

$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2\uparrow$ $\quad \varepsilon_{(+)} = \varepsilon^0_{H^+|H_2} = 0$

$Am + 4H^+ \rightarrow Am^{4+} + 2H_2\uparrow$

$E^0_3 = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = -\,\varepsilon_{Am^{4+}|Am} = +0,89\,V$ **2 p**

II.2) 2 p:

$E^0_2 > E^0_1 > E^0_3$

sau

$\Delta_r G^0_2 < \Delta_r G^0_1 < \Delta_r G^0_3$ **2 p**

Rezultă că are loc al doilea proces, pentru n = 3:

$2Am + 6HCl \rightarrow 2AmCl_3 + 3H_2\uparrow$

II.3) 3 p:

$Am^{3+} + 2H_2O \rightarrow AmO_2^+ + 4H^+ + 2e^-$ $\quad \varepsilon_{(-)} = \varepsilon^0_{AmO_2^+, H^+|Am^{3+}, H_2O}$

$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$ $\quad \varepsilon_{(+)} = \varepsilon^0_{O_3, H^+|O_2, H_2O} + \frac{0,059}{2}\cdot lg\frac{P_{O_3}}{P_{O_2}}$ **3 p**

$Am^{3+} + O_3 + H_2O \rightarrow AmO_2^+ + O_2 + 2H^+$

II.4) 5 p distribuite astfel:

$2\cdot\varepsilon^0_{AmO_2^+, H^+|Am^{3+}, H_2O} = 1\cdot\varepsilon^0_{AmO_2^+, H^+|Am^{4+}, H_2O} + 1\cdot\varepsilon^0_{Am^{4+}|Am^{3+}}$

$\varepsilon^0_{AmO_2^+, H^+|Am^{3+}, H_2O} = +1,72\,V$ **2 p**

Raportul maxim dintre presiunea oxigenului şi presiunea ozonului este la echilibru, când $\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{(-)}$

$\Rightarrow \varepsilon^0_{O_3, H^+|O_2, H_2O} + \frac{0,059}{2}\cdot lg\frac{P_{O_3}}{P_{O_2}} = \varepsilon^0_{AmO_2^+, H^+|Am^{3+}, H_2O}$

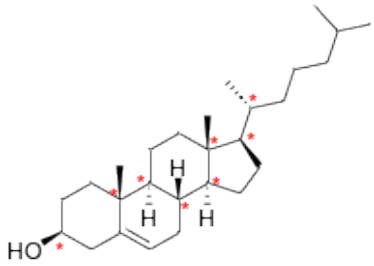
$lg\frac{P_{O_2}}{P_{O_3}} = \frac{2\cdot\left(\varepsilon^0_{O_3, H^+|O_2, H_2O} - \varepsilon^0_{AmO_2^+, H^+|Am^{3+}, H_2O}\right)}{0,059} = 11,8644$ **3 p**

$\frac{P_{O_2}}{P_{O_3}} = 7,32\cdot10^{11}$

Subiectul al III-lea (20 de puncte)

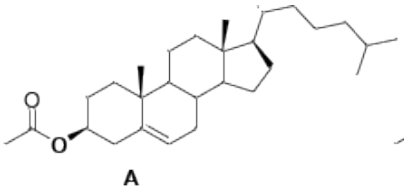
III.1) 3 p distribuite astfel:

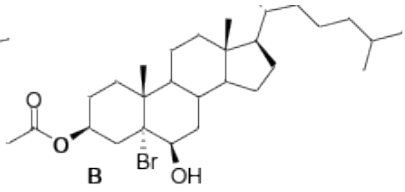
8 centri chirali => 2^8 enantiomeri — **1 p**



8*x* 0,25 p

III.2) 8 p distribuite astfel:

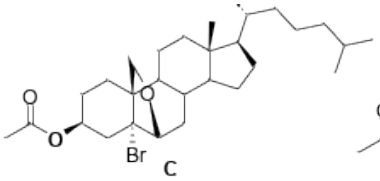


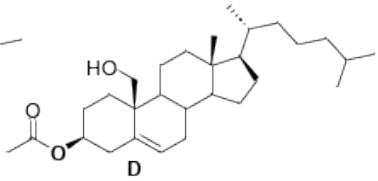


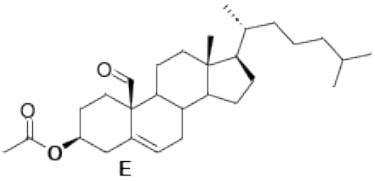
A – 2p **B – 6p**

2 p
6 p

III.3) 9 p distribuite astfel:







3*x* 3 p

Subiectul al IV-lea (40 de puncte)

IV.A.1) 4 p distribuite astfel:

Din ΔSdT=ΔVdP se obține dP/dT=ΔS/ΔV
La echilibru ΔG=0, deci ΔS= ΔH/T, ecuația devine: dP/dT=ΔH/(TΔV) — **1 p**

La vaporizare: $dP/dT=\Delta_{vap}H/(T\Delta_{vap}V)$ — **0,5 p**

Deoarece $\Delta_{vap}V = V(g)–V(l)$, iar $V(l) << V(g)$, obținem $\Delta_{vap}V = V(g)$ — **0,5 p**

Dacă se consideră că vaporii au comportare ideală: V(g) = RT/P — **1 p**

Prin înlocuire: $\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$, de unde $\frac{d\,lnP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$ — **1 p**

IV.A.2) 1 p:

Dacă se consideră că $\Delta_{vap}H$ este independent de temperatură, prin integrare se obține:

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT} + \underbrace{C}_{constantă}$$

1 p

IV.A.3) 3p distribuite astfel:

Din dependența lnP=f(1/T) se observă că panta dreptei este –4891,5 K, valoare egală cu $-\frac{\Delta_{vap}H}{R}$ **1,5 p**

Panta $= -\frac{\Delta_{vap}H}{R}$, deci $\Delta_{vap}H = -(-4891{,}5\ K)\cdot 1{,}987\ cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
$\Delta_{vap}H = 9724\ cal\cdot mol^{-1}$
sau $9{,}72\ kcal\cdot mol^{-1}$
sau $40685\ J\cdot mol^{-1}$
sau $40{,}685\ kJ\cdot mol^{-1}$ **1,5 p**

IV.A.4) 4p distribuite astfel:

Evaporarea este o transformare izotermă (la 40 °C = 313,15 K) și are loc la presiune constantă (1 atm), în apropiere de echilibru termodinamic. Sistemul se află tot timpul procesului în stare (infinit de aproape) de echilibru, deci este reversibil termodinamic

$$W_{rev} = -n\cdot R\cdot T\cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$$ **0,5 p**

Indice 1 = stare inițială (*n*-octan lichid)
Indice 2 =stare finală (*n*-octan gaz)

V_1 = masă/densitate = 34,26 g / (0,698 g/mL) = 49,08 mL = 0,049 L
n_{octan} = 34,26 g / 114,23 $g\cdot mol^{-1}$ = 0,3 moli *n*-octan **1 p**

Dacă se consideră că *n*-octanul$_{(g)}$ se comportă ideal, atunci $p_2\cdot V_2 = n\cdot R\cdot T$, de unde

$$V_2 = \frac{n\cdot R\cdot T}{p_2} = \frac{0{,}3\,mol\cdot 0{,}082\,L\cdot atm\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\cdot 313{,}15\,K}{1\,atm} = 7{,}70\ L$$ **1 p**

$$W_{rev} = -n\cdot R\cdot T\cdot \ln\frac{V_2}{V_1} = -0{,}3\,mol\cdot 1{,}987\,cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\cdot 313{,}15\,K\cdot \ln\frac{7{,}70\,L}{0{,}049\,L} = -944\ cal$$
sau $W_{rev} = -0{,}944\ kcal$
sau $W_{rev} = -3949{,}7\ J$
sau $W_{rev} = -3{,}95\ kJ$ **1 p**

Lucrul mecanic este **negativ,** deci sistemul **consumă energie** pentru a învinge presiunea externă și a se transforma în vapori (volum mai mare). **0,5 p**

IV.A.5) 4 p distribuite astfel:

Temperatura normală de fierbere se deduce din Tabelul din informații suplimentare (126 °C, corespunzând presiunii de vapori de 760 mmHg) **0,5 p**

1L *n*-octan = 698 g *n*-octan = 6,11 mol

Căldura totală furnizată se compune din două etape:

- Încălzirea lichidului de la 40 °C (313,15 K) la 126 °C (399,15 K)

Transformarea din $J\cdot kmol^{-1}\cdot K^{-1}$ în $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$: **0,5 p**
$C_p(T)=C_1+C_2T+C_3T^2$, deci
$C_p(T) = 224{,}83 - 0{,}18663\cdot T + 0{,}00095891\cdot T^2$ (T în K, C_p în $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)

$$Q_{40^\circ C \to 126^\circ C} = n \cdot \int_{313,15}^{399,15} C_p(T)\,dT = 6,11 \cdot \int_{313,15}^{399,15} (224,83 - 0,18663 \cdot T + 0,00095891 \cdot T^2)\,dT =$$

$$Q_{40^\circ C \to 126^\circ C} = 6,11 \cdot [224,83 \cdot (399,15 - 313,15) - 0,18663 \cdot 0,5 \cdot (399,15^2 - 313,15^2) +$$
$$+ 0,00095891 \cdot 1/3 \cdot (399,15^3 - 313,15^3)]$$
$$Q_{40^\circ C \to 126^\circ C} = 6,11\,mol \cdot (19335,38 - 5716,27 + 10511,08)\,J \cdot mol^{-1}$$
$$Q_{40^\circ C \to 126^\circ C} = 147435\,J \approx 147,4\,kJ$$

Sau $Q_{40\,°C \to 126\,°C}$ = 35238 cal
Sau $Q_{40\,°C \to 126\,°C}$ = 35,24 kcal

1 p

- Vaporizarea la temperatura de fierbere (izoterm)

Q_{vap}= n· Δ_{vap}H = 6,11 mol·40,67 kJ·mol^{-1} = 248,5 kJ
Sau Q_{vap}= 248493 J
Sau Q_{vap}= 59391 cal
Sau Q_{vap}= 59,39 kcal

1 p

Căldura totală furnizată este: Q = $Q_{40\,°C \to 126\,°C}$ + Q_{vap}
Q = 147,4 kJ + 248,5 kJ = 395,9 kJ
sau Q = 147435 J + 248493 J = 395928 J
sau Q = 35238 cal + 59391 cal = 94629 cal
sau Q = 35,24 kcal + 59,39 kcal = 94,63 kcal

1 p

IV.A.6) 4 p distribuite astfel:

Variația T_{top} cu presiunea se poate deduce din validitatea dependenței de la punctul a), și anume $\Delta S dT = \Delta V dP$, de unde dT/dP =ΔV/ΔS

0,5 p

Prin înlocuire: dT/dP= $T_{top}\Delta_{top}V/\Delta_{top}H$, deci $\frac{dT}{dP} = \frac{T_{top} \cdot (V_{lichid} - V_{solid})}{\Delta_{top} H}$

0,5 p

T_{top} = –56,5 + 273,15 = 216,65 K
V(l) = 114,23 g·mol^{-1}/0,840 g·mL^{-1} = 135,99 mL·mol^{-1}
V(s) = 114,23 g·mol^{-1}/0,886 g·mL^{-1} = 128,93 mL·mol^{-1}
Δ_{top}V = 135,99 – 128,93 = 7,06 mL·mol^{-1}

1 p

$$dT = \frac{216,65\,K \cdot 7,06 \cdot 10^{-3}\,L \cdot mol^{-1} \cdot 1\,atm}{4700\,J \cdot mol^{-1} \cdot 0,00987\,L \cdot atm \cdot J^{-1}}$$

1,5 p

$$dT = 0,033\,K$$

0,5 p

IV.B) 20 p distribuite astfel:

IV.B.1) 4 p:

Precizări:

Datorită grupării nitro (efect -E puternic) are loc o reacţie bimoleculară de substituţie nucleofilă aromatică SNAr (care, din punct de vedere cinetic decurge similar reacţiilor SN_2) , aşadar prezintă ordine de reacţie parţiale 1 în raport cu fiecare reactant.

Experimentul 1:

Raport molar reactanți:

p-O_2N-C_6H_4-Cl: 0.0047 g / 157,5 g/mol = 0,0003 moli

$(CH_2)_5NH$: 2,55 g / 85 g/mol = 0,03 moli

=> piperidina este în exces de 100 de ori => degenerare a ordinului de reacţie de la II la I. **0,5 p**

În exces mare de piperidină avem $[(CH_2)_5NH] \approx$cst. în cursul reacţiei, aşadar:

$v_r = k_2[p\text{-}O_2N-C_6H_4-Cl]^1[(CH_2)_5NH]^1 = k_{ap}[p\text{-}O_2N-C_6H_4-Cl]$ unde

$k_{ap} = k_2[(CH_2)_5NH]$ este constanta de viteză aparentă ce joacă rolul unei constante de viteză de ordinul întâi. **1 p**

Timpul de fracționare $t_{1/2.71828}$ reprezintă $t_{1/e}$, unde *e* este baza logaritmului natural.

Pentru o reacţie de ordinul I, $k_{ap} = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$, unde $(a-x) = \frac{1}{e}a$, aşadar

$k_{ap} = \frac{1}{t_{1/e}}\ln\frac{a}{\frac{1}{e}a} = \frac{1}{t_{1/e}}\ln e = \frac{1}{t_{1/e}}$ în care se introduce expresia $k_{ap} = k_2[(CH_2)_5NH]$ de unde: **1 p**

$k_2 = \frac{1}{t_{1/e}\cdot[(CH_2)_5NH]}$

Concentrația piperidinei: 0,03 moli/50 mL => 0,6 *mol/L* care se diluează cu un volum egal de soluție de *p*-O_2N-C_6H_4-Cl aşadar $[(CH_2)_5NH] = 0,3\,mol/L$ în amestecul de reacție. **0,5 p**

La 50 ^oC: $k_2 = \frac{1}{833,3\,min.\cdot 0,3\,mol/L} = 4\cdot 10^{-3}\frac{L}{mol\cdot min.}$

La 75 ^oC: $k_2 = \frac{1}{219\,min.\cdot 0,3\,mol/L} = 1,52\cdot 10^{-2}\frac{L}{mol\cdot min.}$ **1 p**

IV.B.2) 8 p distribuite astfel:

Experimentul 2:

Concentrații reactanți:

2,4-dinitroC_6H_3-Cl: 0,0405 g / 202,5 g/mol = $2\cdot 10^{-4}$ moli / 50 mL sau $4\cdot 10^{-3}$ mol/L

$(CH_2)_5NH$: 0,0340 g / 85 g/mol = $4\cdot 10^{-4}$ moli / 50 mL sau $8\cdot 10^{-3}$ mol/L

se amestecă volume egale de soluţii, aşadar concentraţiile se înjumătăţesc => în amestecul de reacţie avem iniţial:

[2,4-dinitroC_6H_3-Cl] = $2\cdot 10^{-3}$ mol/L

[$(CH_2)_5NH$] = $4\cdot 10^{-3}$ mol/L **0,5 p**

Mecanism de reacție SNAr, piperidina atacă nucleofil derivatul halogenat aromatic, aşadar procesul

Ar-Cl + $(CH_2)_5NH$ → Ar-N$(CH_2)_5$ + HCl

are o ecuaţie de viteză (conform mecanismului SNAr): $v_r = k_2\cdot[Ar-Cl]^1\cdot[(CH_2)_5NH]^1$

Hidracidul format este un acid tare ce produce o reacţie secundară consumând din baza (piperidina) prezentă în mediul de reacţie:

$HCl + (CH_2)_5NH \rightarrow (CH_2)_5NH_2^+Cl^-$ (proces f. rapid) aşadar procesul global este: **1,5 p**

$$Ar\text{-}Cl + 2\,(CH_2)_5NH \xrightarrow{k_2} Ar\text{-}N(CH_2)_5 + (CH_2)_5NH_2^+Cl^-$$

timp t=0	a	b	unde: a - conc. iniţială a Ar-Cl
transformat	x	$2x$	b - conc. iniţială a $(CH_2)_5NH$
timp t	$(a-x)$	$(b-2x)$	x - diminuţia de conc.

1 p

=> ecuaţia cinetică în forma diferenţială: $v_r = \frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a-x) \cdot (b-2x)$ **0,5 p**

Conform valorilor concentraţiilor iniţiale calculate:
$[2,4\text{-dinitro}C_6H_3\text{-}Cl] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L
$[(CH_2)_5NH] = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L

reactanţii se află în proporţii stoechiometrice, aşadar $b = 2 \cdot a$ de unde forma diferenţială a ecuaţiei cinetice devine:

$$v_r = \frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a-x) \cdot (b-2x) = k_2 \cdot (a-x) \cdot (2a-2x) = 2 \cdot k_2 \cdot (a-x) \cdot (a-x)$$

1 p

similară cu cea a unui proces de ordinul II cu concentraţii egale ale reactanţilor, dar în care $k'_{ap} = 2 \cdot k_2$ pentru care $k'_{ap} = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$ în care înlocuind semnificaţia k'_{ap} => $2 \cdot k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$ sau $k_2 = \frac{1}{2 \cdot t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$ **2 p**

pentru $t_{1/2}$ al derivatului halogenat, introducând $(a-x) = \frac{a}{2}$ => $k_2 = \frac{1}{2 \cdot t_{1/2}}\left(\frac{1}{\frac{a}{2}} - \frac{1}{a}\right) = \frac{1}{2 \cdot t_{1/2}}\left(\frac{2}{a} - \frac{1}{a}\right)$ => $k_2 = \frac{1}{2 \cdot a \cdot t_{1/2}}$ **1 p**

Ţinând cont de datele din tabelul 2, se obţine :

$$k_2 = \frac{1}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L} \cdot 147{,}1\, min.} = 1{,}699 \approx 1{,}7 \frac{L}{mol \cdot min.}$$

0,5 p

IV.B.3) 3.5 p distribuite astfel:

Pentru a compara constantele de viteză, valorile acestora trebuie să fie calculate la aceeaşi temperatură, de 25 °C. Calculăm valoarea k_2 pentru p-O_2N-C_6H_4-Cl la 25 °C pe baza energiei de activare:

$$k_{T_1} = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T_1}}$$
$$k_{T_2} = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T_2}}$$

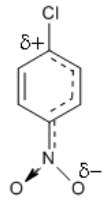
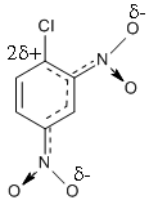
=> $\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = e^{\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$ sau $\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ de unde $Ea = R \cdot \frac{\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$

$$Ea = 8{,}314\, J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\cdot \frac{\ln \frac{4\cdot 10^{-3} L\cdot mol^{-1}\cdot min.^{-1}}{1{,}52\cdot 10^{-2} L\cdot mol^{-1}\cdot min.^{-1}}}{\frac{1}{75+273{,}15\,K}-\frac{1}{50+273{,}15\,K}} \approx 50\, kJ\cdot mol^{-1}$$ **1 p**

În continuare $k_{T_1} = k_{T_2}\cdot e^{\frac{Ea}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$ de unde

$$k_{(25+273,15)K} = 4\cdot 10^{-3}\frac{L}{mol\cdot min.}\cdot e^{\frac{50\cdot 10^3 J\cdot mol^{-1}}{8{,}314\, J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{50+273{,}15\,K}-\frac{1}{25+273{,}15\,K}\right)} \approx 8{,}4\cdot 10^{-4}\frac{L}{mol\cdot min.}$$ **1 p**

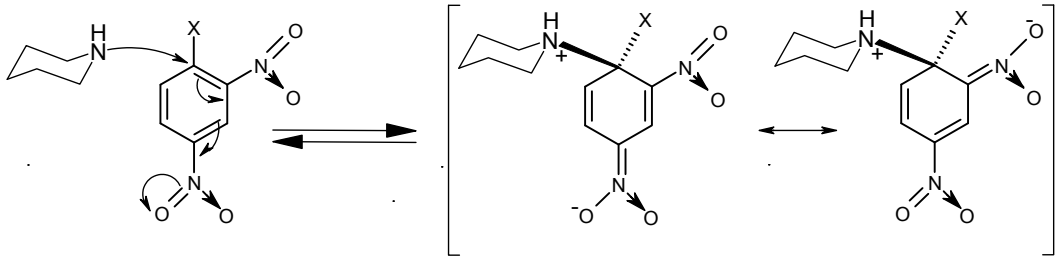
valoare pe care o comparăm cu cea a k_2 pentru 2,4-dinitroC_6H_3-Cl :

Ar-Cl	k_2 ($L\cdot mol^{-1}\cdot min.^{-1}$) la 25 ^{O}C:	Structură de rezonanţă
p-O_2N-C_6H_4-Cl	*8,4·10^{-4}*	 **0,5p**
2,4-dinitroC_6H_3-Cl	*1,7*	 **0,5p**

1 p

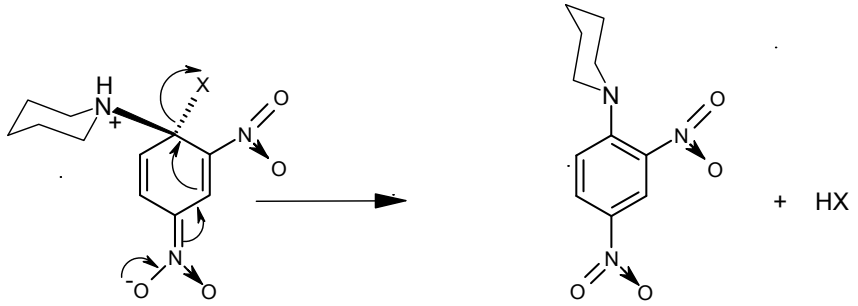
Efectul -E al grupelor nitro determină scăderea densităţii electronice pe nucleul aromatic favorizând atacul nucleofilului. **0,5 p**

IV.B.4) 3 p distribuite astfel:



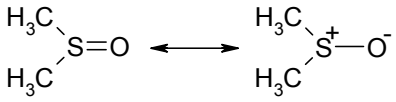
intermediar stabilizat prin rezonanţă

2 p



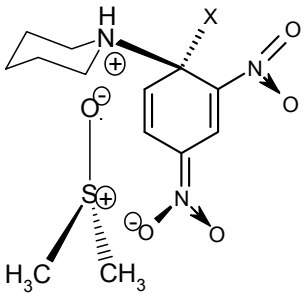
1 p

IV.B.5) 1.5 p distribuite astfel:



0,5 p

Datorită polarizării puternice a moleculei de DMSO acest solvent va stabiliza intermediarul reacţiei prin interacţie electrostatică:



0,5 p

Molecula de etanol este mult mai puţin polarizată decât cea de DMSO, aşadar efectul de stabilizare este net inferior.

0,5 p

Precizare:

Polaritatea mărită a solventului stabilizează intermediarul => creşte semnificativ viteza de reacție în DMSO față de EtOH.