

OLIMPIADA LA CHIMIE

Etapa republicană, 14 - 17 martie 2019, cl. a XII-a

Rezolvare și barem de evaluare turul teoretic

Test (10 puncte)

Pentru fiecare răspuns corect se va acorda câte un punct.

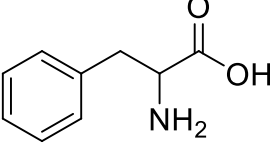
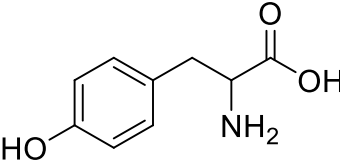
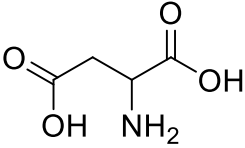
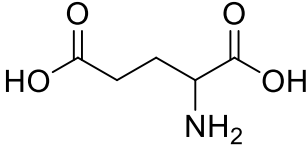
1 – a; 2 – b; 3 – d; 4 – b; 5 – c; 6 – a; 7 – b, d; 8 – c; 9 – b; 10 – a.

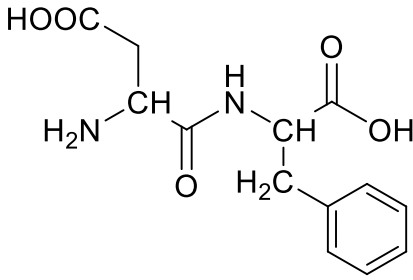
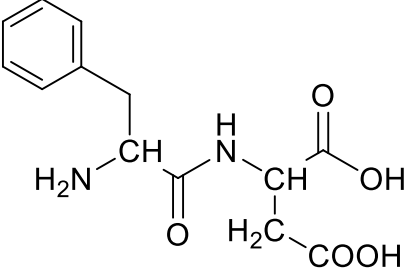
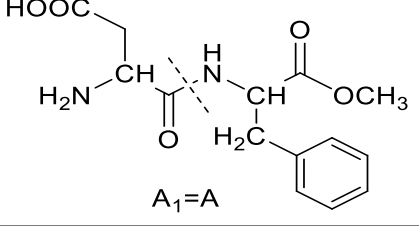
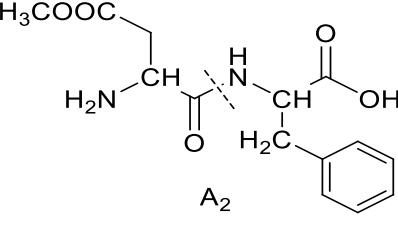
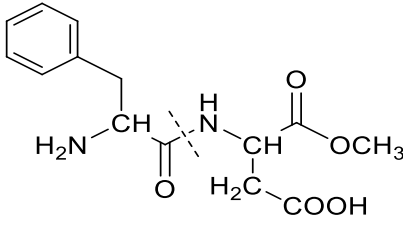
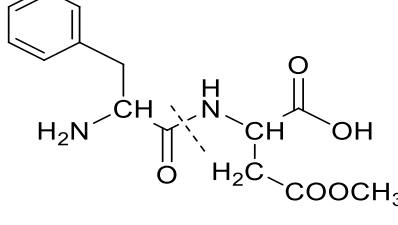
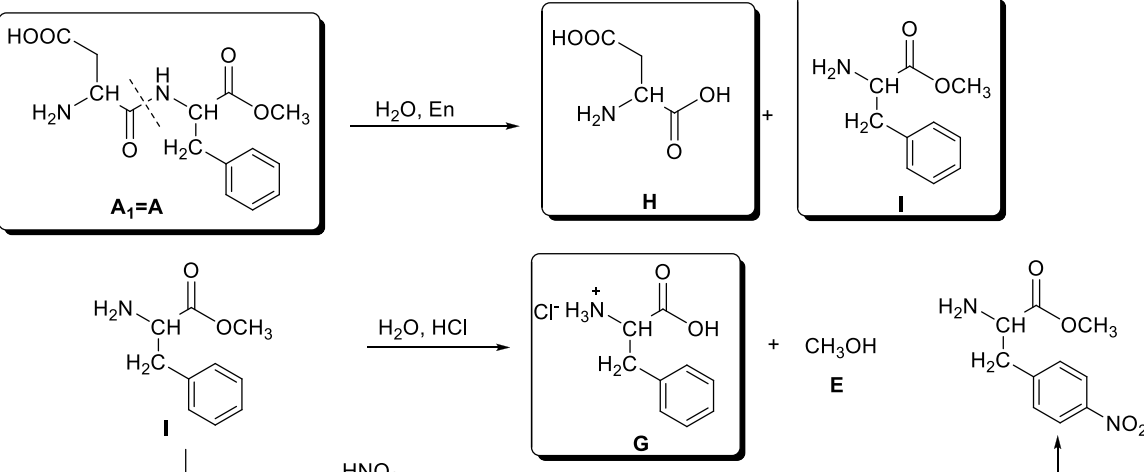
	Problema 1 (15 puncte)	Puncte
a	Din punctul b de calcul rezultă că cationul din perclorat provine de la o bază slabă fiindcă este dată constanta de bazicitate. Procentul de oxigen din amestecul gazos format corespunde cu procentul de oxigen din perclorat, în cazul percloratului de amoniu $w(O) = 54,468\%$. Deci, percloratul este NH_4ClO_4 .	1 p
a	Percloratul de amoniu se descompune conform ecuației: $2NH_4ClO_4 \rightarrow 2HCl + N_2 + 5/2O_2 + 3H_2O$ Gazul acid, care crează pH-ul 4,367, este HCl. Din pH rezultă $[H^+] = 4,295 \cdot 10^{-5} M$. $[H^+] = C(HCl)_{disociat}$. Masa acidului dizolvat în apă se calculează luând în considerație și gradul de disociere aparent: $m(HCl)_{dizolvat} = 4,295 \cdot 10^{-5} M \cdot 36,5 \text{ g/mol} \cdot 4 = 0,00627 \text{ g}$. Deoarece numai 1,16% din acid aflat în amestecul de gaze se dizolvă în apă, masa totală a acidului este: $m(HCl)_{total} = \frac{0,00627 \cdot 100\%}{1,16\%} = 0,54 \text{ g}$. Cantitatea de acid este egală cu cantitatea de perclorat: $n(NH_4ClO_4) = n(HCl) = \frac{0,54 \text{ g}}{36,5 \text{ g/mol}} = 0,0148 \text{ mol}$. Masa percloratului descompus este: $X = m(NH_4ClO_4) = 0,0148 \text{ mol} \cdot 117,5 \text{ g/mol} = 1,739 \text{ g}$.	1,5 p 0,5 p 2,5 p 2,5 p 0,5 p 0,5 p
b	Masa apei în care a fost dizolvat percloratul este: $m(H_2O) = 0,4671 \cdot X = 0,4671 \cdot 1,739 \text{ g} \cdot 1000 = 812,2869 \text{ g}$, iar masa soluției obținute: $m(sol) = 1,739 \text{ g} + 812,2869 \text{ g} = 814,026 \text{ g}$. Volumul soluției obținute: $V = \frac{814,026 \text{ g}}{1,1 \text{ g/mL}} = 740,024 \text{ mL}$. Concentrația percloratului dizolvat în apă este: $C(NH_4ClO_4) = \frac{1,739 \text{ g}}{117,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,740024 \text{ L}} = 0,02 \text{ M}$. Percloratul de amoniu hidrolizează după cation conform echilibrului: $NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_4OH + H^+$. pH-ul în asemenea soluții poate fi calculat după formula: $pH = 7 - 0,5pK_b - 0,5 \lg C(NH_4ClO_4) = 7 - 2,35 + 0,85 = 5,5$.	1 p 0,5 p 0,5 p 0,5 p 0,5 p 3 p

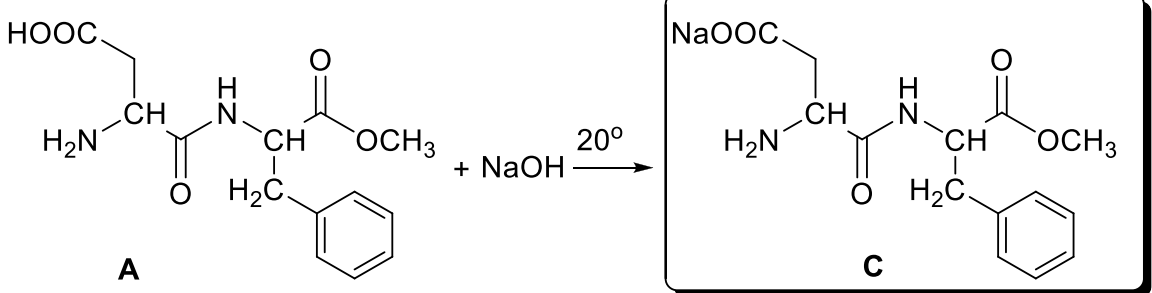
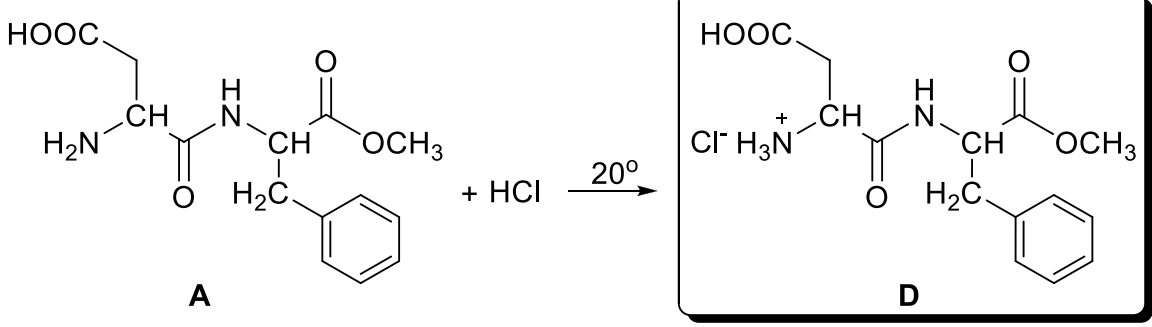
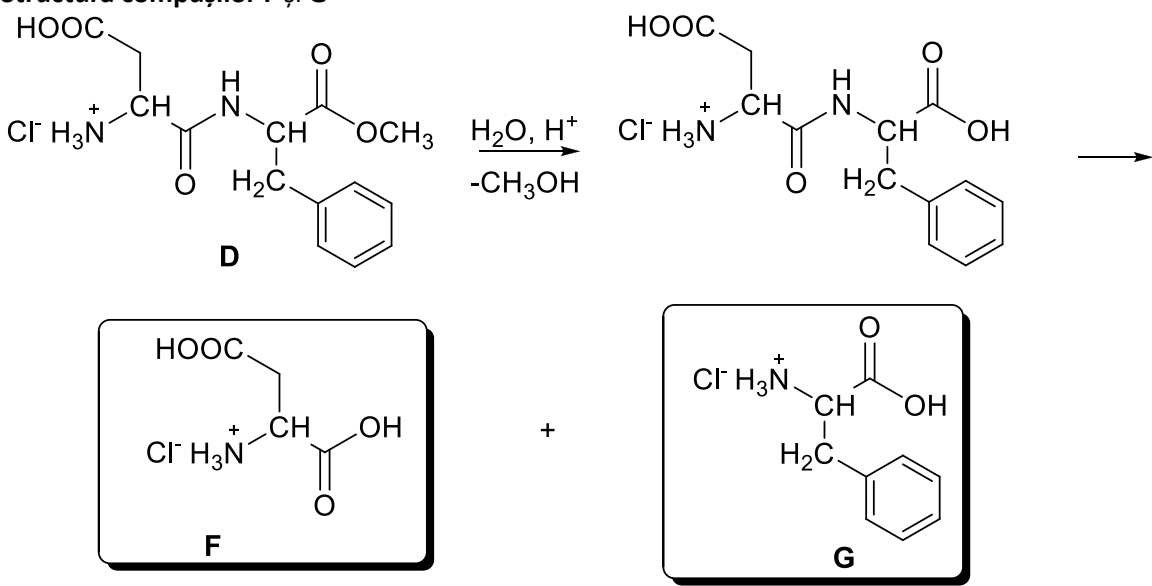
	Problema 2 (20 puncte)	Puncte
1.	I. $Ag^+ + X^- \leftrightarrow AgX \downarrow$ $PS(AgX) = [Ag^+] \cdot [X^-]$, unde $X = Cl^-, Br^-, I^-$ $[X^-] = \frac{PS(AgX)}{[Ag^+]}$	1 p 1 p

	<p>II. $\text{AgX} + 2 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{X}^-$</p> $K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{X}^-]}{[\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{AgX}]}$ <p>III. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$</p> $\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}; \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$ <p>Se notează cu S solubilitatea AgX în condițiile date.</p> $K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot \text{PS}(\text{AgX})}{[\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{Ag}^+]}$ $K = \beta_2 \cdot \text{PS}(\text{AgX})$ $\beta_2 \cdot \text{PS}(\text{AgX}) = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{X}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{X}^-] = \text{S}(\text{AgX})$ $[\text{NH}_3] = 0,15 - \text{S} \approx 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	<p>1 p</p> <p>1 p</p> <p>2 p</p> <p>1 p</p> <p>1 p</p> <p>1 p</p> <p>1 p</p> <p>1 p</p> <p>1 p</p>
2	<p><i>Calcule:</i></p> <p>Pentru AgCl:</p> $1,6 \cdot 10^7 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = \frac{\text{S} \cdot \text{S}}{(0,15)^2};$ $\text{S} = \sqrt{1,6 \cdot 10^7 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot (0,15)^2} = 8,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ <p>$M(\text{AgCl}) = 143,321 \text{ g/mol}$</p> <p>$\text{S} = 8,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 143,321 \text{ g/mol} = 1,15 \text{ g/L}$</p> <p>Pentru AgBr:</p> $\text{S} = \sqrt{1,6 \cdot 10^7 \cdot 5,3 \cdot 10^{-13} \cdot (0,15)^2} = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ <p>$M(\text{AgBr}) = 187,772 \text{ g/mol}$</p> <p>$\text{S} = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 187,772 \text{ g/mol} = 0,082 \text{ g/L}$</p> <p>Pentru AgI:</p> $\text{S} = \sqrt{1,6 \cdot 10^7 \cdot 8,3 \cdot 10^{-17} \cdot (0,15)^2} = 5,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ <p>$M(\text{AgI}) = 234,772 \text{ g/mol}$</p> <p>$\text{S} = 5,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot 234,772 \text{ g/mol} = 0,00128 \text{ g/L}$</p>	<p>2 p</p> <p>2 p</p> <p>2 p</p>
3	<p>Din cele trei săruri cel mai bine în soluție de amoniac se dizolvă clorura de argint, bromura de argint se dizolvă parțial, iar iodura de argint o cantitate foarte mică.</p> <p>Pentru analiza calitativă a amestecului de Cl⁻, Br⁻ și I⁻, rezultatele obținute din calculele de mai sus se aplică la separarea precipitatelor respective. După tratarea cu soluție de amoniac, în soluție sunt ionii Cl⁻ și Br⁻, iar în precipitat rămâne AgBr și AgI.</p>	<p>2 p</p>

Problema 3 (25 puncte)	Puncte
<p>Masa NaOH consumată</p> <p>$m(\text{NaOH}) = 1,2 \text{ ml} \times 1,133 \text{ g/ml} \times 0,1 = 0,136 \text{ g NaOH}$</p>	<p>0,5 p</p>
<p>Masa moleculară a compusului A</p> <p>Compusul A reacționează cu NaOH, deci conține, cel mai probabil, o grupă COOH, știind că A este o peptidă. A = RCOOH</p>	<p>1 p</p>

$\begin{array}{r} x \text{ g} \quad 40 \\ \text{RCOOH} + \text{NaOH} = \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} \\ 1 \text{ g} \quad 0,136 \text{ g} \\ x = \frac{1 \times 40}{0,136} = 294 \text{ g} \end{array}$ <p>Masa moleculară a compusului A. $M_{(A)} = 294 \text{ g/mol}$</p>	
<p>Structura compusului E. Compusul E are punctul de fierbere mai mic de 100°C și reacționează cu sodiul, deci este un alcool.</p> $\begin{array}{r} 2y \quad 22,4\text{L} \\ 2\text{ROH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{RONa} + \text{H}_2 \\ 0,16\text{g} \quad 0,056\text{L} \end{array}$ $y = \frac{0,16\text{g} \times 22,4\text{L}}{2 \times 0,056\text{L}} = 32 \text{ g}$ $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 32 \quad 12n + (2n+1) + 17 = 32$ <p>De unde $n=1$ CH_3OH E</p>	2,0 p
<p>Masa moleculară a peptidei B. Faptul că reacția de hidroliză decurge în condiții moi, deci hidrolizează o grupă esterică RCOOCH_3: alte grupe de tipul NH-CH_3 sau eterice C-O-CH_3 nu suferă schimbări.</p> $\begin{array}{r} 294 \quad 18 \quad z \quad 32 \\ \text{RCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \\ \text{A} \quad \quad \quad \text{B} \end{array}$ $z = M(\text{B}) = 294 + 18 - 32 = 280 \text{ g/mol}$	2,0 p
<p>Natura aminoacizilor din componența peptidei B. Compușii A și B dau reacția xantoproteică, deci în componența lor conțin un rest de un aminoacid cu inel benzenic: fenilalanina sau tirozina</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>Fenilalanina $M=165$</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Tirozina $M=181$</p> </div> </div> <p>Compusul A conține o grupă esterică COOCH_3, dar reacționează și cu NaOH, deci A și B conțin un rest de un aminoacid cu două grupe COOH: acidul aspartic sau acidul glutamic</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>Acid aspartic $M=133$</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Acid glutamic $M=147$</p> </div> </div> <p>Comparând valorile maselor moleculare putem observa că B este o dipeptidă alcătuită din o combinație dintre acești 4 aminoacizi.</p>	4,0 p
<p>Un simplu calcul al masei moleculare arată că numai dipeptida alcătuită din fenilalanina și acidul aspartic corespunde cu masa moleculară determinată.</p> $\text{Aminoacid 1} + \text{Aminoacid 2} \rightarrow \text{Dipeptidă} + \text{H}_2\text{O}$ $M(\text{B}) = 165 + 133 - 18 = 180$	1,0 p
<p>Structura dipeptidelor izomere ce corespund structurii B:</p>	

 <p style="text-align: center;">Aspartil-fenilalanina (B)</p>		1,0 p
<p>Izomerii peptidici ai compusului A. Pentru cele două peptide sunt posibili 4 izomeri modificați sub forma de esteri metilici.</p>		2,0 p
 <p style="text-align: center;">A₁=A</p>	 <p style="text-align: center;">A₂</p>  <p style="text-align: center;">A₃</p>  <p style="text-align: center;">A₄</p>	
<p>Structura compusului A. Compusului A îi corespunde una din cele 4 structuri. În prezența tripsinei (o protează), care este o enzimă ce hidrolizează numai grupele peptidice, dar nu hidrolizează grupa esterică COOCH₃, rezultă un aminoacid liber, iar alt aminoacid este esterificat. Dintre cei 4 izomeri a compusului A doar A₁, la hidroliză duce la un aminoacid esterificat, capabil să reacționeze cu HNO₃ cu formarea unui nitroderivat. Deci compusului A îi corespunde structura A₁. H este acidul aspartic, iar I – fenilalaninatul de metil. Astfel, A este aspartil-fenilalaninatul de metil – aspartamul.</p> 		4,0 p
<p>Structura compusului C</p>		

<p>  </p> <p>A + NaOH $\xrightarrow{20^\circ}$ C</p>	2,0 p
<p>Structura compusului D</p> <p>  </p> <p>A + HCl $\xrightarrow{20^\circ}$ D</p>	2,0 p
<p>Structura compușilor F și G</p> <p>  </p> <p>D $\xrightarrow[\text{-CH}_3\text{OH}]{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+}$ F + G</p>	3,5 p