

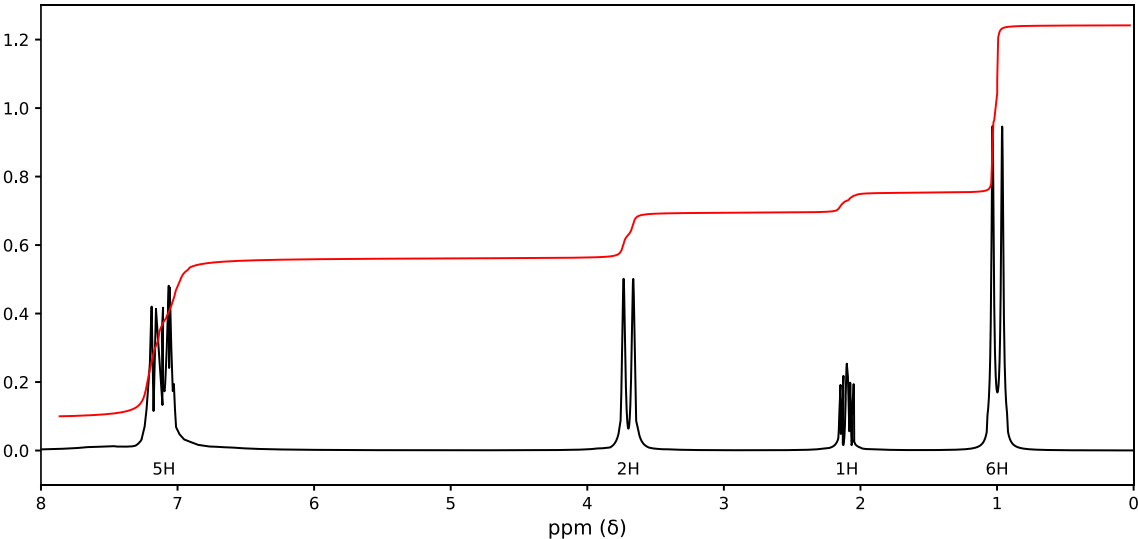
OLIMPIADA REPUBLICANĂ LA CHIMIE
Turul teoretic, 14 martie 2026, Clasa a XII-a

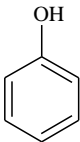
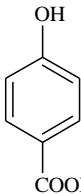
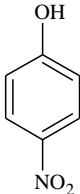
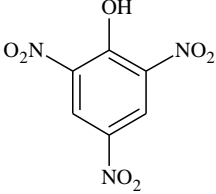
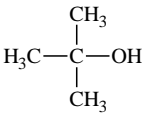
Timp de lucru: 240 minute

Mult succes!

Nu uitați să stabiliți coeficienții stoechiometrici în ecuațiile reacțiilor!

Test (22 p.) (În itemii 1 – 4, 8 – 10 selectați răspunsul corect)

| | |
|--|-------------|
| <p>1. Folosind valorile produsului de solubilitate pentru următorii compuși de fier, alegeți substanța cu cea mai mare solubilitate (în mol/L).</p> $PS(Fe(OH)_3) = 4,00 \cdot 10^{-38} \qquad PS(FePO_4) = 1,30 \cdot 10^{-22}$ $PS(Fe_2(SeO_3)_3) = 2,00 \cdot 10^{-31} \qquad PS(FeAsO_4) = 5,80 \cdot 10^{-21}$ <p>a) $Fe(OH)_3$; b) $FePO_4$; c) $Fe_2(SeO_3)_3$; d) $FeAsO_4$.</p> | 2 p. |
| <p>2. Pentru realizarea reacției reversibile $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + 3D(g)$ în reactor s-au introdus 1 mol A, 2 mol B și 0,2 mol D. După stabilirea echilibrului s-au format 0,3 mol C la $25^\circ C$ și $p = 1$ atm. Valoarea numerică a constantei de echilibru K_p, exprimată prin presiunile parțiale ale gazelor (în atm) este egală cu:</p> <p>a) 0,047; b) 0,126; c) 0,419; d) 0,526.</p> | 2 p. |
| <p>3. În rezultatul studiului cinetic al reacției ireversibile $A + 2B \rightarrow C$ a fost stabilită ecuația cinetică de viteză a reacției: $v = k \cdot [A]$. Indicați afirmația adevărată pentru această reacție:</p> <p>a) reactantul B nu participă în reacție; b) la mărirea concentrațiilor ambilor reactanți de două ori, viteza de reacție crește de două ori; c) la mărirea concentrațiilor ambilor reactanți de două ori, viteza de reacție crește de opt ori; d) introducerea catalizatorului nu afectează viteza acestei reacții.</p> | 1 p. |
| <p>4. Indicați conținutul de oxid de sulf(IV) liber în vin (în mg/L), dacă la titrarea a 50,0 mL probă acidulată de vin se consumă 4,20 mL soluție de iod cu concentrația 0,0050 mol/L.</p> <p>a) 26,9; b) 13,4; c) 31,6; d) 21,4.</p> | 1 p. |
| <p>5. Prezentați formula de structură a compusului cu formula moleculară $C_{10}H_{14}O$, al cărui spectru RMN 1H este prezentat mai jos (în spectru sunt prezente patru semnale cu un raport de 5:2:1:6 între numărul de atomi de hidrogen).</p>  | 2 p. |

| | |
|---|------|
| <p>6. Prezentați formulele de structură (fără a ține cont de stereochemie) pentru substanțele X^{1-9} din următorul lanț de transformări, dacă se știe, că X^9 este o cetonă aciclică cu o masă molară mai mică de 78 g/mol, iar X^3, X^4, X^5, X^8 conțin în compoziția sa atomi de azot.</p> $ \begin{array}{ccccccc} X^1 & \xrightarrow{\text{CuO}, t^\circ} & X^2 & \xrightarrow{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}, \text{NH}_3, t^\circ} & X^3 & \xrightarrow{t^\circ} & X^4 & \xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5, t^\circ} & X^5 & \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+]{+X^7 (\text{eter abs.})} & X^8 \\ \downarrow \text{SOCl}_2 & & & & & & & & & & \downarrow \\ X^6 & \xrightarrow{\text{Mg (eter abs.)}} & X^7 & & & & & & & & X^9 \end{array} $ | 9 p. |
| <p>7. Aranjați următorii compuși în ordinea intensificării proprietăților acide:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  A </div> <div style="text-align: center;">  B </div> <div style="text-align: center;">  C </div> <div style="text-align: center;">  D </div> <div style="text-align: center;">  E </div> </div> | 2 p. |
| <p>8. Determinați volumul de oxigen care trebuie adăugat la 10,0 m³ de aer, cu un conținut de oxigen de 21% (după volum) pentru a crește concentrația oxigenului până la 25% (după volum) – valoare necesară pentru realizarea procesului de obținere a fontei în furnal.</p> <p>a) 0,48 m³; b) 0,33 m³; c) 0,53 m³; d) 0,60 mg/L</p> | 1 p. |
| <p>9. Pentru hidrogenarea 1 kg de care gliceridă se consumă cea mai mare cantitate de hidrogen?</p> <p>a) 1-oleoil-2,3-dipalmitoilglicerol; b) 1,2,3-tristearoilglicerol; c) 1,3-dioleoil-2-stearoilglicerol; d) 1-palmitoil-2,3-dioleoilglicerol.</p> | 1 p. |
| <p>10. Pentru a asigura consumul minim de săpun, o curățătorie chimică trebuie să folosească sursa de apă cu duritatea (în mmol-ech./L):</p> <p>a) 1,0; b) 2,0; c) 3,0; d) 4,0.</p> | 1 p. |

Problema 1. (13 p.)

Platformele industriale de obținere a compușilor cu azot (ca de exemplu "AZOMUREȘ" din România) reunesc mai multe uzine și infrastructură pe același sit geografic, punând în comun utilități (apă, energie), servicii și logistică, pentru a fabrica la scară largă amoniac, acid azotic și îngrășăminte minerale.

Hidrogenul se obține prin conversia catalitică a metanului cu vapori de apă. Amestecul de gaze cu volumul de 2000 m³ (raportul molar $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$, presiunea 2,5 MPa, temperatura 800°C) se supune conversiei, atingând randamentul de echilibru 85%.

După separarea amestecului de reacție, la hidrogenul format se adaugă azot, pentru a asigura raportul molar $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ și amestecul se trimite în reactorul de sinteză, unde la presiunea de 30 MPa și temperatura de 450°C se obține amoniacul. La ieșirea din reactor, amestecul de gaze conține 20% (după volum) amoniac.

Amoniacul obținut, în fază gazoasă la 0,2 MPa și 120°C se admite la sinteza nitratului de amoniu într-un reactor, ce conține cantitatea necesară de soluție de HNO_3 cu partea de masă a substanței dizolvate 55%. Soluția obținută se îndreaptă la evaporare, unde partea de masă a NH_4NO_3 se aduce până la 98%, după care urmează procesul de granulare. Astfel, rezultă produsul finit, cu partea de masă a NH_4NO_3 de 99,8%, (restul – apă).

1.1. Calculați parametrii (în %) necesari pentru completarea fișei comerciale a produsului, și anume: $\omega(N_{\text{total}})$, $\omega(N_{\text{nitric}})$, $\omega(N_{\text{amoniacal}})$, $\omega(\text{umiditate})$.

1.3. Explicați de ce se recomandă aplicarea acestui îngrășământ pe soluri acide (cu pH < 5,5) nu mai mult de 3 – 4 ani consecutiv.

Un amestec reactant este alcătuit din cantități echimolare de alanină și valină (acid 2-amino-3-metilbutanoic).

Dipeptidele posedă proprietăți amfotere.

La încălzirea dipeptidei A¹ are loc formarea produsului ciclic (A²) cu partea de masă a azotului 9,52%, care aparține „clasei” piperazindionelor.

2.4. Câte piperazindione se pot forma la încălzirea dipeptidelor obținute în punctul **2.1**? Prezentați formulele lor de structură.

1) Mg, eter abs.
2) DMF
3) H₃O⁺

X² → X³ → X⁴ → X⁵ → X⁶ → X⁷ → X⁸ → X⁹ → X¹⁰
(C₆H₁₁NO)

HBr, peroxizi

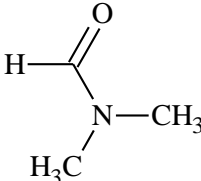
X¹ → X²

X¹¹ → X¹² → X¹³ → X¹⁴ → X¹⁵
Br₂, P NH₃ NH₃, NaBH₄
(C₃H₄O₃)

1) C₂H₅OH, H⁺
2) HCl

X¹⁶ → X¹⁷
H₂, Pd

DMF



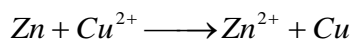
- densitatea relativă a compusului X^1 după hidrogen este egală cu 28; la hidrogenarea lui se formează un alcan cu structură ramificată;
- X^3 dă reacția oglinzii de argint și nu conține atomi de azot;
- X^6 este un aminoacid, grupa amină a căruia este protejată cu ajutorul X^7 , iar grupa carboxil se activează cu ajutorul lui X^9 ;
- X^7 conține un radical benzil și are formula moleculară $C_8H_7ClO_2$;
- X^9 este unul dintre compușii din itemul 7 al testului;
- X^{13} la fel este un aminoacid, care poate fi obținut prin aminarea reductivă a oxoacidului X^{14} sau dintr-un acid monocarboxilic saturat X^{11} ;
- partea de masă a azotului în X^{15} alcătuiește 9,12%;
- la interacțiunea dintre X^{10} și X^{15} se formează X^{16} ;
- hidrogenarea compusului X^{16} duce la înlăturarea protecției grupei amine.

2.5. Prezentați formulele de structură ale substanțelor $X^1 - X^{17}$.

Problema 3. (20 p.)

În seria tensiunii metalelor elementele sunt aranjate în ordinea descreșterii capacității lor reducătoare și, respectiv, în ordinea creșterii capacității oxidante ale cationilor lor.

Considerăm o reacție simplă de substituție:



Zincul, care se află în seria tensiunii metalelor în stânga față de cupru, acționează ca agent reducător pentru ionii de cupru. O reacție de oxido-reducere poate fi prezentată ca o sumă a două semireacții, în care, spre deosebire de ecuațiile electronice utilizate la stabilirea coeficienților prin metoda bilanțului electronic, nu se utilizează noțiunea de stare de oxidare, ci se scriu particule cu adevărat existente - molecule sau ioni:



Fiecare semireacție este caracterizată de un anumit potențial de oxido-reducere (Red-Ox), care descrie cantitativ proprietățile oxidante și reducătoare. Potențialele de reducere (în continuare potențiale) se notează, de regulă, pentru "reacțiile care determină potențialul" – semireacțiile de reducere: $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$.

Valoarea numerică a potențialului determină cât de puternice sunt proprietățile oxidante ale formei oxidate (în acest exemplu Zn^{2+}) și cât de puternice sunt proprietățile reducătoare ale formei reduse (în acest exemplu Zn). Cu cât potențialul este mai mare, cu atât sunt mai puternice proprietățile oxidante ale formei oxidate și mai slabe proprietățile reducătoare ale formei reduse. Notare: $E_{Zn^{2+}/Zn}$.

3.1. Scrieți ecuația reacției care determină potențialul $E_{In^{3+}/In}$.

3.2. Indicați care dintre următoarele afirmații este adevărată, dacă $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 V$ și $E_{In^{3+}/In} = -0,343 V$, argumentați răspunsul:

- | | |
|--|---|
| a) Zn^{2+} este capabil să oxideze In^{3+} ; | b) Zn^{2+} este capabil să oxideze In ; |
| c) Zn este capabil să oxideze In^{3+} ; | d) Zn este capabil să oxideze In ; |
| e) In^{3+} este capabil să oxideze Zn^{2+} ; | f) In^{3+} este capabil să oxideze Zn ; |
| g) In este capabil să oxideze Zn^{2+} ; | h) In este capabil să oxideze Zn . |

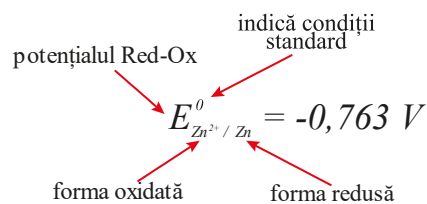
În îndrumare sunt prezentate valorile potențialelor standard, adică potențialele semireacțiilor în cazul în care concentrațiile ionilor sau moleculelor (care participă în semireacție) în soluție sunt egale cu 1 mol/L, iar presiunile parțiale ale moleculelor de gaze (dacă acestea participă în semireacție) sunt egale cu 1 bar (10^5 Pa).

Valorile tabelare ale potențialelor standard sunt date în raport cu electrodul standard de hidrogen (reacția ce determină potențialul: $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$), pentru care $E_{H^+/H_2}^0 = 0 V$.

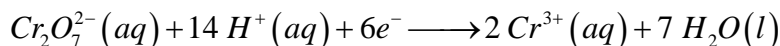
Potențialele există nu numai pentru perechile ion metalic / metal din seria tensiunii metalelor, ci și pentru orice altă semireacție.

3.3. La ce valoare a pH-lui potențialul pentru semireacția $Ag_2O + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2Ag + 2OH^-$ va fi egal cu potențialul standard?

Valoarea potențialului Red-Ox depinde nu numai de semireacție, ci și de concentrațiile ionilor/moleculelor care participă în semireacție, ceea ce este redat de ecuația Nernst.



Exemple de semireacții și ecuații Nernst pentru potențialele Red-Ox:

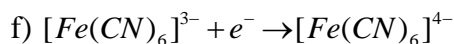
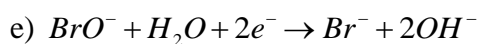
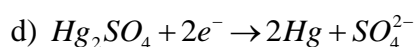
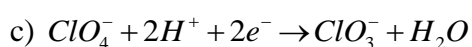
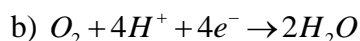
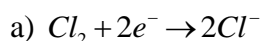


$$E_{Cr_2O_7^{2-}, H^{+}/Cr^{3+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}, H^{+}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg([Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^{+}]^{14} / [Cr^{3+}]^2)$$

3.4. Scrieți semireacția de reducere a ionilor permanganat în mediu acid până la ionii de mangan(II) și ecuația Nernst pentru potențialul acestei semireacții.

3.5. Deduceți ecuația ce redă dependența potențialului semireacției din itemul **3.4** de pH-ul soluției, considerând că concentrațiile ionilor permanganat și ionilor de mangan(II) sunt egale. Cum se modifică potențialul la creșterea pH-ului? Cum în acest caz se modifică proprietățile oxidante ale ionilor permanganat?

3.6. Pentru care dintre semireacțiile prezentate mai jos potențialul Red-Ox depinde de pH în condițiile menținerii constante a concentrațiilor / presiunilor parțiale ale speciilor oxidate și reduse?

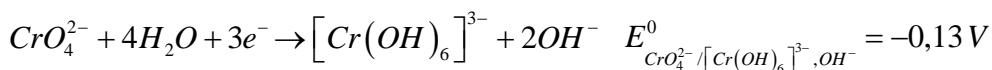
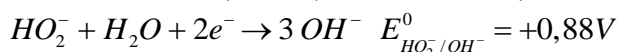


Dacă semireacțiile de oxidare și reducere sunt separate în spațiu, atunci decurgerea unei reacții de oxido-reducere devine posibilă numai în cazul, în care există posibilitatea transferului de electroni de la reducător la oxidant printr-un circuit extern. În acest mod funcționează sursele chimice de curent electric – elementele galvanice. Semireacția de reducere are loc la catod, iar semireacția de oxidare decurge la anod. Forța electromotoare (FEM, notată prin E) este definită ca diferența dintre potențialul catodului și potențialul anodului:

$$E = E_{catod} - E_{anod}$$

Pentru ca elementul galvanic să funcționeze este necesar ca valoarea FEM să fie pozitivă, adică $E_{catod} > E_{anod}$.

3.7. Sunt date două reacții care determină potențialele și valorile potențialelor standard ale acestora:



Scrieți în formă ionică redusă ecuația reacției care poate decurge între participanții acestor două semireacții în condiții standard. Calculați valoarea FEM standard (E^0) pentru această reacție.

3.8. Un element galvanic este constituit din electrodul standard de hidrogen și electrodul de argint introdus în soluția de nitrat de argint(I) cu concentrația 0,1 mol/L. $E_{Ag^{+}/Ag}^0 = 0,799V$. Calculați valoarea FEM a acestui element galvanic. Scrieți semireacțiile ce decurg la catod și la anod și ecuația sumară a reacției în formă ionică.

3.9. În soluția de nitrat de argint(I) din elementul galvanic descris în itemul **3.8** a fost adăugată o cantitate de iodură de sodiu, astfel încât concentrația de echilibru a ionilor I^{-} a devenit egală cu 0,05 mol/L. Determinați valoarea FEM a elementului galvanic după adăugarea iodurii de sodiu. Scrieți ecuația sumară a reacției în formă ionică. $K_{sp}(AgI) = PS(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2 / L^2$.

3.10. Determinați masa NaI adăugat în itemul **3.9**, dacă volumul soluției inițiale de $AgNO_3$ de 0,1 M este egal cu 100 mL, considerând că adăugarea iodurii de sodiu nu duce la modificarea volumului soluției.

Problema 4. (20 p.) La întrebările **4.4, 4.7 – 4.9** prezentați calculele dumneavoastră.

În chimia organică deseori este necesar de utilizat săruri anhidre. Una din metodele de obținere a sărurilor anhidre constă în descompunerea termică a cristalohidraților.

4.1. Scrieți ecuația reacției de obținere a sulfatului de cupru(II) anhidru din piatra vânăată. Ce fel de schimbare a culorii are loc?

4.2. Prezentați un exemplu de utilizare a sulfatului de cupru(II) anhidru în lucrările de laborator la chimia organică.

Clorura de zinc reprezintă o substanță higroscopică. Prin descompunerea termică a cristalohidratului clorurii de zinc, care a fost expus la aer pentru o perioadă îndelungată de timp, se obține o sare bazică.

4.3. Scrieți ecuația reacției de descompunere termică a $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ cu formarea clorurii de hidroxozinc.

Pentru obținerea clorurii de zinc anhidre a fost propusă reacția de descompunere a unui complex anhidru mononuclear de zinc (substanța X^1) cu partea de masă a zincului aproximativ 38%. La descompunerea lui, în afară de clorură de zinc anhidră, se formează un gaz, care reprezintă o substanță individuală cu densitatea 0,73 g/L la 25°C și presiunea 800 mm Hg.

4.4. Determinați formula coordinativă a complexului X^1 .

4.5. Scrieți ecuația reacției de descompunere termică a complexului X^1 .

4.6. Prezentați formula de structură a produsului organic principal al reacției de monoacelare a benzen-1,3-diolului cu acid acetic glacial și clorură de zinc anhidră la încălzire timp de 20 min (raportul molar $CH_3COOH : ZnCl_2 : C_6H_4(OH)_2 = 2,7 : 1,2 : 1$; $t \sim 150^\circ C$, cu adăugarea ulterioară a HCl conc. și cristalizarea produsului la răcire).

O probă de clorură de zinc hidratată cu masa de 2,462 g a fost calcinată, obținând un reziduu solid cu masa de 1,586 g, care reprezintă clorură de hidroxozinc. La trecerea gazului incolor obținut în rezultatul acestui proces prin 100 mL soluție apoasă de amoniac cu partea de masă a NH_3 0,512% și densitatea 0,996 g/mL (soluția **1**) a fost obținută soluția **2**.

4.7. Determinați pH-ul soluției **1**. Raspunsul rotunjiți până la o cifră după virgulă.

4.8. Determinați pH-ul soluției **2**. Raspunsul rotunjiți până la o cifră după virgulă.

La soluția **2** a fost adăugată o probă de AgCl cu masa 0,287 g și volumul a fost adus până la 200 mL cu apă distilată.

4.9. Determinați dacă clorura de argint(I) se dizolvă complet.

Date de referință:

$$K_b(NH_4OH) = K_b(NH_3 \cdot H_2O) = K_b(NH_3(aq)) = K_b(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,77 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L}$$

$$\beta([Ag(NH_3)_2]^+) = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1,74 \cdot 10^7 \frac{L^2}{mol^2}$$

$$K_{sp}(AgCl) = PS(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} \frac{mol^2}{L^2}$$