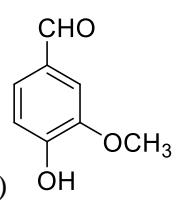
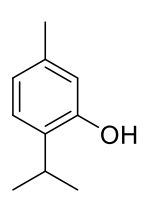
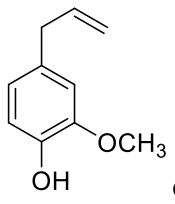
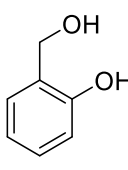


**OLIMPIADA LA CHIMIE**  
**ETAPA REPUBLICANĂ – 15-18 martie 2024**  
**CLASA a XII-a**  
**Soluții și barem de corectare**

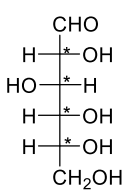
**Total 70 p.**

**TEST – total 15 puncte**

1. Regulile IUPAC admit utilizarea numelor triviale pentru o serie de fenoli binecunoscuți. Unii din aceștia sunt enumerați mai jos, de rând cu numele lor sistematice. Reprezentați formulele de structură pentru fiecare compus:
- Vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehida) – un component al uleiului din boabe de vanilie cu o aromă plăcută caracteristică;
  - Timol (2-isopropil-5-metilfenol) – component al uleiului de cimbru de câmp (*Thymus vulgaris*);
  - Eugenol (4-alil-2-metoxifenol) - component al uleiului de cuișoare (*Eugenia caryophyllata*);
  - Alcoolul salicilic (alcool o-hidroxibenzilic) – compus înrudit cu aspirina, obținut din scoarța de plop sau salcie.

<u>Rezolvare:</u>	<b>Punctaj</b> <b>1,0 p</b>
<p>Răspuns corect: Formulele de structură sunt:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>a)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>b)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>c)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>d)</p> </div> </div>	<p>Câte 0,25 p Pentru fiecare formulă de structură corectă</p>

2. Glucoza este un hidrat de carbon cu câțiva atomi de carbon asimetrici (chirali) care cauzează stereoisomeria în seria aldohexozelor. Care este numărul total de stereoisomeri liniari ai glucozei, care au același schelet carbonic și poziție a grupelor funcționale, dar se deosebesc numai prin configurația stereochemică la atomii de carbon asimetrici.
- a) 8;    b) 12;    **c) 16;**    d) 48

<u>Rezolvare:</u>	<b>Punctaj</b>
<p>1. <b>Răspuns corect: c).</b> Într-un compus cu <math>n</math> centre chirale, numărul total de stereoisomeri <math>N=2^n</math>. Glucoza are 4 atomi de carbon asimetrici (însemnați cu * în structură), de aceea numărul total de stereoisomeri liniari ai glucozei</p> $N = 2^4 = 16.$ <div style="text-align: center;">  </div>	<b>2,0 p</b>

3. Indicați în ce condiții randamentul metanolului în reacția  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{Q}$  va fi maxim:
- $P = 5 \text{ MPa}$ ,  $t = 250^\circ\text{C}$ ;
  - $P = 10 \text{ MPa}$ ,  $t = 400^\circ\text{C}$ ;
  - $P = 10 \text{ MPa}$ ,  $t = 250^\circ\text{C}$ ;**
  - $P = 5 \text{ MPa}$ ,  $t = 400^\circ\text{C}$ .

<u>Rezolvare:</u>	<b>Punctaj</b>
<p>Această reacție decurge cu scăderea numărului de mol. Prin urmare, conform principiului Le Chatelier la creșterea presiunii echilibrul se va deplasa spre produs de reacție (în dreapta). Deoarece reacția este exotermă, la scăderea temperaturii echilibrul se va deplasa la fel în dreapta. Randamentul metanolului va fi maxim la presiune maximă și temperatura minimă din cele prezentate. Răspunsul corect este: <b>c) <math>P = 10 \text{ MPa}</math>, <math>t = 250^\circ\text{C}</math></b></p>	<b>0,5 p</b>

4. S-a stabilit că la mărirea temperaturii de la  $0^\circ\text{C}$  la  $40^\circ\text{C}$ , viteza reacției de descompunere a acidului **3-Oxopentandioic** ( $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CO}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{CO}_2$ ) a crescut de 300 ori. Coeficientul de temperatură a acestei reacții este egal cu:
- 1,73;
  - 2,75;
  - 3,00;
  - d) 4,16**

<u>Rezolvare:</u>	<b>Punctaj</b>
Conform regulii van't Hoff:	

$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$	<b>1,0 p</b>
<p>Introducem datele numerice:</p> $300 = \gamma^{\frac{40-0}{10}} \qquad 300 = \gamma^4$ $\Rightarrow \gamma = \sqrt[4]{300} = 4,16$	
<p><b>Metoda de rezolvare alternativă:</b> Logaritmăm ambele părți a ecuației:</p> $\lg 300 = \lg \gamma^4$	
<p>sau</p> $\lg 300 = 4 \cdot \lg \gamma$	
<p>De unde</p> $\lg \gamma = \frac{\lg 300}{4} = 0,619$	
<p>De unde</p> $\gamma = 10^{0,619} = 4,16$	
<p>Răspunsul corect: <b>d) 4,16</b></p>	

5. Masa atomică relativă a magneziului este 24,31. Magneziul are trei izotopi stabili cu numerele de masa A=24, A=25 și A=26. Știind că fracția molară a izotopului cu numărul de masă A=25 este egală cu 10,1% izotopul cu numărul de masă A=24 are fracția molară egală cu:

- a) 20,22%    b) 44,95%    c) 60,38%    **d) 79,45%**

<b>Rezolvare:</b>	<b>Punctaj</b>
<p>Masa atomică relativă se calculează ca suma produselor dintre numerele de masă și fracțiile molare ale tuturor izotopilor stabili.</p> <p>Pentru simplitatea calculelor este mai comod de folosit fracțiile molare exprimate nu în % (sumar 100%) ci în parte de unitate (sumar 1).</p> <p>Notăm prin <b>x</b> fracția molară a izotopului cu numărul de masă A=24.</p> <p>Atunci:</p> $24,31 = 24 \cdot x + 25 \cdot 0,101 + 26 \cdot (1 - x - 0,101)$ <p>De unde <b>x = 0,7945</b> sau <b>79,45%</b>.</p>	<b>1,5 p</b>

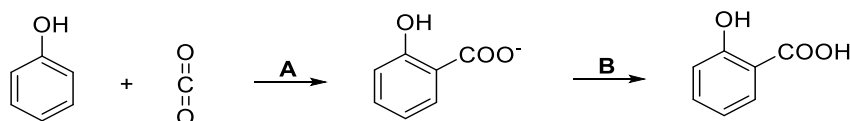
6. Acizii fosforului H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, HPO<sub>3</sub> sunt respectiv:

- a) tetrabazic, tribazic, bibazic, tribazic;    b) tribazic, monobazic, bibazic, monobazic

**c) tribazic, bibazic, monobazic, monobazic;    d) tribazic, tribazic, tribazic, monobazic**

<b>Rezolvare:</b>	<b>Punctaj</b>
<p>Bazicitatea acizilor este determinată de numărul atomilor de hidrogen care pot fi substituiți de către o bază monoacidă (de exemplu NaOH).</p> <p>În cazul acizilor oxigenați ai fosforului, pot fi substituiți numai atomii de hidrogen care formează legături polare cu oxigenul. Atomii de hidrogen care formează legături foarte puțin polare cu fosforul nu pot fi substituiți de către baze.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_3\text{PO}_4 \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})_2 \\   \\ \text{H} \end{array}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_3\text{PO}_3 \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})_2 \\   \\ \text{H} \end{array}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_3\text{PO}_2 \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})_2 \\   \\ \text{H} \end{array}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{HPO}_3 \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})_2 \end{array}</math> </div> </div> <p>Răspunsul corect este: <b>c) tribazic, bibazic, monobazic, monobazic</b></p>	<b>1,0 p</b>

7. Producerea unui hidroxiacid benzoic de relevanță majoră pentru industria farmaceutică se bazează pe reacția dintre fenol și bioxid de carbon:



Această transformare importantă are loc la presiune înaltă în prezența reactivului **A**, apoi la interacțiunea produsului rezultat cu reactivul **B** se obține acidul carboxilic în cauză.

I. Care trebuie să fie reagentului **A**, în așa fel ca transformarea să aibă loc:

- a) HCl;    **b) NaOH;**    c) KMnO<sub>4</sub>;    d) Br<sub>2</sub>.

II. Care trebuie să fie reagentul **B**, în așa fel ca transformarea să aibă loc:

a) HCl;      b) NaOH;      c) KMnO<sub>4</sub>;      d) Br<sub>2</sub>.

<b>Rezolvare:</b>	<b>Punctaj</b>
<p><b>Răspuns corect I: b).</b> Dioxidul de carbon în virtutea polarizării legăturilor C=O spre oxigen, este un C-electrofil și poate realiza în anumite condiții o substituție electrofilă în inelul aromatic al fenolului. Pentru a mări densitatea electronică (nucleofilitatea) inelului aromatic, fenolul trebuie transformat în fenolat prin tratare cu o bază alcalină. Astfel, reagentul <b>A</b> trebuie să aibă caracter bazic, spre exemplu NaOH.</p> <p><b>Răspuns corect II: a).</b> Produsul de interacțiune a fenolatului de sodiu cu CO<sub>2</sub> este sarea de sodiu a acidului salicilic obținut, care pentru a fi transformată în acidul liber urmează a fi tratată cu un acid mineral puternic. Reagentul <b>B</b> poate fi HCl. Ecuatiile reacțiilor se prezintă în felul următor:</p>	<b>2,0 p</b>

8. La producerea săpunului din grăsimi au fost obținute 7898,2 kg de glicerină, ceea ce reprezintă un randament de 85 %. Care a fost masa grăsimii luate pentru reacție, dacă în molecula grăsimii una din grupele hidroxil ale glicerinei era esterificată cu acid palmitic (hexadecanoic), iar celelalte două cu acid butanoic.

a) 86658 kg;      **b) 47470 kg;**      c) 34297 kg;      d) 50298 kg

<b>Rezolvare:</b>	<b>Punctaj</b>
<p><b>Răspuns corect: b).</b> Reacția de hidroliză a esterului glicerinei definit în problemă (C<sub>27</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>, M=470 kg/kmol) poate fi reprezentată de ecuația:</p> <p>Dacă randamentul hidrolizei a constituit 85 %, atunci masa teoretică a glicerinei:  <math>m_{\text{teor}}(\text{glicerină}) = 7898.2 \text{ kg} / 0.85 = 9292 \text{ kg}</math>  Cantitatea de glicerină (M = 92 kg/kmol): <math>v_{\text{teor}}(\text{glicerină}) = 9292 \text{ kg} / 92 \text{ kg/kmol} = 101 \text{ kmol}</math>  Cantitatea de grăsime supusă hidrolizei este egală cu cantitatea teoretică de glicerină:  <math>v_{\text{grăsime}} = v_{\text{teor}}(\text{glicerină}) = 101 \text{ kmol}</math>  Masa grăsimii: <math>m_{\text{grăsime}} = 101 \text{ kmol} \times 470 \text{ kg/kmol} = 47470 \text{ kg}.</math></p>	<b>1,0 p</b>

9. La studierea reacției de descompunere a acetonei în fază gazoasă  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  a fost stabilit că peste  $t = 690 \text{ s}$  de la începutul reacției concentrația acetonei este egală cu 7,05 mol/L, iar peste  $t = 1380 \text{ s}$  – cu 5,00 mol/L. Viteza medie de reacție în mol/(L·s) este egală cu:

**a)  $2,97 \cdot 10^{-3}$ ;**      b)  $5,00 \cdot 10^{-4}$ ;      c)  $9,04 \cdot 10^{-3}$ ;      d)  $9,98 \cdot 10^{-2}$

<b>Rezolvare:</b>	<b>Punctaj</b>
<p>Conform definiției viteza medie a unei reacții omogene este dată de ecuația:</p> $\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$ <p>În cazul dat, deoarece s-a urmărit variația concentrației reactantului (acetonei), viteza de reacție este egală cu:</p> $\bar{v} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ <p>Prin urmare,</p> $\bar{v} = -\frac{5,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 7,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1380 \text{ s} - 690 \text{ s}} = 2,97 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$ <p>Răspunsul corect: <b>a) <math>2,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})</math>.</b></p>	<b>1,0 p</b>

10. O placă de zinc cu masa 4 g a fost introdusă în 20g soluție de FeSO<sub>4</sub> ( $\omega=35\%$ ). Peste un timp oarecare partea de masă a FeSO<sub>4</sub> în soluție a devenit 15%. (În calcule folosiți  $M(\text{Fe})=55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Zn})=65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{S})=32$

$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{O})=16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Dacă admitem că tot fierul substituit s-a depus pe placă, atunci masa plăcii inițiale s-a modificat cu:

- a) 1,3%;      b) 2,4%;      **c) 6,3%;**      d) 10,3%

**Rezolvare:**

**Punctaj**

În primul rând determinăm cantitățile de Zn și  $\text{FeSO}_4$ .

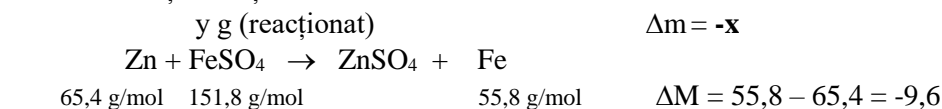
$$v(\text{Zn}) = 4/65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,061 \text{ mol}$$

$$v(\text{FeSO}_4) = (20 \text{ g} \cdot 0,35) / 151,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,046 \text{ mol.}$$

Rezultă că Zn este în exces și la final placa va consta din zincul nereactionat și fierul depus pe placă.

Notăm prin  $x$  cu câte grame sa schimbat masa plăcii ( $\Delta m$ ) când soluția de  $\text{FeSO}_4$  a scăzut până la 15%. Deoarece fierul depus pe placă are masa molară mai mică ca zincul care trece în soluție sub formă de ioni, masa plăcii va scădea (din această cauză  $x$  are semnul (-)).

Folosim ecuația reacției:



și formula:

$$\omega_2 = m_2(\text{FeSO}_4) / m_{2\text{soluției}}$$

Deoarece masa plăcii va scădea cu  $\Delta m$  (cu  $x$ ), conform legii conservării masei, masa soluției se va mări tot cu  $\Delta m$  (cu  $x$ ).

Pentru soluția finală de  $\text{FeSO}_4$  de 15% primim:

$$0,15 = \frac{\overbrace{(20\text{g}\cdot 0,35)}^{m_1(\text{FeSO}_4)} - \overbrace{y \text{ g}}^{m_{\text{reacționat}}(\text{FeSO}_4)}}{\underbrace{20 \text{ g} + x}_{\text{masa soluției finale}}}$$

Din ecuația reacției de mai sus exprimăm  $y$  ( masa  $\text{FeSO}_4$  reacționat) prin  $\Delta m$  ( $x$ ) folosim raportul:

$$\frac{y \text{ g}}{151,8 \text{ g/mol}} = \frac{-x \text{ g}}{-9,6 \text{ g/mol}}$$

Obținem:

$$0,15 = \frac{(20\text{g}\cdot 0,35) - \left(\frac{151,8 \cdot x}{9,6}\right)}{20 \text{ g} + x}$$

De unde  $x = 0,25 \text{ g}$

Modificarea masei plăcii (%) este:  $(0,25\text{g} / 4 \text{ g}) \cdot 100\% = 6,27\% \sim 6,3\%$ .

**4,0 p**

**Problema 1. (15 puncte)**

O soluție de acid formic cu partea de masă egală cu 3% ( $\rho = 1,0049 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) are pH-ul egal cu 1,97. Calculați gradul de disociere a acidului în soluție inițială. De câte ori trebuie diluată soluția pentru ca gradul de disociere a acidului să crească de 10 ori? În calcule nu neglijați valorile gradelor de disociere și folosiți  $M(\text{H}) = 1,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{C}) = 12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

<u>Rezolvare:</u>	Punctaj <b>15 p</b>
<p>Calculăm concentrația molară (<math>c_1</math>) și gradul de disociere (<math>\alpha_1</math>) ale acidului formic în soluția inițială.</p> <p>Stiind că masa molară a acidului formic (<math>\text{HCOOH}</math>) este egală cu <math>46,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}</math> și, dacă presupunem că, volumul soluției este egal cu 1 litru obținem:</p> <p><math>c_1 = v/V = m/(M\cdot V)</math>  <math>\omega = m_{s,d} / (\rho \cdot V) \Rightarrow m_{s,d} = \rho \cdot V \cdot \omega = 1,0049 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \cdot 1000 \text{ cm}^3 \cdot 0,03 = 30,147 \text{ g}</math>  <math>c_1 = 30,147 \text{ g} / (46,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1 \text{ L}) = 0,655 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}</math></p> <p>Deoarece <math>\text{pH} = 1,97 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-1,97} = 1,0715 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}</math>            Gradul de disociere până la diluare poate fi calculat reieșind din cota parte de acid care a disociat:  <math>\alpha_1 = [\text{H}^+] / c_1 = 1,0715 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} / 0,655 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,01636</math> (sau 1,636 %)</p> <p>Pentru a calcula de câte ori trebuie diluată soluția ca gradul de disociere a acidului să crească de 10 ori pot fi folosite două metode.</p> <p><b>Metoda 1.</b></p> <p>Dacă:</p> <p><math>\alpha_1</math> – gradul de disociere până la diluție  <math>\alpha_2</math> – gradul de disociere după diluție</p> <p style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{ccc} c(1-\alpha) &amp; \alpha \cdot c &amp; \alpha \cdot c \\ \text{HCOOH} &amp; \leftrightarrow &amp; \text{H}^+ + \text{HCOO}^- \end{array}</math> </p> <p><math>K_a = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}]</math></p> <p><math>K_a = (\alpha \cdot c)^2 / c(1-\alpha) = \alpha^2 \cdot c / (1-\alpha)</math></p> <p>Atunci:</p> <p><math>K_a = \alpha_1^2 \cdot c_1 / (1-\alpha_1)</math> <span style="float: right;">(1) (până la diluție)</span>  <math>K_a = \alpha_2^2 \cdot c_2 / (1-\alpha_2) = (10\alpha_1)^2 \cdot c_2 / (1-10\alpha_1)</math> <span style="float: right;">(2) (după diluție)</span></p> <p>Din ecuațiile 1 și 2 obținem:  <math>c_1 / c_2 = 100(1-\alpha_1) / (1-10\alpha_1) = 117,6</math> (~ 118 ori)</p> <p><b>Metoda 2.</b></p> <p><math>K_a = [\text{H}^+]^2 / (c_1 - [\text{H}^+]) = (1,0715 \cdot 10^{-2})^2 / (0,655 - 1,0715 \cdot 10^{-2}) = 1,78 \cdot 10^{-4}</math>  <math>c_2 = K_a (1-10\alpha_1) / (10\alpha_1)^2 = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}</math>  <math>c_1 / c_2 = 0,655 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} / 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 117,8</math> (~ 118 ori)</p> <p><b>Note:</b>  <i>se acceptă orice metodă corectă prezentată, care se va aprecia cu 7 puncte</i>  <i>neglijarea <math>\alpha_1</math> se penalizează cu 1p</i>  <i>neglijarea <math>\alpha_2</math> se penalizează cu 1p</i></p>	<p>(8 p)</p> <p>1p 1p</p> <p>2p 4p</p> <p>(7p)</p> <p>1p</p> <p>1p</p> <p>1p 2p</p> <p>2p</p> <p>(7 p) 2,5p 2,5p 2p</p>

**Problema 2. (20 p)**

Unul dintre exemplele clasice ale influenței temperaturii asupra deplasării echilibrului chimic reprezintă modificarea culorii amestecului la desfășurarea reacției reversibile



Într-un container cu volumul 12 dm<sup>3</sup> se conțin 2 mol de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> care au fost încălziți până la t= 25°C. La atingerea echilibrului în condițiile date a disociat 35 % de tetraoxid de diazot.

2.1. Calculați constanta de echilibru K<sub>1</sub> în mol/dm<sup>3</sup> pentru reacția nominalizată.

2.2. În baza valorii K<sub>1</sub> faceți concluzia în ce direcție este deplasat echilibrul la t= 25°C.

2.3. Constanta de echilibru a acestei reacții la temperatura 100°C este egală cu K<sub>2</sub> = 14,64 mol/dm<sup>3</sup>. Calculați ce cantitate (în %) de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a disociat la temperatura 100 °C după stabilirea noului echilibru, dacă cantitatea inițială de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și volumul containerului rămâne ca și în condiția inițială.

2.4. a) În baza rezultatelor obținute faceți concluzia referitor la direcția de deplasare a echilibrului la creșterea temperaturii de la 25°C la 100°C. Prezentați argumentele posibile;

b) Răspundeți la întrebarea: reacția directă este endotermă sau exotermă? Prezentați argumentele posibile.

Itemul	Rezolvare	Punctaj 20 p																		
2.1.	<p>a) Calculăm cantitatea de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> care a intrat în reacție :</p> $2 \cdot 0,35 = 0,7 \text{ mol}$ <p>b) Calculăm cantitatea de NO<sub>2</sub> format</p> $2 \cdot 0,7 \text{ mol} = 1,4 \text{ mol}$ <p>c) Calculăm cantitățile substanțelor la echilibru</p> $[\text{N}_2\text{O}_4] = 2 - 0,7 \text{ mol} = 1,3 \text{ mol} \quad [\text{NO}_2] = 0 + 2 \cdot 0,7 \text{ mol} = 1,4 \text{ mol}$ <p>d) Calculăm concentrațiile reactantului și a produsului</p> $[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{1,3 \text{ mol}}{12 \text{ dm}^3} = 0,108 \text{ mol/dm}^3 \quad [\text{NO}_2] = \frac{1,4 \text{ mol}}{12 \text{ dm}^3} = 0,117 \text{ mol/dm}^3$ $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0,117^2}{0,108} = 0,13 \text{ mol/dm}^3$	<p>0,5 p</p> <p>0,5 p</p> <p>1,0 p</p> <p>1,0 p</p> <p>2,0 p</p>																		
2.2.	Valoarea constantei de echilibru este <1, rezulă că echilibrul este deplasat spre <b>stânga (spre reactant)</b> .	1,0 p																		
2.3.	<p><b>Metoda I.</b> Rezolvarea prin cantitatea inițială de substanță reacționată -x în mol. Se alcătuește ecuația de ordinul 2 în baza raționamentului expus în tabel:</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></th> <th>NO<sub>2</sub></th> <th>Constanta de echilibru</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cantitățile inițiale, mol</td> <td>2,0</td> <td>0</td> <td rowspan="2" style="text-align: center;"><math>K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 14,64</math></td> </tr> <tr> <td>Variația cantităților, mol</td> <td>-x</td> <td>+2x</td> </tr> <tr> <td>Cantitățile la echilibru, mol</td> <td>2-x</td> <td>0+2x</td> <td rowspan="2" style="text-align: center;"><math>K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2x)^2}{(2-x) \cdot 12} = 14,64</math></td> </tr> <tr> <td>Concentrațiile la echilibru, mol/dm<sup>3</sup></td> <td><math>\frac{2-x}{12}</math></td> <td><math>\frac{2x}{12}</math></td> </tr> </tbody> </table> <p>Pentru rezolvarea ecuației se acordă 7 p.</p> $\frac{4x^2}{(2-x) \cdot 12} = \frac{x^2}{(2-x) \cdot 3} = 14,64 \quad \rightarrow \quad x^2 = 14,64 \cdot 6 - 14,64 \cdot 3x$ $x^2 + 43,92x - 87,84 = 0$ <p><math>\Delta = 43,92^2 + 4 \cdot 87,84 = 2280,3264</math></p> $x_{1,2} = \frac{-43,92 \pm \sqrt{\Delta}}{2} = \frac{-43,92 \pm \sqrt{2280,3264}}{2} = \frac{-14,64 \pm 47,75}{2}$		N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	Constanta de echilibru	Cantitățile inițiale, mol	2,0	0	$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 14,64$	Variația cantităților, mol	-x	+2x	Cantitățile la echilibru, mol	2-x	0+2x	$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2x)^2}{(2-x) \cdot 12} = 14,64$	Concentrațiile la echilibru, mol/dm <sup>3</sup>	$\frac{2-x}{12}$	$\frac{2x}{12}$	<p>1,0 p</p> <p>3,0 p</p> <p>2,0 p</p> <p>1,0 p</p>
	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	Constanta de echilibru																	
Cantitățile inițiale, mol	2,0	0	$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 14,64$																	
Variația cantităților, mol	-x	+2x																		
Cantitățile la echilibru, mol	2-x	0+2x	$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2x)^2}{(2-x) \cdot 12} = 14,64$																	
Concentrațiile la echilibru, mol/dm <sup>3</sup>	$\frac{2-x}{12}$	$\frac{2x}{12}$																		

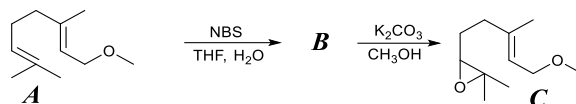
	$x_1 = \frac{-14,64 + 47,75}{2} = 1,916 \approx 1,92$	1,0 p
	$x_2 = \frac{-14,64 - 47,75}{2} = -31,195 \approx -32$	1,0 p
	<b>Sensul fizic are doar valoarea pozitivă a lui <math>x = x_1 = 1,92 \text{ mol} \Rightarrow</math></b>	1,0 p
	$x_1(\%) = \frac{1,92 \cdot 100\%}{2} \approx 96\%$	1,0 p
	<p><b>Metoda II</b> Rezolvarea prin concentrația de substanță inițială reacționată -x în mol/dm<sup>3</sup>. Se alcătuieste ecuația de ordinul 2 în baza raționamentului expus în metoda I:</p> $c(\text{inițială}) = \frac{2 \text{ mol}}{12 \text{ dm}^3} = 0,16(6) \text{ mol} / \text{dm}^3$ $\frac{4x^2}{(0,167 - x)} = 14,64 \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} 4x^2 &= 14,64 \cdot 0,167 - 14,64 \cdot x \\ 4x^2 + 14,64 \cdot x - 2,4445 &= 0 \end{aligned}$ $\Delta = 14,64^2 + 4 \cdot 4 \cdot 2,4445 = 253,4416$ $x_{1,2} = \frac{-14,64 \pm \sqrt{\Delta}}{2 \cdot 4} = \frac{-14,64 \pm \sqrt{253,4416}}{8} = \frac{-14,64 \pm 15,91}{8}$ $x_1 = \frac{-14,64 + 15,91}{8} = 0,1588 \approx 0,16$ $x_2 = \frac{-14,64 - 15,91}{8} = -3,819 \approx -3,82$ <p><b>Sensul fizic are doar valoarea pozitivă a lui <math>x = x_1 = 0,16 \text{ mol}</math></b></p> $x_1(\%) = \frac{0,16 \cdot 100\%}{0,167} = 95,8 \approx 96\%$	(La fel 7 puncte pentru rezolvare)
	<b>Oricare altă metodă de rezolvare a ecuației se consideră corectă</b>	
2.4.	a) La creșterea temperaturii echilibrul se deplasează <b>la dreapta ( spre produs)</b> . <b>Argumentarea:</b>	
	<b>După valoarea lui x:</b> Valoarea N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (în %) care a reacționat la creșterea temperaturii de la 25°C la 100°C crește de la 35% până la 96%. Cu creșterea temperaturii cantitatea substanței inițiale reacționate crește, evident echilibrul se deplasează <b>la dreapta (spre produs)</b>	1,0 p
	<b>După valoarea lui K:</b> se observă că la temperatura 25°C constanta de echilibru este mai mică decât la temperatura 100°C. Cu creșterea temperaturii valoarea constantei de echilibru crește și devine >1. Cu cât mai mare este valoarea constantei de echilibru, cu atât mai evident <b>echilibrul este deplasat spre produși</b> .	1,0 p
	b) Deoarece cu creșterea temperaturii echilibrul se deplasează spre produs, reacția directă conform principiului Le Châtelier este <b>endotermă</b> .	1,0 p

### Problema 3.

Compusul N-bromosuccinimida (NBS) este utilizat în calitate de sursă formală a  $\text{Br}^+$  în reacțiile de substituție sau adiție electrofilă.



În succesiunea de transformări prezentată mai jos, la prima etapă, N-bromosuccinimida interacționează în mod selectiv cu diena **A** într-un solvent ce reprezintă amestec de tetrahidrofuran (THF) cu apă, formând produsul necunoscut **B**. Etapa a doua include tratarea compusului **B** cu carbonat de potasiu în soluție de alcool metilic, în rezultat formându-se compusul **C**.

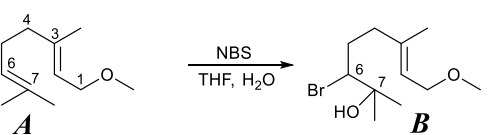
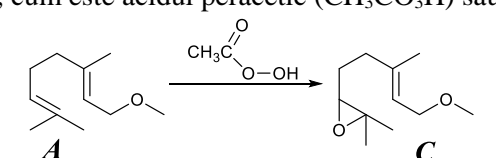
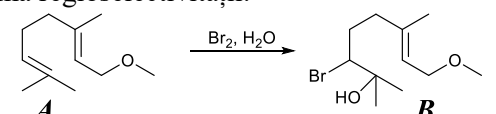


3.1 Care este formula moleculară a dienei inițiale **A**?

3.2 Identificați și numiți grupele funcționale heteroatomice din compușii **A** și **C**.

3.3 Reprezentați formula de structură a produsului de reacție **B**.

3.4 Propuneți o cale alternativă, care ipotetic ar putea asigura sinteza **C** din **A**, fără utilizarea NBS.

Itemul	Rezolvare	Punctaj 20 p
3.1.	Formula de structură a compusului <b>A</b> este reprezentată în formă redusă, indicându-se numai legăturile chimice și heteroatomii. Atomii de carbon sunt la nodurile segmentelor, numărul atomilor de hidrogen se calculează în așa fel ca valența la toți atomii de carbon să fie IV, iar heteroatomii se consideră după cum sunt reprezentați în structură. Astfel, formula moleculară a compusului <b>A</b> este $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ .	2,0 p
3.2.	În compusul <b>A</b> este prezentă o grupă funcțională eterică $\text{R-O-CH}_3$ , iar în compusul <b>C</b> – două grupe eterice ( $\text{R-O-CH}_3$ și grupa epoxi-). A se socoti corecte ambele definiții ale grupei epoxi- (epoxi- și grupă eterică). Epoxidul este la fel un eter.	3,0 p (Câte 1,0 p pentru fiecare grupă)
3.3.	Din transformarea <b>A-C</b> se vede că reactivitatea compusului <b>A</b> se manifestă la legătura dublă care nu se păstrează în compusul <b>C</b> . Dacă NBS este sursă a ionului $\text{Br}^+$ , atunci are loc adiția $\text{Br}^+$ la legătura dublă în așa fel, ca ionul de carbeniu format să fie în poziție terțiară pentru a avea stabilitate mai mare (analog adiției $\text{H}^+$ conform regulii lui Markovnicov). Odată ce reacția are loc în mediu apos și apa este în exces major, la ionul de carbeniu format se adăunează o moleculă de apă cu eliminarea unui proton de la oxigenul apei, conducând la adiția și a unei grupe hidroxil. Acest proces este similar cu reacția de hidratare a olefinelor în mediu acid, deosebindu-se doar prin natura electrofilului ( $\text{Br}^+$ în loc de $\text{H}^+$ ). Astfel, compusul <b>B</b> este un halo-alcool, care se mai numește și bromohidrină: 	10 p
3.4.	Compusul <b>C</b> este un epoxid. Metoda generală de obținere a epoxizilor (compusul <b>C</b> ) este reacția olefinelor ( <b>A</b> ) cu un peracid, cum este acidul peracetic ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ) sau acidul 3-cloroperbenzoic:  De asemenea, transformarea <b>A</b> în <b>B</b> este o reacție de adiție a acidului hipobromos la olefine. Astfel de reacție ar putea fi realizată cu $\text{Br}_2$ în mediu apos. Ambele soluții sunt acceptabile. Nu abordăm în acest caz problema regioselectivității. 	5,0 p