

MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
INSPECTORATUL ȘCOLĂR JUDEȚEAN IAȘI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLVIII-a
IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Proba teoretică
Clasa a XI-a

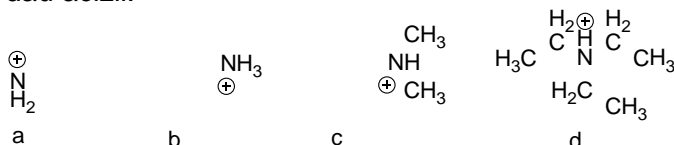
Subiectul I **(20 de puncte)**

La fiecare din următorii 10 itemi, un singur răspuns este corect. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

1. Compusul $\text{HOOC-CH=CH-CH(Cl)-CH=CH-COOH}$ prezintă un număr de stereoisomeri egal cu X, dintre care un număr de perechi de enantiomeri egal cu Y. Răspunsul corect este:

A) X=2, Y=1 B) X=3, Y=1 C) X=4, Y=1 D) X=4, Y=2 E) X=6, Y=2

2. Se dau acizii:



Cel mai tare acid (X) și cel mai slab acid (Y) din seria de mai sus sunt:

A) X=a, Y=b B) X=d, Y=a C) X=b, Y=c D) X=c, Y=b E) X=a, Y=d

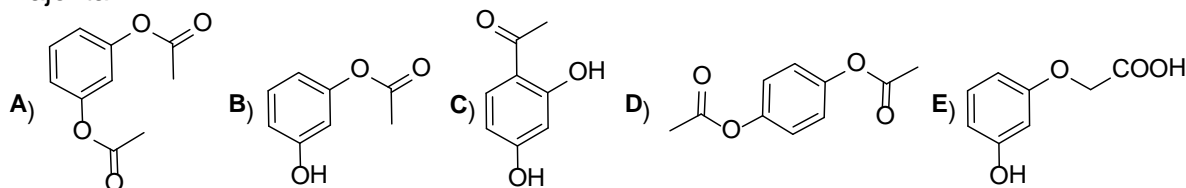
3. 2,3-dimetil-2,3-butandiolul la încălzire în prezență de acid sulfuric formează majoritar:

A) 3,3-dimetil-2-butanonă B) 2-butină C) 2,3-dimetil-1,3-butadienă D) 1,2-dimetil-ciclobutan E) tetrametiletenă

4. Are loc reacția benzenului cu CH_3Br în prezență de AlBr_3 și în condiții de echilibru. Produsul trimetilat majoritar (I) și compusul obținut cu un exces mare de reactant (II) sunt:

A) 1,2,3-trimetilbenzen (I), 1,3,5-trimetilbenzen (II) B) 1,2,3-trimetilbenzen (I), 1,2,4-trimetilbenzen (II) C) 1,2,4-trimetilbenzen (I), 1,3,5-trimetilbenzen (II) D) 1,2,4-trimetilbenzen (I), hexametilbenzen (II) E) 1,3,5-trimetilbenzen (I), hexametilbenzen (II)

5. Printr-o ușoară încălzire, în prezența AlCl_3 a monoacetatului rezorcinei, rezultă ca produs majoritar:



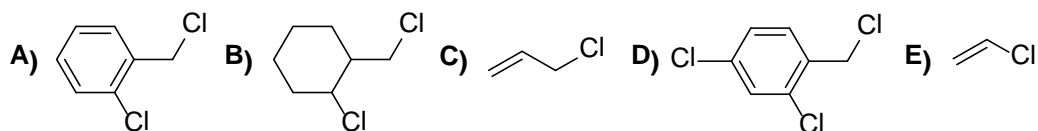
6. 0,4 moli amestec de benzilamină (I), etilendiamină (II) și trietilamină (III) cu masa de 32,8 g în reacție cu NaNO_2/HCl formează 11,2 L azot. Raportul molar I/II/III este:

A) 1/3/1 B) 2/2/1 C) 1/2/3 D) 1/2/1 E) 1/1/1

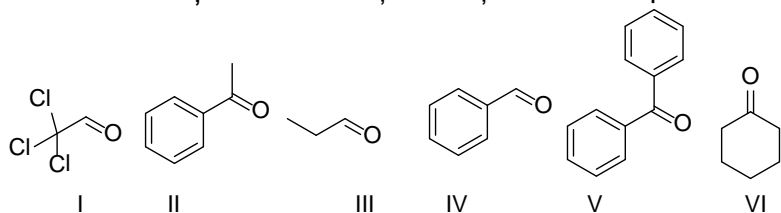
7. La hidroliza bazică a 2-bromo-3-metil-butanului (I) și a bromurii de neopentil (1-bromo-2,2-dimetilpropan, II) rezultă:

A) un alcool secundar (I) și un alcool primar (II) B) un alcool primar (I) și un alcool secundar (II) C) același alcool terțiar în ambele cazuri D) doi alcooli terțiar diferiți pentru I și II E) același alcool secundar în ambele cazuri

8. Cantitatea de hidroxid de sodiu consumată la hidroliza bazică a unui mol de compus este maximă pentru:

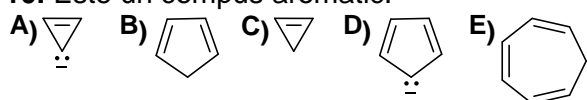


9. Ordinea creșterii reactivității în adiția nucleofilă pentru compușii carbonilici I-VI este:



A) I<II<III<IV<V<VI B) V<II<VI<IV<III<I C) VI<V<IV<III<II<I D) I<III<IV<VI<II<V
V<II<VI<III<IV<I

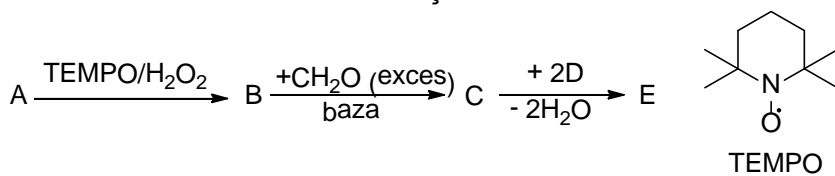
10. Este un compus aromatic:



Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

A. Se consideră schema de reacții:



unde compusul A cu formula moleculară $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$, are 2 atomi de carbon terțari și 2 atomi de carbon primari, prezintă izomeri geometrici, dar nu prezintă izomeri optici. Substanța D cu formula moleculară $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ se poate obține din fenol printr-o succesiune de două reacții, una de hidrogenare și alta de oxidare. Compusul E este un tetraspiran, are numai cicluri hexaatomice și nu are niciun atom de carbon terțiar.

Se cere:

- scrieți formulele structurale pentru compușii A, B, C, D și E
- explicați modul în care se realizează transformarea lui B în C.

B. Relația dintre pH și pKa este data de ecuația lui Henderson Hasselbalch:

$$\text{pKa} = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

a Scrieți bazele conjugate acizilor de la punctele 1 și 2 și precizați care dintre cele două forme [acid (HA) sau baza conjugată (A^-)] predomină la $\text{pH} = 5,5$?

1. $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}_2]^+$ $\text{pKa} = -2,5$
2. $[\text{CH}_3\text{-NH}_3]^+$ $\text{pKa} = 11$

b Calculați pH -ul la care:

1. Un compus cu $\text{pKa} = 8,4$ va avea o concentrație a formei bazice de 100 de ori mai mare decât a acidului conjugat.
2. Un compus cu $\text{pKa} = 3,7$ va avea o concentrație a formei acide de 10 de ori mai mare decât a bazei conjugate.

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

O metodă de obținere a unor esteri de interes industrial într-o singură etapă este distilarea reactivă. În timpul distilării reactive au loc reacții între componentele sistemului supus distilării. Distilarea reactivă se realizează conform următorului principiu: amestecuri de esteri la echilibru termodinamic sunt supuse distilării în prezența unui catalizator conducând la izolarea

celui mai volatil membru și respectiv a celui mai puțin volatil membru din amestec (celor mai puțini volatili membri). Procesul poate fi repetat iterativ.

De exemplu, la distilarea reactivă a unui amestec echimolecular de patru esteri, și anume **acetat de etil, acetat de *n*-butil, butirat de etil și butirat de *n*-butil** în prezența catalizatorului butoxid de titan [Ti(OBu)₄], se izolează acetatul de etil cu un randament global (reacție, distilare) de 87% iar reziduul de la distilare conține butirat de *n*-butil de puritate 97%.

- Explicați procesul care are loc și scrieți ecuația reacției care are loc.
- Calculați masa de acetat de etil și de butirat de *n*-butil care se obțin după distilarea reactivă, dacă în amestecul inițial se introduc 3,955 mL acetat de *n*-butil (densitatea 880,00 kg/m³).
- Se dă următorul amestec echimolecular de nouă esteri:

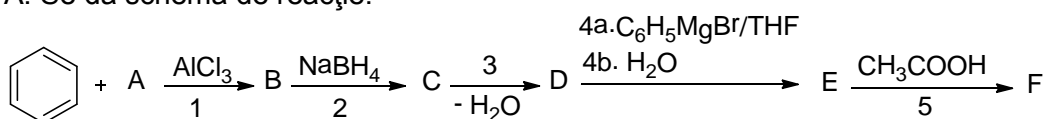
Acetat de etil	Acetat de <i>n</i> -butil	Acetat de benzil
<i>n</i> -Butirat de etil	<i>n</i> -Butirat de <i>n</i> -butil	<i>n</i> -Butirat de benzil
Benzoat de etil	Benzoat de <i>n</i> -butil	Benzoat de benzil

- Precizați care dintre cei nouă esteri va distila primul. Precizați esterii din reziduul rămas în balonul de distilare.
- Reziduul rămas în balonul de distilare de la punctul unu este supus unui nou proces de distilare reactivă și se izolează un al doilea ester. Precizați care este acesta și ce ester rămâne în reziduul de la distilare.

Subiectul al IV-lea

(30 de puncte)

A. Se dă schema de reacție:



Substanța A are un raport atomic C:H = 2:1, un număr de trei atomi de oxigen în moleculă, nesaturarea echivalentă (NE) egală cu 10 și prezintă plane de simetrie, iar compusul F conține doar nuclee aromatice și are NE = 17.

Cerințe:

- scrieți formulele structurale pentru compușii A, B, C, D, E și F
- scrieți mecanismul reacției (1)
- scrieți etapele reacției (4).

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

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Subiecte elaborate de:

Prof. dr. Ion Grosu - Universitatea Babeș-Bolyai

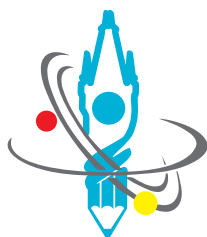
Asist. dr. Mihaela Matache - Universitatea din București

Prof. Aurelia Moraru, Colegiul Național "Andrei Șaguna", Brașov

Prof. Nicoleta Drăgan, Colegiul Național "Jean Monnet", Ploiești

Prof. Rodica Buican, Colegiul Național de Informatică "Matei Basarab", Rm. Vâlcea

Prof. Tako Geza, Liceul Tehnologic "Baroti Szabo David", Baraolt



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
INSPECTORATUL ȘCOLĂR JUDEȚEAN IAȘI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
 EDIȚIA a XLVIII-a
 IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

Barem de evaluare și de notare
Proba teoretică
Clasa a XI-a

Subiectul I **(20 de puncte)**

1 C; 2 E; 3 A; 4 E; 5 C; 6 D; 7 C; 8 B; 9 B; 10 D

Fiecare răspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea **(25 de puncte)**

A

Structurile A-E = 5 x 2 = 10 puncte

2 reacții = 2 x 2,5 = 5 puncte

B.

a

1. CH₃-CH₂-OH (baza conjugată) / forma bazică predominantă 3 puncte

2. CH₃NH₂ (baza conjugată) / forma acidă predominantă [CH₃-NH₃]⁺ 3

puncte

b

1. pH = 10,4 2 puncte

1. pH = 2,7 2 puncte

Subiectul al III-lea **(25 de puncte)**

Răspuns		Punctaj
a)	Eliminarea unui component din sistem modifică echilibrul termodinamic și conform principiului lui Le Chatelier are loc reacția de transesterificare următoare pentru formarea componentei volatile – acetat de etil și restabilirea echilibrului termodinamic $\begin{array}{ccccccc} \circ & & \circ & & \circ & & \circ \\ & + & & \rightleftharpoons & & + & \\ \circ & & \circ & & \circ & & \circ \end{array}$	2,5 2,5
b)	30 mmoli acetat de <i>n</i> -butil 52,2 mmoli, 4,59 g acetat de etil 60 mmoli, 8,90 g butirat de <i>n</i> -butil	1,5 1,5
c	1)	Acetat de etil (distilat) Reziduu:
	<i>n</i> -Butirat de <i>n</i> -butil	<i>n</i> -Butirat de benzil
	Benzoat de <i>n</i> -butil	Benzoat de benzil
2)	<i>n</i> -Butirat de <i>n</i> -butil (distilat) Benzoat de benzil (reziduu)	2 x 5 p 2 x 3,5 p

Subiectul al IV-lea**(30 de puncte)**

1. 3 puncte/structura; $6 \times 3 = 18$ puncte

2. Mecanismul substituției electrofile (2 puncte/etapă):

- obținerea electrofilului

- obținerea ionului benzenoniu

- eliminarea protonului și formarea produsului de acilare

3 etape x 2 puncte = 6 puncte

3. 2 etape: adiția compusului organomagnezian la carbonilul (din lactonă); hidroliza produsului de adiție; 3 puncte/etapa

3 x 2 reacții = 6 puncte

Notă: Orice variantă corectă va fi punctată corespunzător.