



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

Proba teoretică
Clasa a XI-a

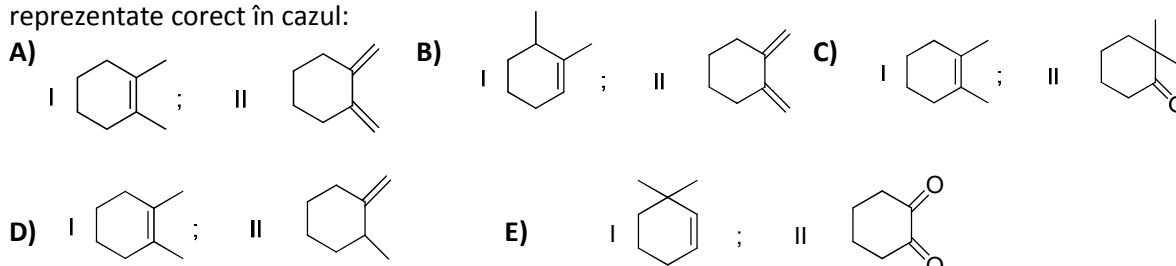
Subiectul I **(20 de puncte)**

La 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.**

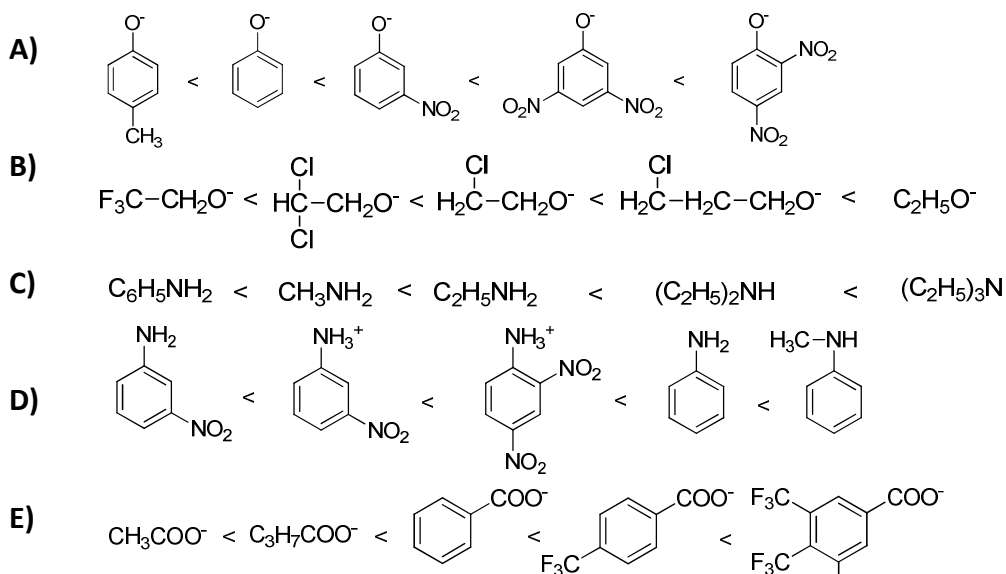
1. Condensarea crotonică între acetaldehidă și glicoxal ($C_2H_2O_2$) în raportul molar de 2:1, urmată de oxidare cu reactiv Tollens, conduce la compusul I. La oxidarea lui I cu $KMnO_4$ (în prezență de carbonat de potasiu) rezultă compusul II. Prin adiție de Br_2 la compusul I (raport 1:1; adiție 1,4) se obține derivatul III. Numărul de stereoizomeri de configurație (notat între paranteze) ai compușilor I, II și III este precizat corect în cazul:

- A)** I (3); II (10); III (6) **B)** I (4); II (10); III (6) **C)** I (3); II (8); III (4) **D)** I (2); II (4); III (2)
E) I (3); II (10); III (8)

2. La deshidratarea în mediu acid a 2,2-dimetilciclohexanolului și respectiv a 1,2-dimetil-1,2-ciclohexandiolului se formează majoritar compușii I și respectiv II. Structurile acestor compuși sunt reprezentate corect în cazul:



3. În care dintre seriile de compuși de mai jos este corectă ordinea bazicității?

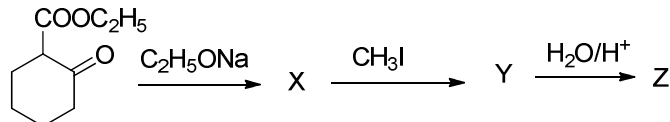


4. Se consideră monoaminele (izomere de constituție) cu $NE = 4$

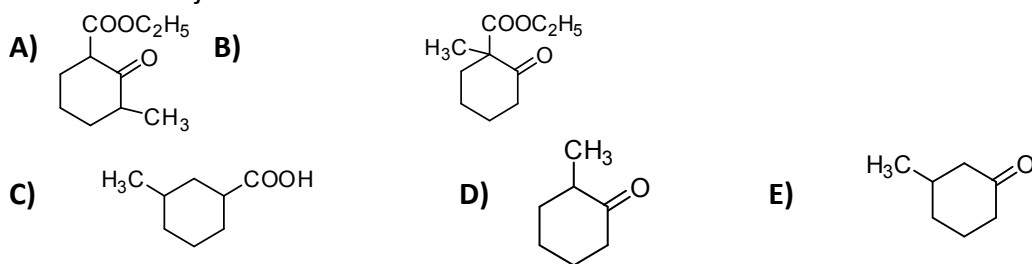
care conțin 11,57 % N. Referitor la aceste amine este incorectă afirmația:

A) 9 izomeri pot forma săruri de diazoniu; **B)** doi izomeri nu se pot acila la azot; **C)** 5 izomeri în reacție cu CH_3Cl în raport molar de 1:2 formează săruri cuaternare de amoniu; **D)** numărul total de amine izomere este 20; **E)** 5 izomeri formează alcoolii în reacție cu NaNO_2 și HCl .

5. Se consideră succesiunea de reacții (pe săgeți sunt marcate doar condițiile de reacție și reactanții):



Produsul Z majoritar este:



6. În care caz direcția de migrare [staționară (O), spre anod (A) sau spre catod (C)] a peptidei Lys-Gly-Ala-Glu în timpul electroforezei pe hârtie la valorile de pH 1,9 (I), 3 (II), 6,5 (III) și 10 (IV) este redată corect în cazul:

A) I (A), II (A), III (O); IV (C) **B)** I (O), II (O), III (C); IV (A); **C)** I (A), II (O), III (O); IV (C); **D)** I (C), II (O), III (A); IV (A) **E)** I (C), II (C), III (O); IV (A).

7. O cantitate m dintr-o peptidă P formează prin hidroliză 58,5 g Val și 36,5 g Lys. Aceeași cantitate (m), din peptida P va da prin ardere un volum de gaze măsurate în condiții normale egal cu:

A) 61,6 L; **B)** 100,8 L; **C)** 89,6 L; **D)** 112 L; **E)** 224 L.

8. Condensarea acetofenonei în prezență de acid trifluoroacetic conduce la obținerea ca produs majoritar a compusului:

A) 1,3,5-trimetilbenzen **B)** acid benzoic **C)** 1,3,5-trifenil-hexan-1-onă; **D)** 1,3,5-trifenil-2,4,6-ciclohexan-trionă; **E)** 1,3,5-trifenilbenzen.

9. Se obține acid picric prin nitrarea fenolului cu 1350 kg soluție acid azotic de concentrație 70%. Știind că după îndepărtarea acidului picric, soluția reziduală de acid azotic are concentrația 40%, cantitatea de acid picric obținută este:

A) 5 kmol; **B)** 4 kmol; **C)** 3 kmol; **D)** 2 kmol; **E)** 1 kmol.

10. 0,4 moli amestec chimic molecular de *p*-hidroxibenzoat de fenil și malonat de difenil consumă la hidroliză bazică un număr de moli de hidroxid de sodiu egal cu:

A) 0,8 **B)** 1 **C)** 1,2 **D)** 1,4 **E)** 1,6

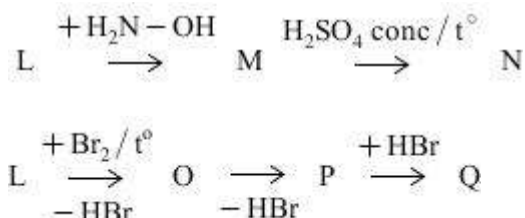
Subiectul al II-lea**(25 de puncte)**

A. Acidul levulic este un cetoacid care conține 41,38 % O și care prin reducere, deshidratare și oxidare la temperatură ridicată formează acid acetic și CO₂.

1) Stabiliți formula moleculară, structura și denumirea I.U.P.A.C. pentru acidul levulic și scrieți ecuațiile reacțiilor menționate.

2) Obțineți acidul levulic din acetat de etil, folosind maximum 4 reacții.

3) În transformările de mai jos, identificați substanțele obținute din acidul levulic (notat cu L):

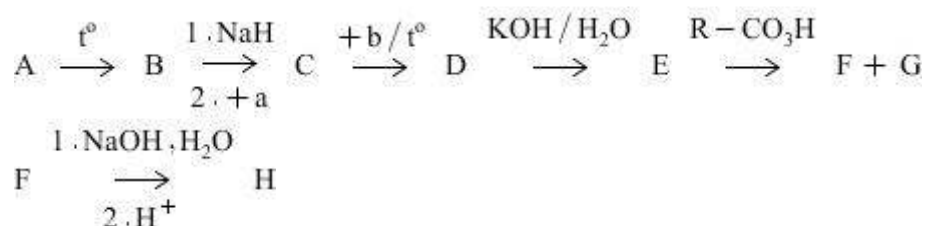


B. Obțineți:

- alcool m-aminobenzilic din toluen;
- acid asparagic din benzen;
- hidrochinonă (1,4-dihidroxibenzen) din nitrobenzen.

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

Se dă schema de reacție:



Se cunosc datele:

A - este dimerul hidrocarburiimonociclice B (B conține 90,909 % C);

a este clorometoximetan; b este 2-cloroacrilonitril;

Transformarea lui D în E în condițiile date se face printr-un intermediar instabil (o cianhidrină);

E - este o cetonă;

F și G sunt izomeri de funcțiune cu formula moleculară C₉H₁₂O₃.

Se cere:

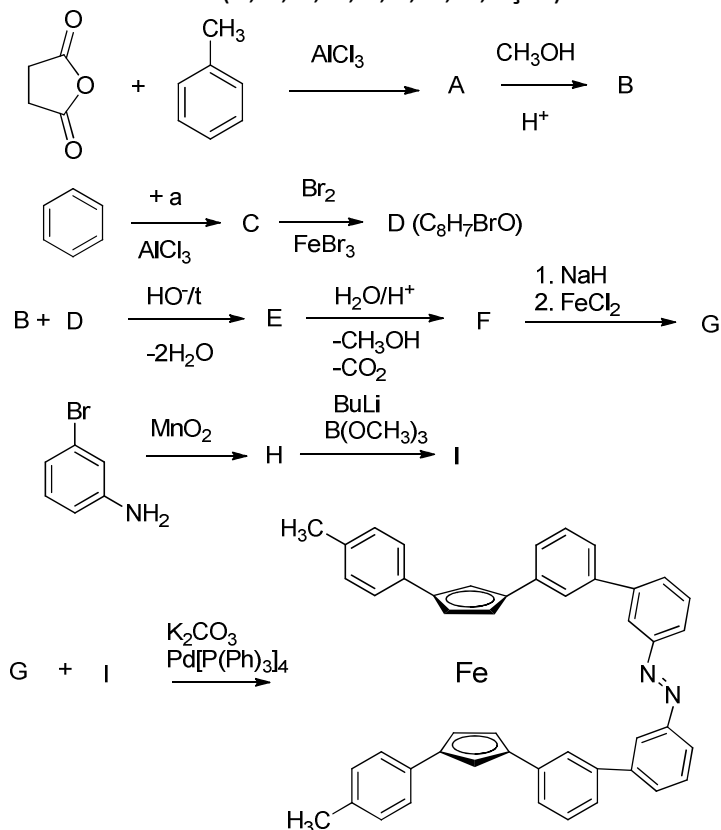
- Stabiliți structura substanțelor notate cu litere (A, B, C, D, E, F, G, H)
- Să se indice structura nucleofilului și indirect transformarea substanței B în C decurgând cu un mecanism SN.

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

Mașinile moleculare au trezit un interes deosebit în ultimii ani prin posibilitatea de a transfera mișcări controlate și controlabile din viața cotidiană la nivel molecular. Cercetările din acest domeniu deschid noi perspective în dezvoltarea nanotehnologiilor și a electronicii moleculare. În schema de mai jos se prezintă sinteza unui compus din categoria "foarfecilor moleculare". Primele "foarfeci moleculare" controlate fotochimic prin izomerizarea fotochimică *trans* ↔ *cis* a

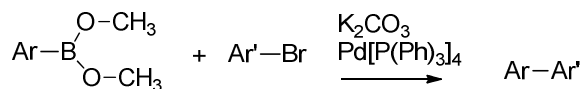
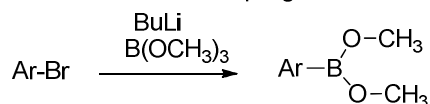
unității azobenzenice au fost introduse de către grupul japonez condus de T. Aida (Aida, T. *Nature* **2006**, *440*, 512-515)

Identificați substanțele necunoscute (A, B, C, D, E, F, G, H, I și a) din schema de mai jos:



Indicație: în rezolvarea problemei intervine o reacție de cuplaj de tip Suzuki; schema generală după care are loc această reacție este prezentată mai jos:

Reacția "cross-coupling" Suzuki



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

Timp de lucru: 3 ore

Subiecte elaborate de:

Prof. dr. Ion Grosu - Universitatea Babeș-Bolyai

Prof. Băruță Rodica Colegiul Național "Horia, Cloșca și Crișan", Alba Iulia

Prof. Bodea Carmen, Colegiul Național "Sylvania", Zalău

Prof. Kolumbán Laura, Liceul Teoretic "Mikes Kelemen", Sf. Gheorghe

Prof. Pop Mariana, Liceul Teoretic "Emil Racoviță", Baia Mare

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

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

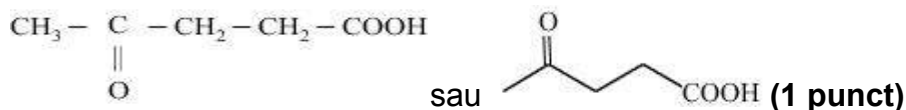
Subiectul I **(20 de puncte)**

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

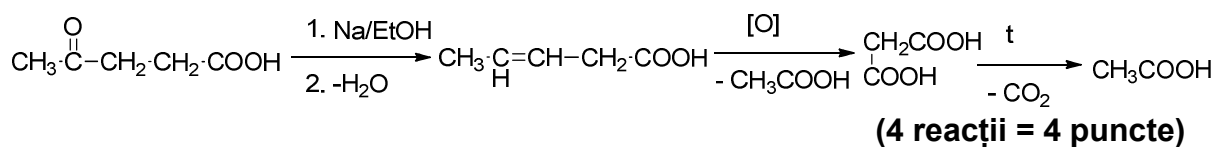
Subiectul al II-lea **(25 de puncte)**

A. (16 puncte)

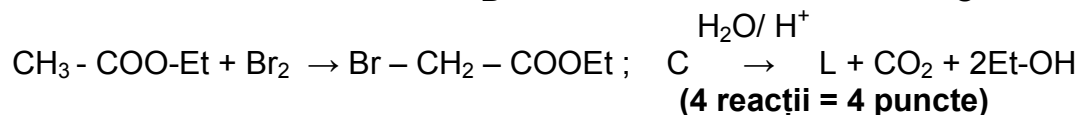
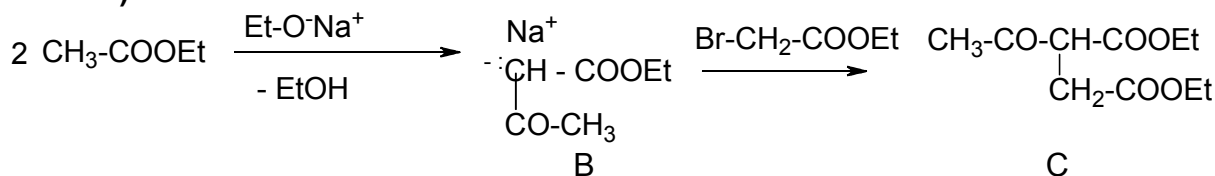
1) $M = 116$; $C_5H_8O_3$; **(1 punct)**



Acid 4-oxopentanoic (=acid γ -cetovalerianic) **(1 punct)**

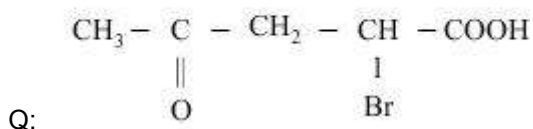
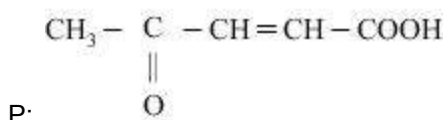
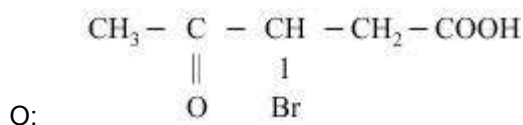
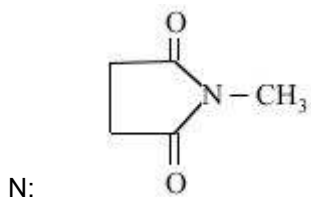


2)



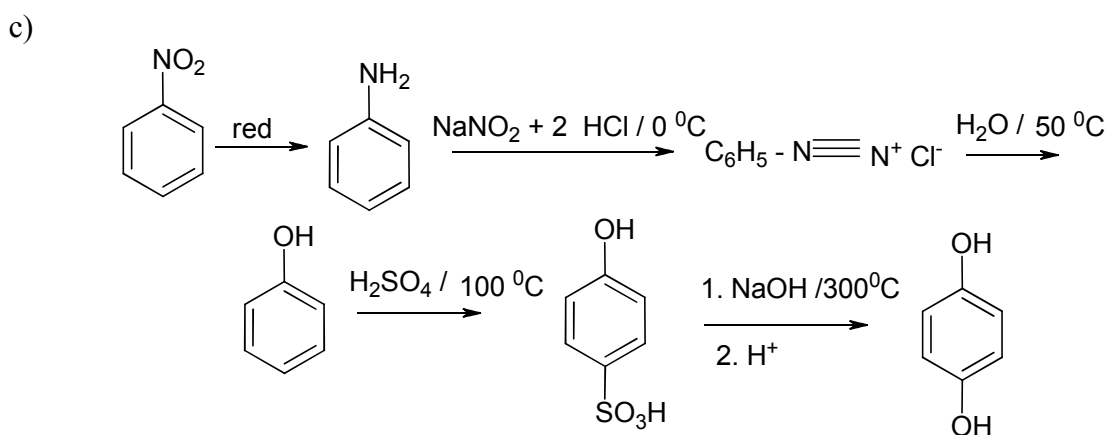
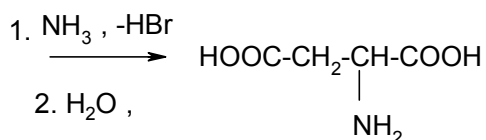
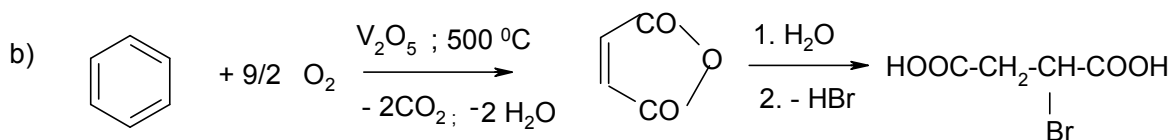
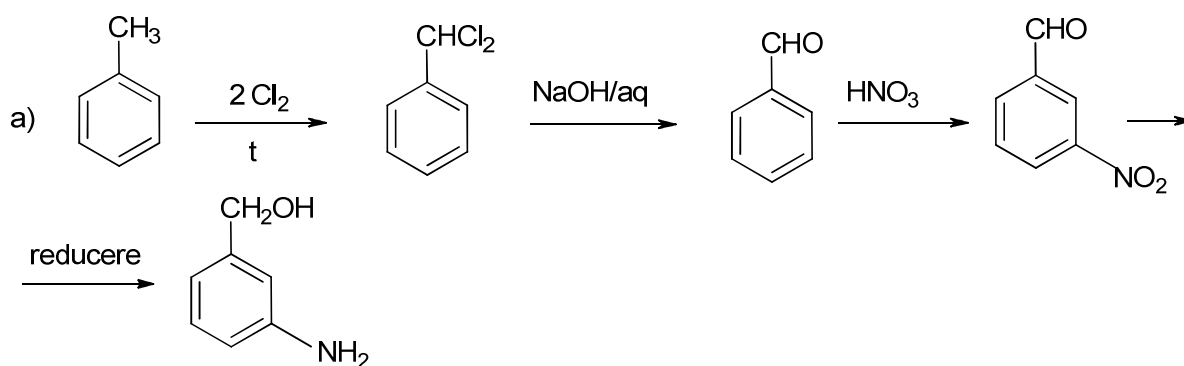
3) (5 substanțe = 5puncte)

M:



Obs. M \rightarrow N printranspozitie Beckmann

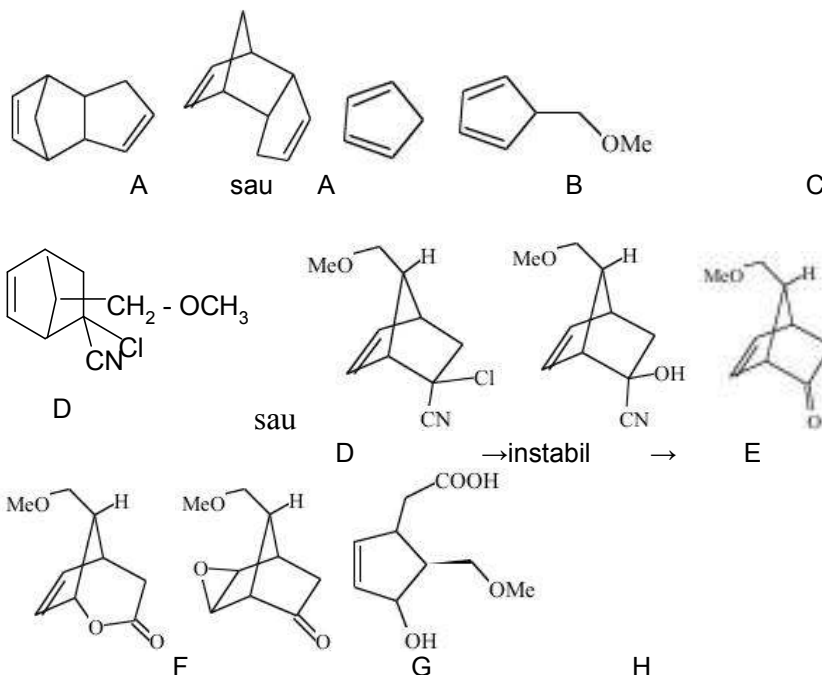
B. 3 sinteze a 3 substanțe = 9 puncte (3x3 puncte)



Notă: Orice variantă corectă va fi punctată corespunzător.

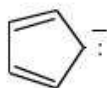
Subiectul al III-lea**(25 de puncte)**

1) Structura substanțelor A, B, C, D, E, F, G și H:

(8x2,5puncte=20 puncte)

Obs. În reacția lui E cu un peracid (RCO_3H) are loc atât epoxidarea dublelegături (se formează G) cât și oxidarea Baeyer-Villiger la gruparea acetonică cu obținerea lactonei F.

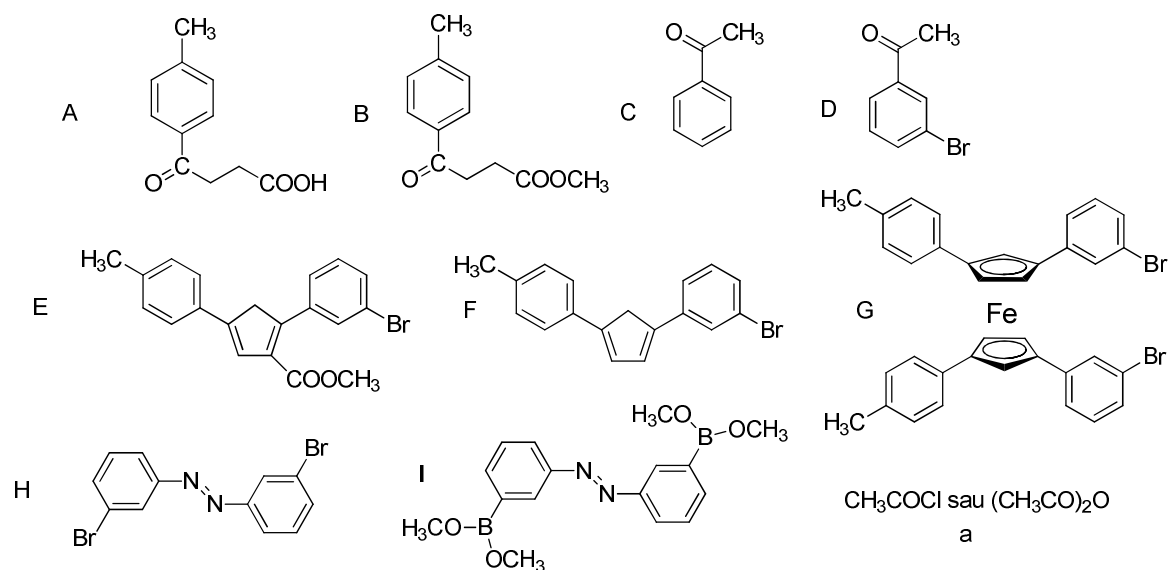
2) (5 puncte)



Anion ciclopentadienic – caracter aromatic, funcționează ca o bază tare și de ciclanucleofil

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

Substanțele notate cu litere sunt:



Pentru fiecare structură corectă se obțin 3 puncte. (10 structuri)