



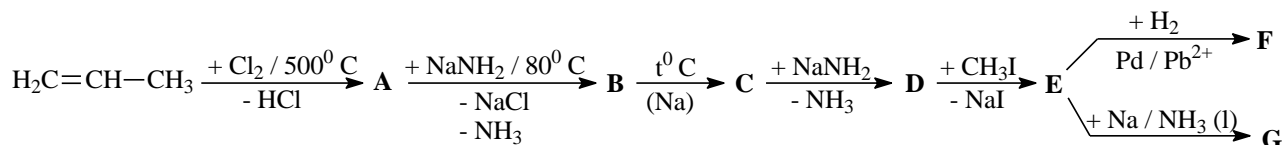
Clasa a X-a

OLIMPIADA DE CHIMIE – etapă județeană
21 februarie 2015

Subiectul I 20 puncte

A. 8 puncte

Propena separată din gazele de cracare se supune următoarelor transformări:



Se cer:

- identifică substanțele notate cu literele A, ..., G;
- ordonează substanțele F și G în ordinea crescătoare a punctului de fierbere.

B. 12 puncte

O hidrocarbură nesaturată A, în prezența acidului sulfuric, conduce în principal (aproximăm că randamentul de transformare este 100%), la un amestec de două hidrocarburi B și C. Amestecul rezultat decolorează soluția de Br₂ în CCl₄, dar pentru bromurarea unei mase de amestec este nevoie de jumătate din cantitatea de brom față de cazul în care se bromurează aceeași masă de hidrocarbură A. Dacă amestecul de hidrocarburi B și C se hidrogenează în prezența unui catalizator de Ni rezultă o singură hidrocarbură D. Hidrogenarea hidrocarburi A în prezență de Ni fin divizat conduce la o hidrocarbură E, care conține 17,24% H (procente de masă). Hidrocarbura E conține un singur atom de C terțiar.

- determină structura compușilor notați cu literele A,, E;
- indică importanța practică a hidrocarburi D.

Subiectul II 25 puncte

O hidrocarbură aromatică X conține 89,49% C (procente de masă). Densitatea vaporilor hidrocarburi, la 170⁰ C și 1 atm, nu depășește 9,5 g/L.

- determină formula moleculară a hidrocarburi X;
- scrie formulele structurale posibile pentru X, știind că, prin clorurare fotochimică, rezultă un singur derivat monoclorurat;
- identifică compusul X știind faptul că acesta nu se oxidează cu soluție acidă de KMnO₄;
- compusul X poate fi nitrat cu amestec nitrant și rezultă produsul majoritar Y, în proporție de 82%. Identifică compusul Y și explică de ce este produs majoritar.
- Hidrocarbura Z, izomeră cu X, care prin clorurare fotochimică formează un singur derivat monoclorurat, se supune oxidării cu oxigen din aer, în prezență de pentaoxid de vanadiu, la 400⁰ C. Scrie ecuația reacției chimice care are loc.

Subiectul III 25 puncte

A. Într-un experiment, o cantitate dintr-una dintre hidrocarburi gazease în condiții standard de temperatură și presiune se arde în cantitatea necesară de oxigen și, la 101⁰ C și 1 atm, volumul total al produșilor de reacție este egal cu volumul inițial al reactanților, în aceleași condiții. Stabilește structurile posibile ale hidrocarburi utilizate în acest experiment.

B. a) O probă dintr-o hidrocarbură **A** a fost arsă complet și raportul „r” dintre masa produșilor de reacție și masa de hidrocarbură arsă este de 4,43.

Cărei clase de hidrocarburi poate aparține compusul **A**?

b) Propune o cale de sinteză, pornind de la reactivi anorganici, pentru cea mai simplă hidrocarbură (de exemplu, hidrocarbura **B** care conține cel mai mic număr de atomi de carbon și nu conține atomi de carbon primari), pentru care raportul „r” de la punctul **a)** este egal cu 4,26.

c) Masa produsului de hidrogenare completă a unei hidrocarburi aciclice este de 1,042 ori mai mare decât masa inițială a hidrocarbunii. Scrie ecuația reacției de hidrogenare.

Subiectul IV **30 puncte**

O hidrocarbură **X**, cu masa molară mai mică decât 160 g / mol, conține 94,12% C (procente de masă). Hidrocarbura **X**, având caracter slab acid, formează o sare **Y** care conține 65,98% metal monovalent (procente de masă).

a) determină formula moleculară a hidrocarbunii **X**;

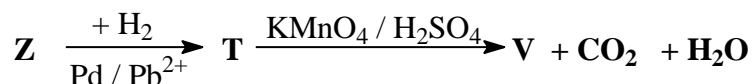
b) scrie formulele structurale ale hidrocarbunilor corespunzătoare formulei moleculare determinate care îndeplinesc condițiile problemei;

c) identifică hidrocarbura **X**, știind că în structura sa există un singur atom de C primar;

d) denumește hidrocarbura **X**;

e) scrie ecuația reacției chimice prin care din hidrocarbura **X** se obține sarea **Y**;

f) O hidrocarbură **Z**, izomeră cu hidrocarbura **X**, se supune următoarelor transformări:



Știind că 51 g de hidrocarbură **Z** consumă la hidrogenare, în prezență de paladiu otrăvit cu săruri de plumb, 12,3 L de hidrogen, măsurați la 27⁰ C și 1 atm, iar cantitatea de compus **T** obținută se oxidează cu 1 L de soluție de KMnO₄ 1M, în mediu de acid sulfuric, se cer:

Identifică substanțele notate cu literele **Z**, **T**, **V**;

g) propune o structură pentru o hidrocarbură izomeră cu **T**, știind că toți atomii de carbon din molecula acesteia sunt terțieri și toate legăturile chimice sunt simple.

Se dau :

– mase atomice: H – 1; C – 12; O – 16; Li – 7; Na – 23; K – 39; Rb – 85; Cs – 133; Cu – 64; Ag – 108; Mg – 24; Ca – 40; Ba – 137; Cl – 35,5

– volumul molar = 22,4 L/mol

– constanta universală a gazelor: R = 0,082 atm · L / (mol · K)

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte selectate și prelucrate de Vasile Sorohan, profesor la Colegiul „Costache Negruzzi”, Iași

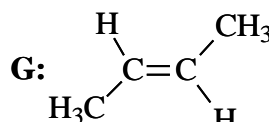
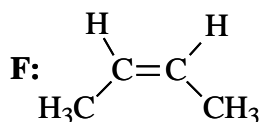
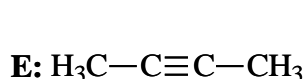
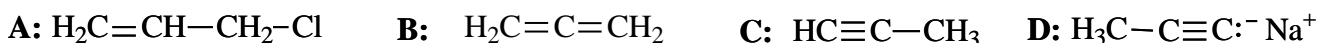


OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
21 februarie 2015
BAREM DE EVALUARE - Clasa a X-a

Subiectul I 20 puncte

A. 8 puncte

a) 7 structuri X 1 p = 7 p



b) $\frac{\text{G} < \text{F}}{\text{crește p.f.}}$ 1 p

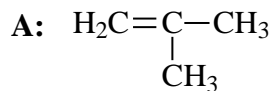
B. 12 puncte

a) E conține 17,24% H

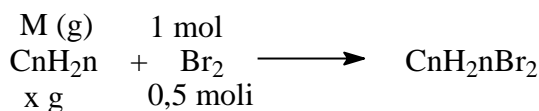
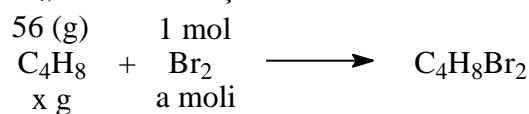
$$\text{C}:\text{H} = \frac{82,76}{12} : \frac{17,24}{1} = 6,89 : 17,24 = 1 : 2,5 = 2 : 5 \text{ (raport molar)}$$

Formula moleculară: $(\text{C}_2\text{H}_5)_n$; soluție unică $n = 2$; E are formula moleculară C_4H_{10} . E conține un atom de C terțiar \Rightarrow E este izobutanul (2 p)

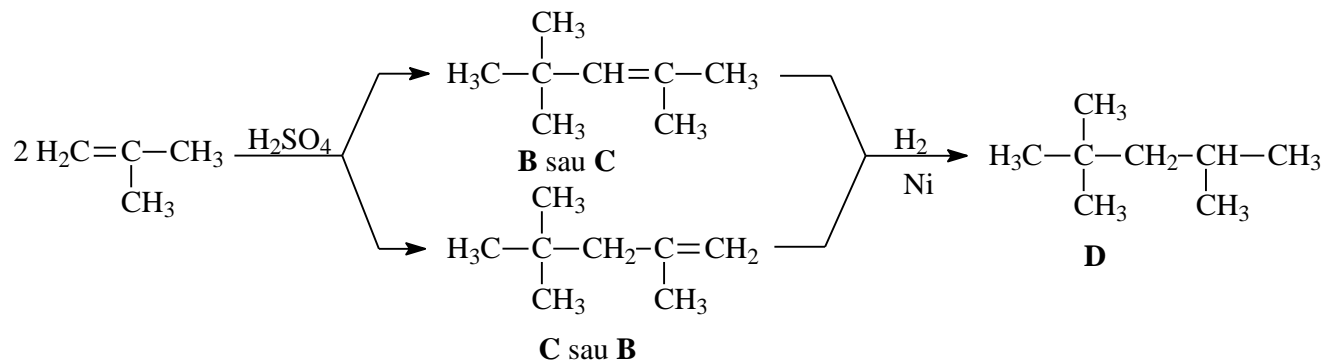
E: $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ E se obține prin hidrogenarea, în prezență de Ni, a hidrocarburii A. Rezultă că A este izobutena.



Hidrocarburile B și C, prin hidrogenare în prezență de Ni, conduc la hidrocarbura D. Rezultă că B și C sunt hidrocarburi izomere. Deoarece A trece doar în B și C izomere care decolorează soluția de decolorează soluția de Br_2 în CCl_4 , rezultă că B și C sunt tot alchene.



Rezultă că $M = 2 \cdot 56 = 112 \text{ g/mol}$. $M = 12n + 2n = 112 \Rightarrow n = 8$ Deci, B și C au formula moleculară C_8H_{18} , ceea ce înseamnă că, în prezența acidului sulfuric, izobutena dimerizează. (2 p)



B și C - 2 X 1 p = 2 p

D - 2 p

b) **D** – obținerea benzinelor de calitate superioară.. (2 p)

Subiectul II **25 puncte**

a) $C:H = \frac{89,49}{12} : \frac{100-89,49}{1} = 7,457 : 10,51 = 1 : 1,4 = 5 : 7$ (raport molar)

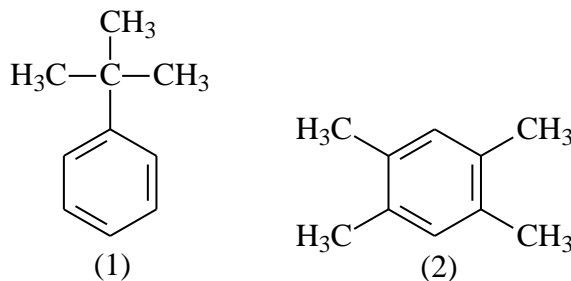
Formula brută: C_5H_7 ; Formula moleculară: $(C_5H_7)_n$; (2 p)

$\rho = \frac{pM}{RT} < 9,5 \Rightarrow M < 230 \Rightarrow 67n < 230 \Rightarrow n < 3,42$; (2 p)

$n \in \mathbb{N}$, numărul atomilor de hidrogen din molecula unei hidrocarburi este întotdeauna par
 $\Rightarrow n = 2$, $M = 134$ g / mol (Pentru $n = 4 \Rightarrow M = 268 > 230$, deci nu convine)

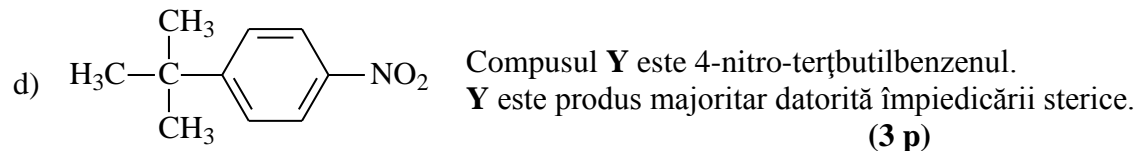
Deci hidrocarbura **X** are formula moleculară $C_{10}H_{14}$ (4 p)

b) $NE = 4$, prin monoclorurare fotochimică rezultă un singur derivat. Condiția este îndeplinită de doi compuși:

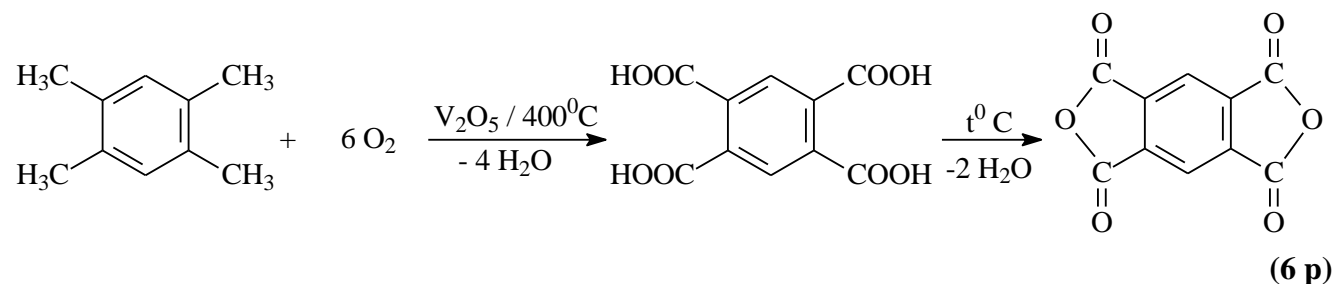


2 X 4 p = 8 p

c) Compusul (1) nu se oxidează cu soluție acidă de $KMnO_4$. **X** este terțbutilbenzenul.



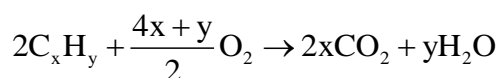
e) **Z** este compusul (2): 1,2,4,5-tetrametilbenzen sau duren



Subiectul III **25 puncte**

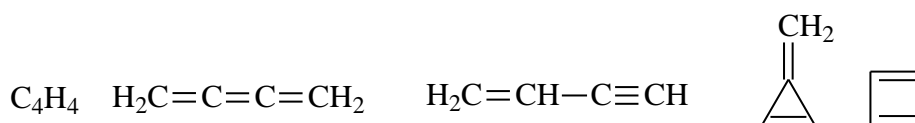
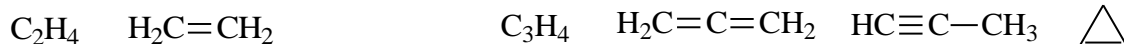
A **10 puncte**

Hidrocarbura este C_xH_y .



Din datele problemei rezultă: $2 + \frac{4x+y}{2} = 2x + y \Rightarrow y = 4$. Deci hidrocarbura este C_xH_4 . (4 p)

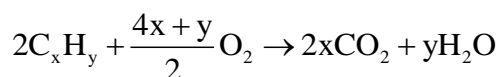
Hidrocarbura este gazoasă în condiții standard, deci poate fi: CH_4 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_4 (2p)



8 structuri – 8 X 0,5 p = 4 p

B 15 puncte

a) C_xH_y este hidrocarbura **A**.



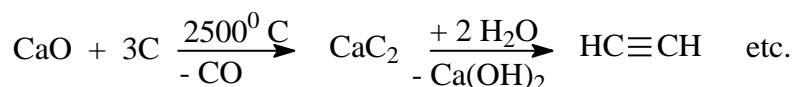
$$r = \frac{m_{CO_2} + m_{H_2O}}{m_{C_xH_y}} = \frac{2x \cdot 44 + y \cdot 18}{2 \cdot (12x + y)}$$

$r = 4,43 \Rightarrow y = 2x$. Hidrocarbura **A** este C_xH_{2x} - alchenă sau cicloalcan (4 p)

b) $r = 4,26 \Rightarrow y = 1,5x \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{2}{3}$. Hidrocarbura **B** are formula brută C_2H_3 , iar formula moleculară

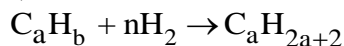
$(C_2H_3)_n$. Numărul atomilor de hidrogen din molecula unei hidrocarburi este întotdeauna par. Cea mai simplă hidrocarbura, pentru $n = 2$, este C_4H_6 . (2 p)

B nu conține atomi de carbon primari \Rightarrow **B** poate fi 1,3-butadienă.



(Se va puncta orice sinteză care respectă cerințele problemei) **Sinteza corectă – (5 p)**

c)



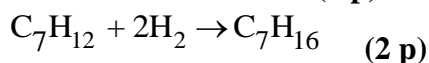
$$b = 2a + 2 - 2n$$

$$M_{C_aH_{2a+2}} = 14a + 2 = M$$

$$M_{C_aH_{2a+2-2n}} = 14a + 2 - 2n = M - 2n$$

$$\frac{M}{M - 2n} = 1,0416 \Rightarrow M = 50n \Leftrightarrow 14a + 2 = 50n$$

Pentru $n = 2 \Rightarrow a = 7$ (2 p)



Subiectul IV 30 puncte

a)

$$C : H = \frac{94,12}{12} : \frac{5,88}{1} = 7,84 : 5,88 = 1,33 : 1 = 4 : 3 \quad (\text{raport molar})$$

Formula brută: C_4H_3 ; Formula moleculară $(C_4H_3)_n$ (1 p)

Numărul atomilor de H din molecula unei hidrocarburi este întotdeauna par. $M < 160 \text{ g/mol}$

$$51n < 160 \Rightarrow n < 3,13 \Rightarrow n = 2$$

Formula moleculară a hidrocarburi **X** este C_8H_6 (2 p)

b) Hidrocarbura **X** are caracter slab acid. Rezultă că **X** este o alchină cu legătură triplă marginală (una sau mai multe).

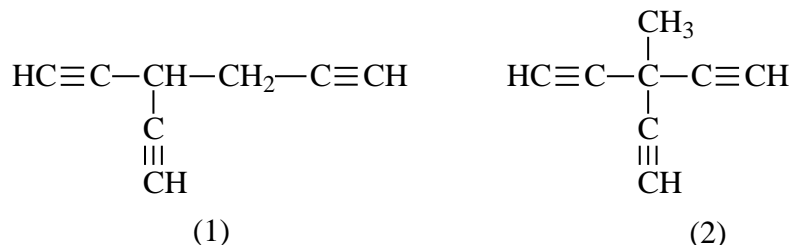
Sarea cu metalul monovalent este: $C_8H_{6-n}M_n$

$$\frac{n \cdot A_M}{8 \cdot 12 + (6 - n) + n \cdot A_M} \cdot 100 = 65,98 \Rightarrow A_M = \frac{197,82}{n} - 1,94$$

Pentru $n = 3 \Rightarrow A_M = 64 \Rightarrow$ metalul M este Cu (3 p)

$n = 3 \Rightarrow$ hidrocarbura X conține 3 legături triple marginale.

Hidrocarbura X poate fi:



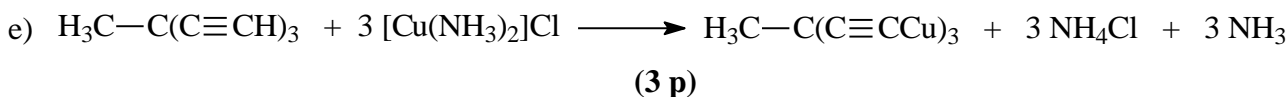
(1)

(2)

2 X 3 p = 6 p

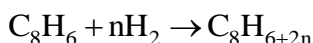
c) Hidrocarbura X este compusul (2) care conține un atom de carbon primar. (2 p)

d) 3-etinil-3-metil-1,4-pentadiină (2 p)



f) Z este izomeră cu X . Z este C_8H_6

$$n = \frac{pV}{RT} \Rightarrow n_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ moli}$$



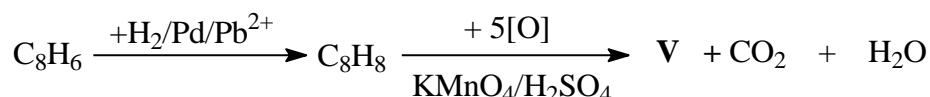
$m_{\text{C}_8\text{H}_6} = 51 \text{ g}$; $n_{\text{C}_8\text{H}_6} = 0,5 \text{ moli}$; $n_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ moli} \Rightarrow \text{C}_8\text{H}_6 : \text{H}_2 = 1 : 1$ (raport molar). Rezultă că Z conține o singură legătură triplă. (2 p)

Din reacție rezultă 0,5 moli T (C_8H_8)



$$n_{\text{KMnO}_4} = 1 \text{ mol} \Rightarrow n_{[\text{O}]} = 2,5 \text{ moli}$$

$T : [\text{O}] = 0,5 : 2,5 = 1 : 5$ (raport molar) (2 p)



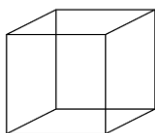
Rezultă că V este $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

V este acidul benzoic: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ (2 p)

T este stirenul (vinilbenzenul): $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$ (2 p)

Z este fenilacetilena (etinilbenzenul): $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (2 p)

g) cubanul



(1 p)

Notă: La toate subiectele se va puncta corespunzător orice altă variantă de rezolvare care respectă condițiile din enunț.

Barem elaborat de Vasile Sorohan, profesor la Colegiul „Costache Negruzzi” din Iași

