

Clasa a-XI-a

OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană

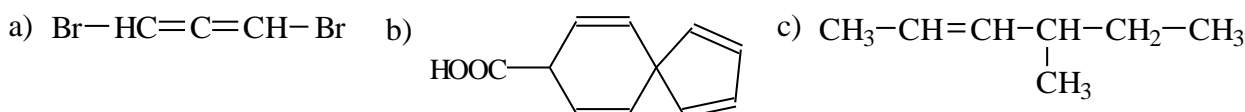
22 februarie 2014

Subiectul I.....20 puncte

A. 1. Scrieți formulele de structură pentru compuşii:

- a) 3-etil-5,7-dimetil-5-propil-oct-3-enă; b) 2,4,N,N-tetrametil-pentan-3-amină; c) 5-metil-6-octin-1-ol;
d) 1(4-bromofenil)-2(4-nitrofenil)-etan; e) 3-ciclopentil-2,4-dimetilpentan.

2. Notați numărul de stereozomeri pentru fiecare dintre substanțele cu formulele de structură de mai jos:



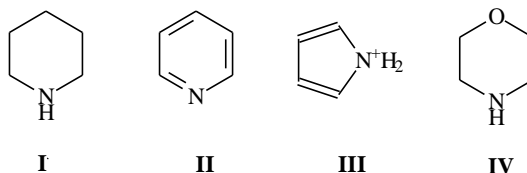
3. a) Scrieți formulele de structură pentru următorii compuși organici:

acid p-clorobenzoic, acid 2-nitrobenzoic, fenol și metanol.

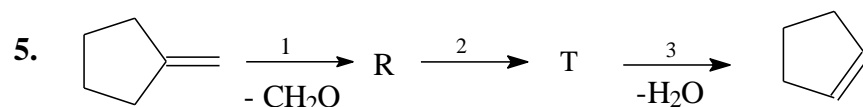
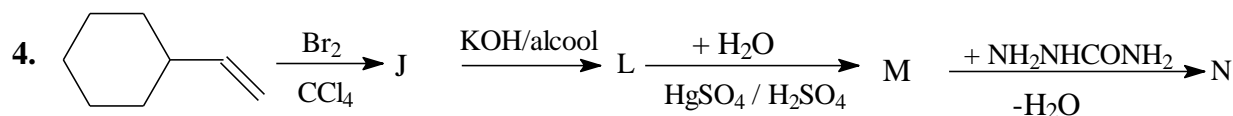
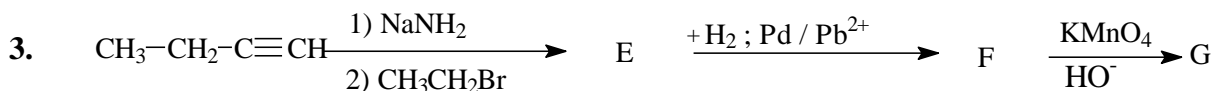
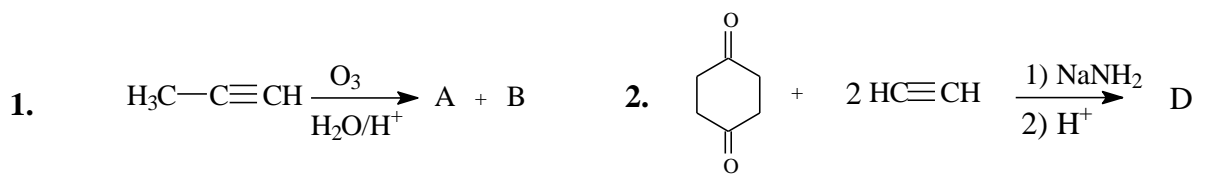
Notați sub fiecare formulă de structură valoarea numerică potrivită a exponentului de aciditate:

$\text{p}K_{a1} = 3,99$; $\text{p}K_{a2} = 10$; $\text{p}K_{a3} = 2,17$; $\text{p}K_{a4} = 16$.

b) Aranjați următorii compuși în ordinea descrescătoare a bazicității:



B. Scrieți formulele de structură pentru reactanții notați cu cifrele 1, 2, 3 și pentru produșii de reacție notați cu literele A, B, D, E, F, G, J, L, M, N, R, T din următoarele scheme de reacții:



Subiectul II.....25 puncte

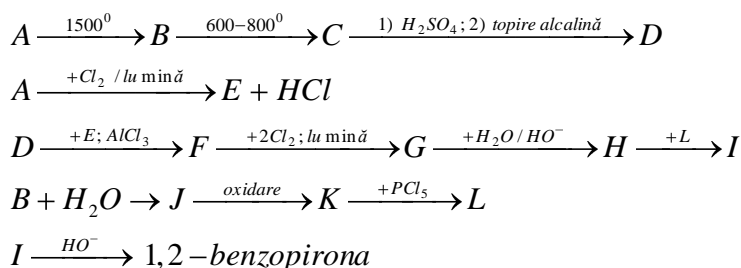
A. Compusul (A) care are catenă aciclică nesaturată și formula moleculară $C_9H_{12}O$ prezintă o singură pereche de stereoizomeri geometrici. Determinați formula de structură a compusului (A), respectiv a stereoizomerilor săi, dacă se cunoaște că:

- prin oxidarea compusului (A) cu o soluție de $KMnO_4/H^+$ se formează acid piruvic, acid oxosucinic, dioxid de carbon în raport molar de 1 : 1 : 2.

- 1 mol din compusul (A) reacționează cu 2 moli de sodiu, la încălzire.

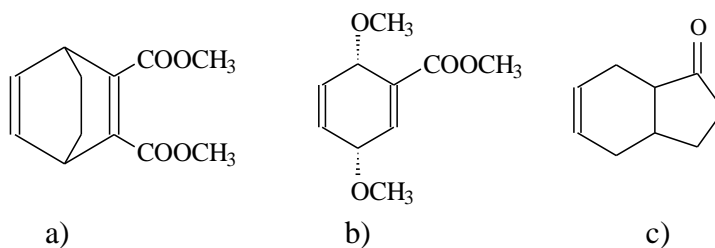
Un izomer (B) al compusului (A), are catenă ciclică și prezintă un singur atom de carbon asimetric. Scrieți o formulă de structură posibilă pentru izomerul (B) și formulele de structură ale izomerilor optici ai acestuia.

B. Cumarina sau 1,2-benzopirona, substanță de natură vegetală cu miros asemănător vaniliei, poate fi sintetizată conform următoarelor succesiuni de reacții:



Scrieți formulele de structură ale compușilor notați cu litere în schema de mai sus.

C. Scrieți formulele de structură ale dienelor și filodienelor care prin sinteza Diels–Alder formează următorii aducți:



Subiectul III..... 25 puncte

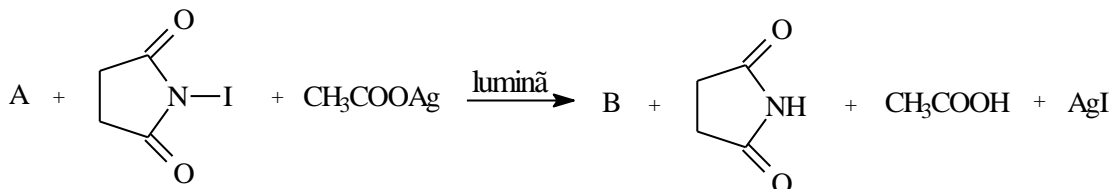
A. 93 kg de anilină se dizolvă într-o soluție de acid clorhidric 4M, după care se adaugă o soluție de azotit de sodiu de concentrație procentuală masică 20%. Sarea de diazoniu rezultată se cuplează cu β -naftolul dizolvat în soluție de hidroxid de sodiu 40%, obținându-se 180 kg de colorant (sare de sodiu). Se cere:

- scrieți ecuațiile reacțiilor chimice;
- calculați volumul soluției de acid clorhidric 4M, dacă se utilizează un exces de 10%;
- calculați conversia anilinei în colorant.

- B.** Prin tratarea cu brom a unui acid dicarboxilic **A** în prezență de FeBr_3 , masa moleculară a acestuia crește cu 95,18%, rezultând un singur produs dibromurat **B**. Drept solvent în reacție se utilizează oleum. În aceste condiții, acidul bromhidric degajat din reacția de bromurare este oxidat în SO_3 la brom molecular, care reîntră în proces.
- identificați acidul dicarboxilic, argumentând structura propusă;
 - stabiliți raportul minim de Br_2 :acid dicarboxilic necesar, conform stoechiometriei reacției;
 - știind că pentru dibromurarea a 33,2 g acid dicarboxilic se utilizează 300 g oleum și că din masa de SO_3 prezentă în sistem, doar 80% reacționează, calculați concentrația minimă în SO_3 a oleumului necesar în proces pentru a oxida 90% din HBr rezultat în reacție (restul de HBr părăsește sistemul ca atare, nefiind oxidat).
 - compusul **B** reacționează cu anilina în raport molar de 1:2 în prezența ionilor de cupru formând produsul **D**. Scrieți ecuația reacției chimice.

Subiectul IV..... 30 puncte

- A.** Unghiul de rotație al izomerului levogir al 2-butanolului a fost determinat experimental ca având valoarea de $-4,05^\circ$. O probă ce conține 6 g de (-)2-butanol într-un volum de 40 mL soluție, a fost introdusă în tubul unui polarimetru, acesta având lungimea de 200 mm.
- calculați rotația specifică a enantiomerului (-)2-butanol;
 - dacă izomerul levogir adăugat în exces unui amestec racemic reprezintă 40% din amestecul final, calculați raportul celor doi izomeri din amestec.
- B.** N-Iodosuccinimida (**NIS**) constituie un agent de oxidare a alcoolilor, în prezența acetatului de argint, reacția fiind catalizată de lumină. Alcoolul primar cu catenă liniară saturată **A**, supus acestei reacții, conduce la formarea compusului **B**, conform ecuației:



- Determinați formula de structură a alcoolului **A**, știind că 8,8 g **A** sunt oxidate cu 16,7 g acetat de argint;
- Determinați formula de structură a produsului de oxidare **B**, care este un eter cu catenă ciclică de 5 atomi, care prin tratare cu soluție concentrată de acid iodhidric conduce în prima etapă la 1,4-diiodopentan;
- Propuneți o metodă de sinteză a **NIS** pornind de la acid succinic;
- Prin oxidarea 1-butanolului în aceleași condiții se obține un compus **D** cu catenă ciclică de 5 atomi. Calculați masa de compus **D** care se formează din 111 g 1-butanol, dacă randamentul oxidării este 75%.

Se dau :

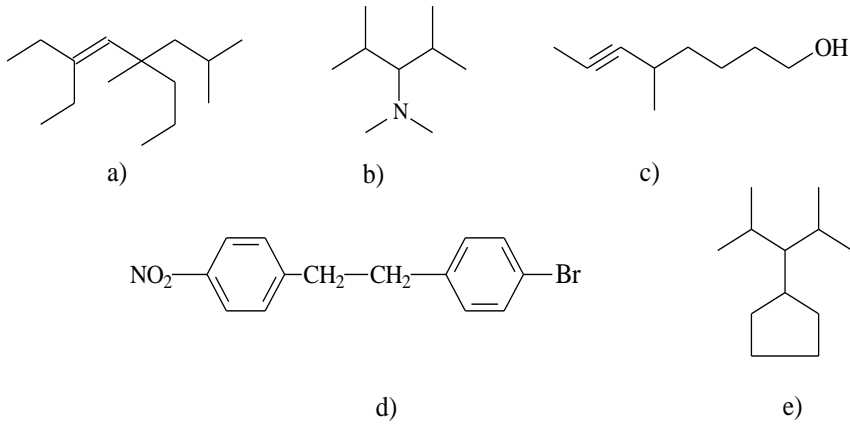
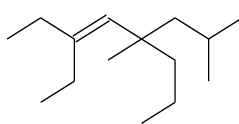
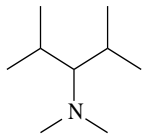
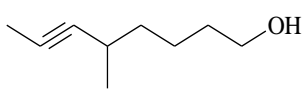
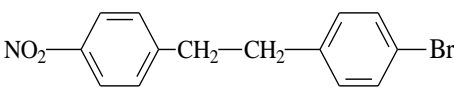
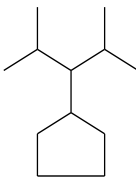
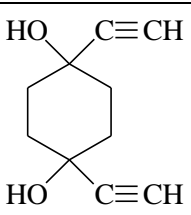
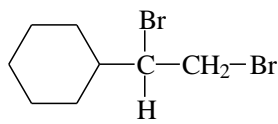
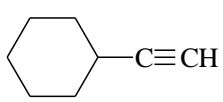
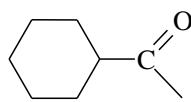
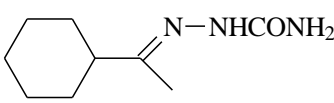
– mase atomice: H – 1; C – 12; N – 14; O – 16; Na – 23; S – 32; Cl – 35,5; Br – 80; Ag – 108.

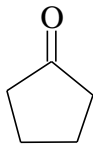
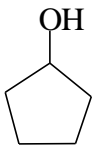
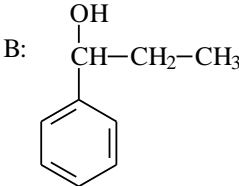
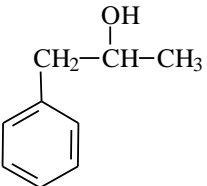
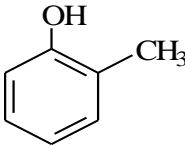
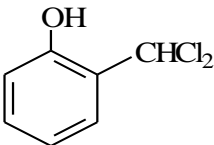
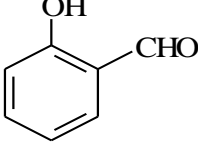
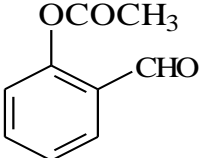
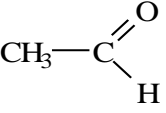
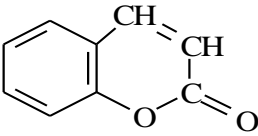
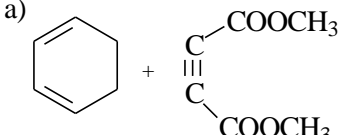
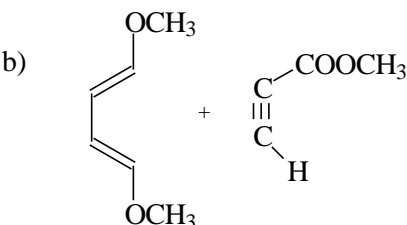
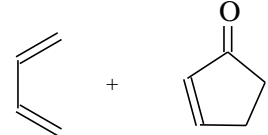
NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte propuse și elaborate de Lavinia Mureșan , profesor la Colegiul Național ,, Alexandu Papiu Ilarian,, din Tîrgu Mureș.

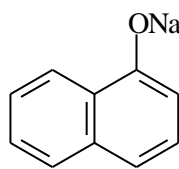
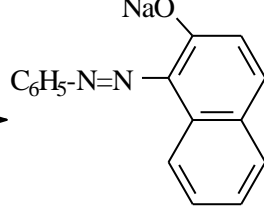
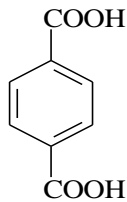
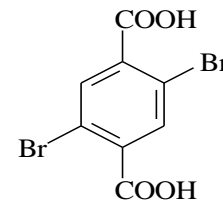
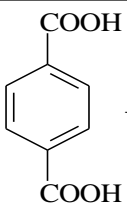
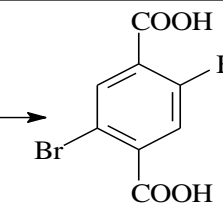
OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
22 februarie 2014

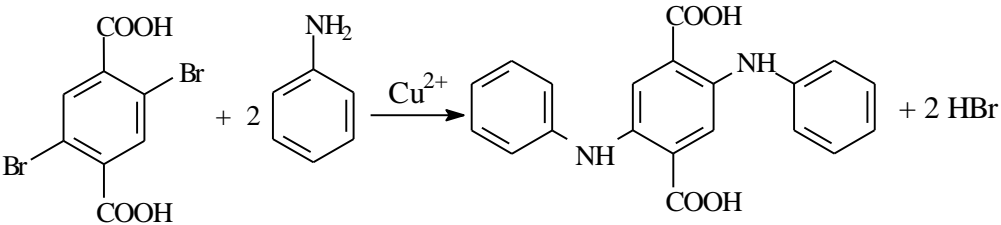
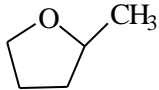
BAREM DE EVALUARE - Clasa a XI-a

Subiectul I20 puncte	
<p>A. 1.</p>  <p>a)  b)  c) </p> <p>d)  e) </p>	5 puncte
2. a) 2 stereoizomeri; b) 0 stereoizomeri; c) 4 stereoizomeri;	3 puncte
3. a) metanol - $pK_{a4} = 16$; fenol - $pK_{a2} = 10$; acid p-clorobenzoic - $pK_{a1} = 3,99$; acid-2nitrobenzoic- $pK_{a3} = 2,17$. b) I > IV > II > III	4,5 puncte
<p>B.</p> <p>1) A: CH_3COOH B: $HCOOH$</p> <p>2) D: </p> <p>3) E: $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$ F: $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$ G: $CH_3-CH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-CH_2-CH_3$</p> <p>4) J:  L:  M:  N: </p>	5 puncte

<p>5) R:  T: </p> <p>1. O₃ 2. H₂/NaBH₄/LiAlH₄ 3. H⁺</p>	<p>2,5 puncte</p>
<p>Subiectul II 25 puncte</p>	
<p>A. N.E.=4;</p> <p>A: $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\text{CH}}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} + 13 [\text{O}] \longrightarrow \text{O}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH} + \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$</p> <p>A are 2 izomeri geometrici ; B are 2 izomeri optici ; Scrierea corectă a formulelor de structură pentru acid piruvic, acid oxosuccinic; Scriere corectă structură izomer B</p> <p>B:  sau </p>	<p>9 puncte</p>
<p>B. Scriere corectă structuri</p> <p>A: CH₄; B: CH≡CH; C: C₆H₆; D: C₆H₅-OH; E: CH₃-Cl</p> <p>F:  G:  H: </p> <p>I:  J:  K: CH₃-COOH</p> <p>L: CH₃COCl</p> <p>1,2 benzopironă: </p>	<p>13 puncte</p>
<p>C. Identificare structuri diene și filodiene</p> <p>a)  b)  c) </p>	<p>3 puncte</p>

Subiectul III 25 puncte

<p>A. a)</p> $C_6H_5-NH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5-NH_3^+Cl^-$ $C_6H_5-NH_3^+Cl^- + NaNO_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5-N \equiv N^+Cl^- + NaCl + 2 H_2O$ <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-top: 20px;"> $C_6H_5-N \equiv N^+Cl^- +$  \longrightarrow  $+ HCl$ </div> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">colorant</p>	5 puncte
<p>b) raport molar $C_6H_5-NH_2: HCl = 1:2$; $V_{SHCl}=550$ L; $n_{totalHCl}= 2,2$ kmoli;</p>	5 puncte
<p>c) $M_{colorant}=270$ g/mol; $n_{colorant}=0,66$ kmoli; $\eta = 66\%$</p>	2 puncte
<p>B.a) $C_xH_y(COOH)_2 + 2Br_2 \rightarrow C_xH_{y-2}Br_2(COOH)_2 + 2HBr$</p> <p style="text-align: center;">$M_A \qquad \qquad \qquad M_A + 2 \cdot 79$</p> <p>$\frac{2 \cdot 79}{M_A} \cdot 100 = 95,18$; $M_A = 166$; $M_A = M_{C_xH_y} + 90$; $M_{C_xH_y} = 76$; acid tereftalic; argumentare</p>	3 puncte
<p>b) teoretic raport acid tereftalic : $Br_2 = 1:1$;</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-bottom: 10px;">  $+ 2 Br_2 \longrightarrow$  $+ 2HBr$ </div> <hr style="width: 50%; margin: auto;"/> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-bottom: 10px;"> $2 SO_3 + 2 HBr \longrightarrow$ $H_2SO_4 + SO_2 + Br_2$ </div> <hr style="width: 50%; margin: auto;"/> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-bottom: 10px;">  $+ Br_2 + 2 SO_3 \longrightarrow$  $+ SO_2 + H_2SO_4$ </div>	3 puncte
<p>c) $M_{acidtereftalic} = 166$ g/mol ; $n_{acidtereftalic}=0,2$ moli</p> <p>$n_{HBr} = 0,4$ moli; $n_{HBr\ oxidat} = 0,36$ moli;</p> <p>$2SO_3 + 2HBr \rightarrow H_2SO_4 + SO_2 + Br_2$</p> <p>$n_{SO_3\ oxidare} = 0,36$ moli; necesarul real este: $n_{SO_3} = 0,45$ moli; $m_{dSO_3} = 36$ g; $c = 12\%$</p>	4 puncte

<p>d) identificare D</p> 	<p>3 puncte</p>
<p>Subiectul IV..... 30 puncte</p>	
<p>A. a) $[\alpha] = \frac{100 \times \alpha}{l \times c}$; $[\alpha] = -13,5^{\circ}$</p>	<p>7 puncte</p>
<p>b) raport izomer levogir:dextrogir = 7:3</p>	<p>3 puncte</p>
<p>B. a) $M(\text{CH}_3\text{-COOAg})=167 \text{ g/mol}$; $M_A= 88 \text{ g/mol}$; Identificare A = $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, structură A = $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-OH}$</p>	<p>4 puncte</p>
<p>b) identificare structură B = 2-metil-tetrahidrofuran; scriere ecuație B cu HI</p> $\text{B} + 2 \text{HI} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{I-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(I)-CH}_3$ 	<p>3 puncte</p>
<p>c) 4 ecuații x 2p</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C-COOH} \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-CO} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C-CO} \quad \text{O} \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{+\text{NH}_3} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-CO} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C-CO} \quad \text{NH} \end{array} \xrightarrow{+\text{Br}_2}$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-CO} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C-CO} \quad \text{N-Br} \end{array} \xrightarrow{+\text{NaI}} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-CO} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C-CO} \quad \text{N-I} \end{array} + \text{NaBr}$ <p style="text-align: center;">NIS</p>	<p>8 puncte</p>
<p>d) ecuația reacției;</p> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} + \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-CO} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C-CO} \quad \text{N-I} \end{array} + \text{CH}_3\text{COOAg} \xrightarrow{\text{lumină}}$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \end{array} + \text{AgI} + \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-CO} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C-CO} \quad \text{NH} \end{array} + \text{CH}_3\text{COOH}$ <p>$M(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = 74 \text{ g/mol}$; $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) = 72 \text{ g/mol}$; $m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) = 81 \text{ g}$</p>	<p>5 puncte</p>

Barem elaborat de Lavinia Mureșan, profesor la Colegiul Național Alexandru Papiu Ilarian din Târgu Mureș

Notă: Orice variantă corectă de rezolvare se va lua în considerare.