



INSPECTORATUL
ȘCOLAR JUDEȚEAN VASLUI

OLIMPIADA DE
CHIMIE
ETAPA LOCALĂ
VASLUI 23. 01. 2016

XI

SUBIECTE

SUBIECTUL I 15 puncte

Doi compuși izomeri **X** și **X'** au formula moleculară $C_{11}H_{16}$. Prin oxidare, cu $K_2Cr_2O_7$ și acid sulfuric, izomerul **X** se transformă în butanonă, acid oxosuccinic și acid piruvic. Acești compuși se reduc formând compușii **Y**, **Z**, respectiv **T**. Izomerul **X'** se obține prin izomerizarea lui **X**, iar în prezență de $KMnO_4/H_2SO_4$ se transformă în **W** ($C_8H_6O_4$, izomer para).

- Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice sugerate de enunț, precizați formulele de structură și denumirile compușilor **X**, **X'**, **Y**, **Z**, **T**, **W**;
- Scrieți formulele de structură ale enantiomerilor corespunzători substanței **X'**.

SUBIECTUL II..... 25 puncte

Se oxidează, cu soluții acide de $KMnO_4$ și $K_2Cr_2O_7$ de concentrații **1M**, câte **0,01 kg** de alcool **X** monohidroxilic primar, diferența dintre volumele x_1 respectiv x_2 de oxidanți fiind de **102 ml**. Un acid **Y**, monocarboxilic saturat cu catenă aciclică, cu masa de **18,5 g** se dizolvă în apă și formează **250 ml** soluție **1M** cu $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$. Se supun esterificării **100 ml** soluție de acid **Y** cu **100 ml** soluție de alcool **X 92%** și $\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$, la un randament de **80%**.

- determinați formulele alcoolului **X** și acidului **Y**;
- calculați valoarea constantei de echilibru K_c pentru reacția de esterificare;
- scrieți și denumiți formulele de structură ale esterilor izomeri cu formula moleculară a esterului rezultat la esterificare.

SUBIECTUL III.30 puncte

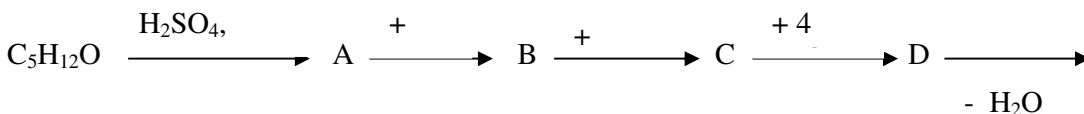
A. Se consideră un mol de amestec echimolecular al izomerilor C_7H_7Cl . Să se afle:

- numărul de moli de HCl care se formează prin hidroliza amestecului;
- cantitatea de hidrocarbură formată prin alchilarea cu benzen a amestecului;
- masa de magneziu (eter) cu care reacționează amestecul.

B. Se condensează fenolul cu metanal în mediu bazic și rezultă *p,p'*-dihydroxidifenilmetan, *o,o'*-dihydroxidifenilmetan, alcool *p*-hidroxibenzilic și alcool *o*-hidroxibenzilic în raport molar **4:3:2:1**. Știind că s-au folosit **3196 g** fenol și **2000 g** soluție metanal, iar cele două substanțe s-au transformat cantitativ, să se afle:

- concentrația soluției de formol utilizată;
- masa totală a produșilor organici rezultați;
- volumul soluției de $NaOH$ **1M** care reacționează cu produșii de reacție.

C. Se consideră următoarea schemă de reacții:



—————> Anhidrida acidului α -etil- β -metilsuccinic.

- Orice rezolvare corectă ce ajunge la rezultatul corect va primi punctajul maxim.
- Orice rezolvare corectă, dar care nu ajunge la rezultatul final, va fi punctată corespunzător, proporțional cu conținutul de idei prezent în partea cuprinsă în lucrare din totalul celor ce ar fi trebuit aplicate pentru a ajunge la rezultat, prin metoda aleasă de elev.
- Timp de lucru 3 ore.



INSPECTORATUL
ȘCOLAR JUDEȚEAN VASLUI

OLIMPIADA DE
CHIMIE
ETAPA LOCALĂ
VASLUI 23. 01. 2016

XI

SUBIECTE

- scrieți structurile și denumirile tuturor compușilor din schemă;
- indicați structurile enantiomerilor substanței **B**;
- indicați structurile stereoisomerilor substanței **A**;
- indicați structurile și denumirile izomerilor substanței **C₅H₁₂O**, făcând parte din aceeași clasă de compuși organici, care prezintă enantiomeri.

SUBIECTUL IV.....30 puncte

A.....15 puncte

În urma unui proces de nitrare a anilinei se obține în final un amestec de **p - nitroanilină**, **o - nitroanilină** și **2, 4 - dinitroanilină** în raport molar **2 : 1 : 0,5**. Știind că s-au obținut **552 kg p-nitroanilină** și că numai **80%** din **anilină** a fost transformată în **nitroderivați**, se cere:

- ecuațiile reacțiilor;
- cantitatea de anilină supusă transformării;
- cantitatea de **o - nitroanilină** și **2, 4 dinitroanilină** obținute;
- conversia utilă raportată la **p - nitroanilină**;
- cantitatea de acid acetic **98%** necesară protejării anilinei în cursul procesului de nitrare;
- să se compare bazicitatea anilinei, **p - nitroanilinei** și **2, 4 - dinitroanilinei**.

B.....10 puncte

Coloranții azoici se obțin prin reacții de cuplare. Indicatorul metiloranj (heliantină), (**4-dimetilaminoazobenzen - 4' - sulfonat de sodiu**) își schimbă culoarea datorită modificării structurii sale. Astfel, în mediu neutru sau alcalin are o structură azoidă- culoare galbenă, iar în mediu acid o structură chinoidă- culoare roșie. Sinteza acestui indicator presupune două etape:

I. diazotarea acidul sulfanilic; II. cuplarea diazoderivatului obținut cu **N, N - dimetilanilina**. Cuplarea se face în mediu de hidroxid de sodiu, rezultând sarea de sodiu a formei azoide.

Se cere:

- Scrie șirul de reacții pentru obținerea din benzen a acidului sulfanilic și **N, N - dimetilanilina**;
- Scrie șirul de reacții pentru obținerea indicatorului din compușii sintetizați la punctul a);
- Scrie echilibrul formă azoidă formă chinoidă.

C.....5 puncte

Se dau cationii:

(I) NH_4^+ ; (II) $\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$; (III) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$; (IV) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$.

Stabiliți ordinea descrescătoare a caracterului acid și explicați ordinea aleasă.


Propunători:

Prof. dr. Cătălina - Mihaela DASCĂLU – Liceul Tehnologic "Nicolae Iorga" Negrești

Prof. Nicoleta DRĂGOI – Liceul "Ștefan Procopiu" Vaslui

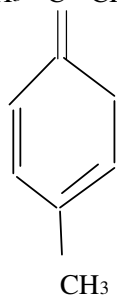
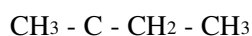
Prof. Elena – Doina GOSAV – Liceul Teoretic "Mihail Kocălniceanu" Vaslui

- Orice rezolvare corectă ce ajunge la rezultatul corect va primi punctajul maxim.
- Orice rezolvare corectă, dar care nu ajunge la rezultatul final, va fi punctată corespunzător, proporțional cu conținutul de idei prezent în partea cuprinsă în lucrare din totalul celor ce ar fi trebuit aplicate pentru a ajunge la rezultat, prin metoda aleasă de elev.
- Timp de lucru 3 ore.

 <p>INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN VASLUI</p>	<p>OLIMPIADA DE CHIMIE</p> <p>ETAPA LOCALĂ</p> <p>VASLUI 23. 01. 2016</p> <p>BAREME</p>	<p>XI</p>
--	---	------------------

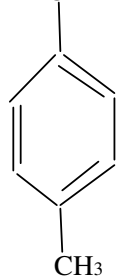
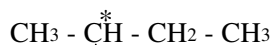
SUBIECTUL I..... 15 puncte

a) Identificarea substanței X4 puncte



4-metil-1-sec-butiliden-2,4-ciclohexadienă

Identificarea substanței X'4 puncte




4-metil-1-sec-butilbenzen

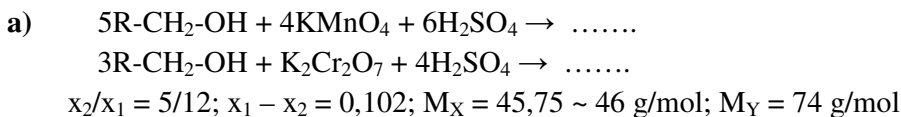
Ecuatii chimice, formule, denumiri (0,5 puncte x 6)4 puncte

b) Reprezentarea enantiomerilor compusului X'3 puncte

-
1. Orice rezolvare corectă ce ajunge la rezultatul corect va primi punctajul maxim.
 2. Orice rezolvare corectă, dar care nu ajunge la rezultatul final, va fi punctată corespunzător, proporțional cu conținutul de idei prezent în partea cuprinsă în lucrare din totalul celor ce ar fi trebuit aplicate pentru a ajunge la rezultat, prin metoda aleasă de elev.
 3. Timp de lucru 3 ore.

 <p>INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN VASLUI</p>	<p>OLIMPIADA DE CHIMIE</p> <p>ETAPA LOCALĂ</p> <p>VASLUI 23. 01. 2016</p> <p>BAREME</p>	<p>XI</p>
--	---	------------------

SUBIECTUL II.....25 puncte



X: CH_3-CH_2-OH (etanol)3 punct

Y: CH_3-CH_2-COOH (acid propanoic)1 punct

b) 0,1 moli CH_3-CH_2-COOH inițial 1 punct

1,6 moli CH_3-CH_2-OH 1 punct

0,08 moli acid reacționat2 puncte

5,5 moli H_2O inițial 2 puncte

ec. ch.					
moli	CH_3-CH_2-COOH	+	CH_3-CH_2-OH	\rightleftharpoons	$CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$
inițial:	0,1		1,6		- 5,5
reacționat:	0,08		0,08		- -
echilibru:	0,02		1,52		0,08 5,58

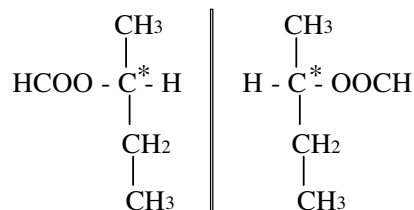
.....1punct

$K_c = 14,68$ 3 puncte

c) 0,5 puncte x 10 formule esteri izomeri5 puncte

0,5 puncte x 10 denumiri esteri izomeri6 puncte


$H-COO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (formiat/metanoat de n-butil);



(+) formiat de sec-butil

(-) formiat de sec-butil

1. Orice rezolvare corectă ce ajunge la rezultatul corect va primi punctajul maxim.
2. Orice rezolvare corectă, dar care nu ajunge la rezultatul final, va fi punctată corespunzător, proporțional cu conținutul de idei prezent în partea cuprinsă în lucrare din totalul celor ce ar fi trebuit aplicate pentru a ajunge la rezultat, prin metoda aleasă de elev.
3. Timp de lucru 3 ore.

 <p>INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN VASLUI</p>	<p>OLIMPIADA DE CHIMIE</p> <p>ETAPA LOCALĂ</p> <p>VASLUI 23. 01. 2016</p> <p>BAREME</p>	<p>XI</p>
--	---	------------------

H-COO-CH₂-CH(CH₃)-CH₃ (formiat de izo-butil);
H-COO-C(CH₃)₃ (formiat de terț-butil);
CH₃-COO-CH₂-CH₂-CH₃ (acetat/etanoat de propil);
CH₃-COO-CH(CH₃)-CH₃ (acetat de izo-propil);
CH₃-CH₂-COO-CH₂-CH₃ (propionat de etil);
CH₃-CH₂-CH₂-COO-CH₃ (butanoat de metil);
CH₃-CH(CH₃)-COO-CH₃ (izobutanoat de metil).

SUBIECTUL III.....30 puncte

A. 10 puncte

- 4 izomeri (câte 0,25 moli) x 0,5 p **2 p**
a) 0,25 moli HCl **2 p**
b) 42 g difenilmetan **3p**
c) 24 g Mg **3p**

B. 10 puncte

- 4 ecuații x 0,25 p **1p**
a) c=30% **3p**
b) m = 3544 g produși organici **3p**
c) V = 34 l soluție NaOH **3p**

C. 10 puncte

- a) 6 structuri x 0,75p **4,5 p**
2 - pentanol C₅H₁₂O, 2-pentenă (A), 2,3-dibromopentan (B)
2,3 - dicianopentan (C), acid α – etil – β -metilsuccinic (D)
b) 4 enantiomeri x 0,5 p **2 p**

-
1. Orice rezolvare corectă ce ajunge la rezultatul corect va primi punctajul maxim.
 2. Orice rezolvare corectă, dar care nu ajunge la rezultatul final, va fi punctată corespunzător, proporțional cu conținutul de idei prezent în partea cuprinsă în lucrare din totalul celor ce ar fi trebuit aplicate pentru a ajunge la rezultat, prin metoda aleasă de elev.
 3. Timp de lucru 3 ore.



INSPECTORATUL
ȘCOLAR JUDEȚEAN VASLUI

OLIMPIADA DE CHIMIE

ETAPA LOCALĂ

VASLUI 23. 01. 2016

XI

BAREME

c) 2 stereozomeri x 0,5 p

1 p

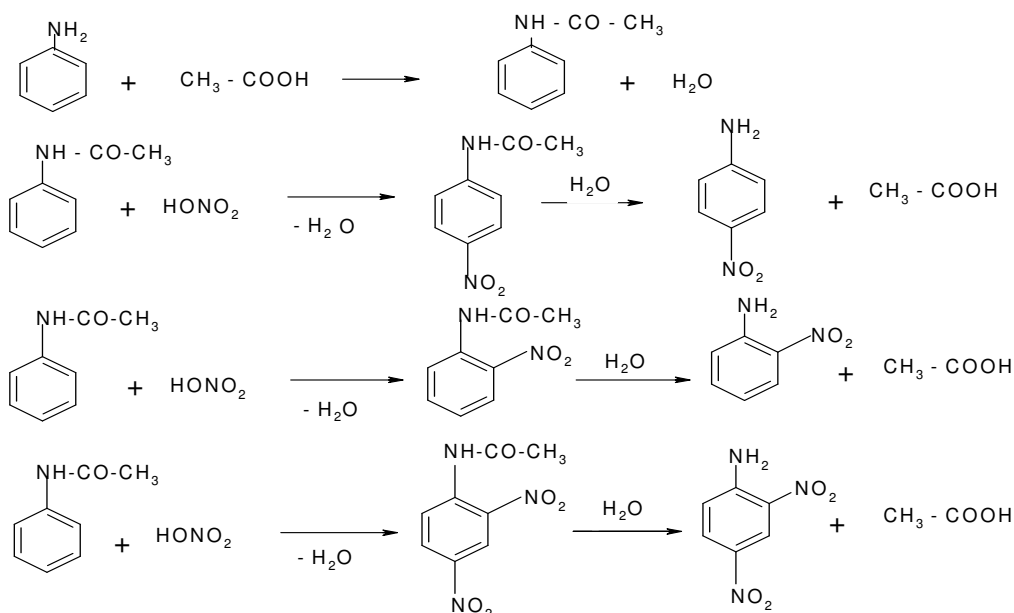
d) 4 izomeri x 0,625 p

2,5 p

SUBIECTUL IV30 puncte

A.....15 puncte

a) ecuațiile reacțiilor.....4 puncte




b) nr. kmoli p-nitroanilină = $552/138 = 4$

nr. kmoli o-nitroanilină = 2;

nr. kmoli 2,4 -dinitroanilină = 1

1. Orice rezolvare corectă ce ajunge la rezultatul corect va primi punctajul maxim.
2. Orice rezolvare corectă, dar care nu ajunge la rezultatul final, va fi punctată corespunzător, proporțional cu conținutul de idei prezent în partea cuprinsă în lucrare din totalul celor ce ar fi trebuit aplicate pentru a ajunge la rezultat, prin metoda aleasă de elev.
3. Timp de lucru 3 ore.

 <p>INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN VASLUI</p>	<p>OLIMPIADA DE CHIMIE</p> <p>ETAPA LOCALĂ</p> <p>VASLUI 23. 01. 2016</p> <p>BAREME</p>	<p>XI</p>
--	---	------------------

nr. kmoli anilină transformată = 4 + 2 + 1 = 7

cantitate anilină transformată = 7 x 93 = 651 kg

cantitate anilină inițială = 651 x 100 / 80 = 813,75 kg , respectiv 8,75 kmoli.....**6 puncte**

c) cantitatea de o-nitroanilină obținută = 2x 138 = 276 kg

cantitatea de 2,4-dinitroanilină obținută = 1 x 183 = 183 kg.....**2 puncte**

d) conversia utilă = 372/813,75 x 100 = 45,71%.....**1 punct**

e) cantitatea de acid acetic = 8,75 kmoli x 60 = 525 kg = md


masa soluției de acid acetic = 525 x 100/98 = 535,71 kg.....**1 punct**

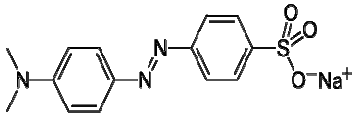
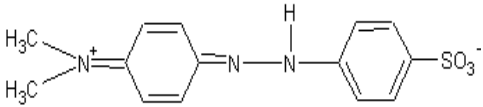
f) bazicitatea anilinei > bazicitatea p- nitroanilinei > bazicitatea 2,4 –dinitroanilinei..... **1 punct**

B.....10 puncte

<p>a) $C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5-NO_2 \longrightarrow C_6H_5- NH_2 \longrightarrow H_2N-C_6H_4-SO_3H(p)$</p> <p>$H_2N- C_6H_4- SO_3H(p) \longrightarrow ^+Na^{\ominus}O_3S- C_6H_4- N\equiv N]^+Cl^-$</p> <p>$C_6H_5- NH_2 + 2 CH_3Cl \longrightarrow C_6H_5- N(CH_3)_2 + 2 HCl$</p>	<p>3 puncte</p>
<p>b) $^+Na^{\ominus}O_3S-C_6H_4-N\equiv N]^+Cl^- + C_6H_5-N(CH_3)_2 \longrightarrow ^+Na^{\ominus}O_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ + HCl metiloranj</p>	<p>2 puncte</p>

1. Orice rezolvare corectă ce ajunge la rezultatul corect va primi punctajul maxim.
2. Orice rezolvare corectă, dar care nu ajunge la rezultatul final, va fi punctată corespunzător, proporțional cu conținutul de idei prezent în partea cuprinsă în lucrare din totalul celor ce ar fi trebuit aplicate pentru a ajunge la rezultat, prin metoda aleasă de elev.
3. Timp de lucru 3 ore.

 <p>INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN VASLUI</p>	<p>OLIMPIADA DE CHIMIE</p> <p>ETAPA LOCALĂ</p> <p>VASLUI 23. 01. 2016</p> <p>BAREME</p>	<p>XI</p>
--	---	------------------

<p>c)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>forma azoidă</p> </div> <div style="margin: 0 20px;"> \rightleftharpoons $- H^+$ </div> <div style="text-align: center;">  <p>forma chinoidă</p> </div> </div>	<p>5 puncte</p>
---	---------------------

C.....5 puncte

Un acid conjugat este cu atât mai tare cu cât baza de la care provine este mai slabă.....2 puncte

Ordinea descrescătoare este IV, I, II, III.....3 puncte

-
1. Orice rezolvare corectă ce ajunge la rezultatul corect va primi punctajul maxim.
 2. Orice rezolvare corectă, dar care nu ajunge la rezultatul final, va fi punctată corespunzător, proporțional cu conținutul de idei prezent în partea cuprinsă în lucrare din totalul celor ce ar fi trebuit aplicate pentru a ajunge la rezultat, prin metoda aleasă de elev.
 3. Timp de lucru 3 ore.