

Clasa a XI-a

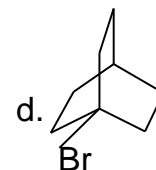
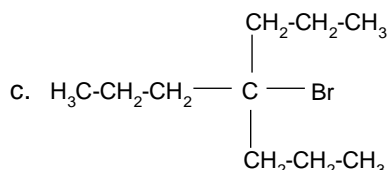
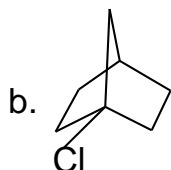
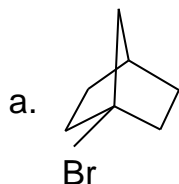
OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană

27 februarie 2016

**Subiectul I ..... 20 puncte**
**A. .... 8 puncte**

1. Scrieți formulele de structură ale izomerilor posibili pentru compusul cu formula moleculară  $C_{10}H_{10}O$ , știind că aceștia conțin un nucleu benzenic, sunt compuși carbonilici  $\alpha$ - $\beta$  nesaturați și nu reacționează cu reactivul Tollens.

2. Aranjați următorii compuși halogenați în ordinea descrescătoare a reactivității în reacții de solvoliză  $S_N1$ :



3. Unii dintre compușii de mai jos au electroni neparticipanți într-un orbital  $sp^3$ , la atomul de azot.

- 1-fenil-2-butanonoximă;
- benzidină;
- N,N-di-( $\beta$ -hidroxietil)-anilină;
- perclorat de o-metil-benzendiazoniu.

Scrieți formulele de structură ale acestora.

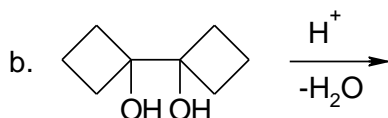
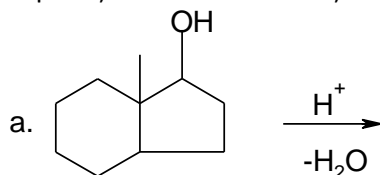
**B. .... 12 puncte**

1. Un compus organic saturat (X) care are în compoziție carbon, hidrogen și 15,686 % oxigen, procente de masă, este încălzit în prezența unei soluții concentrate de acid iodhidric. Rezultă doi compuși organici (A) și (B) care aparțin aceleiași clase de substanțe. Scrieți formula de structură a compusului (X) și ecuația reacției chimice care are loc știind că, la tratarea cu soluție alcoolică de hidroxid de potasiu a compuşilor (A) și (B) nu se formează hidrocarburi care, în condiții normale de presiune și temperatură, sunt în stare de agregare gazoasă.

2. Scrieți formulele de structură pentru stereoizomerii compuşilor de mai jos și atribuiți stereoizomerului corespunzător valoarea potrivită a momentului de dipol din paranteză:

- azobenzen ( $\mu = 3$  D, respectiv  $\mu = 0$  D)
- 1-cloro-1-propenă ( $\mu = 1,97$  D, respectiv  $\mu = 1,71$  D)

3. Completați următoarele ecuații chimice cu formula de structură a produşilor de reacție:


**Subiectul II..... 25 puncte**
**A. .... 13 puncte**

Pentru analiza compoziției unui eșantion ce conține oxalat monosodic și acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă, se ia o probă cu masa de 2 g și se dizolvă în apă. Soluția obținută se împarte în două probe de volume egale (A) și (B).

Soluția (A) se titrează cu 57,64 mL soluție de hidroxid de sodiu 0,2 M.

Soluția (B) se titrează cu 167,06 mL soluție de permanganat de potasiu 0,02 M, în prezența acidului sulfuric.

Determinați compoziția procentuală masică a eșantionului supus analizei, știind că impuritățile existente în probă sunt inerte față de soluțiile cu care se fac cele două titrări.

**B. .... 12 puncte**

1. Despre un compus organic (X) se cunosc informațiile:

- are formula moleculară  $C_5H_{10}O_3$ ;
- reacționează ușor cu acidul clorhidric și formează un compus cu formula moleculară  $C_5H_9ClO_2$ ;
- nu reacționează cu soluție acidă de dicromat de potasiu, dar reacționează cu hidrogenocarbonatul de sodiu;
- este optic activ.

a. Scrieți formula de structură a compusului (X) și proiecțiile Fischer ale enantiomerilor acestuia, notând configurația R, S a atomului de carbon chiral.

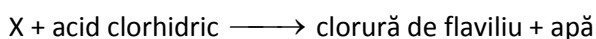
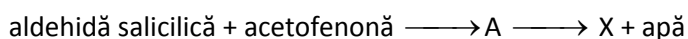
b. Compusul (X) se deshidratează. Scrieți formulele de structură ale stereoizomerilor compusului (Y), rezultat la deshidratare.

c. Un izomer (V) al compusului (X) prezintă mezoformă. Scrieți formula de structură a izomerului (V).

d. Notați numărul de enantiomeri ai compusului (W) obținut în urma reducerii compusului (V) cu  $LiAlH_4$ /eter.

e. Scrieți în ordinea descrescătoare a valorilor constantelor de aciditate, compușii (X), (Y) și (V).

2. Culorile roșu și albastru din multe flori și fructe sunt date de glicozide ale sărurilor de piriliu, numite antocianine. La baza structurii sărurilor de piriliu stă clorura de flaviliu, o sare cu trei nuclee aromatice, care poate fi sintetizată conform schemei de transformări:



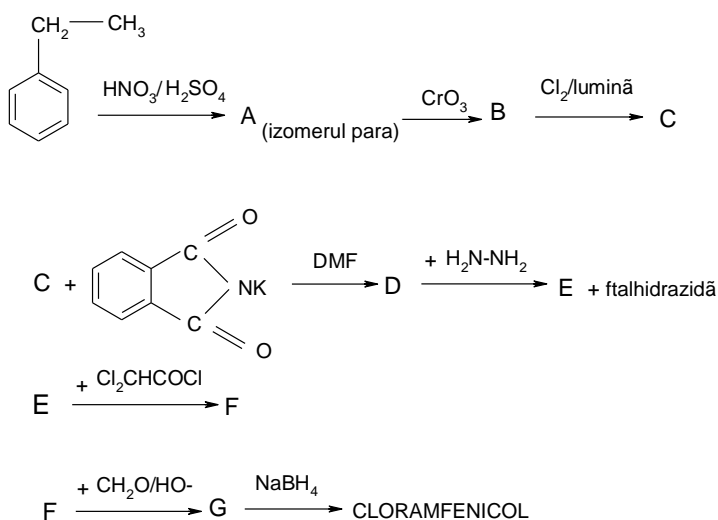
Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare schemei de transformări, utilizând formule de structură.

**Subiectul III..... 25 puncte**

**A ..... 21 puncte**

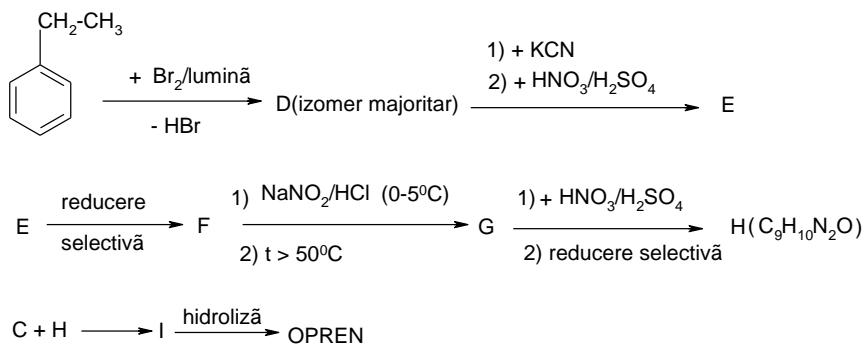
Etilbenzenul poate fi utilizat ca precursor pentru obținerea unei game variate de medicamente. De exemplu, din etilbenzen se pot obține două medicamente, **cloramfenicolul** și **oprenul**, care au acțiuni diferite asupra organismului.

**Cloramfenicolul**, un antibiotic utilizat la tratarea infecțiilor cu salmonella, este un compus cu  $N.E.= 6$  și poate fi sintetizat conform schemei de transformări:



**Oprenul**, un antiinflamator cu formula moleculară  $C_{16}H_{12}NClO_3$  (retras de pe piață din cauza efectelor secundare adverse) poate fi sintetizat conform etapelor:





a. Scrieți formulele de structură ale compușilor notați cu literele (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G) din schema de obținere a cloramfenicolului, precum și formula de structură a acestui medicament.

b. Știind că substanța (A) din schema de obținere a oprenului este izomerul care prin oxidare cu  $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$  formează compusul cu valoarea mai mare a  $pK_a$ , scrieți ecuațiile reacțiilor pentru obținerea oprenului, utilizând formule de structură.

**B. .... 4 puncte**

Propuneți o metodă de separare a benzofenonei dintr-un amestec de benzofenonă și acetofenonă.

**Subiectul IV..... 30 puncte**

**A. .... 10 puncte**

Despre compusul (A) cu formula moleculară  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$  se cunosc informațiile:

- este insolubil în apă, dar se dizolvă în soluție diluată de acid clorhidric;
- nu reacționează cu acidul azotos;
- tratat cu iodură de metil și apoi cu oxid de argint umed, se obține compusul (B), care prin încălzire formează compusul (C) cu formula moleculară  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ ;
- compusul (C) se hidrogenează catalitic formând compusul (D);
- compusul (D) tratat cu iodură de metil și apoi cu oxid de argint umed, formează compusul (E), care încălzit la  $100^\circ\text{C}$  se transformă în trimetilamină și compusul (F);
- compusul (F) poate fi hidrogenat catalitic la 2-metilpentan.

Deduceți formula de structură a compușilor (A), (B), (C), (D), (E), (F).

**B. ....10 puncte**

Un procedeu de fabricare a aldehidei crotonice presupune două etape.

În prima etapă, acetaldehida se tratează cu soluție de hidroxid de potasiu. În momentul în care conversia în aldol atinge valoarea de 50%, masa de reacție se neutralizează cu acid fosforic. Se separă apoi fosfații rezultați și acetaldehida nereacționată, obținându-se un amestec care conține 77% aldol, 3,5% aldehydă crotonică, procente masice, restul apă.

În a doua etapă se deshidratează aldolul din amestec cu un randament de 95% și se separă aldehida crotonică prin distilare, obținându-se un produs de puritate 98%.

Calculați masa de acetaldehydă necesară obținerii a 1000 kg de aldehidă crotonică, de puritate 98%.

**C. .... 10 puncte**

0,74 g de amestec ce conține doi monoesteri alifatici cu catenă saturată se tratează cu 20 mL soluție de hidroxid de sodiu, de concentrație 2 M. Excesul de hidroxid de sodiu este neutralizat cu 30 mL soluție de acid clorhidric 1 M.

Dacă amestecul de esteri se încălzește cu soluție de acid sulfuric de concentrație 95%, la  $170^\circ\text{C}$ , se degajă un amestec care este gazos în condiții normale de presiune și temperatură, alcătuit din două substanțe. Acesta are densitatea față de aer 0,969 și barbotat printr-o soluție de brom în tetraclorură de carbon își reduce volumul la 2/3 din volumul inițial, fără a-și modifica densitatea. Considerând că toate reacțiile care au loc în mediu acid se desfășoară cu același randament:

- Determinați formulele de structură ale celor doi esteri.
- Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare transformărilor substanțelor organice din enunț.

Mase atomice: H – 1; C – 12; N – 14; O – 16; Na – 23.

**NOTĂ: Timp de lucru 3 ore**

*Subiecte selectate și prelucrate de Mihaela Morcovescu, profesor la Colegiul Național "Mihai Viteazul" Ploiești*



**OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană**  
**27 februarie 2016**

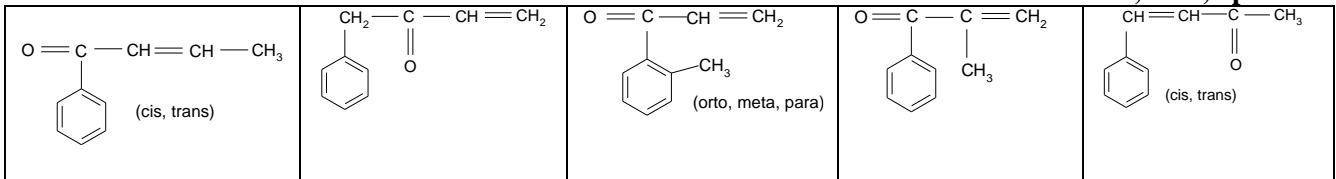
**BAREM DE EVALUARE - Clasa a XI-a**

**Subiectul I.....20 puncte**

**A. ....8 puncte**

1. scrierea formulelor de structură ale izomerilor posibili ai compusului cu formula moleculară  $C_{10}H_{10}O$ :

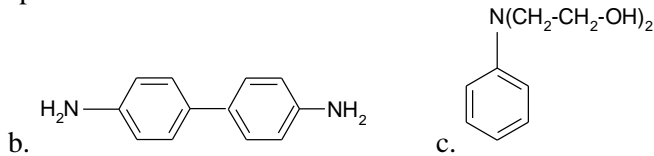
**9 x 0,5 = 4,5 puncte**



2. ordinea descrescătoare a reactivității în reacții de solvoliză  $SN_1$ :  $c > d > a > b$

**1,5 puncte**

3. scrierea formulelor structurale pentru compușii care au electroni neparticipanți la atomul de azot, în orbital  $sp^3$ :



**2 x 1 = 2 puncte**

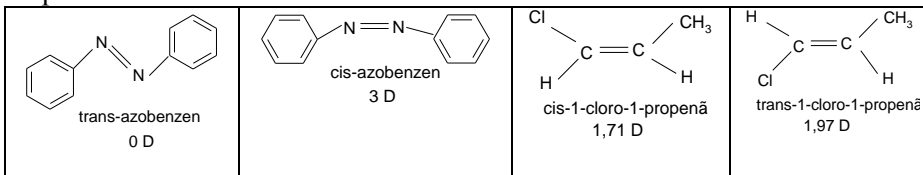
**B. ....12 puncte**

1. Formula moleculară a compusului **A**:  $C_6H_{14}O$  - **2 puncte**;

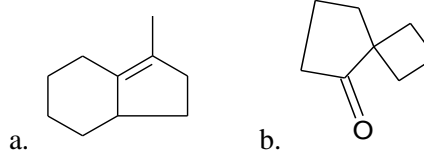
formula structurală:  $CH_3-O-CH_2-C(CH_3)_3$  sau oricare altă structură din care rezultă un compus iodurat cu 5 atomi de carbon **2 puncte**

ecuația reacției chimice - **1 punct**

2. scrierea formulelor de structură pentru stereoizomerii compușilor și atribuirea valorilor momentului de dipol din fiecare stereoizomer: **4 x 0,75 = 3 puncte**



3. completarea ecuațiilor cu formulele de structură:



**2 x 2 = 4 puncte**

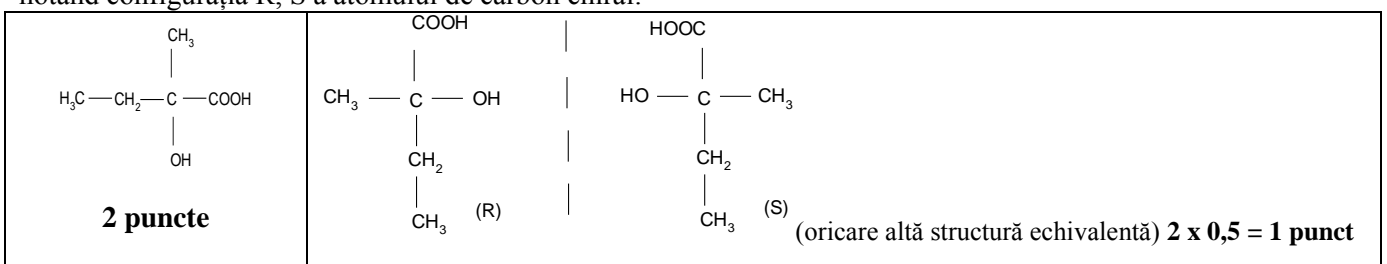
**Subiectul II .....25 puncte**

**A. ....13 puncte**

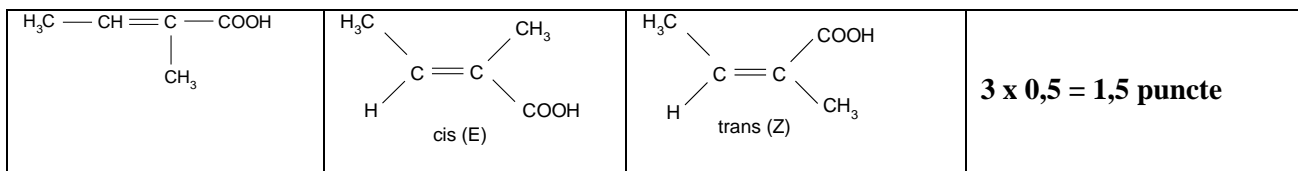
compoziția procentuală masică a eșantionului: 40% acid oxalic, 58% oxalat monosodic, 2% impurități

**B. ....12 puncte**

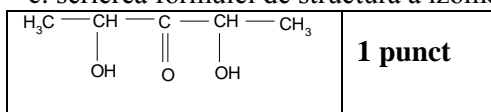
1 a. scrierea formulei de structură a compusului (X) și a proiecțiilor Fischer ale enantiomerilor acestuia, notând configurația R, S a atomului de carbon chiral:



b. scrierea formulei de structură a compusului (Y) și a stereoizomerilor săi:



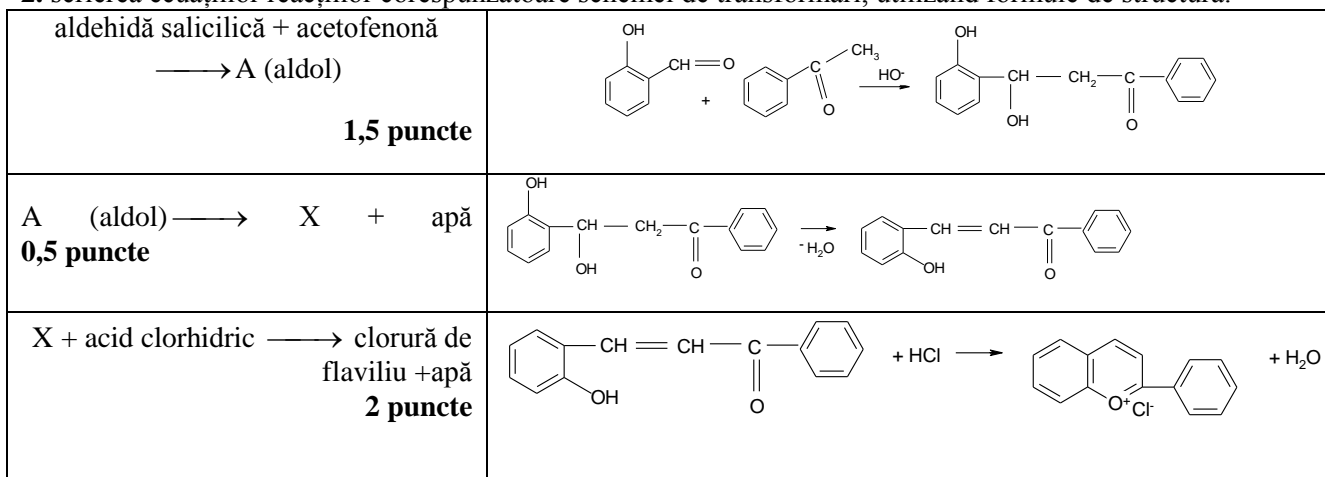
c. scrierea formulei de structură a izomerului (V) al compusului (X), care prezintă mezoformă:



d. notarea numărului de enantiomeri ai compusului (W): 2 enantiomeri - **1 punct**

e. scrierea în ordinea descrescătoare a valorilor constantelor de aciditate : (X) > (Y) > (V) **1,5 puncte**

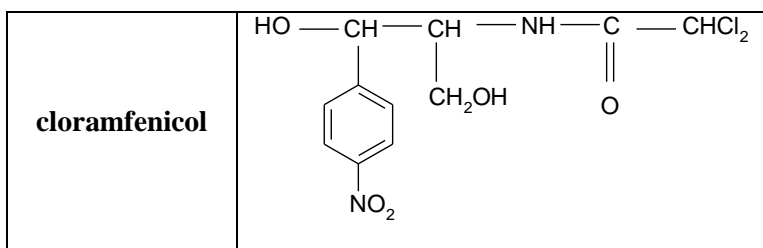
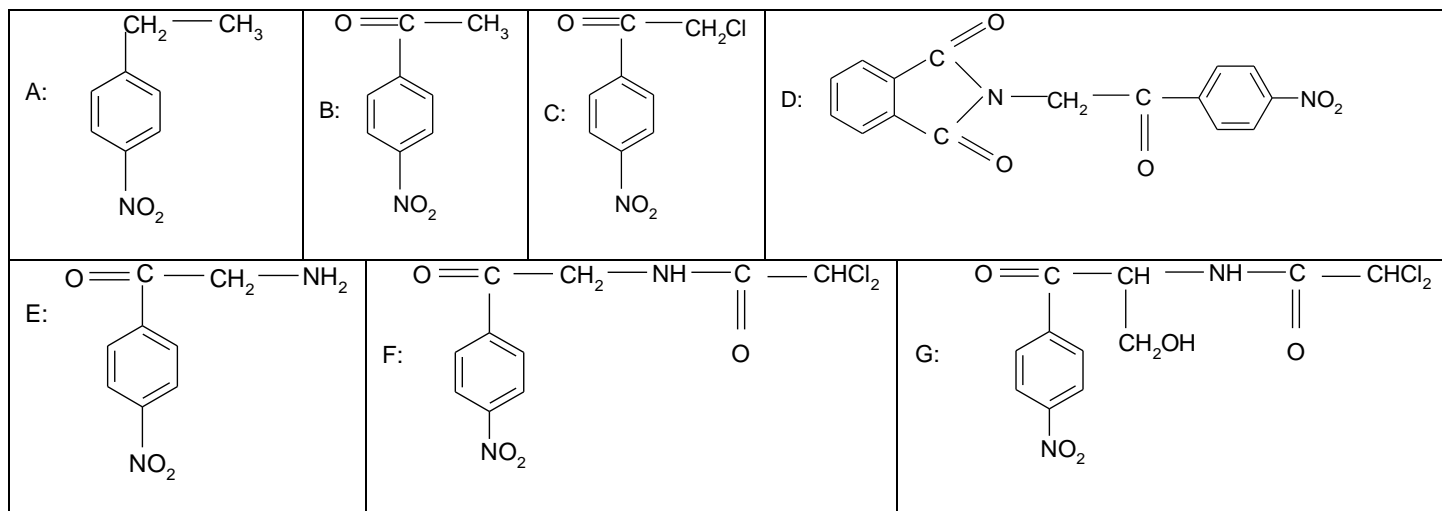
2. scrierea ecuațiilor reacțiilor corespunzătoare schemei de transformări, utilizând formule de structură:



**Subiectul III..... 25 puncte**

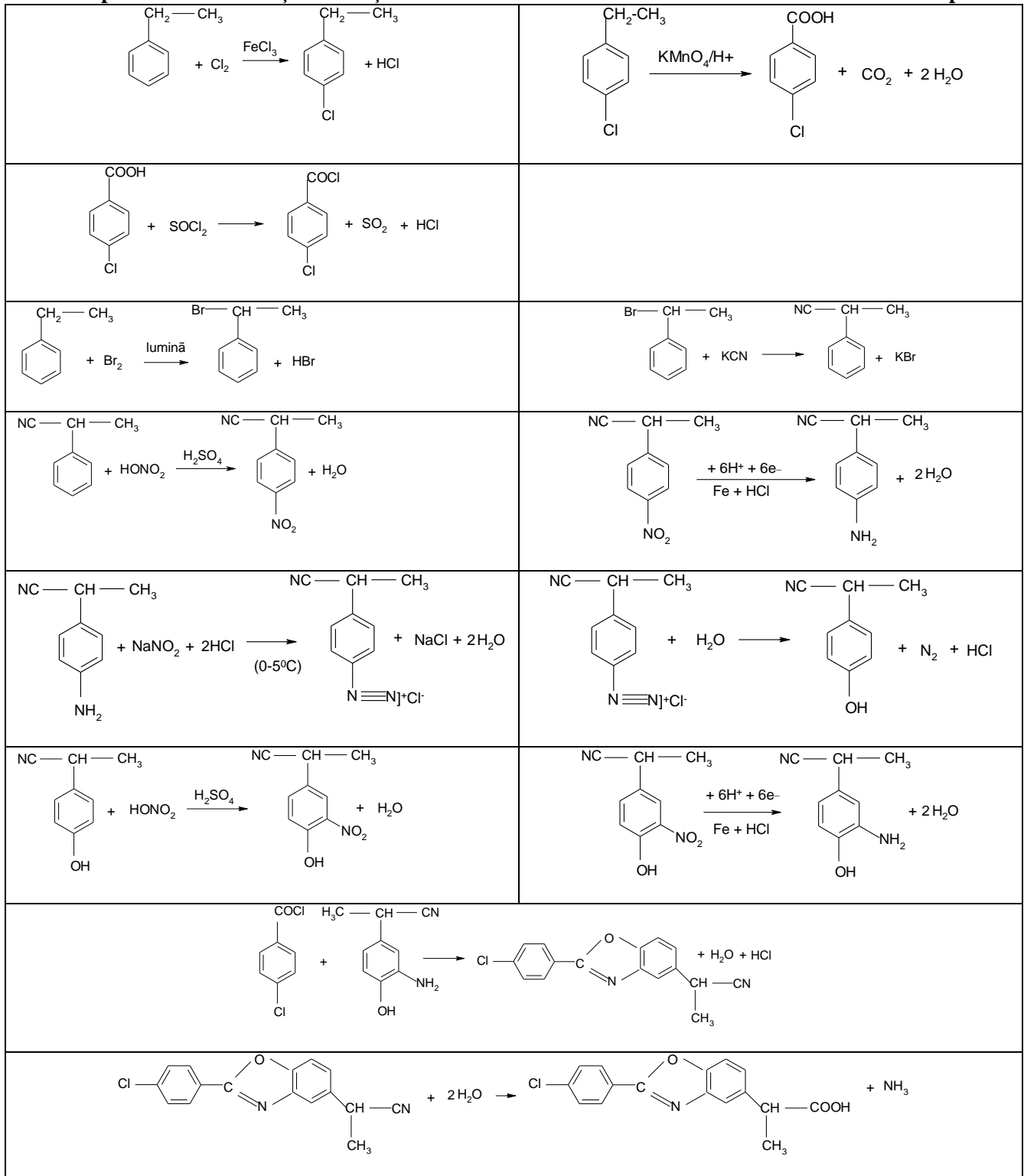
**A.....21 puncte**

**cloramfenicol** - scrierea formulelor de structură ale compușilor din schemă notați cu litere: **8x1=8 puncte**



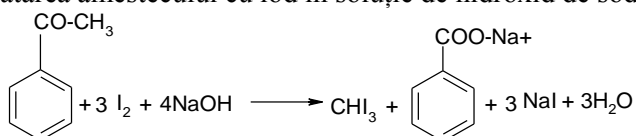
Opren - scrierea ecuațiilor reacțiilor:

13x1=13 puncte



**B. ....4 puncte**

Prin tratarea amestecului cu iod în soluție de hidroxid de sodiu în exces va reacționa doar acetofenona:



Amestecul rezultat este filtrat (iodoformul - precipitat galben) și peste filtrat se adaugă eter etilic. Benzofenona va fi separată în stratul eteric iar benzoatul va rămâne în stratul apos.

Subiectul IV..... 30 puncte

A. ....10 puncte

<p><b>compusul (A)</b> (cu formula moleculară <math>C_7H_{15}N</math> insolubil în apă, solubil în soluție diluată de acid clorhidric, care nu reacționează cu acidul azotos) tratat cu iodură de metil și apoi cu oxid de argint umed, se obține <b>compusul (B)</b> <math>2 \times 2 = 4</math> puncte</p>	
<p>care prin încălzire formează <b>compusul (C)</b> cu formula moleculară <math>C_8H_{17}N</math> <b>2 puncte</b></p>	
<p><b>compusul (C)</b> se hidrogenează catalitic formând <b>compusul (D)</b> cu formula moleculară <math>C_8H_{19}N</math> <b>0,5 puncte</b></p>	
<p><b>compusul (D)</b> tratat cu iodură de metil și apoi cu oxid de argint umed, formează <b>compusul (E)</b> <b>2 puncte</b></p>	
<p><b>compusul (E)</b> încălzit la <math>100^{\circ}C</math> se transformă în trimetilamină și <b>compusul (F)</b> <b>1,5 puncte</b></p>	
<p><b>compusul (F)</b> poate fi hidrogenat catalitic la 2-metil-pentan</p>	

B. ....10 puncte

Masa de acetaldehidă necesară obținerii a 1000 kg aldehydă crotonică 98% = 2446,5 kg

C. ....10 puncte

- a. Amestecul gazos :  $X_{C_2H_4}=1/3$ ,  $X_{CO}=2/3$  **1,6 puncte**  
Masa molară medie a amestecului de esteri = 74g/mol **1,6 puncte**  
Deducerea formulelor structurale ale esterilor:  $HCOOCH_3$ ,  $CH_3-CH_2-COOCH_2-CH_3$  **4 puncte**  
b. Scrierea ecuațiilor reacțiilor chimice **7x0,4=2,8 puncte**

Orice variantă corectă se punctează corespunzător

*Barem elaborat de Mihaela Morcovescu, profesor la Colegiul Național "Mihai Viteazul" din Ploiești*