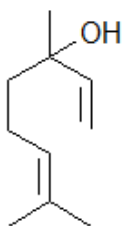


Clasa a XI-a  
OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană  
21 februarie 2015

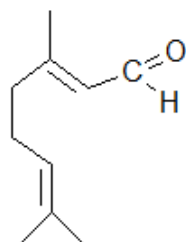
Subiectul I ..... 20 puncte

A. .... 12 puncte

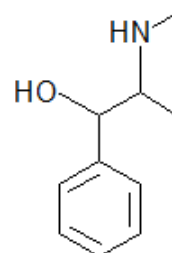
Se dau formulele de structură pentru compușii:



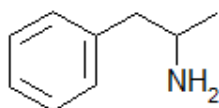
I. Linalool din ulei de  
lavandă



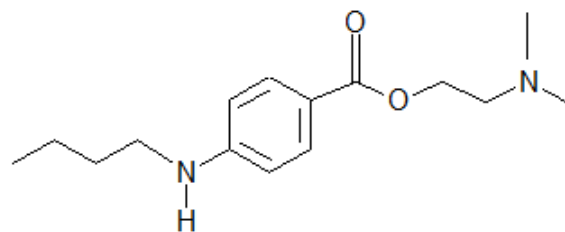
II. Citral din ulei  
de lămâie



III. Efedrina din planta  
de cârcel



IV. Amfetamina (Benzedrina)



V. Tetracaina

- Precizați denumirea conform IUPAC pentru I, II, III și IV;
- Scrieți formulele structurale ale stereozomerilor corespunzători compușilor II și III;
- Substanțele IV și V sunt insolubile în apă, dar solubile în soluție de HCl 5%. După reacția cu anhidrida acetică, numai în unul din cazuri se păstrează solubilitatea în soluție de HCl 5%. Explicați atât asemănarea, cât și deosebirea dintre aceste substanțe.

B. .... 8 puncte

1. Scrieți formulele de structură pentru stereozomerii produșilor următoarelor reacții:

- $\text{trans-3-hexenă} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4}$
- $\text{cis-2-butenă} + [\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{HO}^-}$
- $\text{trans-2, 3-dimetil-3-hexenă} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}}$
- $2\text{-butină} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd/Pb}^{2+}}$
- $\text{ciclopentenă} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O-O-H} \end{array} \longrightarrow$

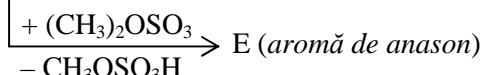
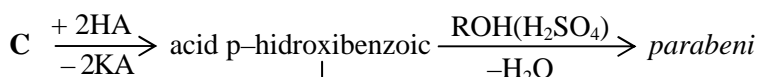
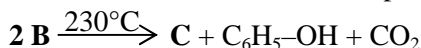
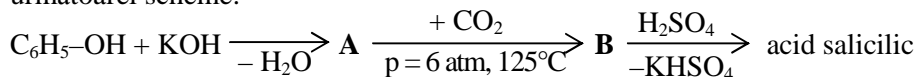
2. Degradarea Hofmann a bazelor cuaternare de amoniu are loc la temperaturi mai mari de 100°C. Modelați ecuațiile reacțiilor chimice de obținere a etenei prin degradări Hofmann ale metil-etil-butil-aminei.



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

**A. .... 15 puncte**

1. „Parabenii” sunt compuși organici derivați de la acidul parahidroxibenzoic, utilizați drept conservanți, dezinfectanți și arome, în industria farmaceutică, cosmetică și alimentară. Aceste substanțe se pot obține conform următoarei scheme:

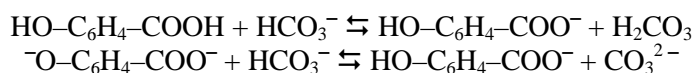


Se cere:

- Scieți ecuațiile reacțiilor reprezentate în schemă;
- Denumiți conform IUPAC substanța (E) și parabenii conservanți, preparați cu  $\text{CH}_3\text{-OH}$ , respectiv  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-OH}$ .
- Pentru cei doi acizi izomeri din schemă atribuiți valorile potrivite ale punctelor de topire,  $213^\circ\text{C}$  și respectiv  $159^\circ\text{C}$ , precum și constantele de aciditate  $K_a = 10,5 \cdot 10^{-4}$  și  $K_a = 2,6 \cdot 10^{-5}$ . Justificați alegerea.
- În Australia se interzice folosirea parabenilor în scopurile enumerate în text. Formulați o motivație pentru această interdicție.

2. a. Scieți formulele structurale ale următorilor anioni în ordinea creșterii bazicității: fenoxid; p-nitrofenoxid; p-metoxifenoxid.

b. Acidul p-hidroxibenzoic, este un acid diprotic pentru care se dau ecuațiile reacțiilor în soluție apoasă de  $\text{NaHCO}_3$ .



Ordonăți cele patru specii acide în ordinea descrescătoare a acidității lor.

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

Un amestec de acid oxalic și acid formic, obținut din greșeală, se tratează cu 10 g soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95% și se obține un amestec gazos cu volumul de 0,672 L (c.n.) și cu densitatea de 1,464 g/L (c.n.).

Se cere:

- Calculați raportul molar al celor doi acizi în amestec;
- O probă  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cu masa de 0,130 g este titrată cu 20 mL soluție de  $\text{KMnO}_4$ , 0,02M. Calculați puritatea acidului cristalizat (impuritățile nu reacționează cu  $\text{KMnO}_4$ ).

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

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

1. Etanolaminele sunt substanțe folosite în cosmetică, industria textilă și de pielărie, care se prepară din amoniac și etilenoxid. Se introduc în soluție apoasă 24,6 m<sup>3</sup> amoniac, la temperatura de  $27^\circ\text{C}$  și presiunea de 10 atm, împreună cu o cantitate dublă de etilenoxid gazos. Se obține un amestec al celor trei etanolamine, din care după distilare se separă 91,5 kg monoetanolamina, 630 kg dietanolamina și 298 kg trietanolamina.

Să se calculeze:

- Compoziția în procente molare a amestecului final de aminoalcooli;
  - Randamentul de transformare a amoniacului și conversia în dietanolamină.
2. Scieți ecuațiile reacțiilor posibile între monoetanolamină (*colina*) și acid acetic, precizând tipul fiecărui produs de reacție.

**B. .... 8 puncte**

Într-un vas cu dop rodat se cântăresc 0,02 g fenol brut. Se adaugă 10 mL acid acetic glacial și 25 mL soluție de brom 0,05M. Se închide vasul și se lasă la întuneric 20 minute, apoi se adaugă 10 mL soluție KI 1M. Iodul format prin reacția cu excesul de brom colorează soluția în brun și se titrează cu soluție de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1M în prezență de amidon, până la decolorare. Calculați puritatea probei de fenol, dacă s-au consumat 13 mL soluție  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . În condițiile date tiosulfatul de sodiu se transformă în  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .



C. .... 7 puncte

Se consideră produsul carbonilic cu formula moleculară  $C_3H_6O$ , sub forma celor doi izomeri ai săi: aldehida propionică (A) și acetona (B).

Se cere:

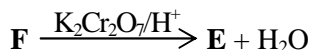
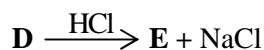
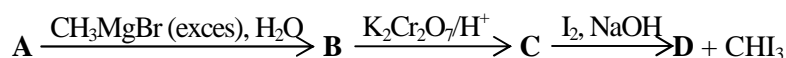
a. Să se indice o schemă de reacții și condițiile acestora, prin care, pornind de la un compus unic să se obțină simultan ambele substanțe (A) și (B).

b. Să se indice o schemă de reacții și condițiile lor, prin care cele două substanțe (A) și (B) să se poată transforma una în alta.

Subiectul IV ..... 30 puncte

A. .... 15 puncte

Substanța (A) are formula moleculară  $C_6H_{10}O_2$ , este neutră față de indicatorii acido - bazici, formează un compus cristalizat cu 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNFH), reacționează cu reactiv Tollens și dă reacția iodoformului. Pornind de la substanța (A) se pot scrie ecuațiile reacțiilor chimice, conform schemei de mai jos:



Compusul (B) are formula moleculară  $C_8H_{18}O_2$ , reacționează rapid cu reactiv Lucas, dar nu reacționează cu (DNFH). Compusul (E) colorează în roșu soluția de metilorange și reacționează rapid cu reactiv Lucas.

a. Scrieți ecuațiile reacțiilor din schemă și cele ale substanței (A) cu DNFH și (A) cu reactiv Tollens.

b. Denumiți conform IUPAC substanțele notate cu (A), (B), (C) și (E).

c. La dozarea unei soluții a substanței (B) se consumă 15mL soluție  $K_2Cr_2O_7$  0,2M. Calculați masa substanței (B) din proba de analizat.

B. .... 5 puncte

La echilibrul unei reacții chimice între etanol și acid acetic compoziția amestecului este următoarea: 1/3 moli  $CH_3COOH$ , 1/3 moli  $C_2H_5OH$ , 2/3 moli  $CH_3COOC_2H_5$  și 2/3 moli  $H_2O$ . Constanta de echilibru la temperatura respectivă este 4. Să se calculeze conversia totală de transformare a acidului acetic, dacă peste amestecul de echilibru se mai adaugă 1 mol  $C_2H_5OH$  la volum constant.

C. .... 10 puncte

Prin tratarea unui polialcool saturat cu anhidridă acidă în exces masa moleculară crește cu 126. Această creștere reprezintă 136,95% comparativ cu polialcoolul.

Se cere:

a. Formula moleculară și structurală a polialcoolului;

b. Scrierea ecuațiilor reacțiilor chimice de obținere a polialcoolului pornind de la hidrocarbura a cărei densitate în raport cu aerul este 1,45;

c. Volumul hidrocarbunii, măsurat la 1 atm și 27°C, necesar obținerii a 920 kg polialcool, știind că randamentul global al reacțiilor este 80%.

Se dau:

- Mase atomice: H - 1; C - 12; N - 14; O - 16; Na - 23; S - 32; Cl - 35,5; K - 39; Cr - 52; Mn - 55; Br - 80; I - 127;

- Volumul molar  $V = 22,4$  L/mol;

- Masa moleculară a aerului  $\mu_{\text{aer}} = 28,96$  g/mol;

- Constanta universală a gazelor:  $R = 0,082$  atm·dm<sup>3</sup>/mol·K.

**NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.**

Subiecte propuse de Ignat Iuliana, profesor la Liceul Pedagogic „D.P. Perpessicius” Brăila.



OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană

21 februarie 2015

BAREM DE EVALUARE – CLASA A XI-A

Subiectul I ..... 20 puncte

A. .... 12 puncte

a. 4 denumiri conform IUPAC  $\times$  1p ..... 4 p.

b. Compusul II prezintă doi diastereoizomeri: Z (cis), E (trans), 2 structuri  $\times$  1p ..... 2 p.

Compusul III prezintă 2 atomi de carbon asimetrici:

2 perechi de enantiomeri (eritro  $\pm$ , treo  $\pm$ ), 4 structuri  $\times$  0,5p ..... 2 p.

c. Explicație ..... 4 p.

Asemănarea – caracterul bazic demonstrat prin scrierea ecuațiilor reacțiilor chimice.

Deosebirea – Amfetamina (Benzedrina), după acilare, pierde caracterul bazic și este insolubilă în soluția de HCl 5%. Tetracaina, după acilare, având în structura sa greafată și o grupare amino terțiară, care nu se acilează, rămâne solubilă în soluția de HCl 5%.

B. .... 8 puncte

1. .... 5 p.

a. mezo-3, 4-dibromhexan (mezoformă);

b. cis-2, 3-butandiol (mezoformă);

c. ( $\pm$ )-2, 3-dimetilhexan (amestec racemic);

d. cis-2-butenă;

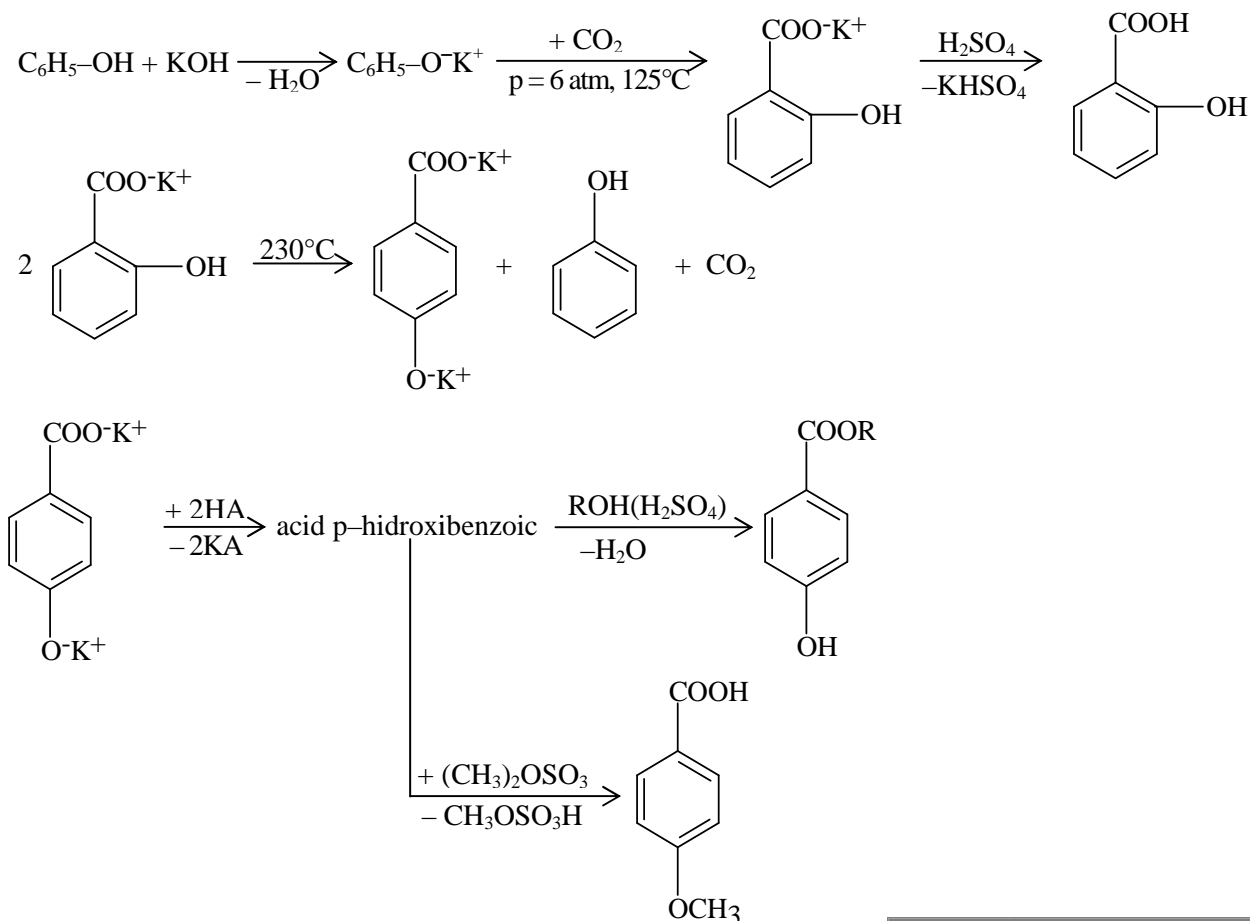
e. ( $\pm$ )trans-1, 2-ciclopentandiol (amestec racemic).

2. Modelarea ecuațiilor reacțiilor chimice, degradări Hofmann (metilare urmată de încălzire cu Ag(OH)) obținându-se ca produși finali de reacție: CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> și (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N ..... 3 p.

Subiectul II ..... 25 puncte

A. .... 15 puncte

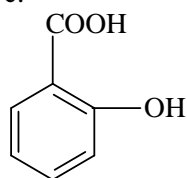
1. a. .... 7 p.





- b. (E) acid p-metoxibenzoic ..... 1 p.  
parahidroxibenzoat de metil ..... 0,5 p.  
parahidroxibenzoat de n-heptil ..... 0,5 p.

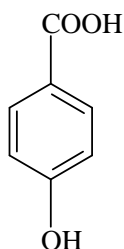
c.



punct de topire = 159°C

$$K_a = 10,5 \cdot 10^{-4}$$

1 p.



punct de topire = 213°C

$$K_a = 2,6 \cdot 10^{-4}$$

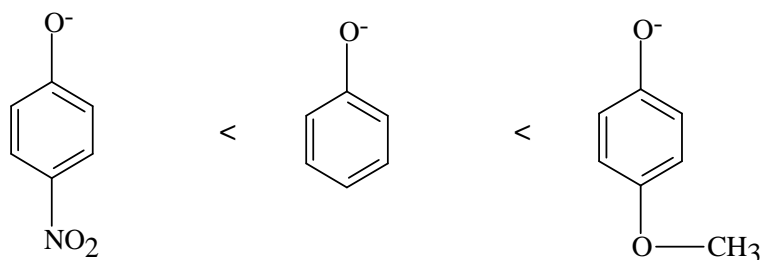
1 p.

Justificare .....

1 p.

- d. Parabenii au potențial efect cancerigen datorită nucleului benzenic ..... 1 p.

2. a. .... 1 p.



- b.  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^- > \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$  ..... 1 p.

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

- a.  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  ..... 1 p.

- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ..... 1 p.

- $v_{\text{amest.gaze}} = 0,03$  moli;  $m_{\text{gaze}} = 0,9838$  g;  $v_{\text{HCOOH}} : v_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 4:3$  ..... 2 p.

- b.  $5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 10 \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$  ..... 2 p.

- $v_{\text{KMnO}_4} = 0,0004$  moli;  $m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,126$  g;  $p = 96,923$  % ..... 4 p.

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

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

1. a. 3 ecuații chimice  $\times$  1p ..... 3 p.

Compoziția în procente molare a amestecului final:

- 15,79% (monoetanolamina); 63,16% (dietanolamina); 21,05% (trietanolamina) ..... 2 p.

- b.  $\eta = 95\%$ ;  $c = 60\%$  ..... 1 p.

2. 4 ecuații chimice  $\times$  1p ..... 4 p.

**B.** ..... 8 puncte

- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3-\text{OH} + 3 \text{HBr}$  ..... 1 p.

- $\text{Br}_2 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{KBr} + \text{I}_2$  ..... 1 p.

- $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$  ..... 1 p.

- $v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 13 \cdot 10^{-4}$  moli ..... 1 p.

- $v_{\text{I}_2} = v_{\text{Br}_2(\text{exces})} = 6,5 \cdot 10^{-4}$  moli ..... 1 p.

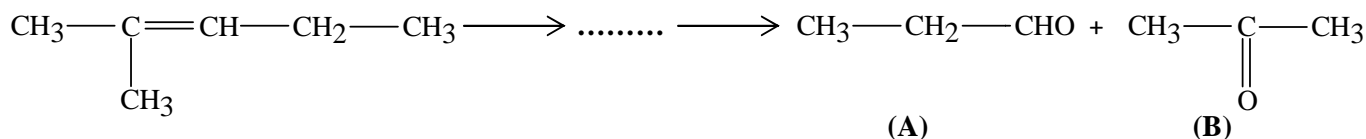
- $v_{\text{Br}_2}$  în reacția cu fenolul =  $6 \cdot 10^{-4}$  moli ..... 1 p.

- $p = 94\%$  ..... 2 p.



C. .... 7 puncte

a. Modelarea ecuațiilor reacțiilor chimice și condițiile acestora. Se poate porni de la 2-metil-2-pentenă prin ozonizare urmată de hidroliză: ..... 3 p.



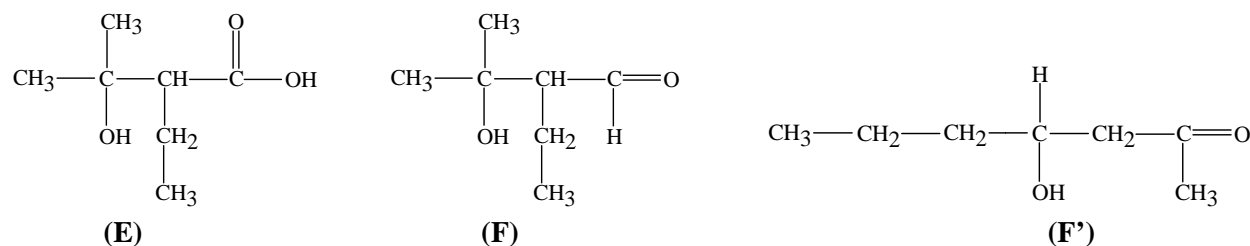
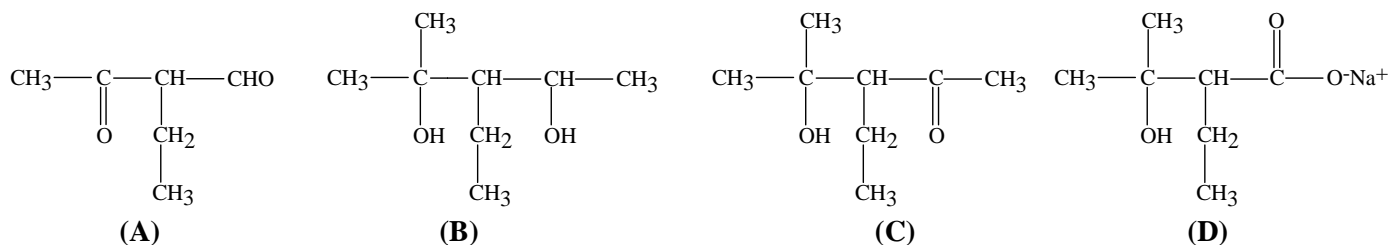
b. A → ... → B ..... 2 p.

B → ... → A ..... 2 p.

Subiectul IV ..... 30 puncte

A. .... 15 puncte

a. 8 ecuații chimice × 1p ..... 8 p.



b. 4 denumiri conform IUPAC × 1p ..... 4 p.

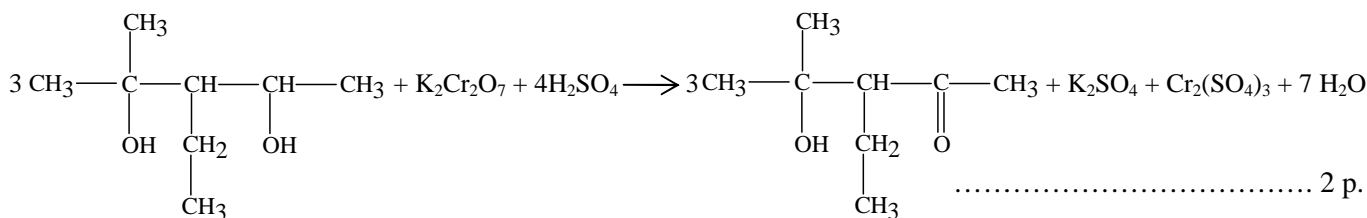
(A): 2-etil-3-oxo-butanal;

(B): 3-etil-2 metil-2, 4-pentandiol;

(C): 3-etil-4 metil-4-hidroxi-2-pentanonă;

(E): acid 2-etil-3-metil-3-hidroxi-butanicoic.

c.



$v_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,003$  moli;  $v_{\text{B}} = 0,009$  mol;  $m_{\text{B}} = 1,314$  g ..... 1 p.

B. .... 5 puncte

$$C_{\text{total}} = \frac{\left(1 - \frac{1}{3}\right) + 0,178}{1} \cdot 100$$

$C_{\text{total}} = 84,47\%$  ..... 5 p.



C. .... 10 puncte

- a. Formula moleculară:  $C_3H_8O_3$ ; Formula structurală: 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ | \\ \text{CH—OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$$
 ..... 4 p.
- b. Modelarea ecuațiilor reacțiilor chimice și condițiile acestora de obținere a polialcoolului de la propenă ..... 4 p.
- c.  $V_{C_3H_6}(1 \text{ atm., } 27^\circ\text{C}) = 307,69 \text{ m}^3$  ..... 2 p.

**NOTĂ:** Orice altă variantă corectă de rezolvare se va lua în considerare.

*Barem elaborat de Ignat Iuliana, profesor la Liceul Pedagogic „D.P. Perpessicius” Brăila.*