

Olimpiada de Chimie-faza națională
Iași 12-18 aprilie 2004
CLASA XI-A

SUBIECTUL I

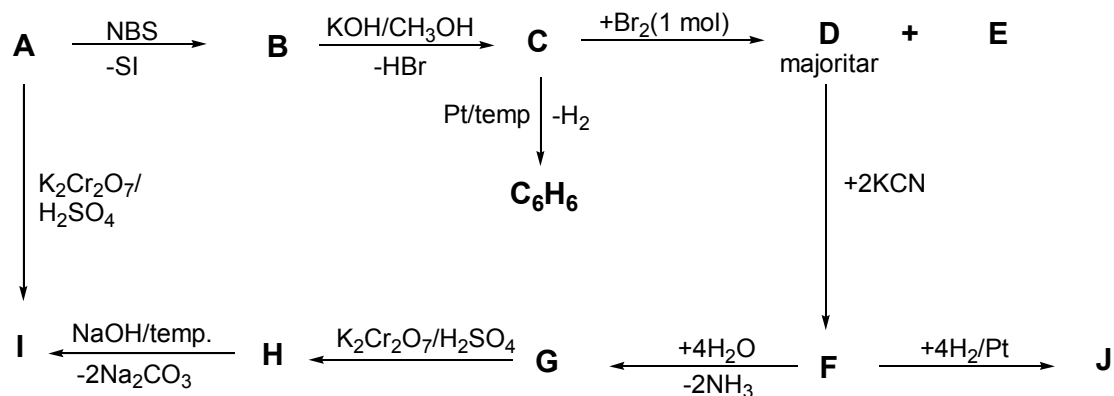
Incercuiți litera corespunzătoare răspunsului corect! (10 x 2 puncte = 20 puncte)

- Prin hidroliza a 1,81 g dintr-un derivat monohalogenat al unei hidrocarburi se obțin 0,73 g HCl. Dacă derivatul halogenat are raportul de masă C:Cl = 1,352:1 atunci el poate să fie:
a) 2-clorbutan; b) 3-clor-1-butenă; c) cloropren; d) clorbenzen; e) 1-clorciclobutenă;
- Numărul de izomeri de poziție, cu ciclul de 6, al cicloalcanului cu formula $C_{11}H_{22}$ care conține 4 atomi de carbon primari, 5 secundari și 2 cuaternari, este:
a) 5; b) 2; c) 6; d) 4; e) 3;
- Numărul de izomeri care pot să rezulte prin diclorurarea neopentanului este:
a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5;
- Prin hidrogenarea parțială a 4-metil-2-pentinei se obține o hidrocarbură care se oxidează în prezență de bicromat de potasiu și acid sulfuric. Rezultă:
a) acetonă și acid acetic; b) butanonă, CO_2 și apă; c) acid propanoic și acid acetic;
d) acid 2-metilpropanoic și acid acetic; e) butanal, CO_2 și apă;
- În reacția p-nitroanisolului cu brom în prezență de $FeBr_3$ rezultă:
a) 3-brom-4-nitroanisol; b) reacția nu are loc; c) p-bromanisol; d) bromnitrobenzen; e) 2-brom-4-nitroanisol;
- Care dintre substanțele de mai jos se dizolvă într-o soluție apoasă de NaOH:
a) ciclohexanol; b) anisol; c) eterul etilic; d) p-nitrofenol; e) fenilacetilena;
- Compusul care rezultă din reacția toluenului cu 1 mol de clor este tratat cu Mg în eter. Prin adăugare de apă la produsul de reacție se formează:
a) acid clorhidric; b) p-crezol; c) alcool benzilic; d) toluen; e) clorură de benzil;
- Prin oxidarea energetică ($KMnO_4$ și acid sulfuric) a unei hidrocarburi se formează acid acetic, acid cetopropionic și CO_2 (în raport molar 1:1:1). Numărul de izomeri (cu duble legături conjugate, exclusiv stereoisomeri) este:
a) 3; b) 4; c) 8; d) 6; e) 7;
- Prin sulfonarea cu acid sulfuric oleum (20% SO_3) a unei hidrocarburi aromatice mononucleare care conține 91,3% C se obțin doi compuși izomeri care tratați cu NaOH la $300^{\circ}C$ dau (după acidulare) un amestec de doi compuși care colorează soluția de clorură ferică. Compușii sunt:
a) alcool benzilic și p-crezol; b) o-crezol și p-crezol; c) fenol și rezorcină;
d) 3,4-dimetil-fenol și 2,3-dimetil-fenol; e) o-crezol și m-crezol;
- Punctul de fierbere cel mai ridicat dintre următorii compuși îl prezintă:
a) etanol; b) fluormetanul; c) formaldehida; d) dimetileterul; e) metanolul;

SUBIECTUL II

13 puncte

Se propune următoarea schemă de reacții:



Observatie: NBS= N-bromsuccinimida; SI = succinimida

Stiind ca **I** este un acid dicarboxilic saturat, cu catenă liniară și din care 1,46 g consumă pentru neutralizare 20 cm³ soluție NaOH 1N, sa se determine formulele de structură ale compușilor **A – J**.

Subiectul III

15 puncte

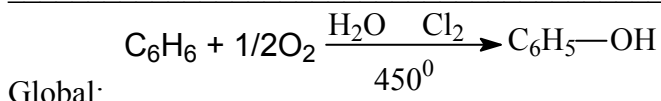
La clorurarea metanului, după îndepărtarea reactanților nereacționați și a acidului clorhidric format, rezultă un amestec ce conține CH_{4-x}Cl_x și CH_{3-x}Cl_{x+1} (unde 1 ≤ x ≤ 3).

Supus analizei elementale s-a stabilit că amestecul de mai sus conține 91.178% clor. Se cere:

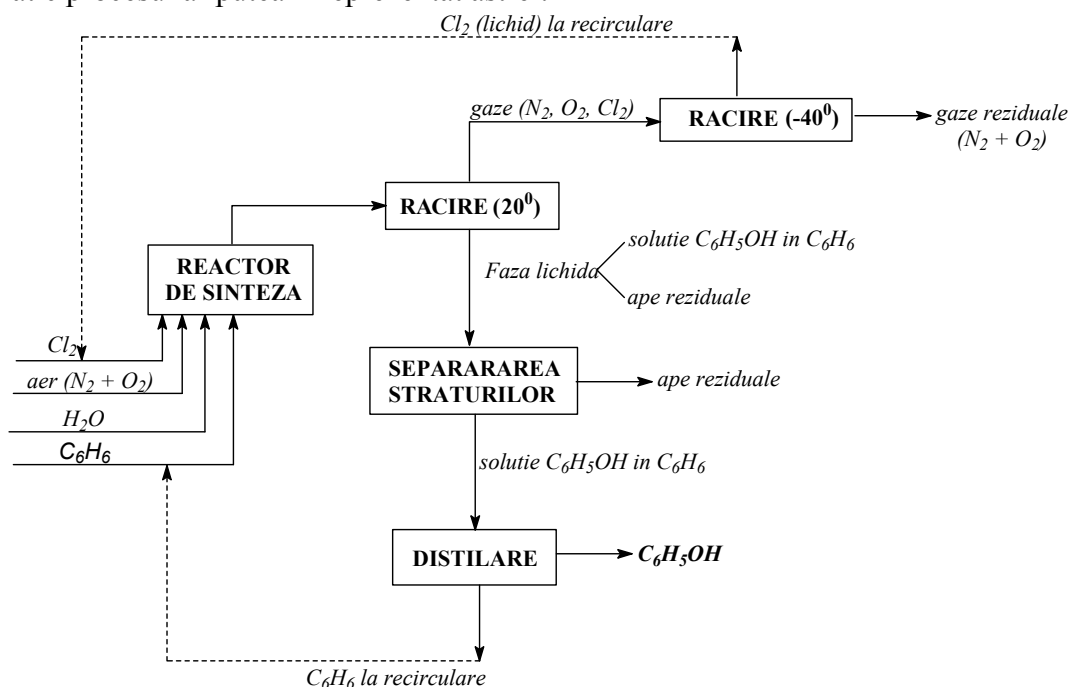
- să se stabilească partenerii din amestecul de metani halogenați de mai sus (valoarea lui x); (5 puncte)
- raportul molar al celor doi derivați halogenați din amestecul de mai sus; (5 puncte)
- să se stabilească dependența:
 $\% \text{CH}_{3-x}\text{Cl}_{x+1}$ (în amestecul de derivați halogenați) = f(%Cl al amestecului) (5 puncte)

O alternativă interesantă de fabricare a fenolului, mai ales sub aspectul chimismului, o reprezintă "procesul regenerativ Raschig". Metoda constă în introducerea la baza unei coloane umplute cu inele ceramice (Raschig) a unui amestec de benzen, apă, aer și clor. Prin încălzirea amestecului din reactor la 450⁰ au loc reacțiile:

1. $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5-Cl + HCl$
2. $C_6H_5-Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5-OH + HCl$
3. $2HCl + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$



Schematic procesul ar putea fi reprezentat astfel:



Procesul cuprinde următoarele etape:

- Sinteza ce are loc în reactorul tubular;
- Răcirea gazelor, ce părăsesc reactorul la 20⁰, când rezultă o **fază lichidă** formată din ape reziduale și fenol dizolvat în benzen și una **gazoasă** ce conține N₂, O₂ și Cl₂;
- Izolarea clorului lichid (răcire la -40⁰C) care se recirculă (p_{fCl₂} = -34.6⁰);
- Separarea soluției de fenol în benzen de apele reziduale;
- Distilarea soluției de fenol în benzen. Rezultă fenol pur și benzen care se recirculă.
- Admițând că:
 - aerul conține numai oxigen și azot în raport molar 1:4;
 - reactorul de sinteză se alimentează cu un amestec ce conține C₆H₆:O₂:N₂:Cl₂:H₂O în raport molar 1:1:4:1:3.2;
 - reacțiile 2 și 3 au loc cantitativ (randament de 100%) iar randamentul reacției 1 este de 40%;
 - din amestecul ce părăsește reactorul de sinteză, componenții se izolează cu următoarele randamente globale:
 - η_{izolare fenol} = 96%
 - η_{izolare benzen (pentru recirculare)} = 98%
 - η_{izolare clor (pentru recirculare)} = 95%

se cere:

a) compoziția procentuală molară (% moli) a amestecului ce părăsește reactorul de sinteză; (5 puncte)

b) cantitățile (în kg) de C_6H_6 și H_2O , respectiv volumele (în m^3) de aer și Cl_2 consumate pentru prepararea a o tonă fenol (consumuri specifice /tonă fenol). (10 puncte)