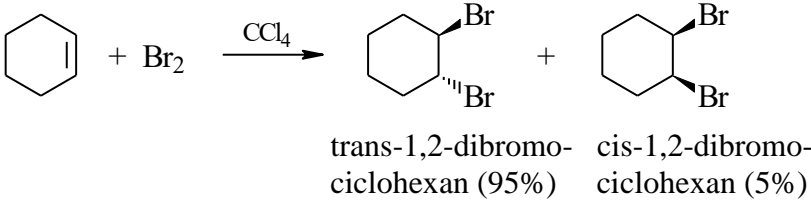


OLIMPIADA LA CHIMIE
etapa republicană, clasa a XI-a
Soluții și barem de evaluare

Nr	Rezolvare	Punc- tajul	Total
1.	Test. Fiecare răspuns corect – 1 punct Răspunsuri corecte: 1.b; 2.c; 3.b; 4.c; 5.d; 6.d; 7.e; 8.d; 9.b; 10.b.	10 p.	10 p.
2.	<p>Problema 1.</p> <p>1. Din rezultatele analizei cantitative se pot determina formulele moleculare a substanțelor A și B.</p> <p>a) 0,1843 g A sau B — 0,5935 g CO₂ 82 g A sau B — X g CO₂ X = 82 · 0,5935 : 0,1843 = 264 g CO₂ v (CO₂) = 264 g : 44 g/mol = 6 mol => 6 C 0,1843 g A sau B — 0,2024 g H₂O 82 g A sau B — Y g H₂O Y = 82 · 0,2024 : 0,1843 = 90 g H₂O v (H₂O) = 90 g : 18 g/mol = 5 mol => 10 H</p> <p>Formulele moleculare ale substanțelor A și B sunt identice: C₆H₁₀ (M = 82)</p> <p>Determinăm cantitatea de substanță de brom care a fost adăugată de către 1 mol de substanță A și 1 mol de substanță B.</p> <p>Substanța A: m (Br₂) = 0,5% · 79,6 g : 100% = 0,398 g Br₂ 0,2039 g A — 0,398 g Br₂ 82 g A — X g Br₂ X = 160 g v (Br₂) = 160 g : 160 g/mol = 1 mol</p> <p>Substanța B: m (Br₂) = 0,5% · 143,3 g : 100% = 0,717 g Br₂ 0,1837 g B — 0,717 g Br₂ 82 g B — Y g Br₂ Y = 320 g v (Br₂) = 320 g : 160 g/mol = 2 mol</p> <p>Din calculele efectuate rezultă: 1 mol de substanță A adăunează 1 mol de Br₂, 1 mol de substanță B adăunează 2 mol de Br₂. Prin urmare, substanța A conține o dublă legătură, iar B – două duble legături.</p> <p>Notă: fiecare formulă de structură corectă – 1,5 p. + denumirea corectă – 0,5 p.</p> <p>b) Ambele substanțe la oxidare formează acizi dicarboxilici. A formează un acid dicarboxilic cu același număr de atomi de carbon în moleculă ca și în substanța initială, iar B – un acid cu doi atomi de carbon mai puțin și conține două duble legături:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> $\text{A (C}_6\text{H}_{10}) \xrightarrow[\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \end{array} \Rightarrow \text{Ciclohexenă}$ <p>Acid adipic</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{B (C}_6\text{H}_{10}) \xrightarrow[\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array}$ <p>Acid succinic Hexa-1,5-dienă</p> </div> </div> <p>2. Schemele reacțiilor: a) Oxidare energetică:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>A:</p> $\text{Ciclohexenă} \xrightarrow[\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{Ciclohexană} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \text{ acid hexandioic}$ </div> <div style="text-align: center;"> <p>B:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>hexa-1,5-dienă acid butandioic</p> </div> </div> <p>b) Adiția bromului:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>A:</p> $\text{Ciclohexenă} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} \text{1,2-dibromociclohexană}$ </div> <div style="text-align: center;"> <p style="margin-top: 20px;">2,0 p.</p> </div> </div>	<p>2,0 p.</p> <p>2,0 p.</p> <p>2,0 p.</p> <p>1,0 p.</p> <p>3,5 p.</p> <p>3,5 p.</p> <p>0,5 p.</p> <p>0,5 p.</p> <p>2,0 p.</p>	<p>25 p.</p>

	<p>B: $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} + 2\text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \quad \quad \quad \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$</p> <p style="text-align: center;">1,2,5,6-tetrabromohexan</p> <p>3. Adiția electrofilă a bromului la ciclohexenă este stereoselectivă (trans-stereospecifică), formându-se cu precădere izomerul trans, condiționată de mecanismul reacției:</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;">  </div>	2,0 p.	
3.	<p>Problema 2.</p> <p>1. Formula de structura a substanței A: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$</p> <p>2. $\text{HC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad (\text{A})$</p> <p>a) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd, PbO}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$</p> <p>b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$</p> <p>c) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3$</p> <p>d) $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{NaBr}$</p> <p>e) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}, \text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$</p> <p>f) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Na}} \text{A}$</p> <p>Alta varianta posibilă de sinteză (se notează cu același punctaj):</p> <p>a) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd, PbO}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$</p> <p>b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$</p> <p>c) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg} \xrightarrow{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O abs.}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{MgBr}$</p> <p>d) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3$</p> <p>e) $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{NaBr}$</p> <p>f) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{MgBr} + \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{- C}_2\text{H}_6]{\text{Et}_2\text{O}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CMgBr}$</p> <p>g) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CMgBr} + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OMgBr}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{- Mg(OH)Br}]{\text{H}_2\text{O}} \text{A}$</p>	2,0 p. 1,0 p. 1,0 p. 1,0 p. 1,0 p. 1,0 p. 2,0 p. 1,0 p. 1,0 p. 1,0 p. 1,0 p. 1,0 p. 1,0 p.	25 p.

	<p>3. Conform ecuației Mendeleev-Clapeyron:</p> <p>a) $pV = \frac{m}{M} RT$ sau $pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$;</p> <p>b) $T (K) = 273 + t (^\circ C) \Rightarrow T = 273 + 127 = 400 K$ $760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm} \Rightarrow 720 \text{ mm Hg} = 0,947 \text{ atm}$ $R = 0,082 \text{ (L}\cdot\text{atm)/(mol}\cdot\text{K)}$</p> <p>c) $V(H_2) = \frac{(3\cdot 2) \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ (L}\cdot\text{atm)/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 400 \text{ K}}{0,947 \text{ atm}} = 207,8 \text{ L}$</p> <p>Notă: fiecare formulă de structură corectă – 1,5 p. + denumirea corectă – 0,5 p.</p> <p>4. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \text{A} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2 / \text{Pd, PbO}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \text{B} \end{array} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array} \xrightarrow[\text{KMnO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4]{[\text{O}]}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} \\ \text{D} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-COOH} \\ \\ \text{O} \\ \text{E} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-COOH} \\ \text{F} \end{array}$</p> <p>Denumirile substanțelor notate cu literele B-F: B – 3-metil-hept-4-en-3-ol; C – 3-metil-hepta-2,4-dienă; D – acid propanoic (propionic); E – acid 2-oxopropanoic (acid piruvic); F – acid etanoic (acid acetic).</p>	<p>2,0 p.</p> <p>2,0 p.</p> <p>2,0 p.</p> <p>10 p.</p>	
4.	<p>Problema 3.</p> <p>1. Conform condițiilor $n(\text{Ba}) = 1 = w(\text{Ba})/A(\text{Ba})$, reiese</p> $n(\text{E}) = \frac{w(\text{E}) \cdot A(\text{Ba})}{A(\text{E}) \cdot w(\text{Ba})}$ <p>$n(\text{O}) = 3$; $n(\text{N}) = 2$; $n(\text{C}) = 1$; $n(\text{H}) = 6$.</p> <p>Formula brută a amestecului : $\text{CH}_6\text{BaN}_2\text{O}_3$</p> <p>2. F.Wöhler, pentru prima dată, a sintetizat ureea (carbamida), substanța A – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, prin urmare B este hidroxidul de bariu: $\text{Ba}(\text{OH})_2$</p> <p>3. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NH}_3$</p> <p>4. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>5. $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>Pelicula densă insolubilă de sulfat de bariu formată protejează suprafața monumentelor de ploile acide. Dacă carbonatul de bariu ar fi fost pregătit în prealabil, nu s-ar fi format pelicula densă de BaSO_4, deoarece la păstrare BaCO_3 în soluție cristalele de BaCO_3, cu dimensiuni mai mari cresc din contul cristalelor mai marunte. Acest proces se numește "îmbătrânirea" sedimentului.</p> <p>6. $\text{NH}_4\text{OCN} \xrightarrow{t^\circ} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$</p> <p>7. În agricultură în calitate de îngrășământ.</p> <p>8. $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \\ \\ \text{ONH}_4 \end{array} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{t^\circ} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$</p> <p>9. BaSO_4 – barita</p> <p>10. BaSO_4 – sulfat de bariu</p> <p>11. Solubilitatea foarte mică a BaSO_4 în apă și în soluțiile slab acide.</p>	<p>10 p.</p> <p>1,0 p.</p> <p>1,0 p.</p> <p>1,0 p.</p> <p>1,0 p.</p> <p>1,0 p.</p> <p>1,0 p.</p> <p>1,0 p.</p> <p>1,5 p.</p> <p>0,5 p.</p> <p>0,5 p.</p> <p>0,5 p.</p>	