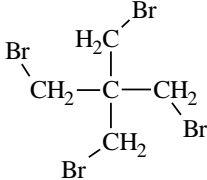
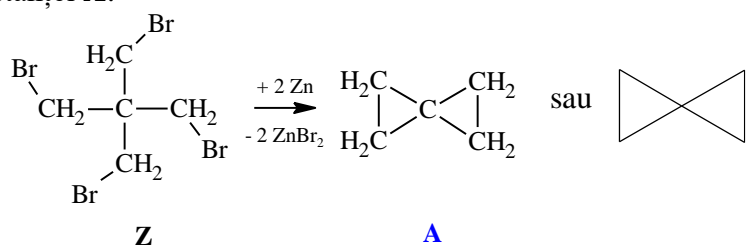
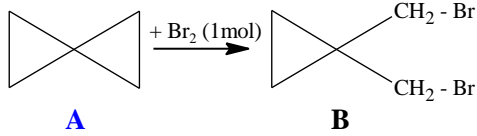
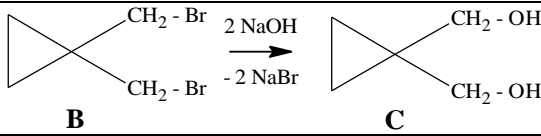
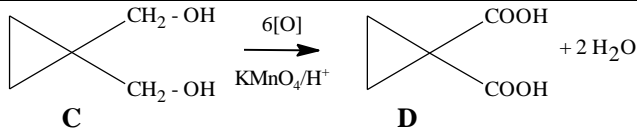
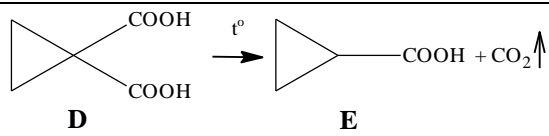
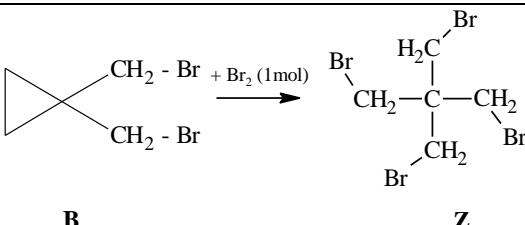


OLIMPIADA LA CHIMIE

Etapa republicană, clasa a XI-a, 15-18 martie 2024

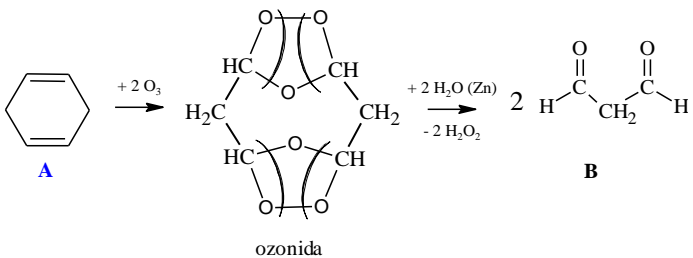
Turul teoretic – 70 puncte

Soluții și barem de evaluare

Nr.	Rezolvare	Total
1.	Test. Fiecare răspuns corect – 1p. Răspunsuri corecte: 1 c); 2 b); 3 c); 4 c); 5 a); 6 d); 7 e); 8 c); 9 e); 10 b)	10p.
2.	Problema 1.	20p.
	1. Se calculează masa molară a substanței Z după formula: $D(\text{aer}) = M(\mathbf{Z})/M(\text{aer})$; $M(\mathbf{Z}) = D(\text{aer}) \cdot M(\text{aer})$; $M(\mathbf{Z}) = 29 \text{ g/mol} \cdot 13,380 = 388 \text{ g/mol}$	0,5p.
	Din rezultatele analizei cantitative elementale se stabilește formula moleculară a substanței $\mathbf{Z}: \text{C}_x\text{H}_y\text{Br}_z$; $x:y:z = \frac{15,46}{12} : \frac{2,06}{1} : \frac{82,47}{80} = 1,28:2,06:1,03 \Rightarrow 5:8:4$ 1) Formula moleculară (Z): C₅H₈Br₄ (M=388 g/mol)	1p.
	Formula de structură (Z): 	1p.
	2) Structura substanței A : 	1p.
	2. Schemele reacțiilor pornind de la substanța A: 	1p.
		1p.
		1p.
		1p.
		1p.

	$ \begin{array}{ccc} \text{Cyclohexane} & \xrightarrow{+ 2 \text{H}_2} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \mathbf{A} & & \mathbf{F} \end{array} $	1p.
	$ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} & \xrightarrow{+ \text{Br}_2 (1\text{mol})} & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Br} \end{array} + \text{HBr} \\ \mathbf{F} & & \mathbf{G} \end{array} $	1p.
	$ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Br} \end{array} & \xrightarrow[\text{eter abs.}]{+ \text{Mg}} & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{MgBr} \end{array} \\ \mathbf{G} & & \mathbf{H} \end{array} $	1p.
	$ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{MgBr} \end{array} & \xrightarrow{+ \text{CO}_2} & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOMgBr} \end{array} \\ \mathbf{H} & & \mathbf{I} \end{array} $	1p.
	$ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOMgBr} \end{array} & \xrightarrow[-\text{MgBrCl}]{+ \text{HCl}} & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array} \\ \mathbf{I} & & \mathbf{K} \end{array} $	1p.
	$ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CO}_2 \uparrow \\ \mathbf{K} & & \mathbf{F} \end{array} $	1p.
	<p>3. Denumirile substanțelor notate cu literele Z, A și B-K:</p> <p>Z – 1,3-dibromo-2,2-di(bromometil)propan sau tetra(bromometil)metan;</p> <p>A – spiro-[2,2]-pentan;</p> <p>B – 1,1-di(bromometil)ciclopropan;</p> <p>C – 1,1-di(hidroximetil)ciclopropan;</p> <p>D – acid ciclopropan-1,1-dicarboxilic;</p> <p>E – acid ciclopropancarboxilic;</p> <p>F – 2,2-dimetilpropan sau neopentan;</p> <p>G – 1-bromo-2,2-dimetilpropan;</p> <p>H – bromură de neopentilmagneziu sau bromură de 2,2-dimetilpropilmagneziu;</p> <p>I – sare mixtă de magneziu a acidului 3,3-dimetilbutanoic și bromhidric;</p> <p>K – acid 3,3-dimetilbutanoic.</p> <p>Notă: Fiecare reacție corectă – 1p. + 0,5p. denumirea corectă a substanței.</p>	0,5p. 0,5p. 0,5p. 0,5p. 0,5p. 0,5p. 0,5p. 0,5p. 0,5p. 0,5p.
3.	Problema 2.	25p.
	<p>1. Se admite că: a) cele două hidrocarburi izomere corespund formulei generale: $M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n})=82$; $\Rightarrow 14n=82$; $n=5,85$, prin urmare, hidrocarburile A și B nu sunt alchene;</p> <p>b) Fie cele două hidrocarburi izomere corespund formulei generale: $M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n-2})=82$; $14n=84$; $n=6$, deci, formula moleculară a hidrocarburilor izomere va fi C₆H₁₀.</p> <p>Notă: Oricare altă metodă logică corectă de determinare corectă a formulelor moleculare ale hidrocarburilor A și B se apreciază corespunzător.</p>	5p.
	<p>Hidrocarburile cu această formulă generală pot fi: alchine, alcadiene, cicloalchene. Condiției problemei corespund dienele și cicloalchenele, care la oxidare formează acizi dicarboxilici saturați.</p> <p>Hidrocarbura A este – ciclohexena:</p>	

	<p style="text-align: center;">A Ciclohexena</p> <p style="text-align: center;">C Acid hexandioic (acid adipic)</p>	1,5p+ 0,5p 1,5p+ 0,5p
2.	<p>Hydrocarbon B is hexa-1,5-diene, which upon oxidation forms a dicarboxylic acid with two fewer carbon atoms than substance C:</p> <p style="text-align: center;">B Hexa-1,5-diena</p> <p style="text-align: center;">D Acid butandioic (acid succinic)</p>	1,5p+ 0,5p 1,5p+ 0,5p
Comportarea acizilor la încălzire:	<p style="text-align: center;">C Acid hexandioic (acid adipic)</p> <p style="text-align: center;">Ciclopentanona</p>	1,5p+ 0,5p
	<p style="text-align: center;">D Acid butandioic (acid succinic)</p> <p style="text-align: center;">Anhidrida succinica</p>	1,5p+ 0,5p
3.	<p style="text-align: center;">D Acid butandioic (acid succinic)</p> <p style="text-align: center;">Acid bromosuccinic</p>	1,5p+ 0,5p
	<p style="text-align: center;">E Acid hidroxisuccinic (acid malic)</p> <p>Notă: Oricare altă metodă corectă de transformare a acidului D în hidroxiacidul E optic activ, confirmată prin reacții chimice, se apreciază corespunzător.</p>	1,5p+ 0,5p
	<p>Acidul hidroxisuccinic (acidul malic) E - are un atom de carbon asimetric (chiral), deci există sub forma a doi izomeri optic activi (enantiomeri):</p> <p style="text-align: center;"><i>D</i>-acid malic (dextrogir)</p> <p style="text-align: center;"><i>L</i>-acid malic (levogir)</p> <p>Notă: Fiecare formulă de structură corectă – 1,5p. + 0,5p. – denumirea corectă.</p>	1,5p+ 0,5p 1,5p+ 0,5p

4.	Problema 3.	15p.
Substanța D este acidul acetic, care produce efervescentă cu NaHCO ₃ , iar la calcinare cu NaOH formează metan:		1p.
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">D</p>		
$\text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{solid})} + \text{NaOH}_{(\text{solid})} \xrightarrow[300^\circ\text{C}]{\text{CaO}} \text{CH}_4 \uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad (\text{reactia Dumas})$		1p.
La electroliza soluției sării de sodiu a acidului acetic, se obține etan (sinteza anodică):		1p.
$\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ <p>Anod (+) $2 \text{CH}_3\text{COO}^- \xrightarrow{-2e} 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \xrightarrow{-2\text{CO}_2} \text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ (reactia Kolbe)</p> <p>Catod (-) $\text{Na}^+ \xrightarrow{+1e} \text{Na} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + [\text{H}]$ sau $1/2 \text{H}_2$</p>		2p.
Substanța C este acidul propandioic (acidul malonic), care la încălzire formează D și CO ₂ :		1p.
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 \uparrow$ <p style="text-align: center;">C D</p>		
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH} + 2 \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{NaOOC}-\text{CH}_2-\text{COONa} + 2 \text{CO}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">C</p>		1p.
Acidul C se obține la oxidarea unui compus cu două grupe aldehide (B):		1p.
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow[\text{KMnO}_4]{2[\text{O}]} \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ <p style="text-align: center;">B C</p>		
Substanța B se obține la ozonarea hidrocarburii A , molecula cărei este simetrică și la ozonare formează un singur compus:		2p.
 <p style="text-align: center;">A B</p> <p style="text-align: center;">ozonida</p>		
Denumirile substanțelor notate cu literele: A – ciclohexa-1,4-dienă; B – propandial; C – acid propandioic (acid malonic); D – acid acetic (acid etanoic). Notă: Fiecare reacție corectă – 1p. + 1p. denumirea corectă a substanței.		1p. 1p. 1p. 1p.