

Clasa a-XI-a

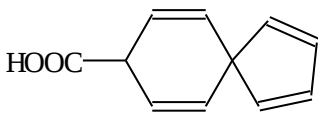
OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
22 februarie 2014

Subiectul I.....20 puncte

A. 1. Scrieți formulele de structură pentru compușii:

- a) 3-etil-5,7-dimetil-5-propil-oct-3-enă; b) 2,4,N,N-tetrametil-pentan-3-amină; c) 5-metil-6-octin-1-ol;
d) 1(4-bromofenil)-2(4-nitrofenil)-etan; e) 3-ciclopentil-2,4-dimetilpentan.

2. Notați numărul de stereoizomeri pentru fiecare dintre substanțele cu formulele de structură de mai jos:

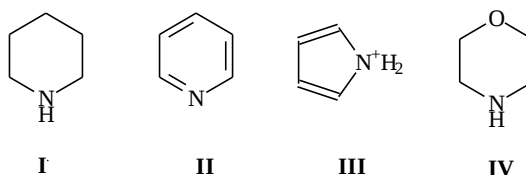
- a) $\text{Br}-\text{HC}=\text{C}=\text{CH}-\text{Br}$ b)  c) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

3. a) Scrieți formulele de structură pentru următorii compuși organici:
acid p-clorobenzoic, acid 2-nitrobenzoic, fenol și metanol.

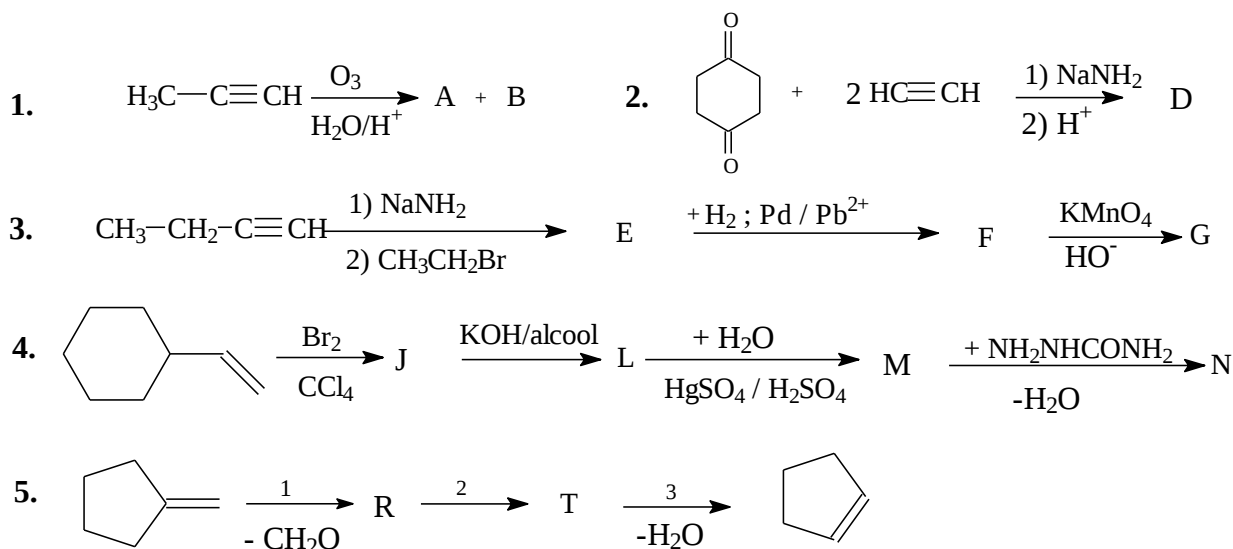
Notați sub fiecare formulă de structură valoarea numerică potrivită a exponentului de aciditate:

$\text{pK}_{\text{a}1} = 3,99$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 10$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 2,17$; $\text{pK}_{\text{a}4} = 16$.

b) Aranjați următorii compuși în ordinea descrescătoare a bazicității:



B. Scrieți formulele de structură pentru reactanții notați cu cifrele 1, 2, 3 și pentru produșii de reacție notați cu literele A, B, D, E, F, G, J, L, M, N, R, T din următoarele scheme de reacții:



Subiectul II.....25 puncte

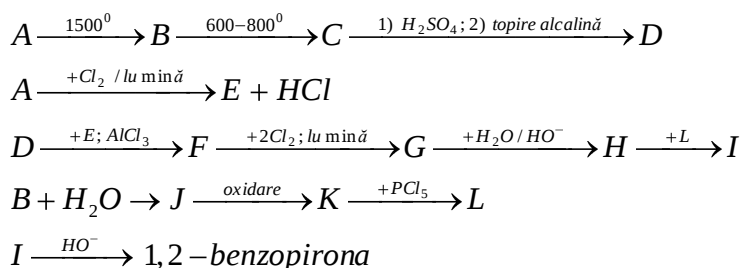
A. Compusul (A) care are catenă aciclică nesaturată și formula moleculară $C_9H_{12}O$ prezintă o singură pereche de stereoizomeri geometrici. Determinați formula de structură a compusului (A), respectiv a stereoizomerilor săi, dacă se cunoaște că:

- prin oxidarea compusului (A) cu o soluție de $KMnO_4/H^+$ se formează acid piruvic, acid oxosuccinic, dioxid de carbon în raport molar de 1 : 1 : 2.

- 1 mol din compusul (A) reacționează cu 2 moli de sodiu, la încălzire.

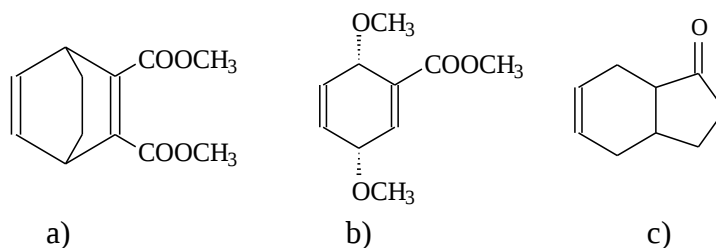
Un izomer (B) al compusului (A), are catenă ciclică și prezintă un singur atom de carbon asimetric. Scrieți o formulă de structură posibilă pentru izomerul (B) și formulele de structură ale izomerilor optici ai acestuia.

B. Cumarina sau 1,2-benzopirona, substanță de natură vegetală cu miros asemănător vaniliei, poate fi sintetizată conform următoarelor succesiuni de reacții:



Scrieți formulele de structură ale compușilor notați cu litere în schema de mai sus.

C. Scrieți formulele de structură ale dienei și filodienelor care prin sinteza Diels–Alder formează următorii aducți:



Subiectul III..... 25 puncte

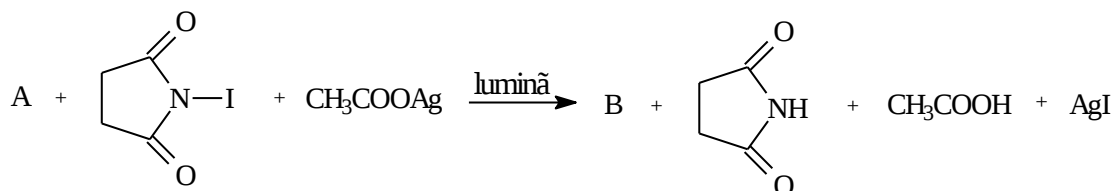
A. 93 kg de anilină se dizolvă într-o soluție de acid clorhidric 4M, după care se adaugă o soluție de azotit de sodiu de concentrație procentuală masică 20%. Sarea de diazoniu rezultată se cuplează cu β -naftolul dizolvat în soluție de hidroxid de sodiu 40%, obținându-se 180 kg de colorant (sare de sodiu). Se cere:

- scrieți ecuațiile reacțiilor chimice;
- calculați volumul soluției de acid clorhidric 4M, dacă se utilizează un exces de 10%;
- calculați conversia anilinei în colorant.

- B.** Prin tratarea cu brom a unui acid dicarboxilic **A** în prezență de FeBr_3 , masa moleculară a acestuia crește cu 95,18%, rezultând un singur produs dibromurat **B**. Drept solvent în reacție se utilizează oleum. În aceste condiții, acidul bromhidric degajat din reacția de bromurare este oxidat în SO_3 la brom molecular, care reîntră în proces.
- identificați acidul dicarboxilic, argumentând structura propusă;
 - stabiliți raportul minim de Br_2 :acid dicarboxilic necesar, conform stoechiometriei reacției;
 - știind că pentru dibromurarea a 33,2 g acid dicarboxilic se utilizează 300 g oleum și că din masa de SO_3 prezentă în sistem, doar 80% reacționează, calculați concentrația minimă în SO_3 a oleumului necesar în proces pentru a oxida 90% din HBr rezultat în reacție (restul de HBr părăsește sistemul ca atare, nefiind oxidat).
 - compusul **B** reacționează cu anilina în raport molar de 1:2 în prezența ionilor de cupru formând produsul **D**. Scrieți ecuația reacției chimice.

Subiectul IV..... 30 puncte

- A.** Unghiul de rotație al izomerului levogir al 2-butanolului a fost determinat experimental ca având valoarea de $-4,05^\circ$. O probă ce conține 6 g de (-)-2-butanol într-un volum de 40 mL soluție, a fost introdusă în tubul unui polarimetru, acesta având lungimea de 200 mm.
- calculați rotația specifică a enantiomerului (-)-2-butanol;
 - dacă izomerul levogir adăugat în exces unui amestec racemic reprezintă 40% din amestecul final, calculați raportul celor doi izomeri din amestec.
- B.** N-Iodosuccinimida (**NIS**) constituie un agent de oxidare a alcoolilor, în prezența acetatului de argint, reacția fiind catalizată de lumină. Alcoolul primar cu catenă liniară saturată **A**, supus acestei reacții, conduce la formarea compusului **B**, conform ecuației:



- Determinați formula de structură a alcoolului **A**, știind că 8,8 g **A** sunt oxidate cu 16,7 g acetat de argint;
- Determinați formula de structură a produsului de oxidare **B**, care este un eter cu catenă ciclică de 5 atomi, care prin tratare cu soluție concentrată de acid iodhidric conduce în prima etapă la 1,4-diiodopentan;
- Propuneți o metodă de sinteză a **NIS** pornind de la acid succinic;
- Prin oxidarea 1-butanolului în aceleași condiții se obține un compus **D** cu catenă ciclică de 5 atomi. Calculați masa de compus **D** care se formează din 111 g 1-butanol, dacă randamentul oxidării este 75%.

Se dau :

– mase atomice: H – 1; C – 12; N – 14; O – 16; Na – 23; S – 32; Cl – 35,5; Br – 80; Ag – 108.

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte propuse și elaborate de Lavinia Mureșan , profesor la Colegiul Național ,, Alexandu Papiu Ilarian,, din Tîrgu Mureș.