



Ministerul Educației, Cercetării, Tineretului și Sportului
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a 44-a
PITEȘTI - 2010
Clasa a XI-a – Proba Teoretică

Subiectul I

20 puncte

La următorii 10 itemi, un singur raspuns este corect. Marcati cu X, in tabel, pe foaia tipizata, raspunsul corect.

1. Alegeti afirmatia corecta. Reactia bromului cu acidul butendioic:
 - a) este o aditie nucleofila realizata prin ion bromoni;
 - b) conduce la amestec racemic daca se porneste de la acid maleic;
 - c) conduce la un compus optic activ daca se porneste de la acid fumaric;
 - d) este o aditie realizata prin intermediar carbocationic;
 - e) conduce la 2 izomeri geometrici
2. Substanta $C_3H_{11}O_4NS$ (A) reactioneaza cu $BaCl_2$ cand se formeaza $BaSO_4$, dar si cu $NaOH$ cand se formeaza o baza organica B. Stiind ca substanta B nu poate reactiona cu HNO_2 , alegeti afirmatia corecta:
 - a) substanta A nu poate exista pentru formula moleculara data;
 - b) baza B este o amina terciara;
 - c) substanta A nu are legaturi ionice;
 - d) Suma covalentelor substantei A este un numar impar;
 - e) Corecte a) si d).
3. Benzaldehida reactioneaza cu acetilena in raport molar de 2:1. Mecanismul reactiei este:
 - a) SN ; b) AR ; c) AN ; d) SE ; e) SR ;
4. Prin condensarea aldolica dimoleculara a 2-metilpropanalului cu propanalul, urmata de reducerea produsului de reactie se obtine un amestec de:
 - a) 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol
2,3,4-trimetil-1,3-pentandiol
2-metil,1,3-pentandiol
3-metil,1,3-pentandiol;
 - b) 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol
2,4-dimetil-1,3-pentandiol
2 - metil-1,3-pentandiol
2,2-dimetil-1,3-pentandiol;
 - c) 2 - metil-1,3-pentandiol
2,2-dimetil-1,3-pentandiol
2 - metil-1,2-pentandiol
2,3-dimetil-1,4-pentandiol;
 - d) 2 - metil-1,4-hexandiol
2,2-dimetil-1,3-pentandiol
1,4- hexandiol
2 - metil-1,3-pentandiol;
 - e) 2,3,4-trimetil-1,3-pentandiol
2,4-dimetil-1,3-pentandiol
2,2-dimetil-1,3-pentandiol
1,4- hexandiol.

5. Se dau urmatoarele relatii intre aciditatile unor substante. Stabiliti care dintre acestea este cea corecta:

- a) acid *p*-nitrobenzoic < acid *p*-clorobenzoic;
- b) acid *p*-hidroxibenzoic > acid *o*-hidroxibenzoic;
- c) *o*-nitrofenol < *p*-nitrofenol;
- d) acid maleic < acid fumaric;
- e) acid formic < acid acetic.

6. Ordonati in sensul crescator al reactivitatii in reactia de SE urmatoarele substante: A) toluen; B) clorobenzen; C) fenoxid de sodiu; D) anisol; E) clorura de benzil; F) benzaldehida.

- a) F, E, A, B, D, C;
- b) F, B, E, A, C, D;
- c) A, F, E, B, D, C;
- d) E, F, A, B, C, D;
- e) F, B, E, A, D, C.

7. Baza cea mai tare dintre compusii de mai jos este:

- a) *p*-nitro-(N,N-dimetil)anilina;
- b) N,N-dimetilanilina;
- c) 2,6-dimetilfenil-dimetilamina;
- d) N-metil-*p*-nitroanilina;
- e) 3-cloro-2,6-dimetilfenil-dimetilamina.

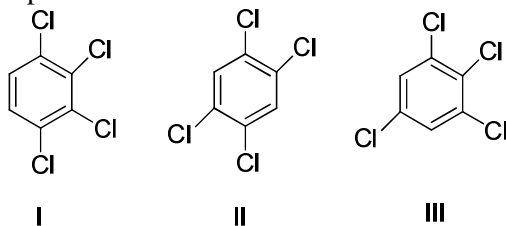
8. Un monoalcool cu catena liniara are trei izomeri de pozitie a gruparii functionale si admite doi izomeri geometrici. Alcoolul este:

- a) 1-penten-3-ol;
- b) 3-penten-2-ol;
- c) 3-penten-3-ol;
- d) 3-penten-1-ol;
- e) 2-penten-2-ol.

9. Un mol de *p*-hidroxi-benzoat de fenil in reactie cu NaOH consuma maxim:

- a) 1 mol NaOH;
- b) 2 moli NaOH;
- c) 3 moli NaOH;
- d) 4 moli NaOH;
- e) 5 moli NaOH.

10. Se considera cei trei izomeri de pozitie ai tetraclorobenzenului notati cu I, II si III.



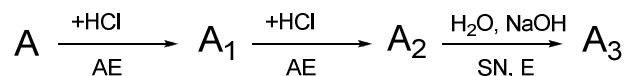
Care dintre afirmatiile de mai jos referitoare la acesti izomeri este corecta :

- a) I are momentul dipolar cel mai mare
- b) II are momentul dipolar cel mai mare
- c) toti izomerii au momente dipolare egale cu zero
- d) I are momentul dipolar egal cu zero
- e) II are un moment dipolar similar cu clorobenzenul

Subiectul II**25 puncte**

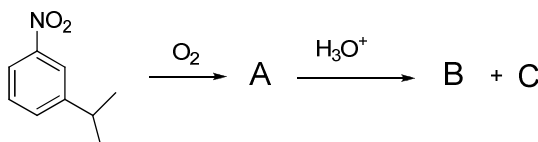
II. 1. Oxima unui compus monocarbonilic aciclic A contine 16,857 % N. Amoniacul format prin actiunea reactivului Tollens asupra a 1,36 g A se titreaza cu 120 mL solutie 1 M de HCl. Se cere:

- Structura compusului A si ecuatia reactiei acestui compus cu reactivul Tollens.
- Scriti structurile a doi izomeri cu catena liniara (B si C) ai compusului A dintre care cel notat cu B este izomer de pozitie si cel notat cu C este izomer de functiune.
- Scriti formulele de structura ale substantelor notate A₁, A₂ si A₃ din schema de mai jos.

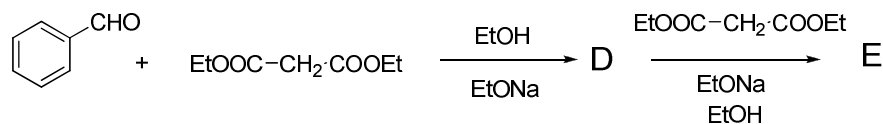


II.2. Scriti formulele de structura ale compusilor notati cu litere (de la A la H) in schemele de mai jos

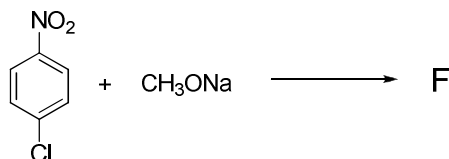
a.



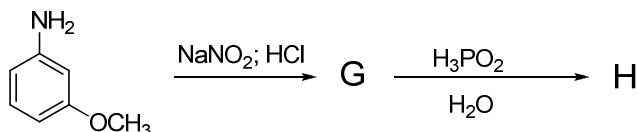
b.



c.



d.

**Subiectul III****15 puncte**

III. 1. Amestecul a doua amine izomere A si B cu formula moleculara C₇H₉N in reactie cu HONO si HBr formeaza 0,224 L (c.n) gaz Y si 2 compusi organici C si D care sunt separati. Prin oxidarea lui C rezulta compusul E (C₇H₆O₂). Jumatate din cantitatea de substanta D este incalzita in prezenta apei cand rezulta substanta F si 0,336 L (c.n) gaz Y. Cealalta jumatate din cantitatea de substanta D se transforma in compusul G in prezenta CuCN si apoi in compusul H cu formula C₈H₆O₄. Substanta H poate forma 3 izomeri de pozitie monoclorurati.

- Scriti formulele de structura ale substantelor notate cu literele A....H.
- Stabiliti compozitia molară a amestecului initial.

III. 2. In reactia de cuplare a unei sari de diazoniu *para* substituite $R-C_6H_4-N_2^+$ cu aminele aromatice sau fenolii, viteza reactiei ionului de diazoniu la nucleul aromatic al acestora este influentata de natura substituentului de pe nucleul aromatic al ionului diazoniu (notat cu R). De exemplu daca $R = NO$, viteza de reactie este de peste 1000 de ori mai mare decat daca $R = C_2H_5$. Pe foaia de raspuns, intr-un tabel de forma celui prezentat mai jos asezati urmasorii substituenti $R = CH_3O-$, $H-$, $-SO_3^-$, $-NO_2$, $-CH_3$ in dreptul vitezelor de reactie relative corespunzatoare.

Viteza relativa	13	1300	0,01	0,4	1
Substituentul (R)					

Subiectul IV

30 puncte

IV. a. Scrieti structura formei cetonice si structura formei enolice pentru esterul etilic al acidului acetilacetic si precizati care dintre aceste structuri tautomere contribuie la caracterul acid al compusului.

b. Scrieti ecuatiile reactiilor chimice care au loc intre acetilacetatul de etil (forma cetonica sau enolica, dupa caz) si urmasorii reactanti: $NaHSO_3$, HCN , H_2N-OH , H_2N-NH_2 si Br_2 . Precizati tipul mecanismului pentru fiecare dintre aceste reactii (de exemplu: SE, AN, SN, etc).

c. Desenati structura combinatiei complexe care rezulta din interactiunea a 2 moli de anioni (rezultati prin deprotonarea cu o baza fata de care gruparea esterica este inerta) ai esterului etilic al acidului acetilacetic cu un mol de ioni Cu^{2+} .

d. Presupunand ca ionul Cu^{2+} are o stereochimie tetraedrica, indicati daca combinatia complexa de la punctul c poate prezenta activitate optica.

e. Presupunand ca ionul Cu^{2+} are o geometrie de coordinare plan-patrata, indicati structurile izomerilor posibili pentru combinatia complexa.

Nota: Se acorda 10 puncte din oficiu, timp de lucru 3 ore.

Mase atomice relative: C-12, H-1, O-16, N-14.

Comisia de elaborare a subiectelor:

Prof. Dr. Ion Grosu
 Prof. Dr. Hilebrand Mihaela
 Conf. Dr. Zoita Berinde
 Prof. Arnautu Maria
 Prof. Rosenschein Mariana
 Prof. Ilies Florin

Succes!!!!