



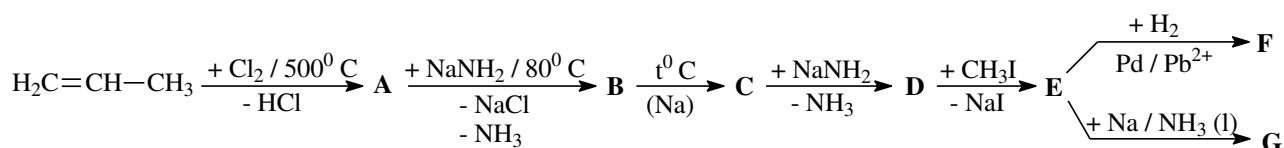
Clasa a X-a

OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
21 februarie 2015

Subiectul I 20 puncte

A. 8 puncte

Propena separată din gazele de cracare se supune următoarelor transformări:



Se cer:

- identifică substanțele notate cu literele **A**, ..., **G**;
- ordonează substanțele **F** și **G** în ordinea crescătoare a punctului de fierbere.

B. 12 puncte

O hidrocarbură nesaturată **A**, în prezența acidului sulfuric, conduce în principal (aproximăm că randamentul de transformare este 100%), la un amestec de două hidrocarburi **B** și **C**. Amestecul rezultat decolorează soluția de Br_2 în CCl_4 , dar pentru bromurarea unei mase de amestec este nevoie de jumătate din cantitatea de brom față de cazul în care se bromurează aceeași masă de hidrocarbură **A**. Dacă amestecul de hidrocarburi **B** și **C** se hidrogenează în prezența unui catalizator de Ni rezultă o singură hidrocarbură **D**. Hidrogenarea hidrocarburi **A** în prezență de Ni fin divizat conduce la o hidrocarbură **E**, care conține 17,24% H (procente de masă). Hidrocarbura **E** conține un singur atom de C terțiar.

- determină structura compuşilor notați cu literele **A**,, **E**;
- indică importanța practică a hidrocarburi **D**.

Subiectul II 25 puncte

O hidrocarbură aromatică **X** conține 89,49% C (procente de masă). Densitatea vaporilor hidrocarburi, la 170°C și 1 atm, nu depășește 9,5 g/L.

- determină formula moleculară a hidrocarburi **X**;
- scrie formulele structurale posibile pentru **X**, știind că, prin clorurare fotochimică, rezultă un singur derivat monoclorurat;
- identifică compusul **X** știind faptul că acesta nu se oxidează cu soluție acidă de KMnO_4 ;
- compusul **X** poate fi nitrat cu amestec nitrant și rezultă produsul majoritar **Y**, în proporție de 82%. Identifică compusul **Y** și explică de ce este produs majoritar.
- Hidrocarbura **Z**, izomeră cu **X**, care prin clorurare fotochimică formează un singur derivat monoclorurat, se supune oxidării cu oxigen din aer, în prezență de pentaoxid de vanadiu, la 400°C . Scrie ecuația reacției chimice care are loc.

Subiectul III 25 puncte

A. Într-un experiment, o cantitate dintr-una dintre hidrocarburi gazease în condiții standard de temperatură și presiune se arde în cantitatea necesară de oxigen și, la 101°C și 1 atm, volumul total al produşilor de reacție este egal cu volumul inițial al reactanților, în aceleași condiții. Stabilește structurile posibile ale hidrocarburi utilizate în acest experiment.

B. a) O probă dintr-o hidrocarbură **A** a fost arsă complet și raportul „r” dintre masa produșilor de reacție și masa de hidrocarbură arsă este de 4,43.

Cărei clase de hidrocarburi poate aparține compusul **A**?

b) Propune o cale de sinteză, pornind de la reactivi anorganici, pentru cea mai simplă hidrocarbură (de exemplu, hidrocarbura **B** care conține cel mai mic număr de atomi de carbon și nu conține atomi de carbon primari), pentru care raportul „r” de la punctul **a)** este egal cu 4,26.

c) Masa produsului de hidrogenare completă a unei hidrocarburi aciclice este de 1,042 ori mai mare decât masa inițială a hidrocarburi. Scrie ecuația reacției de hidrogenare.

Subiectul IV 30 puncte

O hidrocarbură **X**, cu masa molară mai mică decât 160 g / mol, conține 94,12% C (procente de masă). Hidrocarbura **X**, având caracter slab acid, formează o sare **Y** care conține 65,98% metal monovalent (procente de masă).

a) determină formula moleculară a hidrocarburi **X**;

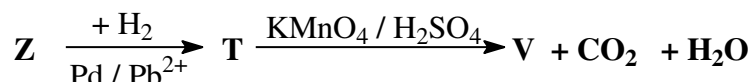
b) scrie formulele structurale ale hidrocarburiilor corespunzătoare formulei moleculare determinate care îndeplinesc condițiile problemei;

c) identifică hidrocarbura **X**, știind că în structura sa există un singur atom de C primar;

d) denumeste hidrocarbura **X**;

e) scrie ecuația reacției chimice prin care din hidrocarbura **X** se obține sarea **Y**;

f) O hidrocarbură **Z**, izomeră cu hidrocarbura **X**, se supune următoarelor transformări:



Știind că 51 g de hidrocarbură **Z** consumă la hidrogenare, în prezență de paladiu otrăvit cu săruri de plumb, 12,3 L de hidrogen, măsurați la 27⁰ C și 1 atm, iar cantitatea de compus **T** obținută se oxidează cu 1 L de soluție de KMnO₄ 1M, în mediu de acid sulfuric, se cer:

Identifică substanțele notate cu literele **Z**, **T**, **V**;

g) propune o structură pentru o hidrocarbură izomeră cu **T**, știind că toți atomii de carbon din molecula acesteia sunt terțiari și toate legăturile chimice sunt simple.

Se dau :

– mase atomice: H – 1; C – 12; O – 16; Li – 7; Na – 23; K – 39; Rb – 85; Cs – 133; Cu – 64; Ag – 108;

Mg – 24; Ca – 40; Ba – 137; Cl – 35,5

– volumul molar = 22,4 L/mol

– constanta universală a gazelor: R = 0,082 atm · L / (mol · K)

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

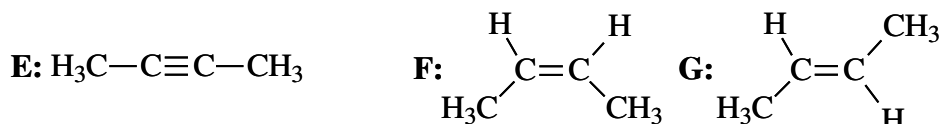
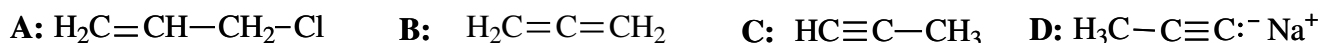
Subiecte selectate și prelucrate de Vasile Sorohan, profesor la Colegiul „Costache Negruzzi”, Iași



OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
21 februarie 2015
BAREM DE EVALUARE - Clasa a X-a

Subiectul I 20 puncte
A. 8 puncte

a) 7 structuri X 1 p = 7 p



b) $\frac{\text{G} < \text{F}}{\text{crește p.f.}}$ 1 p

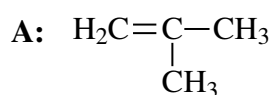
B. 12 puncte

a) E conține 17,24% H

$$\text{C} : \text{H} = \frac{82,76}{12} : \frac{17,24}{1} = 6,89 : 17,24 = 1 : 2,5 = 2 : 5 \text{ (raport molar)}$$

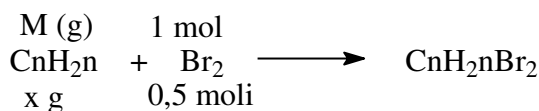
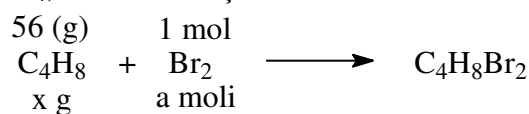
Formula moleculară: $(\text{C}_2\text{H}_5)_n$; soluție unică $n = 2$; E are formula moleculară C_4H_{10} . E conține un atom de C terțiar $\Rightarrow$ E este izobutanul (2 p)

E: $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ E se obține prin hidrogenarea, în prezență de Ni, a hidrocarburii A. Rezultă că A este izobutena.

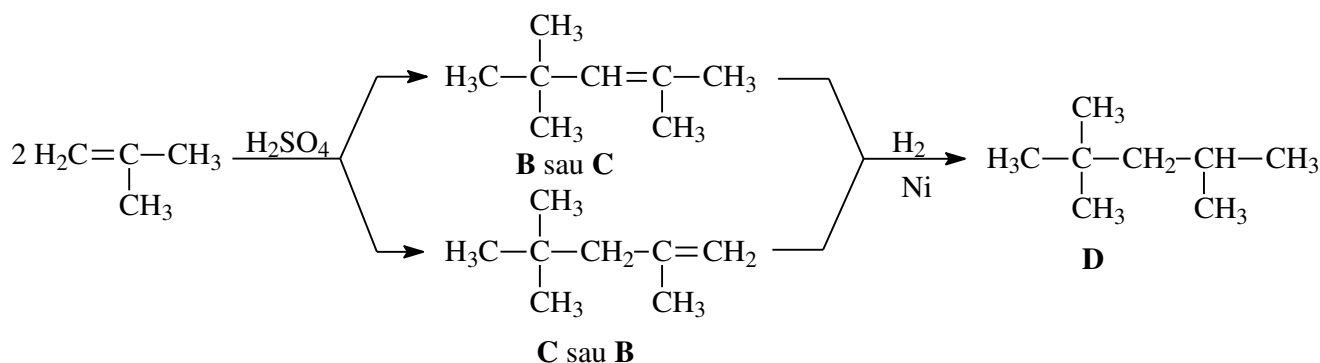


(2 p)

Hidrocarburile B și C, prin hidrogenare în prezență de Ni, conduc la hidrocarbura D. Rezultă că B și C sunt hidrocarburi izomere. Deoarece A trece doar în B și C izomere care decolorează soluția de decolorează soluția de Br_2 în CCl_4 , rezultă că B și C sunt tot alchene.



Rezultă că $\text{M} = 2 \cdot 56 = 112 \text{ g/mol}$. $\text{M} = 12n + 2n = 112 \Rightarrow n = 8$ Deci, B și C au formula moleculară C_8H_{18} , ceea ce înseamnă că, în prezența acidului sulfuric, izobutena dimerizează. (2 p)



B și C - 2 X 1 p = 2 p

D - 2 p

b) **D** – obținerea benzinelor de calitate superioară.. **(2 p)**

Subiectul II 25 puncte

a) $C:H = \frac{89,49}{12} : \frac{100-89,49}{1} = 7,457:10,51 = 1:1,4 = 5:7$ (raport molar)

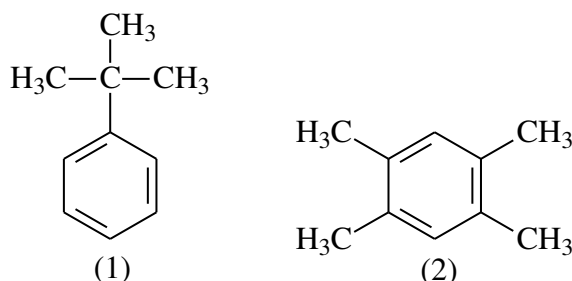
Formula brută: C_5H_7 ; Formula moleculară: $(C_5H_7)_n$; **(2 p)**

$\rho = \frac{pM}{RT} < 9,5 \Rightarrow M < 230 \Rightarrow 67n < 230 \Rightarrow n < 3,42$; **(2 p)**

$n \in \mathbb{N}$, numărul atomilor de hidrogen din molecula unei hidrocarburi este întotdeauna par
 $\Rightarrow n = 2$, $M = 134$ g / mol (Pentru $n = 4 \Rightarrow M = 268 > 230$, deci nu convine)

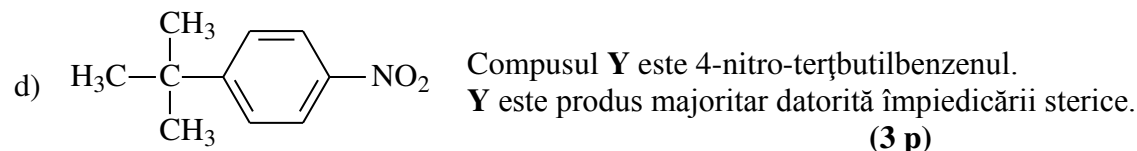
Deci hidrocarbura **X** are formula moleculară $C_{10}H_{14}$ **(4 p)**

b) $NE = 4$, prin monoclorurare fotochimică rezultă un singur derivat. Condiția este îndeplinită de doi compuși:

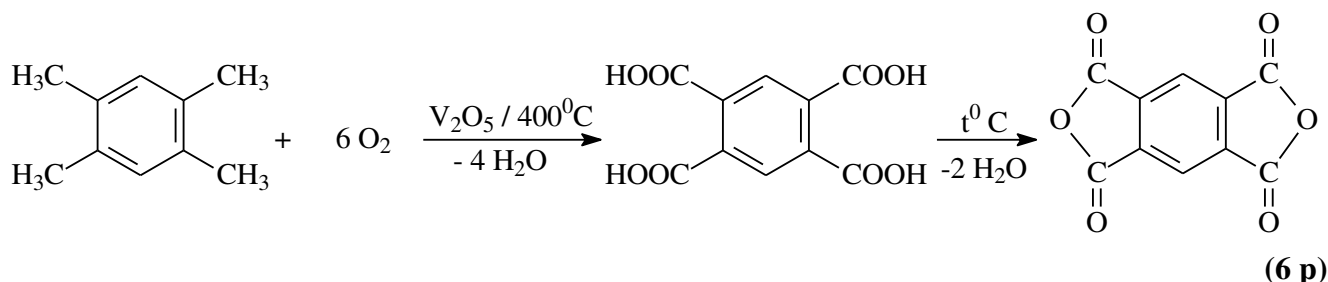


2 X 4 p = 8 p

c) Compusul (1) nu se oxidează cu soluție acidă de $KMnO_4$. **X** este terțbutilbenzenul.



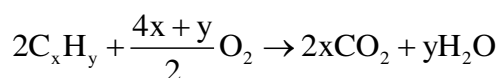
e) **Z** este compusul (2): 1,2,4,5-tetrametilbenzen sau duren



Subiectul III 25 puncte

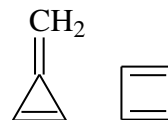
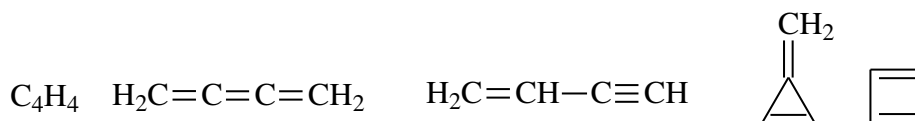
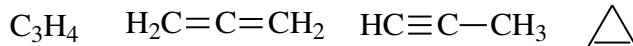
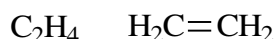
A 10 puncte

Hidrocarbura este C_xH_y .



Din datele problemei rezultă: $2 + \frac{4x+y}{2} = 2x + y \Rightarrow y = 4$. Deci hidrocarbura este C_xH_4 . **(4 p)**

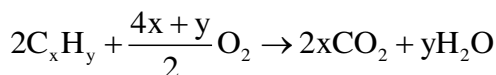
Hidrocarbura este gazoasă în condiții standard, deci poate fi: CH_4 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_4 **(2p)**



8 structuri – 8 X 0,5 p = 4 p

B **15 puncte**

a) C_xH_y este hidrocarbura **A**.

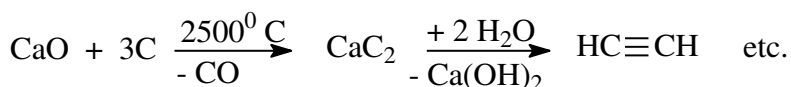


$$r = \frac{m_{CO_2} + m_{H_2O}}{m_{C_xH_y}} = \frac{2x \cdot 44 + y \cdot 18}{2 \cdot (12x + y)}$$

$r = 4,43 \Rightarrow y = 2x$. Hidrocarbura **A** este C_xH_{2x} - alchenă sau cicloalcan (4 p)

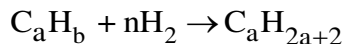
b) $r = 4,26 \Rightarrow y = 1,5x \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{2}{3}$. Hidrocarbura **B** are formula brută C_2H_3 , iar formula moleculară $(C_2H_3)_n$. Numărul atomilor de hidrogen din molecula unei hidrocarburi este întotdeauna par. Cea mai simplă hidrocarbură, pentru $n = 2$, este C_4H_6 . (2 p)

B nu conține atomi de carbon primari $\Rightarrow$ **B** poate fi 1,3-butadienă.



(Se va puncta orice sinteză care respectă cerințele problemei) **Sinteza corectă – (5 p)**

c)



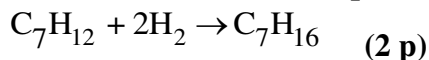
$$b = 2a + 2 - 2n$$

$$M_{C_aH_{2a+2}} = 14a + 2 = M$$

$$M_{C_aH_{2a+2-2n}} = 14a + 2 - 2n = M - 2n$$

$$\frac{M}{M - 2n} = 1,0416 \Rightarrow M = 50n \Leftrightarrow 14a + 2 = 50n$$

Pentru $n = 2 \Rightarrow a = 7$ (2 p)



Subiectul IV **30 puncte**

a)

$$C : H = \frac{94,12}{12} : \frac{5,88}{1} = 7,84 : 5,88 = 1,33 : 1 = 4 : 3 \text{ (raport molar)}$$

Formula brută: C_4H_3 ; Formula moleculară $(C_4H_3)_n$ (1 p)

Numărul atomilor de H din molecula unei hidrocarburi este întotdeauna par. $M < 160 \text{ g/mol}$

$$51n < 160 \Rightarrow n < 3,13 \Rightarrow n = 2$$

Formula moleculară a hidrocarburi **X** este C_8H_6 (2 p)

b) Hidrocarbura **X** are caracter slab acid. Rezultă că **X** este o alchină cu legătură triplă marginală (una sau mai multe).

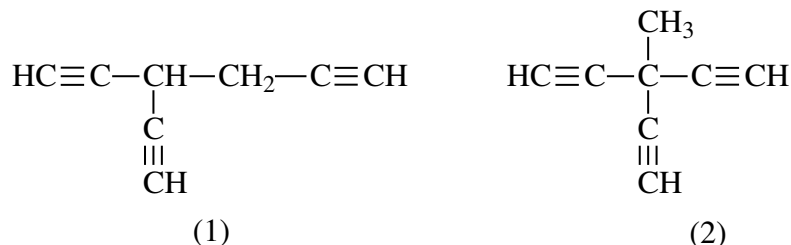
Sarea cu metalul monovalent este: $C_8H_{6-n}M_n$

$$\frac{n \cdot A_M}{8 \cdot 12 + (6 - n) + n \cdot A_M} \cdot 100 = 65,98 \Rightarrow A_M = \frac{197,82}{n} - 1,94$$

Pentru $n = 3 \Rightarrow A_M = 64 \Rightarrow$ metalul M este Cu (3 p)

$n = 3 \Rightarrow$ hidrocarbura X conține 3 legături triple marginale.

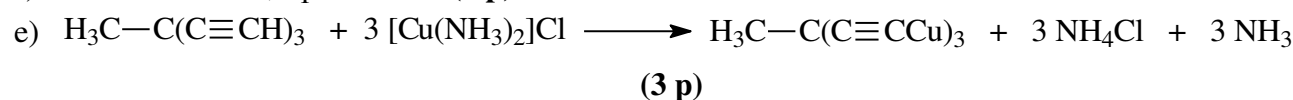
Hidrocarbura X poate fi:



2 X 3 p = 6 p

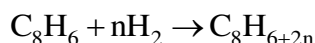
c) Hidrocarbura X este compusul (2) care conține un atom de carbon primar. (2 p)

d) 3-etinil-3-metil-1,4-pentadiină (2 p)



f) Z este izomeră cu X. Z este C_8H_6

$$n = \frac{pV}{RT} \Rightarrow n_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ moli}$$



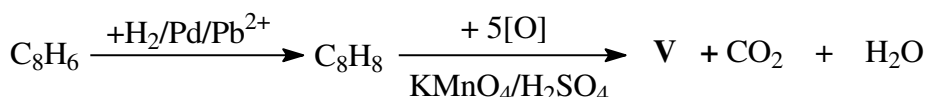
$m_{\text{C}_8\text{H}_6} = 51 \text{ g}$; $n_{\text{C}_8\text{H}_6} = 0,5 \text{ moli}$; $n_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ moli} \Rightarrow \text{C}_8\text{H}_6 : \text{H}_2 = 1 : 1$ (raport molar). Rezultă că Z conține o singură legătură triplă. (2 p)

Din reacție rezultă 0,5 moli T (C_8H_8)



$$n_{\text{KMnO}_4} = 1 \text{ mol} \Rightarrow n_{[\text{O}]} = 2,5 \text{ moli}$$

T : [O] = 0,5 : 2,5 = 1 : 5 (raport molar) (2 p)



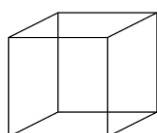
Rezultă că V este $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

V este acidul benzoic: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ (2 p)

T este stirenul (vinilbenzenul): $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2 p)

Z este fenilacetilena (etinilbenzenul): $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \equiv \text{CH}$ (2 p)

g) cubanul



(1 p)

Notă: La toate subiectele se va puncta corespunzător orice altă variantă de rezolvare care respectă condițiile din enunț.

Barem elaborat de Vasile Sorohan, profesor la Colegiul „Costache Negruzzi” din Iași

