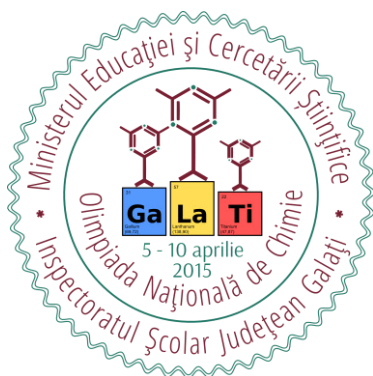




MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN GALAȚI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
EDIȚIA a XLIX-a
GALAȚI
5-10 APRILIE 2015

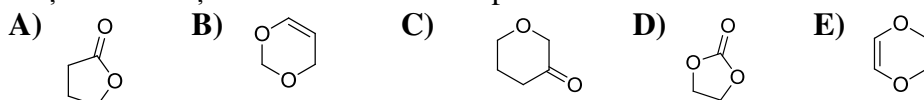
Proba teoretică
Clasa a XI-a

Subiectul I **(20 de puncte)**

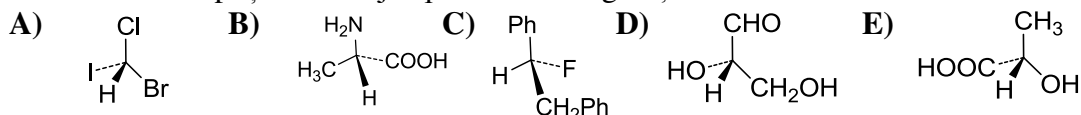
La fiecare din următorii 10 itemi, un singur răspuns este corect. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

- Numărul de izomeri de poziție **a)** și de stereoizomeri **b)** ai triclorociclohexanului este:
A) a=3, b=8 **B)** a=4, b=10 **C)** a=3, b=4 **D)** a=6, b=16 **E)** a=6, b=18
- Cea mai simplă arenă polinucleară cu formula moleculară C_nH_{2n-12} care conține un atom de carbon asimetric are în moleculă un număr de atomi de carbon egal cu:
A) 8 **B)** 10 **C)** 12 **D)** 14 **E)** 15
- Se dau următorii fenoli: 1) *p*-nitrofenol; 2) fenol; 3) *p*-cresol; 4) 2,4-dinitrofenol; 5) *p*-clorofenol și constantele de aciditate, K_a , la 25°C: a) $5,5 \times 10^{-11}$; b) $1,7 \times 10^{-10}$; c) $4,1 \times 10^{-10}$; d) 7×10^{-8} ; e) 8×10^{-5} . Valorile constantelor de aciditate sunt atribuite corect fenolilor în seria:
A) 1-a, 2-b, 3-c, 4-d, 5-e; **B)** 1-d, 2-b, 3-a, 4-e, 5-c; **C)** 1-d, 2-c, 3-a, 4-e, 5-b;
D) 1-d, 2-a, 3-b, 4-e, 5-c; **E)** 1-c, 2-b, 3-a, 4-e, 5-d.
- Hidrocarbura cu $NE=2$ și reactivitatea cea mai mare în AE, care prin hidrogenare totală își mărește masa cu 5,88% este:
A) 2-metil-1,3-butadiena; **B)** 1,3-pentadiena; **C)** 1,4-pentadiena; **D)** 1,3-butadiena;
E) 3-metil-1,5-hexadiena
- Valorile constantelor de aciditate pentru glicină sunt $K_1=10^{-2,35}$ mol/L și $K_2=10^{-9,78}$ mol/L. Valoarea pH-ului pentru o soluție apoasă de glicocol la care concentrația speciilor cationică și anionică sunt identice, este egală cu:
A) 7; **B)** 12,12; **C)** 6,06; **D)** 14; **E)** 7,43
- Se dau compușii: I. nitrobenzen; II. toluen; III. triclorofenilmetan; IV. clorură de trimetilfenilamoniu; V. dimetilnilina. La care dintre compușii I-V rezultă un produs majoritar *meta*-disubstituit în SE aromatică:
A) numai la I; **B)** la II și V; **C)** la I, III și IV **D)** numai la V **E)** la I, II, III, IV și V
- Se considera derivații halogenați: 2-bromo-2-metilbutan (I), 2-bromo-3-metilbutan (II), bromura de neopentil (III). Se obține majoritar 2-metil-2-butena printr-o reacție de dehidrobromurare:
A) doar pentru I; **B)** doar pentru I și II; **C)** doar pentru I și III; **D)** pentru I, II și III; **E)** doar pentru III.
- Compoziția amestecului rezultat prin reducerea unui amestec echimolecular de glucoză și fructoză este:
A) 75% sorbitol și 25% manitol; **B)** 50% manitol și 50% sorbitol; **C)** 40% sorbitol și 60% manitol **D)** 66,66% manitol și 33,33% sorbitol **E)** 40% manitol și 60% sorbitol

9. La reducerea acidului 4-oxobutiric cu NaBH_4 urmată de o reacție intramoleculară în prezența unei soluții de HCl se formează produsul:



10. Care dintre compușii de mai jos prezintă configurație R:



Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

Acidul dicarboxilic **A** cu catenă liniară este un compus organic utilizat în industria alimentară, la prelucrarea vinurilor, a băuturilor din fructe și a produselor de patiserie.

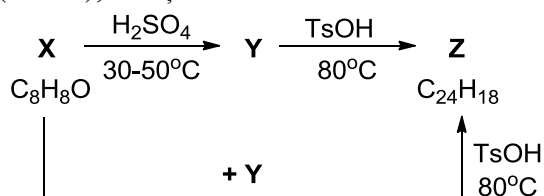
La 140°C , **A** pierde o moleculă de apă și se transformă în acidul **B**. Neutralizarea a 1 g de acid **B** necesită 172,4 mL de soluție de KOH 0,1 M. Încălzirea rapidă a acidului **A** la 180°C conduce la o anhidridă ciclică **C** corespunzătoare unui diastereoizomer (**D**) al acidului **B**. Dacă acidul **A** este încălzit cu precauție la 100°C , are loc deshidratarea acestuia, rezultând compusul **E**, care conține 41,39% carbon și 3,47% hidrogen (procente de masă) și nu reacționează cu o soluție de brom în CCl_4 . Acidul **F** cu catenă liniară are același număr de grupări carboxil cu diacidul **A** și conține mai puțin de 20 de atomi în moleculă. Prin arderea completă a unei probe de 10 g de acid **F** rezultă 3,6 g de apă și un gaz incolor, care prin barbotare într-o soluție apoasă alcalină este complet absorbit și masa soluției crește cu 11,73 g.

- Scrieți formula de structură a acidului **A**, având în vedere că acesta există sub forma a doi stereoizomeri optici.
- Scrieți formulele structurale ale compușilor **B**, **C**, **D** și **E**.
- Identificați compusul **F** și scrieți formulele de proiecție Fischer pentru stereoizomerii acestuia.
- Constantele de disociere ale acidului **A** sunt $10^{-3,46}$ și $10^{-5,10}$. Explicați, pe baza efectelor electronice, diferența de aciditate între cele două trepte de ionizare.

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

A. Compusul **X**, cu formula moleculară $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, dă reacția iodoformului și se transformă în mediu acid, la încălzire ușoară, în produsul **Y**. Reacția stoechiometrică între **X** și **Y**, catalizată de acidul *p*-toluensulfonic (TsOH) conduce la formarea lui **Z**, cu formula moleculară $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$. Compusul **Z** se poate obține și prin simpla încălzire a lui **Y**, în prezența aceluiași catalizator (TsOH), reacția având o stoechiometrie $\text{Y}:\text{Z}=3:2$ și apa ca produs secundar unic.

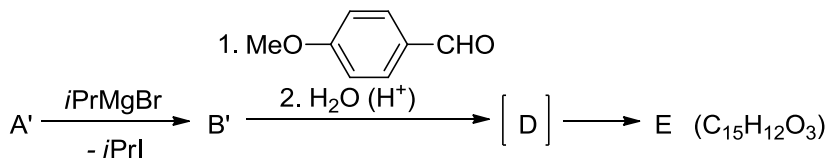
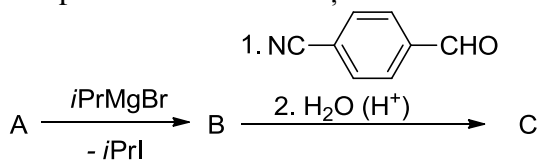


Cerințe:

- Scrieți structurile compușilor **X**, **Y**, **Z**.
- Scrieți și denumiți izomerii de configurație ai compusului **Y**.

B) Compușii **A** și **A'** sunt izomeri de poziție cu $\text{NE}=5$, au masa moleculară egală cu 262 g/mol și conțin în moleculă funcțiunea ester. Prin reacția cu bromura de izopropilmagneziu se formează compușii **B** și respectiv **B'**, dintre care **B'** are o structură chelatică. Tratarea cu aldehide

aromatice, urmată de hidroliză acidă, conduce în cazul lui **B** la un compus stabil **C**, în timp ce compusul **D** este instabil și trece imediat în compusul **E** cu formula moleculară $C_{15}H_{12}O_3$.



Scrieți formulele de structură pentru compușii **A**, **A'**, **B**, **B'**, **C**, **D** și **E**

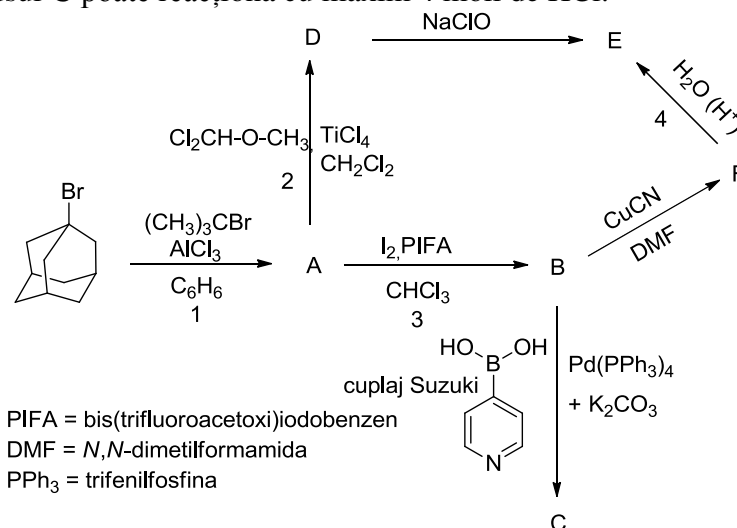
Subiectul al IV-lea

(30 de puncte)

Se dă schema de reacție de mai jos.

a) Identificați și scrieți formulele de structură ale compușilor **A**, **B**, **C**, **D**, **E** și **F** știind că:

- **A** este o hidrocarbură cu formula moleculară $C_{14}H_{18}$,
- un mol din compusul **E** poate reacționa cu maxim 4 moli de NaOH,
- un mol din compusul **C** poate reacționa cu maxim 4 moli de HCl.



b) Precizați tipul de mecanism pentru reacțiile notate în schemă cu 1,2,3 și 4

c) Descrieți mecanismul pentru reacția 1

Mase atomice: H-1; C-12, O-16, I-127

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

Prof. dr. Ion Grosu - Universitatea Babeș-Bolyai

Asist. dr. Mihaela Matache - Universitatea din București

Prof. Mariana Pop, Liceul Teoretic "Emil Racoviță", Baia-Mare

Prof. Nicoleta Drăgan, Colegiul Național "Jean Monnet", Ploiești

Prof. Paula Gavrilescu, Colegiul Național "Emil Racoviță", Iași

Prof. Janos Szoverfi, Colegiul Național "Unirea", Târgu-Mureș

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!