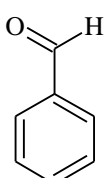
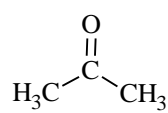
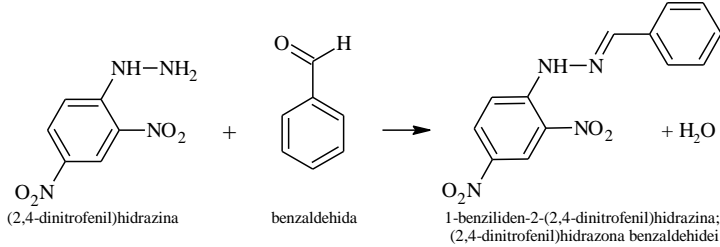
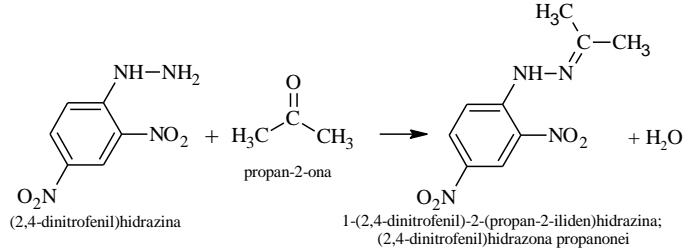
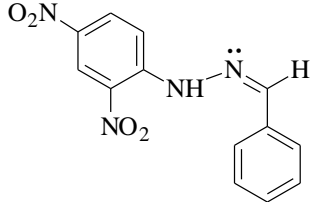
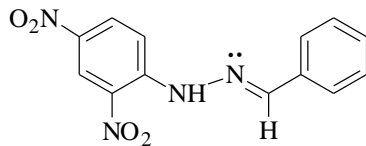


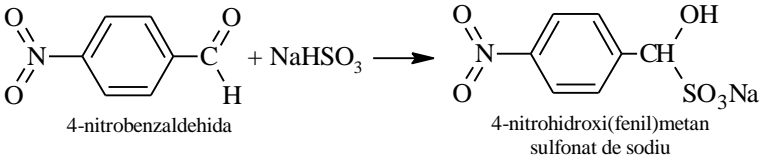
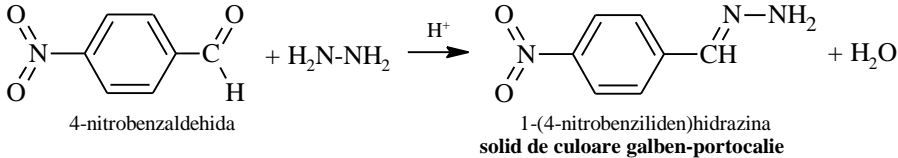
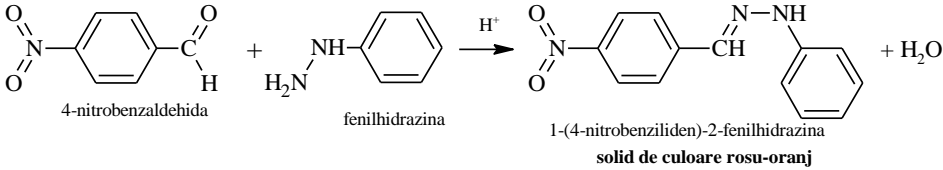
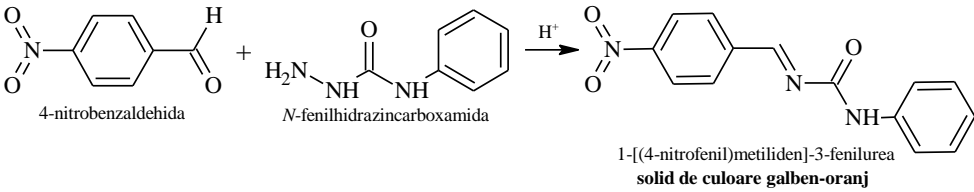
OLIMPIADA REPUBLICANĂ LA CHIMIE
Turul practic, 15 martie 2026, Clasa a XI-a
Barem de evaluare

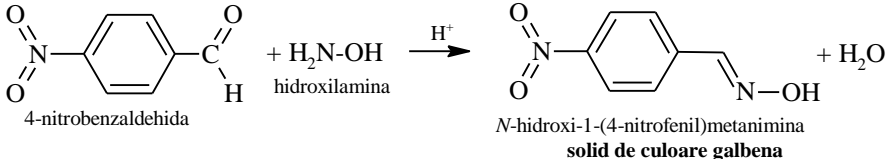
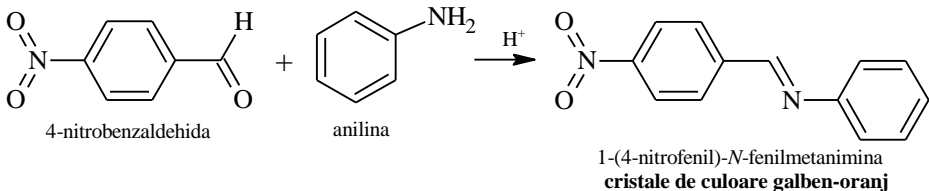
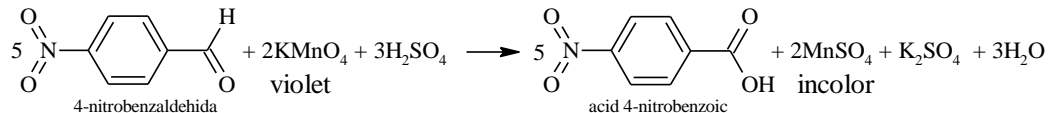
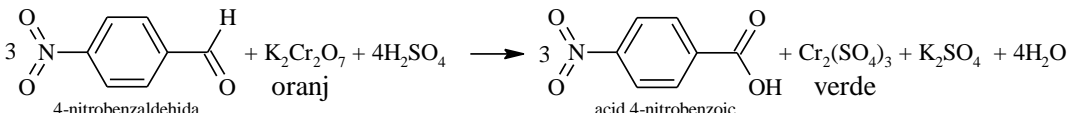
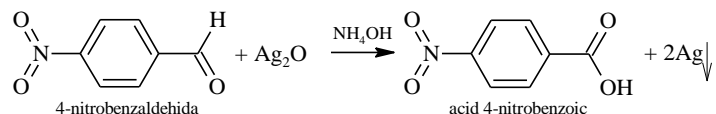
TOTAL: 40 puncte

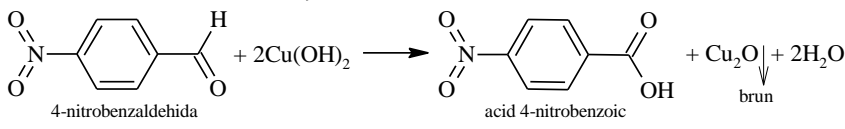
Nr.	Realizarea sarcinii:	Punct aj
Sarcina 1	1) Calculați valorile R_f pentru cele 4 substanțe analizate.	25 p.
	<p>Valoarea R_f pentru substanța-martor: (2,4-dinitrofenil)hidrazina - <i>DNPH</i>.</p> <p>Notă: Valorile R_f sunt evaluate cu o toleranță de $\pm 0,02-0,04$ în concordanță cu variațiile experimentale ale cromatografiei în strat subțire: dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,30 - 0,40 - se acordă 5 p. dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,27 - 0,29 sau 0,41 - 0,43 - se acordă 4 p. dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,24 - 0,26 sau 0,44 - 0,46 - se acordă 3 p. dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,21 - 0,23 sau 0,47 - 0,49 - se acordă 2 p. Pentru alte valori ale R_f se acordă – 1 p. Valoarea R_f pentru sistemul dat: $R_f (DNPH) = 0,34$</p>	
	<p>Valoarea R_f pentru substanța-martor M_1: (2,4-dinitrofenil)hidrazona benzaldehidei.</p> <p>Notă: Valorile R_f sunt evaluate cu o toleranță de $\pm 0,02-0,04$ în concordanță cu variațiile experimentale ale cromatografiei în strat subțire: dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,90 – 0,95 - se acordă 5 p. dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,87 – 0,89 sau 0,96 – 0,98- se acordă 4 p. dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,84 – 0,86 sau 0,99 – 1,00- se acordă 3 p. dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,81 – 0,83 - se acordă 2 p. Pentru alte valori ale R_f se acordă – 1 p. Valoarea R_f pentru sistemul dat: $R_f (M_1) = 0,92$</p>	
	<p>Valoarea R_f pentru substanța-martor M_2: (2,4-dinitrofenil)hidrazona propanonei.</p> <p>Notă: Valorile R_f sunt evaluate cu o toleranță de $\pm 0,02-0,04$ în concordanță cu variațiile experimentale ale cromatografiei în strat subțire: dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,80 – 0,90 - se acordă 5 p. dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,77 – 0,79 sau 0,91 – 0,98 - se acordă 4 p. dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,74 – 0,76 sau 0,99 – 1,00- se acordă 3 p. dacă valoarea R_f e cuprinsă în intervalul 0,71 – 0,73 - se acordă 2 p. Pentru alte valori ale R_f se acordă – 1 p. Valoarea R_f pentru sistemul dat: $R_f (M_2) = 0,86$</p>	
	Valoarea R_f pentru (2,4-dinitrofenil)hidrazona compusului carbonilic – CC substanța analizată.	

	<p>Varianta CC₁: Valoarea R_f pentru (2,4-dinitrofenil)hidrazona CC₁ = 0,92 ≈ R_f (2,4-dinitrofenil)hidrazona benzalhidei - M₁ = 0,92 => CC₁ este benzaldehyda.</p> <p>Varianta CC₂ Valoarea R_f pentru (2,4-dinitrofenil)hidrazona CC₂ = 0,90 ≈ R_f (2,4-dinitrofenil)hidrazona propanonei - M₂ = 0,86 => CC₂ este propanona.</p>													
	<p>Se completează tabelul cu valorile R_f (calculate cu o precizie de două cifre zecimale):</p> <table><tr><th>Substanța</th><th>Valoare R_f</th></tr><tr><td>substanța-martor DNPH: (2,4-dinitrofeni)hidrazina</td><td>0,34</td></tr><tr><td>substanța-martor M₁: (2,4-dinitrofenil)hidrazona benzalhidei</td><td>0,92</td></tr><tr><td>substanța-martor M₂ : (2,4-dinitrofenil)hidrazona propanonei</td><td>0,86</td></tr><tr><td rowspan="2">substanța analizată: (2,4-dinitrofenil)hidrazona compusului carbonilic CC</td><td>CC₁ - 0,92</td></tr><tr><td>CC₂ - 0,90</td></tr></table> <p>Notă: pentru completarea tabelului cu valorile R_f se acordă 1 p.</p>	Substanța	Valoare R _f	substanța-martor DNPH: (2,4-dinitrofeni)hidrazina	0,34	substanța-martor M₁: (2,4-dinitrofenil)hidrazona benzalhidei	0,92	substanța-martor M₂ : (2,4-dinitrofenil)hidrazona propanonei	0,86	substanța analizată: (2,4-dinitrofenil)hidrazona compusului carbonilic CC	CC₁ - 0,92	CC₂ - 0,90	1 p.	
Substanța	Valoare R _f													
substanța-martor DNPH: (2,4-dinitrofeni)hidrazina	0,34													
substanța-martor M₁: (2,4-dinitrofenil)hidrazona benzalhidei	0,92													
substanța-martor M₂ : (2,4-dinitrofenil)hidrazona propanonei	0,86													
substanța analizată: (2,4-dinitrofenil)hidrazona compusului carbonilic CC	CC₁ - 0,92													
	CC₂ - 0,90													
	<p>Notă: Se acordă o singură placă de siluol. Solicitarea celei de a doua – se penalizează cu minus 10 p.</p>													
	<p>2) Prin compararea valorii R_f, se identifică martorul asociat hidrazonei compusului carbonilic - CC - (substanța--analizată). Prezentați formula de structură a compusului carbonilic analizat.</p> <p>Varianta CC₁: benzaldehyda.</p> <div><p>benzaldehyda</p></div> <p>Varianta CC₂: propanona</p> <div><p>propan-2-ona</p></div> <p>Notă: 2,5 p. – pentru formula semidesfășurată corectă a compusului carbonilic; 2,5 p. – pentru fiecare denumire corectă; 0 p. – dacă se folosesc formule moleculare pentru compușii organici.</p>	4 p.												
Sarcina 2	<p>Ecuția reacției dintre (2,4-dinitrofenil)hidrazină și compusul carbonilic identificat. Denumiți hidrazona obținută.</p> <p>Varianta CC₁</p>		2 p.											

	<div style="text-align: center;">  <p>(2,4-dinitrofenil)hidrazina + benzaldehida → 1-benziliden-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazina; (2,4-dinitrofenil)hidrazona benzaldehidei + H₂O</p> </div> <p>Varianta CC₂</p> <div style="text-align: center;">  <p>(2,4-dinitrofenil)hidrazina + propan-2-ona → 1-(2,4-dinitrofenil)-2-(propan-2-iliden)hidrazina; (2,4-dinitrofenil)hidrazona propanonei + H₂O</p> </div> <p>Notă: 1 p. pentru ecuația reacției de condensare a (2,4-dinitrofenil)hidrazinei cu compusul carbonilic identificat CC; 1 p. – pentru denumirea corectă a hidrazonului obținute. Se acceptă atât denumiri sistematice, cât și triviale.</p>	
<p>Sarcina 3</p>	<p>Care dintre martorii propuși prezintă stereoisomeri? Prezentați formulele de structură și denumirea acestora.</p> <p>Stereoizomeri prezintă doar 1-benziliden-(2,4-dinitrofenil)hidrazina:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>(Z)-1-benziliden-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazina</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(E)-1-benziliden-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazina</p> </div> </div> <p>Notă: câte 2 p. pentru fiecare stereoisomer (1 p. – formula de structură corectă, 1 p. – denumirea corectă).</p>	<p>4 p.</p>
<p>Sarcina 4</p>	<p>Cum aplicând metoda CSS se poate determina sfârșitul unei reacții chimice dintre compușii organici. Argumentați succint.</p> <p>O variantă de răspuns:</p> <p>Prin aplicarea metodei cromatografiei în strat subțire (CSS) se poate monitoriza evoluția reacției prin compararea spot-urilor reactanților și ale produsului pe placă. La începutul reacției, pe cromatogramă se observă spotul reactantului. Pe măsură ce reacția avansează, apare spotul produsului, iar intensitatea spot-ului reactantului scade. Sfârșitul reacției este considerat atunci când spot-ul reactantului dispare, iar pe cromatogramă se observă doar spotul produsului, cu o valoare R_f diferită. Astfel, CSS permite determinarea rapidă și directă a momentului final al reacției, fără utilizarea altor metode analitice.</p> <p>Notă: Pentru altă formă corectă și logică de interpretare se acordă 5 p.</p>	<p>5 p.</p>
<p>Sarcina 5</p>	<p>Sarcina 5: Propuneți alte două metode chimice de identificare a compușilor carbonilici. Scrieți ecuațiile reacțiilor folosind drept exemplu 4-nitrobenzaldehida.</p>	<p>4 p.</p>
	<p>Metodele chimice de identificare a compușilor carbonilici se bazează pe reacții specifice care generează semnale analitice caracteristice. Pe lângă identificarea prin cromatografie în strat subțire (CSS), compușii carbonilici pot fi identificați prin metode fizico-chimice și chimice, care includ: reacția de adiție a bisulfidului de sodiu, reacțiile de condensare și de oxidare.</p>	

	<p>1. Adiția bisulfidului de sodiu la 4-nitrobenzaldehydă:</p> <p>Aldehidele și unele cetone alifactice formează combinații bisulfidice care sunt compuși solizi, stabili și care servesc la caracterizarea, separarea și purificarea compușilor carbonilici. Tratarea compușilor bisulfidici cu acizi sau baze, regenerează compușii carbonilici.</p> <div style="text-align: center;">  <p>4-nitrobenzaldehydă</p> <p>4-nitrohidroxi(fenil)metan sulfonat de sodiu</p> </div> <p>Pentru acești produși se folosesc denumiri uzuale: compusul bisulfitic al propanonei, compusul bisulfitic al benzalhidei etc.</p>	
	<p>2. Compușii carbonilici (aldehidele și cetonele) reacționează cu amoniacul și derivații acestuia: H_2N-Y și conduc la produși de adiție-eliminare care au formula generală $>C=N-Y$:</p> <p>Mai importante sunt reacțiile de condensare cu hidrazina, fenilhidrazina, semicarbazidele, hidroxilamina și condensarea aldehidelor cu aminele aromatice primare cu formare de baze Schiff.</p>	
	<p>Reacția de condensare a 4-nitrobenzaldehydei cu hidrazina:</p> <div style="text-align: center;">  <p>4-nitrobenzaldehydă</p> <p>1-(4-nitrobenzyliden)hidrazina solid de culoare galben-portocalie</p> </div> <p>Pentru acești produși de condensare se folosesc și denumiri uzuale: hidrazona propanonei, hidrazona benzalhidei etc.</p> <p>Hidrazonele sunt compuși solizi bine cristalizați, care prezintă puncte de topire caracteristice și bine definite, proprietate utilizată frecvent pentru identificarea compușilor carbonilici.</p>	
	<p>Reacția de condensare a 4-nitrobenzaldehydei cu fenilhidrazina:</p> <div style="text-align: center;">  <p>4-nitrobenzaldehydă</p> <p>fenilhidrazina</p> <p>1-(4-nitrobenzyliden)-2-fenilhidrazina solid de culoare roșu-oranj</p> </div> <p>Fenilhidrazonele sunt compuși solizi bine cristalizați, care prezintă puncte de topire caracteristice și bine definite, proprietate utilizată frecvent pentru identificarea compușilor carbonilici.</p> <p>Pentru acești produși de condensare se folosesc și denumiri uzuale: fenilhidrazona propanonei, fenilhidrazona benzalhidei etc.</p>	
	<p>Reacția de condensare a 4-nitrobenzaldehydei cu fenilsemicarbazida:</p> <div style="text-align: center;">  <p>4-nitrobenzaldehydă</p> <p>N-fenilhidrazincarboxamida</p> <p>1-[(4-nitrofenil)metiliden]-3-fenilurea solid de culoare galben-oranj</p> </div> <p>Fenilsemicarbazonele sunt compuși solizi bine cristalizați, care prezintă puncte de</p>	

	<p>topire caracteristice și bine definite, proprietate utilizată frecvent pentru identificarea compușilor carbonilici.</p> <p>Pentru acești produși de condensare se folosesc și denumiri uzuale: 4-nitrofenilsemicarbazona benzaldehidei, 4-nitrofenilsemicarbazona propanonei etc.</p>	
	<p>Reacția de condensare a a 4-nitrobenzaldehydei cu hidroxilamina:</p>  <p>Oximele sunt, în general, compuși solizi bine cristalizați, care prezintă puncte de topire caracteristice. Această proprietate permite utilizarea lor în identificarea compușilor carbonilici corespunzători.</p> <p>Pentru acești produși de condensare se folosesc și denumiri uzuale: oxima propanonei, oxima benzaldehidei etc.</p>	
	<p>Reacția de condensare a aldehydelor aromatice (4-nitrobenzaldehida) cu aminele aromatice primare (anilina), când se formează baze Schiff sau aldimine:</p>  <p>Pentru acești produși de condensare (baze Schiff) se folosesc și denumiri uzuale: aldimina benzaldehidei cu anilina, aldimina propan-2-onei cu anilina etc.</p> <p>Concluzie: Toți acești compuși de condensare servesc la identificarea, caracterizarea și dozarea compușilor carbonilici.</p>	
	<p>3. Oxidarea aldehydelor</p> <p>Datorită caracterului reducător aldehydele se oxidează ușor cu formarea acizilor carboxilici corespunzători.</p>	
	<p>a) Oxidarea cu soluție acidulată de permanganat de potasiu:</p>  <p>Aldehydele reduc ionul violet MnO_4^- până la ionul Mn^{2+} - incolor.</p>	
	<p>b) Oxidarea cu soluție acidă de dicromat de potasiu:</p>  <p>Aldehydele reduc ionul $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oranj până la ionul Cr^{3+} - verde.</p>	
	<p>c) Oxidarea cu soluția de hidroxid diaminoargint(I), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, numit și reactiv Tollens:</p>  <p>Aldehydele reduc argintul din Ag_2O.</p>	1

<p>d) Oxidarea cu $\text{Cu}(\text{OH})_2$, numit și reactiv Fehling:</p> <div style="text-align: center;">  <p>4-nitrobenzaldehida acid 4-nitrobenzoic brun</p> </div> <p>Aldehydele reduc $\text{Cu}(\text{OH})_2$ la oxid de cupru(I) Cu_2O – precipitat brun.</p> <p>Notă: câte 1,5 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; câte 0,5 p. pentru toți coeficienții corecți.; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p>		
<p>Concluzie:</p> <p>Pentru identificarea compușilor carbonilici se utilizează frecvent o combinație de metode (fizice, chimice și fizico-chimice), deoarece fiecare metodă prezintă avantaje și limitări.</p>		