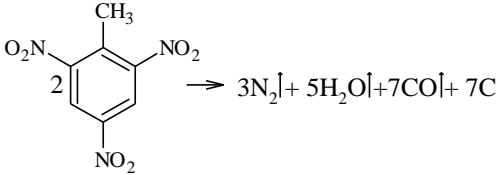
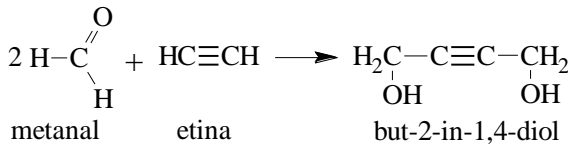


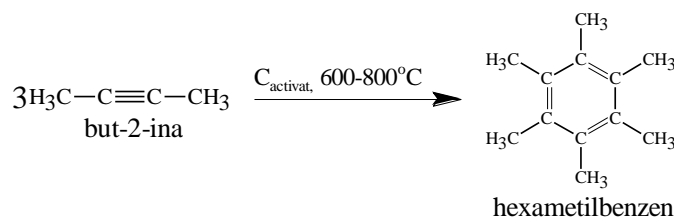
## Solutii si barem de evaluare

Item	Soluții și norme de evaluare	Punctaj	Total punctaj
Test	<p><b>1.</b> Partea de masă (%) a carbonului în produsul <b>X</b>, obținut în rezultatul oxidării etenei conform schemei:</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2} \text{X}$ <p>este egală cu: <b>a)</b> 54,54; <b>b)</b> 32,32; <b>c)</b> 43,43; <b>d)</b> 21,21; <b>e)</b> 65,65.</p> <p><b>Răspuns: a)</b> 54,54</p> <p><b>Rezolvare:</b> La oxidarea catalitică a etenei în prezența <math>\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2</math> se obține <b>etanal</b>:</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ <p style="text-align: center;">etanal <b>X</b></p> <p><math>\omega(\text{C})</math> în <math>\text{C}_2\text{H}_4\text{O}</math> = 54,54%</p> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 0,5 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	0,5 p.	8 p.
	<p><b>2.</b> Compusul organic <b>Y</b> se supune reacției de hidroliză bazică:</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{HC}}} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Z}$ <p style="text-align: center;"><b>Y</b></p> <p>O altă metodă de obținere a produsului de reacție <b>Z</b> este:</p> <p><b>a)</b> condensarea aldolică dintre o aldehydă alifatică și o aldehydă aromatică;  <b>b)</b> oxidarea cu soluție acidulată de <math>\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math> a unui diol saturat;  <b>c)</b> condensarea crotonică dintre două cetone;  <b>d)</b> condensarea aldolică dintre o aldehydă alifatică și o cetonă mixtă;  <b>e)</b> oxidarea cu soluție acidulată de <math>\text{KMnO}_4</math> a unui diol nesaturat.</p> <p><b>Răspuns: d)</b> condensarea aldolică dintre o aldehydă alifatică și o cetonă mixtă</p> <p><b>O metodă de rezolvare:</b> Compusul organic <b>Z</b> (3-hidroxi-2-metil-1-fenilbutan-1-ona) se obține în rezultatul reacției de hidroliză bazică a compusului <b>Y</b> - (1,1,3-tricloro-2-metilbutil)benzen:</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{HC}}} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \left[ \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{HC}}} \right] \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{HC}}}$ <p style="text-align: center;">(1,1,3-tricloro-2-metilbutil)benzen <b>Y</b>      instabil      3-hidroxi-2-metil-1-fenilbutan-1-ona <b>Z</b></p> <p>La fel, compusul <b>Z</b> se obține și în rezultatul condensării aldolice a etanalului</p>	1 p.	

	<p>cu 1-fenil-1-propan-1-ona:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	
	<p><b>3.</b> Partea de masă (%) a oxigenului în produsul obținut în rezultatul interacțiunii acidului propanoic cu oxidul de etilenă este:</p> <p>a) 20,09;    b) 40,67;    c) 41,01;    d) 56,67;    e) 30,05.</p> <p><b>Răspuns: b) 40,67</b></p> <p><b>Rezolvare:</b> Oxidul de etilenă reacționează ușor cu acizii carboxilici, cu deschiderea ciclului epoxidic, formând esteri hidroxicilici:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p><math>\omega(\text{O})</math> în <math>\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3 = 40,67\%</math></p> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 0,5 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	0,5 p.
	<p><b>4.</b> Compusului cu formula moleculară <math>\text{C}_2\text{HBrClF}</math> îi corespunde un număr de izomeri (inclusiv stereoizomeri) egal cu:</p> <p>a) 2;    b) 3;    c) 4;    d) 5;    e) 6.</p> <p><b>Răspuns: e) 6</b></p> <p><b>Rezolvare:</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;"> <p>(Z)-2-bromo-1-cloro-1-fluoretena</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(Z)-1-bromo-1-cloro-2-fluoretena</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(Z)-1-bromo-2-cloro-1-fluoretena</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(E)-2-bromo-1-cloro-1-fluoretena</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(E)-1-bromo-1-cloro-2-fluoretena</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(E)-1-bromo-2-cloro-1-fluoretena</p> </div> </div> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 0,5 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	0,5 p.
	<p><b>5.</b> Prin reacția unei aldehide cu iodura de metil-magneziu, urmată de hidroliză, se obține un compus cu o masă moleculară cu 22,85% mai mare decât masa moleculară a aldehidei inițiale. Aldehida inițială are formula:</p> <p>a) <math>\text{C}_2\text{H}_4\text{O}</math>;    b) <math>\text{C}_4\text{H}_6\text{O}</math>;    c) <math>\text{C}_3\text{H}_6\text{O}</math>;    d) <math>\text{C}_2\text{H}_6\text{O}</math>;    e) <math>\text{C}_5\text{H}_8\text{O}</math></p> <p><b>Răspuns: b) <math>\text{C}_4\text{H}_6\text{O}</math></b></p> <p><b>O variantă de rezolvare:</b></p>	1 p.

	$\frac{100 \text{ g}}{M(RCHO) \text{ g/mol}} \cdot \frac{R-CHO}{1} + H_3C-MgI \xrightarrow{HOH} \frac{122,85 \text{ g}}{[M(RCHO) + 16] \text{ g/mol}} \cdot \frac{R-\underset{\substack{  \\ OH}}{HC}-CH_3}{1} + MgIOH$ <p>Fie <math>M(RCHO)</math> – masa moleculară a aldehydei.          Atunci compusul obținut va avea masa moleculară: <math>[M(RCHO) + 16] \text{ g/mol}</math>          Se obține ecuația: <math>122,85 M(RCHO) = 100[M(RCHO) + 16]</math>.          De unde: <math>M(RCHO) = 70 \text{ g/mol}</math>.          Respectiv: <math>M(R) = (70 - 12 + 1 + 16) \text{ g/mol}</math>.  <math>M(R) = 70 - 29 = 41 \text{ g/mol}</math>.          Radicalul hidrocarbonat poate conține maxim <b>3</b> atomi de carbon și <b>5</b> atomi de hidrogen (<math>41 - 3 \cdot 12 = 5</math>).          Formula moleculară pentru <math>R</math> va fi: <math>C_3H_5</math>          Formula moleculară a aldehydei: <math>C_4H_6O</math>.</p> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>		
	<p><b>6.</b> În rezultatul exploziei 2,4,6-trinitrotoluenului se formează:</p> <p>a) <math>CO</math>, <math>C</math>, <math>N_2</math>, <math>H_2O</math>;    b) <math>CO_2</math>, <math>NO_2</math>, <math>H_2O</math>, <math>CH_4</math>;    c) <math>CO</math>, <math>H_2</math>, <math>CH_4</math>, <math>NO</math>;          d) <math>C</math>, <math>NO</math>, <math>CH_4</math>, <math>CO</math>;    e) <math>C</math>, <math>C_2H_2</math>, <math>CH_4</math>, <math>CO_2</math></p> <p><b>Răspuns:</b> a) <math>CO</math>, <math>C</math>, <math>N_2</math>, <math>H_2O</math></p> <p><b>Rezolvare:</b>          Ecuația reacției care însoțește procesul de explozie al 2,4,6-trinitrotoluenului poate fi redată prin ecuația:</p> <div style="text-align: center;">  <math display="block">\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6 \rightarrow 3N_2 + 5H_2O + 7CO + 7C</math> </div> <p>În realitate, explozia produce un amestec mai complex de produși (<math>CO_2</math>, <math>NO_x</math>, etc.), dar ecuația de mai sus este <b>corectă din punct de vedere stoichiometric</b> și acceptată academic.</p> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	1 p.	
	<p><b>7.</b> Condensarea etinei cu exces de metanal conduce la formarea următorului compus:</p> <p>a) but-2-en-1,2-diol;    b) but-2-en-2,3-diol;    c) but-2-in-1,4-diol;          d) butan-1,4-diol;    e) butan-1,2-diol.</p> <p><b>Răspuns:</b> c) but-2-in-1,4-diol</p> <p><b>Rezolvare:</b>          Unii compuși carbonilici pot condensa cu alți compuși organici care conțin atomi de hidrogen acidificați aflați în poziția <math>\alpha</math> (poziția 2) față de grupa atrăgătoare de electroni:</p> <div style="text-align: center;">  <math display="block">2 H-C(=O)-H + HC\equiv CH \rightarrow H_2C(OH)-C\equiv C-CH_2(OH)</math> <p style="text-align: center;">metanal                      etina                      but-2-in-1,4-diol</p> </div> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	1 p.	

<p>8. Câți dintre compușii cu formula moleculară <math>C_5H_{12}O</math> posedă activitate optică?</p> <p>a) 1;    b) 2;    c) 3;    d) 4;    e) 5.</p> <p><b>Răspuns: d) 4</b></p> <p><b>Rezolvare:</b></p> <p>Formula moleculară <math>C_5H_{12}O</math> corespunde alcoolilor monohidroxicici saturați și eterilor. Reeșind din formulele de structură ale izomerilor corespunzători alcoolilor monohidroxicici și eterilor, activitate optică (atom de carbon asimetric) posedă 4 izomeri:</p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OH</math> <p>pentan-1-ol</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{\overset{*}{CH}}-CH_2-OH</math> <p>pentan-2-ol</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3</math> <p>pentan-3-ol</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{\overset{*}{CH}}-CH_2-OH</math> <p>2-metilbutan-1-ol</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-CH_2-\underset{\substack{  \\ OH}}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3</math> <p>2-metilbutan-2-ol</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-\underset{\substack{  \\ OH}}{\overset{CH_3}{CH}}-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{\overset{*}{CH}}-CH_3</math> <p>3-metilbutan-2-ol</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-\underset{\substack{  \\ H_3C}}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-OH</math> <p>2,2-dimetilpropan-1-ol</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_2-OH</math> <p>3-metilbutan-1-ol</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3</math> <p>butil metil eter</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3</math> <p>1-etoxipropân</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3</math> <p>dietil eter</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">CH_3-\underset{\substack{  \\ O-CH_3}}{\overset{*}{CH}}-CH_2-CH_3</math> <p>butan-2-il metil eter</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3C-O-CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-CH_3</math> <p>1-metoxi-2-metilpropan</p> </div> </div> <p><b>Notă:</b> este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	1 p.
<p>9. Prin încălzirea but-2-inei la <math>600-800^\circ C</math> în prezența cărbunelui activ, se obține:</p> <p>a) butan;    b) but-2-ena;    c) hexametilenbenzen; d) 1,3,5-trimetilbenzen;    e) butan-2-ona</p> <p><b>Răspuns: c) hexametilenbenzen</b></p> <p><b>Rezolvare:</b></p> <p>La încălzirea but-2-inei la <math>600-800^\circ C</math> în prezența cărbunelui activ se obține hexametilenbenzenul:</p>	0,5 p.



**Notă:** este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 0,5 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

**10.** Se consideră sinteza:



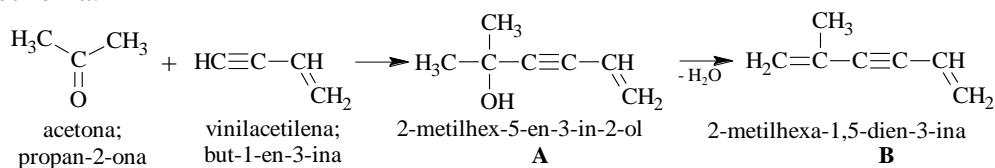
Referitor la compusul **B**, sunt corecte afirmațiile:

- a) pentru hidrogenarea în prezență de  $\text{Pd}/\text{Pb}^{2+}$  a 460 g compus, se consumă 112 L (c.n.) de  $\text{H}_2$ ;
- b) are denumirea 2-metilhexa-1,5-dien-3-ină;
- c) este o hidrocarbură cu  $\text{NE} = 4$ ;
- d) este izomer de funcțiune cu toluenul;
- e) toate afirmațiile sunt corecte.

**Răspuns:** e) toate afirmațiile sunt corecte

**Rezolvare:**

Adiția vinilacetilenei la acetonă conduce la substanța **A** (2-metilhex-5-en-3-in-2-ol). Substanța **A** este supusă deshidratării și se obține hidrocarbura nesaturată – **B** (2-metilhexa-1,5-dien-3-ina). Procesul poate fi redat de schema:



a) Produsul final **B** are formula moleculară:  $\text{C}_7\text{H}_8$  și  $M(\text{C}_7\text{H}_8) = 92 \text{ g/mol}$ . Folosirea catalizatorului  $\text{Pd}/\text{Pb}^{2+}$  (catalizator Lindlar) permite hidrogenarea legăturii triple până la legătura dublă.

$$\nu(\text{C}_7\text{H}_8) = \frac{460 \text{ g}}{92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5 \text{ mol}$$

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{112 \text{ L}}{22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 5 \text{ mol}$$

Deci, pentru hidrogenarea a 5 mol de substanță **B** sunt necesari 5 mol de  $\text{H}_2$ .

b) Substanța **B** se numește 2-metilhexa-1,5-dien-3-ina.

$$\text{c) } NE(\text{C}_7\text{H}_8) = \frac{1}{2}(7(4-2) + 8(1-2) + 2) = 4$$

d) Toluenu are formula moleculară  $\text{C}_7\text{H}_8$  și este o hidrocarbură aromatică. Substanța **B** la fel are formula moleculară  $\text{C}_7\text{H}_8$ , dar este o hidrocarbură aciclică nesaturată. Conform definiției: substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar cu funcțiuni diferite sunt *izomeri de funcțiune* (de clasă).

**Notă:** este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 1 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

<b>Prob. 1</b>	<p>Acidul 4-aminobenzoic este un metabolit esențial pentru multe microorganisme. Acest compus este folosit de bacterii ca precursor* în sinteza acidului folic, care, la rândul său, servește ca un intermediar important în sinteza acizilor nucleici.</p> <p><i>*precursor – substanța, care în reacțiile chimice precedă sinteza altor compuși mai complecși.</i></p> <div data-bbox="576 315 1070 501" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;">acid folic</p> </div> <p>Preparatele sulfonamidice antibacteriene, descoperite în anii 30 ai secolului trecut, sunt analogi structurali ai acidului 4-aminobenzoic. Aceste substanțe inhibă biosinteza acidului folic în celulele bacteriene, ceea ce conduce la formarea unor antimetaboliți care limitează creșterea și multiplicarea bacteriilor.</p> <p>Preparatele sulfonamidice pot fi obținute pornind de la benzen. Spre exemplu, sulfapiridina, un reprezentant al acestei clase de compuși, se obține conform schemei:</p> <div data-bbox="277 786 1353 913" data-label="Chemical-Block"> <math display="block">\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{A} \xrightarrow{\text{Fe/HCl}} \text{B} \xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \text{C} \xrightarrow{\text{HOSO}_2\text{Cl}} \text{D} \xrightarrow{\text{pyridin-2-ylamine}} \text{E} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+} \text{F}</math> <p style="text-align: right;">sulfapiridina</p> </div> <p>a) Prezentați formulele de structură și denumiți compușii A – F. b) Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor menționate în schemă.</p>	<b>12 p.</b>
	<p><b>Rezolvare:</b></p> <p>a) Formulele de structură ale compușilor A - F:</p> <div data-bbox="368 1111 1182 1335" data-label="Chemical-Block"> </div> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a compușilor A - F.</p>	<b>3 p.</b>
	<p><b>Denumirile compușilor A - F:</b></p> <p>A – nitrobenzen; B – anilina sau aminobenzen; C – acetanilida sau N-fenilacetamida; D – clorura acidului 4-acetilaminobenzensulfonic; E – N-[4-(piridin-2-ilsulfamoil)fenil]acetamida sau acetilsulfapiridina; F – sulfapiridina sau 4-amino-N-(piridin-2il)benzensulfonamida.</p> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru fiecare denumire corectă a compușilor A - F. Se acceptă atât denumiri sistematice, cât și triviale.</p>	<b>3 p.</b>
	<p>b) Ecuațiile reacțiilor menționate în schemă:</p> <div data-bbox="552 1809 987 1957" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;">benzen                      nitrobenzen A</p> </div> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p>	<b>1 p.</b>

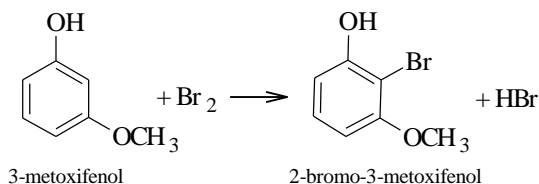
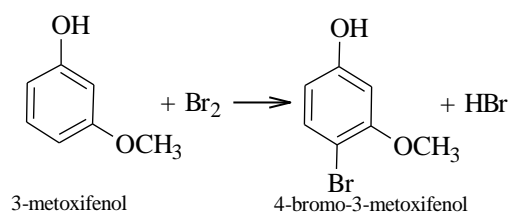
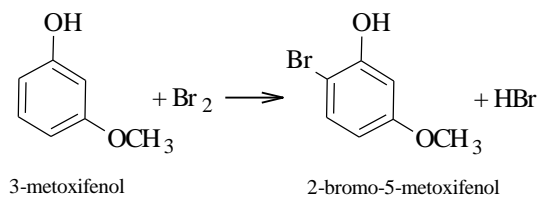
<div data-bbox="542 168 989 324" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;"> <chem>c1ccccc1[N+](=O)[O-]</chem> + 6[H] <math>\xrightarrow{\text{Fe/HCl}}</math> <chem>Nc1ccccc1</chem> + 2H<sub>2</sub>O        nitrobenzen <b>A</b>                      anilina <b>B</b> </p> </div> <p><b>Notă:</b> 0,75 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici; 0,25 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	1 p.	
<div data-bbox="438 504 1125 660" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;"> <chem>Nc1ccccc1</chem> + <chem>CC(=O)OC(=O)C</chem> <math>\rightarrow</math> <chem>CC(=O)Nc1ccccc1</chem> + <chem>CC(=O)O</chem>        anilina <b>B</b>                      anhidrida acetica                      acetanilida <b>C</b> </p> </div> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare.</p>	1 p.	
<div data-bbox="446 795 1117 952" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;"> <chem>CC(=O)Nc1ccccc1</chem> + HOSO<sub>2</sub>Cl <math>\rightarrow</math> <chem>CC(=O)Nc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1</chem> + H<sub>2</sub>O  <i>N</i>-fenilacetamida; acetanilida <b>C</b>                      clorura acidului 4-acetilaminobenzenesulfonic <b>D</b> </p> </div> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p>	1 p.	
<div data-bbox="359 1086 1181 1310" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;"> <chem>CC(=O)Nc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1</chem> + <chem>Nc1ccncc1</chem> <math>\rightarrow</math> <chem>CC(=O)Nc1ccc(NS(=O)(=O)c2ccncc2)cc1</chem> + HCl        clorura acidului 4-acetilaminobenzenesulfonic <b>D</b>                      2-aminopiridina                      <i>N</i>-[4-(piridin-2-ilsulfamoil)fenil]-acetamida; acetilsulfapiridina <b>E</b> </p> </div> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p>	1 p.	
<div data-bbox="375 1444 1189 1702" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;"> <chem>CC(=O)Nc1ccc(NS(=O)(=O)c2ccncc2)cc1</chem> + HOH <math>\xrightarrow{\text{H}^+}</math> <chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)Nc2ccncc2)cc1</chem> + <chem>CC(=O)O</chem>  <i>N</i>-[4-(piridin-2-ilsulfamoil)fenil]-acetamida; acetilsulfapiridina <b>E</b>                      4-amino-<i>N</i>-(piridin-2il)-benzenesulfonamida; sulfapiridina <b>F</b> </p> </div> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p>	1 p.	

<b>Prob. 2</b>	<p>Compușii naturali <b>A</b> și <b>A<sub>1</sub></b> sunt izomeri de poziție și se regăsesc în păstăile plantei <i>Vanilla planifolia</i>. Compusul <b>A</b> este utilizat pe scară largă ca agent aromatizant în industria alimentară, în special la prepararea produselor de cofetărie, precum și în industria parfumurilor.</p> <p>Compusul <b>A</b> se caracterizează prin următoarele proprietăți:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- conform rezultatelor analizei elementale <math>\omega(C) = 63,15\%</math> și <math>\omega(H) = 5,30\%</math>;</li> <li>- reacționează atât cu sodiu metalic, cât și cu hidroxidul de sodiu, cu formarea unui compus monosodat <b>C</b>;</li> <li>- participă ușor la reacții de substituție cu halogenii; în reacția cu bromul formează un singur produs monobromoderivat <b>D</b>, și, 0,19 g de compus <b>A</b> reacționează complet cu 20 g soluție de apă de brom cu <math>\omega(Br_2) = 1\%</math>;</li> <li>- participă în reacția „oglinzii de argint” cu formarea compusului organic <b>B</b>, care la temperatură ridicată suferă o reacție de decarboxilare cu formarea compusului <b>E</b>, iar compusul <b>E</b> reacționează cu bromul în raport molar 1:1 și formează un amestec de doi monobromoderivați izomeri <b>F</b> și <b>G</b>.</li> </ul> <p>Compusul <b>A<sub>1</sub></b> manifestă proprietăți chimice similare proprietăților compusului <b>A</b>. În structura compusului <b>A<sub>1</sub></b> toți substituenții legați de structura de bază sunt vicinali (au cea mai mică sumă a indicilor de poziție).</p> <p>a) Determinați formula moleculară a compusului <b>A</b>. Prezentați formulele de structură și denumiți compușii <b>A</b> și <b>A<sub>1</sub></b>. Confirmați răspunsul prin calcule. Justificați modul de stabilire a formulelor de structură.</p> <p>b) Prezentați formulele de structură și denumiți compușii <b>B</b>, <b>C</b>, <b>D</b>, <b>E</b>, <b>F</b> și <b>G</b>.</p> <p>c) Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor menționate în problemă.</p>	<b>20 p.</b>
	<b>O variantă de rezolvare:</b>	
	<p>a) <b>Determinarea formulei moleculare a compusului A.</b></p> <p>Se calculează <math>\nu(Br_2)</math> consumat în reacția cu compusul <b>A</b>:</p> $\omega(Br_2) = \frac{m_{subst.(Br_2)}}{m_{sol.(Br_2)}} \cdot 100\% \Rightarrow m_{subst.(Br_2)} = 0,2 \text{ g}.$ <p>Respectiv, <math>\nu(Br_2) = \frac{0,2 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} = 0,00125 \text{ mol}.</math></p> <p>Conform condiției (în reacția cu bromul formează un singur produs monobromoderivat): <math>\nu(A) = \nu(Br_2) = 0,00125 \text{ mol}.</math></p> <p>Atunci, <math>M(A) = \frac{m}{\nu} = \frac{0,19 \text{ g}}{0,00125 \text{ mol}} = 152 \text{ g/mol}.</math></p> <p>Folosind părțile de masă ale carbonului și hidrogenului, se calculează numărul de atomi ai acestor elemente în compoziția substanței <b>A</b> (<math>C_xH_yO_z</math>):</p> $\omega(C) = \frac{12x}{152} \cdot 100\%, \text{ de unde } x = 8$ $\omega(H) = \frac{1y}{152} \cdot 100\%, \text{ de unde } y = 8$ $M_r(C_8H_8O_z) = 12 \cdot 8 + 8 \cdot 1 + z \cdot 16 = 152, \text{ de unde } z = 3.$ <p>Formula moleculară a substanței <b>A</b> este <math>C_8H_8O_3</math>.</p> <p><b>Notă:</b> 2 p. pentru formula moleculară identificată corect și confirmată prin calcule, folosind cantitatea de brom consumată pentru reacția de substituție și părțile de masă ale carbonului și hidrogenului.</p>	2 p.
	<p><b>Identificarea grupelor functionale.</b></p> <p>Pentru elucidarea structurii este utilă evaluarea numărului total de cicluri și/sau legături multiple din molecula substanței <b>A</b> - <math>C_8H_8O_3</math>, exprimată de nesaturarea</p>	

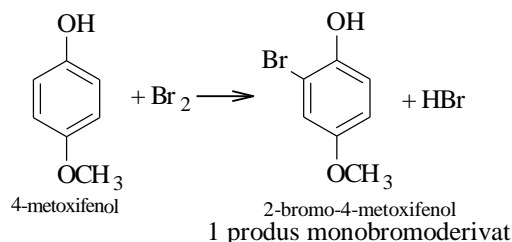


<p>echivalentă (NE): <math>NE(C_8H_8O_3) = \frac{1}{2}(8(4 - 2) + 8(1 - 2) + 3(2 - 2) + 2) = 5</math>. Pentru <math>NE = 5</math>, se poate presupune un nucleu benzenic și o legătură dublă.</p>	<p>Conform condiției problemei: „... compusul <b>A</b> reacționează atât cu sodiu metalic, cât și cu hidroxidul de sodiu, cu formarea unui compus monosodat”, ceea ce indică la prezența unei grupe cu caracter acid, care poate fi o grupă OH fenolică, deoarece acest compus „... participă ușor la reacții de substituție cu halogenii”.</p> <p>Faptul, că compusul <b>A</b> participă în reacția „oglinzii de argint” indică la prezența grupei aldehydice (<math>-CH=O</math>).</p> <p>Deci, compusul <b>A</b> are structura schematică:</p> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_x - \text{CH}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru identificarea și argumentarea prezenței inelului aromatic, grupei hidroxilice și a grupei aldehydice.</p>	<p>0,5 p.</p>
<p><b>Determinarea substituentului R.</b></p> <p>Din structura schematică determinată anterior: <math>M_r(R + H_x) = (C_8H_8O_3) - Mr(7C) - Mr(2O) - Mr(2H) \Rightarrow M_r(R + H_x) = 152 - 118 = 34</math>.</p> <p>Reieșind din valoarea obținută, pentru substituentul (<math>R + H_x</math>) se pot propune următoarele variante de compoziții:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <math>M_r(R + H_x) = CH_3O + 3H</math></li> <li>2) <math>M_r(R + H_x) = CH_3 + OH + 2H</math></li> <li>3) <math>M_r(R + H_x) = CH_2OH + 3H</math></li> </ol> <p>Corectă este structura corespunzătoare variantei 1),</p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p>întrucât grupele OH suplimentare din variantele 2) și 3) ar conduce la derivați disodați în reacțiile cu sodiul metalic și/sau hidroxidul de sodiu, ceea ce nu corespunde condiției problemei.</p> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru identificarea prezenței grupei metoxi- (<math>-OCH_3</math>).</p>	<p>0,5 p.</p>
<p>Pentru determinarea formulelor de structură ale compușilor <b>A</b> și <b>A1</b>, trebuie de analizat produșii <b>B</b>, <b>E</b>, <b>F</b> și <b>G</b>.</p> <p>Conform condiției problemei „compusul <b>A</b> participă în reacția „oglinzii de argint” și formează compusul organic <b>B</b>, care la temperatură ridicată suferă o reacție de decarboxilare cu formarea compusului <b>E</b>, iar compusul <b>E</b> reacționează cu bromul în raport molar 1:1 și formează un amestec de doi monobromoderivați izomeri <b>F</b> și <b>G</b>”, ceea ce poate fi ilustrat cu ajutorul schemei:</p>	$\begin{array}{ccccc} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \\ \textbf{A} \end{array} & \xrightarrow[\text{-2Ag}]{\text{Ag}_2\text{O}} & \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 - \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \\ \textbf{B} \end{array} & \xrightarrow[\text{-CO}_2]{t^\circ} & \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \textbf{E} \end{array} = \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$ <p>Compusul <b>E</b> (metoxifenolul) există sub forma a 3 izomeri: 2-, 3- și 4-metoxifenol. Fenolii participă ușor (fără catalizator) în reacțiile de substituție în pozițiile <i>orto</i>- și <i>para</i>- față de grupa <math>-OH</math>. În cazul metoxifenolului poziția în care va avea loc substituția depinde de poziția grupei metoxi-, respectiv, trebuie analizate ecuațiile reacțiilor de bromurare ale celor 3 izomeri ai metoxifenolului.</p>	

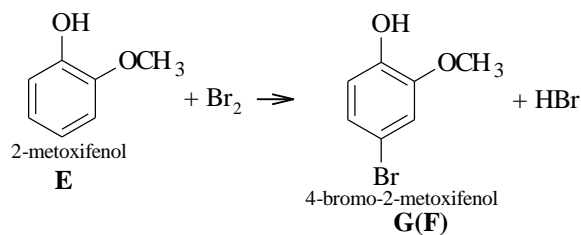
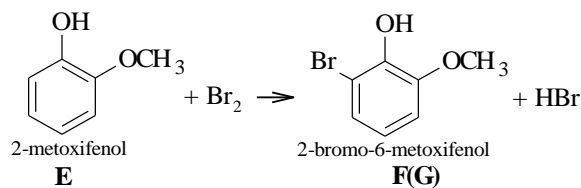
Bromurarea 3-metoxifenolului decurge cu formarea a 3 izomeri monobromurați. Deoarece izomerii se formează în diferit raport procentual, este corect de prezentat procesul în 3 ecuații separate:



Bromurarea 4-metoxifenolului conduce la un singur monobromoderivat:



Bromurarea 2-metoxifenolului are loc cu formarea de doi monobromoderivați izomeri, ceea ce corespunde conțiției problemei – compușii **F** și **G**. Compușii **F** și **G** se formează în diferit raport procentual și corectă este prezentarea reacției în 2 ecuații separate:

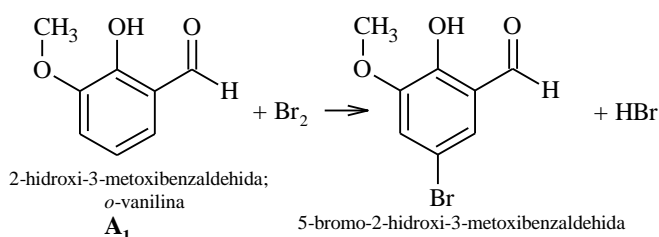
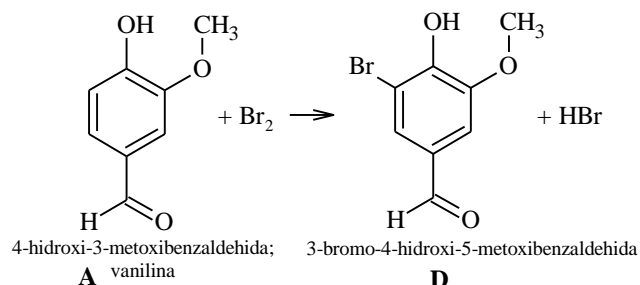
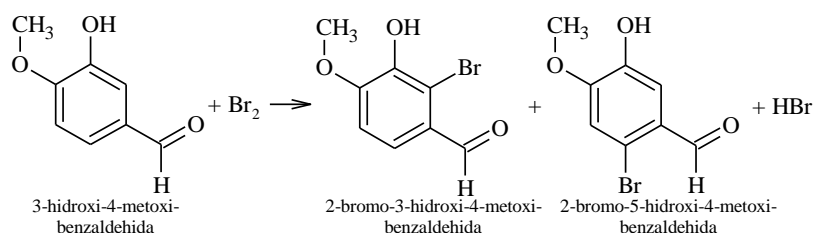
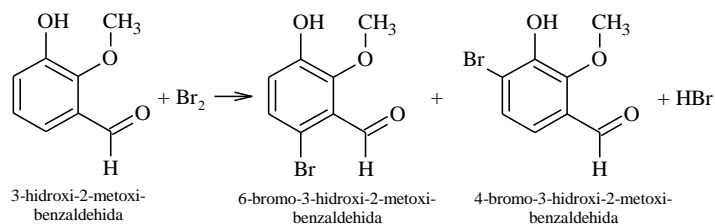


Compușii **A** și **A<sub>1</sub>** vor conține fragmentul 2-metoxifenolului, la care este atașată o grupă aldehydică.

**Notă:** 0,5 p. pentru identificarea fragmentului 2-metoxifenolului; 0,5 p. pentru argumentare în baza numărului de bromoderivați.

1 p.

Compusul ce conține fragmentul 2-metoxifenolului, la care este atașată o grupă aldehydică, există în formă de 4 izomeri, dintre care doi izomeri formează un monobromoderivat:



Respectiv, compușii **A** / **A<sub>1</sub>** reprezintă 2- / 4- hidroxi-3-metoxibenzaldehida.  
**Notă:** câte 0,75 p. pentru identificarea fiecărui izomer (2-hidroxi- și 4-hidroxi-) din patru izomeri posibili; câte 0,5 p. pentru argumentare în baza numărului de bromoderivați.

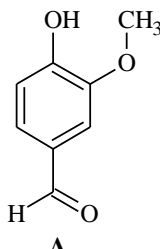
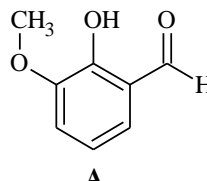
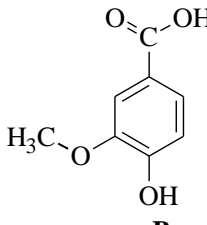
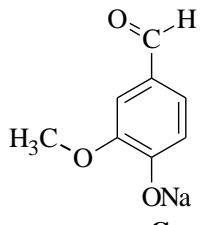
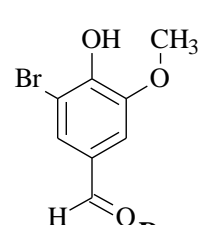
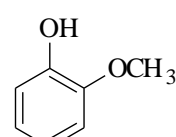
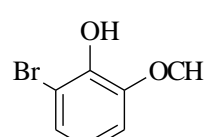
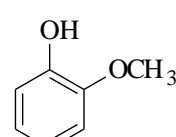
2 p.

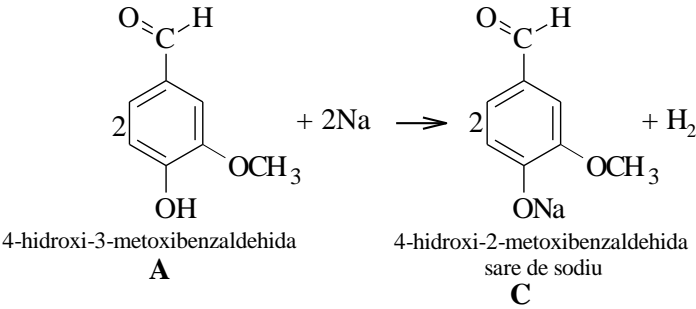
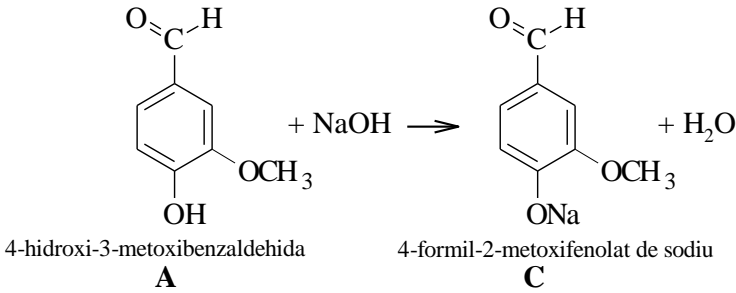
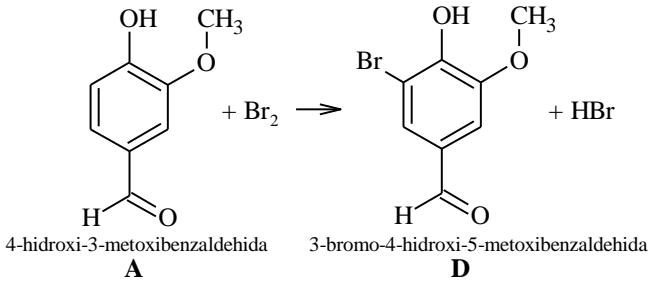
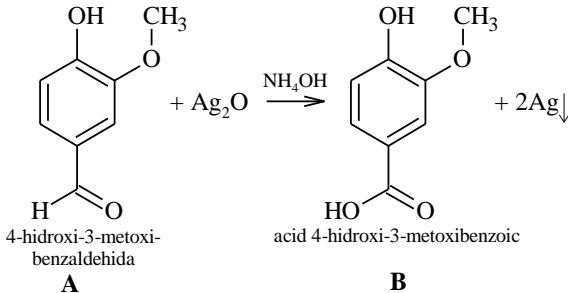
În 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă toate grupele funcționale (–OH, –OCH<sub>3</sub> și –CH=O) sunt plasate vicinal (pozițiile 1, 2 și 3) și au cea mai mică sumă a indicilor de poziție (1 + 2 + 3 = 6), deci această structură este atribuită compusului **A<sub>1</sub>** (*orto*-vanilina).

4-Hidroxi-3-metoxibenzaldehida, în care suma indicilor de poziție este mai mare (1 + 3 + 4 = 8), reprezintă compusul **A** (vanilina, *para*-vanilina).

**Notă:** 0,5 p. pentru argumentarea formulei structurale a compușilor **A** și **A<sub>1</sub>** în baza sumei indicilor de poziție.

0,5 p.

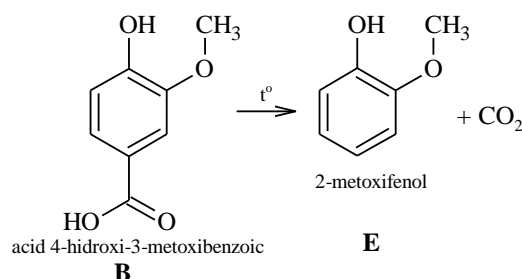
<p><b>Formulele de structură ale compușilor A și A<sub>1</sub>:</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>A</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>A<sub>1</sub></b></p> </div> </div> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a compușilor <b>A</b> și <b>A<sub>1</sub></b>.</p>	1 p.
<p><b>Denumirile compușilor A și A<sub>1</sub>:</b>  <b>A</b> - 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehida sau vanilina sau <i>p</i>-vanilina;  <b>A<sub>1</sub></b> - 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehida sau <i>o</i>-vanilina.</p> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru fiecare denumire corectă a compușilor <b>A</b> și <b>A<sub>1</sub></b>.          Se acceptă atât denumiri sistematice, cât și triviale.</p>	1 p.
<p><b>b) Formulele de structură ale compușilor B, C, D, E, F și G.</b></p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p><b>B</b></p> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p><b>C</b></p> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p><b>D</b></p> </div> </div> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p><b>E</b></p> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p><b>F(G)</b></p> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p><b>Br G(F)</b></p> </div> </div> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a compușilor <b>B, C, D, E, F(G), G(F)</b>.          Corespondența dintre formulele de structură și notațiile <b>F</b> și <b>G</b> în răspunsurile participanților poate să difere. Importantă este formula de structură corectă a bromoderivatului.</p>	3 p.
<p><b>Denumirile compușilor B, C, D, E, F, G.</b></p> <p><b>B</b> – acid 4-hidroxi-3-metoxibenzoic;  <b>C</b> – 4-formil-2-metoxifenolat de sodiu sau 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehida sare de sodiu;  <b>D</b> – 3-bromo-4-hidroxi-5-metoxibenzaldehida;  <b>E</b> – 2-metoxifenol;  <b>F(G)</b> – 2-bromo-6-metoxifenol;  <b>G(F)</b> – 4-bromo-2-metoxifenol.</p> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru fiecare denumire corectă a compușilor <b>B, C, D, E, F(G), G(F)</b>.          Corespondența dintre formulele de structură și notațiile <b>F</b> și <b>G</b> în răspunsurile participanților poate să difere. Importantă este denumirea corectă a bromoderivatului.</p>	3 p.
<p><b>c) Ecuațiile reacțiilor:</b></p>	

	<p><b>Reacția compusului A cu sodiul metallic:</b></p> <div style="text-align: center;">  <p>4-hidroxi-3-metoxibenzaldehida <b>A</b>      4-hidroxi-2-metoxibenzaldehida sare de sodiu <b>C</b></p> </div> <p><b>Notă:</b> 0,4 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici; 0,1 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	0,5 p.
	<p><b>Reacția compusului A cu hidroxidul de sodiu:</b></p> <div style="text-align: center;">  <p>4-hidroxi-3-metoxibenzaldehida <b>A</b>      4-formil-2-metoxifenolat de sodiu <b>C</b></p> </div> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p>	0,5 p.
	<p><b>Reacția compusului A cu bromul:</b></p> <div style="text-align: center;">  <p>4-hidroxi-3-metoxibenzaldehida <b>A</b>      3-bromo-4-hidroxi-5-metoxibenzaldehida <b>D</b></p> </div> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p>	1 p.
	<p><b>Participarea substanței A în reacția „oglinzii de argint”:</b></p> <div style="text-align: center;">  <p>4-hidroxi-3-metoxibenzaldehida <b>A</b>      acid 4-hidroxi-3-metoxibenzoic <b>B</b></p> </div> <p><b>Notă:</b> 0,75 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se</p>	1 p.

utilizează formule moleculare pentru compușii organici; 0,25 p. pentru toți coeficienții corecți.

**Decarboxilarea acidului 4-hidroxi-3-metoxibenzoic:**

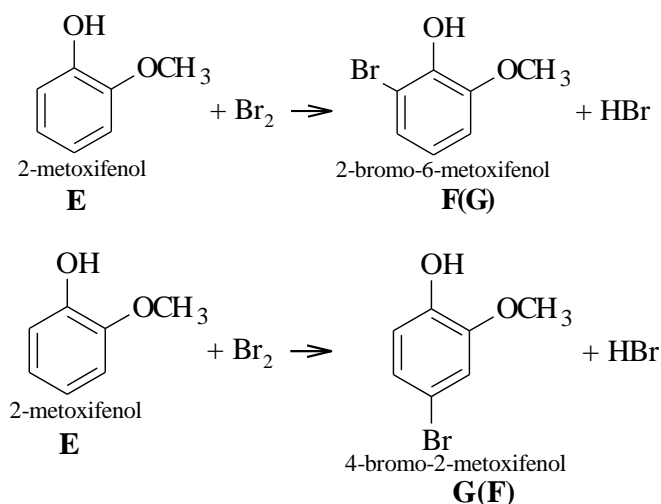
1 p.



**Notă:** 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.

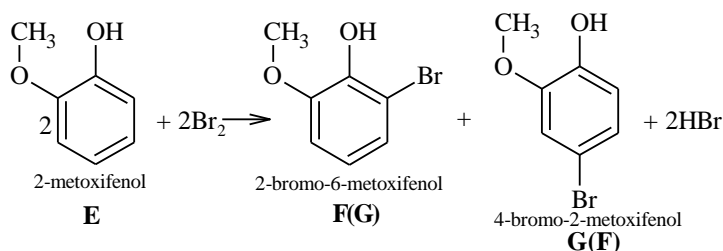
**Reacția compusului E cu bromul:** deoarece izomerii **F** și **G** se formează în raport procentual diferit, se scriu 2 ecuații separate:

1,5 p.



**Notă:** câte 0,75 p. pentru fiecare ecuație scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.

**Se acceptă și în forma:**



**Notă:** 0,75 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici; 0,5 p. pentru toți coeficienții corecți.

**La etapa raională/municipală s-a remarcat decurgerea unor asemenea procese cu formarea produșilor în raport procentual diferit și, respectiv, prezentarea în 2 ecuații separate. Prezentarea procesului într-o singură ecuație se penalizează cu 0,25 p.**

<b>Prob. 3</b>	<p>Compusul natural <b>D</b> este un metabolit organic prezent în plante, unde există sub formă de doi izomeri geometrici (<i>cis</i> și <i>trans</i>). Acesta prezintă un spectru variat de proprietăți farmacologice, în special efecte antiinflamatoare.</p> <p>În cadrul studiului, compusul <b>D</b> a fost supus unei serii de transformări chimice, redate prin schema:</p> $  \begin{array}{ccccccc}  \text{D}_7 & \xleftarrow[\text{-HBr}]{\text{Br}_2} & \text{D}_6 & \xleftarrow[\text{H}_2, \text{cat.}]{\text{D}} & \text{D} & \xrightarrow[\text{- 2H}_2\text{O}]{\text{2NaOH}} & \text{D}_1 \xrightarrow[\text{- 2 NaI}]{\text{2CH}_3\text{I}} \text{D}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+} \text{D}_3 + \text{D}_4 \\  & & & & & & \\  & & \text{D}_8 & \xleftarrow[\text{-CO}_2]{\text{t}^\circ} & \text{D} & \xrightarrow[\text{- CO}_2; \text{- H}_2\text{O}]{\text{NaHCO}_3} & \text{D}_5  \end{array}  $ <p>Se cunoaște, că:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- pentru hidrogenarea 0,82 g de compus <b>D</b> se consumă 0,112 L (c. n.) de H<sub>2</sub>;</li> <li>- partea de masă a oxigenului în compusul <b>D</b> alcătuiește 29,26%;</li> <li>- compusul <b>D</b> reacționează cu NaHCO<sub>3</sub> în raport molar 1:1, iar cu NaOH în raportul 1:2;</li> <li>- la decarboxilarea compusului <b>D</b> se formează monomerul vinilic <b>D</b><sub>8</sub>;</li> <li>- compusul <b>D</b><sub>6</sub> reacționează cu bromul în raport molar de 1:1, rezultând un singur monobromoderivat - <b>D</b><sub>7</sub>.</li> </ul> <p>a) Determinați și confirmați prin calcule formula moleculară a compusului <b>D</b>.  b) Prezentați formulele de structură și denumiți compușii <b>D</b> – <b>D</b><sub>8</sub>.  c) Scrieți ecuațiile reacțiilor de hidrogenare pentru toți izomerii de poziție ai compusului <b>D</b> și reacțiile de monobromurare pentru compușii izomeri <b>D</b><sub>6</sub>.  d) Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor menționate în schemă.  e) Prezentați formulele de structură ale tuturor izomerilor de poziție și ale stereoizomerilor care corespund compusului <b>D</b>.  f) Care dintre izomerii identificați participă ușor la o reacție de ciclizare? Justificați alegerea prin prezentarea reacției respective.</p>	<b>35 p.</b>
<b>Rezolvare:</b>		
	<p><b>a) Determinarea și confirmarea prin calcule a formulei moleculare a compusului D.</b></p> <p>Cunoscând volumul hidrogenului consumat pentru hidrogenarea 0,82 g de compus <b>D</b>, se poate calcula masa moleculară a compusului:</p> $v(\text{H}_2) = \frac{0,112 \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}} = 0,005 \text{ mol}$ $v(\text{D}) = v(\text{H}_2)$ $\text{Atunci, } M(\text{D}) = \frac{0,82 \text{ g}}{0,005 \text{ mol}} = 164 \text{ g/mol}$	1 p.
	<p>Folosind partea de masă ale oxigenului 29,26%, se calculează numărul de atomi de oxigen din compoziția substanței <b>D</b>:</p> $\omega(\text{O}) = \frac{16z}{164} \cdot 100\%, \text{ de unde } z = 3$ $M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_3) = 164.$ <p>Respectiv, <math>M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = 164 - M_r(\text{O}) \cdot 3 = 164 - 48 = 116.</math></p>	1 p.
	<p>Conform condiției problemei, compusul <b>D</b> reacționează cu NaHCO<sub>3</sub> în raport molar 1:1 și se supune reacției de decarboxilare, ⇒ conține grupa carboxilică, iar faptul, că reacționează cu NaOH în raport molar 1:2, indică prezența altei grupe cu caracter acid – o grupa -OH fenolică.</p>	
	<p>Formula moleculară a substanței <b>D</b> se poate determina prin mai multe metode. Unele din ele sunt prezentate în continuare.</p>	2 p.

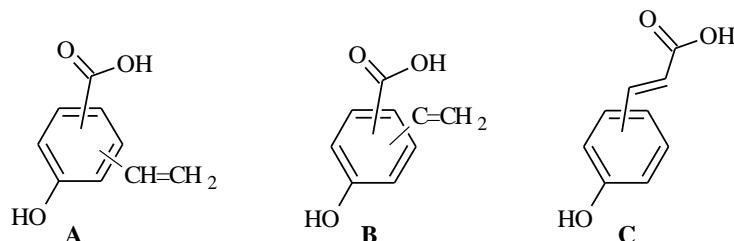
<p><u>Metoda 1 (folosind nesaturarea echivalentă):</u>  <math>M_r(C_xH_y) = 164 - 48 = 116</math>  <math>12x + y = 116</math> (<b>ecuația I</b>)</p> <p>Compușii aromatici au <math>NE \geq 4</math>.</p> <p>1) Se admite <math>NE = 4</math>, atunci: <math>NE(C_xH_y) = \frac{1}{2}(2 + 2x - y)</math>  <math>4 = \frac{1}{2}(2 + 2x - y)</math> (<b>ecuația II</b>)</p> <p>Din ecuațiile (<b>I</b>) și (<b>II</b>) se deduce <math>x = 8,71</math>, ceea ce nu corespunde unei formule reale.</p> <p>2) Se admite <math>NE = 5</math>, atunci: <math>5 = \frac{1}{2}(2 + 2x - y)</math> (<b>ecuația III</b>)</p> <p>Din ecuațiile (<b>I</b>) și (<b>III</b>) se deduce <math>x = 8,85</math>, ceea ce nu corespunde unei formule reale.</p> <p>3) Se admite <math>NE = 6</math>, atunci: <math>6 = \frac{1}{2}(2 + 2x - y)</math> (<b>ecuația IV</b>)</p> <p>Din ecuațiile (<b>I</b>) și (<b>IV</b>) deducem <math>x = 9</math>, respectiv, formula substanței - <math>C_9H_yO_3</math>.  <math>M_r(C_9H_yO_3) = 164, \Rightarrow M_r(H_y) = M_r(C_9H_yO_3) - Mr(C) \cdot 9 - Mr(O) \cdot 3</math>.  De unde se obține: <math>y = 8</math>.  Deci, formula moleculară a compusului <b>D</b> este <b><math>C_9H_8O_3</math></b>.</p> <p><u>Metoda 2 (folosind formule generale):</u>  Se știe că, <math>M_r(C_xH_yO_3) = 164</math> și <math>M_r(C_xH_y) = 116</math>.</p> <p>1) Se admite că restul <math>C_xH_y</math> aparține formulei generale <math>C_nH_{2n-2}</math>.  Atunci, <math>M_r(C_nH_{2n-2}) = 116</math>, de unde <math>n = 8,43</math>, ceea ce nu corespunde unei formule reale.</p> <p>2) Se admite, că restul <math>C_xH_y</math> aparține formulei generale <math>C_nH_{2n-4}</math>.  Atunci, <math>M_r(C_nH_{2n-4}) = 116</math>, de unde <math>n = 8,57</math>, ceea ce nu corespunde unei formule reale.</p> <p>3) Se admite, că restul <math>C_xH_y</math> aparține formulei generale <math>C_nH_{2n-6}</math>.  Atunci, <math>M_r(C_nH_{2n-6}) = 116</math>, de unde <math>n = 8,71</math>, ceea ce nu corespunde unei formule reale.</p> <p>4) Se admite, că restul <math>C_xH_y</math> aparține formulei generale <math>C_nH_{2n-8}</math>.  Atunci, <math>M_r(C_nH_{2n-8}) = 116</math>, de unde <math>n = 8,86</math>, ceea ce nu corespunde unei formule reale.</p> <p>5) Se admite, că restul <math>C_xH_y</math> aparține formulei generale <math>C_nH_{2n-10}</math>.  Atunci, <math>M_r(C_nH_{2n-10}) = 116</math>, de unde <math>n = 9</math>, ceea ce corespunde unei formule reale.  Deci, formula moleculară a compusului <b>D</b> este <b><math>C_9H_8O_3</math></b>.</p> <p><b>Notă:</b> pentru oricare metodă corectă și logică de determinare a formulei moleculare folosind <math>M_r(C_xH_yO_3) = 164</math>, se acordă 2 p.</p>		
<p>Pentru determinarea structurii compusului <b>D</b>, utilă este informația furnizată de nesaturarea echivalentă:</p> $NE(C_9H_8O_3) = \frac{2 + 9(4 - 2) + 8(1 - 2)}{2} = 6$ <p>Conform condiției problemei, compusul <b>D</b> reacționează cu <math>NaHCO_3</math> în raport molar 1:1 și se supune reacției de decarboxilare, <math>\Rightarrow</math> conține grupa carboxilică, iar faptul, că reacționează cu <math>NaOH</math> în raport molar 1:2, indică prezența altei grupe cu caracter acid – o grupa -OH fenolică.</p>		



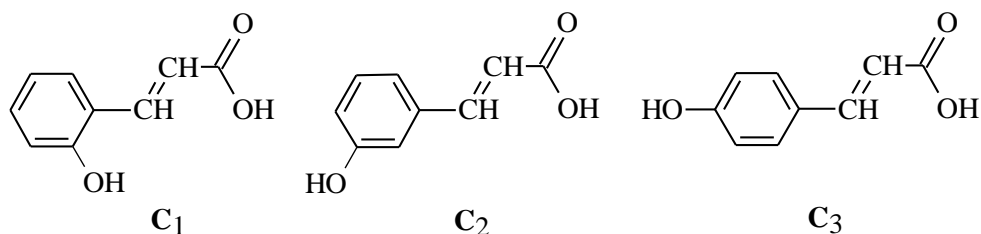
Decarboxilarea compusului **D** conduce la formarea monomerului vinilic **D<sub>8</sub>**, în structura căruia este prezentă gruparea  $-\text{CH}=\text{CH}-$  sau  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  în catena laterală a inelului benzenic.

Astfel,  $NE = 4$  (inel aromatic) + 1 (grupa carboxilică) + 1 (gruparea vinilică) = 6.

Respectiv, compusul **D** are următoarea structură și este unul dintre cei trei izomeri posibili *orto*-, *meta*- sau *para*-:

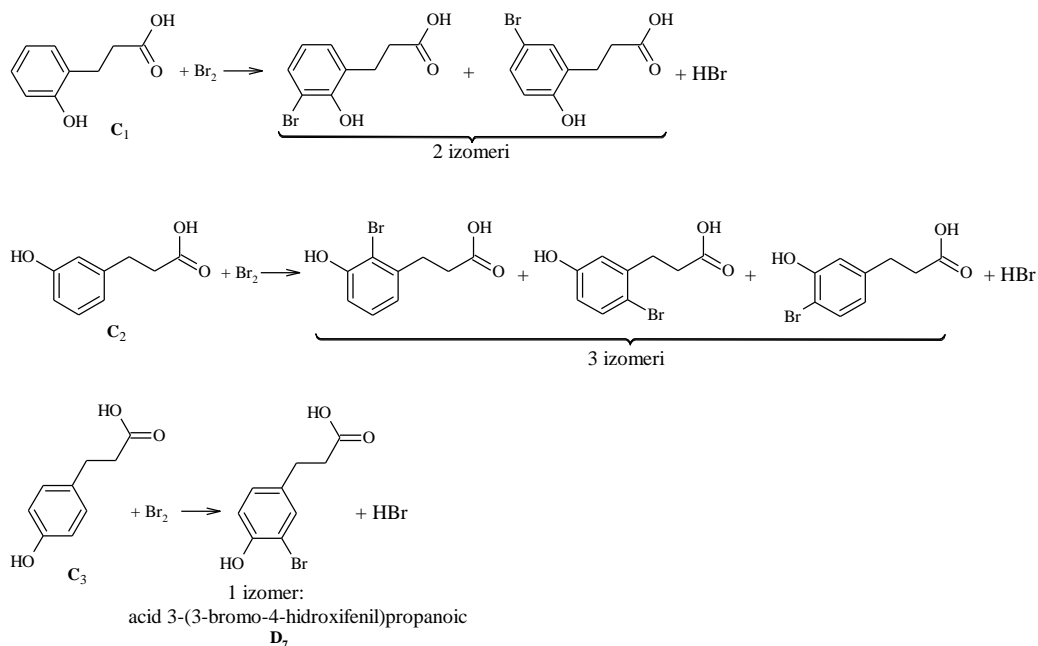


Structurile **A** și **B** nu explică posibilitatea existenței izomeriei *cis/trans* menționate în problemă, deci, compusului **D** îi corespunde unui din izomerii de poziție care se încadrează în structura **C**:

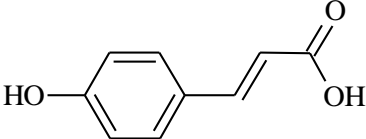
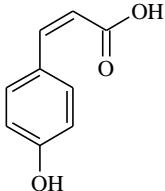
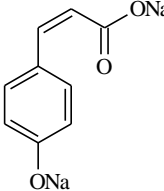
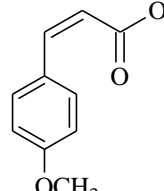
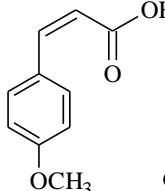

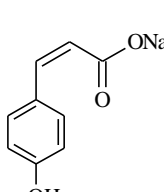
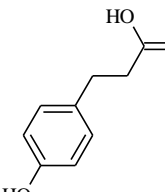
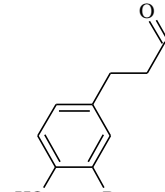
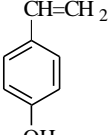


Identificarea compusului **D<sub>6</sub>** se realizează în baza informației din condițiile problemei „reacționează cu bromul în raport molar de 1:1, rezultă un singur monobromoderivat - **D<sub>7</sub>**”. Grupa  $-\text{OH}$  fenolică directionează noul substituent în pozițiile *orto*- și *para*- și este o grupă puternic donora de electroni, deaceia reacția de halogenare decurge ușor (fără catalizator).

Schemele reacțiilor de monobromurare a celor trei fenoli izomeri ai compusului **D<sub>6</sub>**:

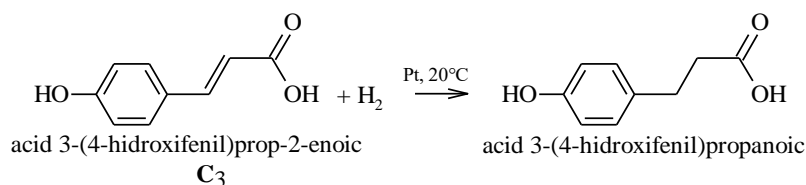
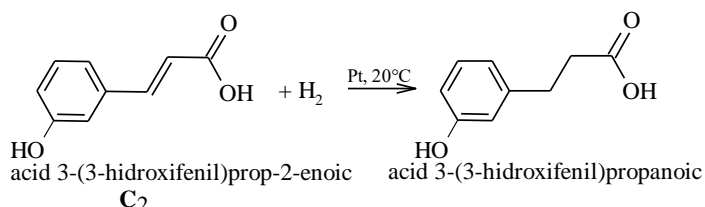
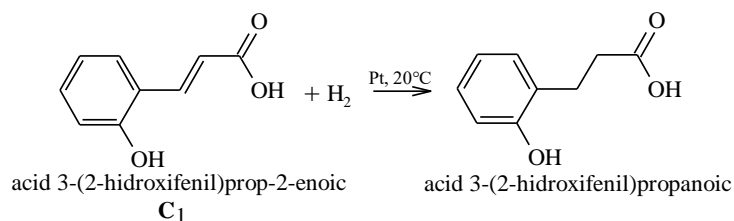


Doar acidul 3-(3-bromo-4-hidroxifenil)propanoic (**D<sub>7</sub>**) satisface condiția problemei. Deci structura compusului **D** este:

		
	<p><b>b) Formulele de structură și denumirile compușilor D – D<sub>8</sub>:</b></p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">   <b>D</b> </div> <div style="text-align: center;">   <b>D<sub>1</sub></b> </div> <div style="text-align: center;">   <b>D<sub>2</sub></b> </div> <div style="text-align: center;">   <b>D<sub>3</sub>(D<sub>4</sub>)</b> </div> <div style="text-align: center;">   <b>D<sub>4</sub>(D<sub>3</sub>)</b> </div> </div> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">   <b>D<sub>5</sub></b> </div> <div style="text-align: center;">   <b>D<sub>6</sub></b> </div> <div style="text-align: center;">   <b>D<sub>7</sub></b> </div> <div style="text-align: center;">   <b>D<sub>8</sub></b> </div> </div> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a compușilor <b>D – D<sub>8</sub></b>.  Formulele de structură pentru compușii <b>D</b>, <b>D<sub>1</sub></b>, <b>D<sub>2</sub></b>, <b>D<sub>3</sub>(D<sub>4</sub>)</b> și <b>D<sub>4</sub>(D<sub>3</sub>)</b> și <b>D<sub>5</sub></b> sunt acceptate pe exemplul izomerilor <i>cis</i>- sau <i>trans</i>- fără a specifica tipul izomerului.</p>	4,5 p.
	<p><b>Denumirile compușilor D – D<sub>8</sub>:</b></p> <p><b>D</b> – acid 3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoic;  <b>D<sub>1</sub></b> – disodiu 3-(4-oxidofenil)prop-2-enoat;  <b>D<sub>2</sub></b> – 3-(4-metoxifenil)prop-2-enoat de metil;  <b>D<sub>3</sub>(D<sub>4</sub>)</b> – acid 3-(4-metoxifenil)prop-2-enoic;  <b>D<sub>4</sub>(D<sub>3</sub>)</b> – metanol sau alcool metilic;  <b>D<sub>5</sub></b> – 3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoat de sodiu;  <b>D<sub>6</sub></b> – acid 3-(4-hidroxifenil)propanoic;  <b>D<sub>7</sub></b> – acid 3-(3-bromo-4-hidroxifenil)propanoic;  <b>D<sub>8</sub></b> – 4-vinilfenol sau 4-etenilfenol sau <i>p</i>-vinilfenol sau <i>p</i>-etenilfenol.</p> <p>Correspondența dintre formulele de structură și notațiile <b>D<sub>3</sub>(D<sub>4</sub>)</b> și <b>D<sub>4</sub>(D<sub>3</sub>)</b> în răspunsurile participanților poate să difere. Importantă este denumirea corectă a compusului.</p> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru fiecare denumire corectă a compușilor <b>D – D<sub>8</sub></b>. Se acceptă atât denumiri sistematice, cât și triviale.</p> <p>Denumirile compușilor <b>D</b>, <b>D<sub>1</sub></b>, <b>D<sub>2</sub></b>, <b>D<sub>3</sub>(D<sub>4</sub>)</b> și <b>D<sub>4</sub>(D<sub>3</sub>)</b> și <b>D<sub>5</sub></b>: sunt acceptate pe exemplul izomerului <i>cis</i>- sau sau <i>trans</i>- fără a specifica tipul izomerului.</p>	4,5 p.

**c) Hidrogenarea izomerilor de poziție ai compusului D:**

3 p.

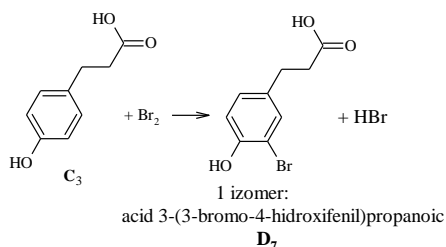
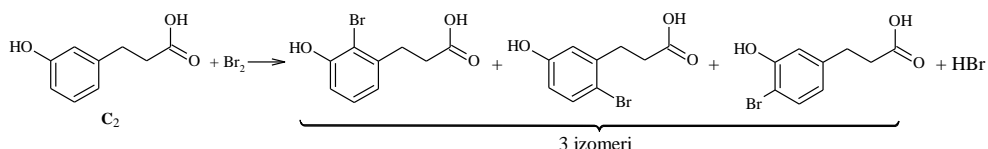
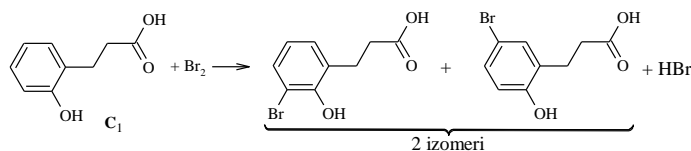


**Notă:** 1 p. pentru fiecare ecuație a reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.

Ecuatiile reacțiilor de hidrogenare a izomerilor de poziție ai compusului **D** sunt acceptate pe exemplul izomerilor *cis*- sau *trans*- fără a specifica tipul izomerului.

**Monobromurarea celor trei izomeri fenolici ai compusului D<sub>6</sub>:**

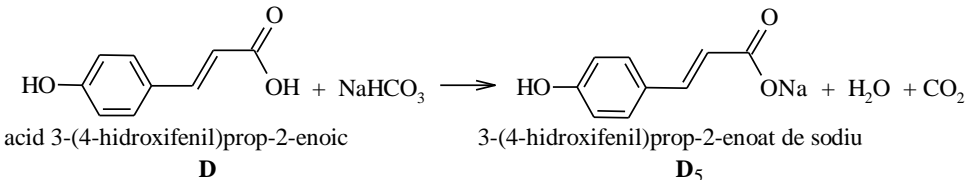
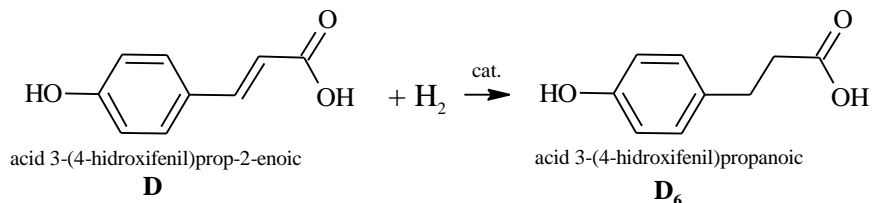
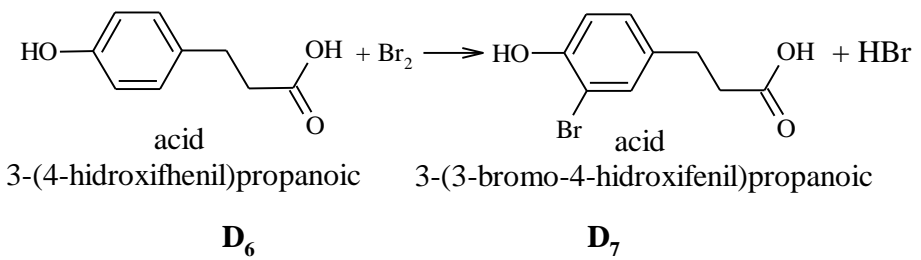
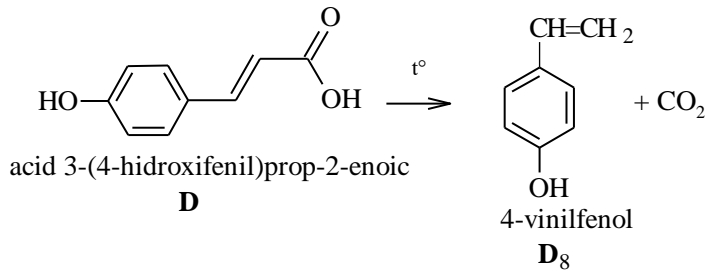
3 p.

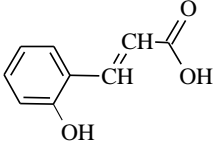
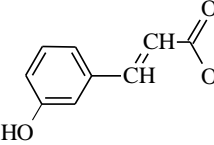
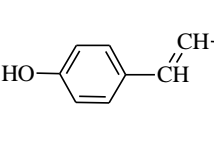
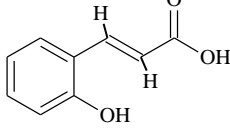
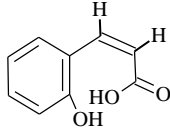
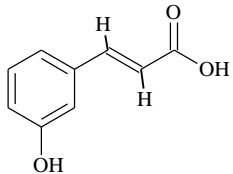
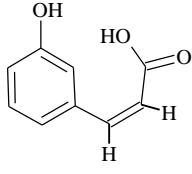
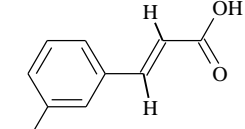
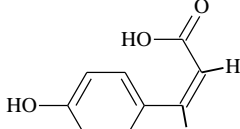
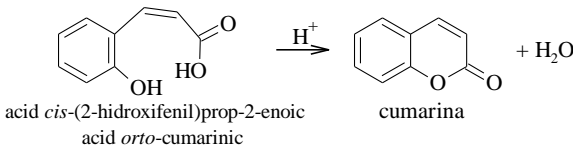


**Notă:** 1 p. pentru fiecare ecuație a reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.

**Concluzie:** doar acidul 3-(4-hidroxifenil)propanoic formează un monobromoderivat - **D<sub>7</sub>**. Deci, compusului **D** îi corespunde structura izomerului *para*-:

<div style="text-align: center;"> <p>acid 3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoic</p> </div>	
<b>d) Ecuatiile reactiilor:</b>	
<b>Ecuatia reactiei compusului D cu NaOH:</b> <div style="text-align: center;"> <p>acid 3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoic      disodiu 3-(4-oxidofenil)prop-2-enoat</p> <p><b>D</b>      <b>D<sub>1</sub></b></p> </div> <p><b>Notă:</b> 0,75 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici; 0,25 p. pentru toți coeficienții corecți.</p> <p>Ecuatia reacției compusului <b>D</b> cu NaOH este acceptată pe exemplul izomerului <i>cis</i>- sau <i>trans</i>- fără a specifica tipul izomerului.</p>	1 p.
<b>Ecuatia reactiei compusului D<sub>1</sub> cu CH<sub>3</sub>I:</b> <div style="text-align: center;"> <p>disodiu 3-(4-oxidofenil)prop-2-enoat      3-(4-metoxifenil)prop-2-enoat de metil</p> <p><b>D<sub>1</sub></b>      <b>D<sub>2</sub></b></p> </div> <p><b>Notă:</b> 0,75 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici; 0,25 p. pentru toți coeficienții corecți.</p> <p>Ecuatia reacției compusului <b>D<sub>1</sub></b> cu CH<sub>3</sub>I este acceptată pe exemplul izomerului <i>cis</i>- sau <i>trans</i>- fără a specifica tipul izomerului.</p>	1 p.
<b>Hidroliza acidă a compusului D<sub>2</sub>:</b> <div style="text-align: center;"> <p>3-(4-metoxifenil)prop-2-enoat de metil      acid 3-(4-metoxifenil)prop-2-enoic      metanol</p> <p><b>D<sub>2</sub></b>      <b>D<sub>3</sub>(D<sub>4</sub>)</b>      <b>D<sub>4</sub>(D<sub>3</sub>)</b></p> </div> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p> <p>Correspondența dintre formulele de structură și notațiile <b>D<sub>3</sub>(D<sub>4</sub>)</b> și <b>D<sub>4</sub>(D<sub>3</sub>)</b> în răspunsurile participanților poate să difere. Importantă este denumirea corectă a compusului.</p> <p>Ecuatia reacției de hidroliză acidă a compusului <b>D<sub>2</sub></b> este acceptată pe exemplul izomerului <i>cis</i>- sau <i>trans</i>- fără a specifica tipul izomerului.</p>	1 p.
<b>d) Ecuatia reactiei compusului D cu NaHCO<sub>3</sub>:</b>	1 p.

 <p>acid 3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoic <b>D</b>      3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoat de sodiu <b>D<sub>5</sub></b></p> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.          Ecuația reacției compusului <b>D</b> cu NaHCO<sub>3</sub> este acceptată pe exemplul izomerului <i>cis</i>- sau <i>trans</i>- fără a specifica tipul izomerului.</p>		
 <p>acid 3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoic <b>D</b>      acid 3-(4-hidroxifenil)propanoic <b>D<sub>6</sub></b></p> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.          Ecuația reacției compusului <b>D</b> cu hidrogenul este acceptată pe exemplul izomerului <i>cis</i>- sau <i>trans</i>- fără a specifica tipul izomerului.</p>	1 p.	
 <p>acid 3-(4-hidroxifenil)propanoic <b>D<sub>6</sub></b>      acid 3-(3-bromo-4-hidroxifenil)propanoic <b>D<sub>7</sub></b></p> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p>	1 p.	
<p><b>Reacția de decarboxilare a compusului D:</b></p>  <p>acid 3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoic <b>D</b>      4-vinilfenol <b>D<sub>8</sub></b></p> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.          Ecuația reacției de decarboxilare a compusului <b>D</b> este acceptată pe exemplul izomerului <i>cis</i>- sau <i>trans</i>- fără a specifica tipul izomerului.</p>	1 p.	
<p><b>e) Formulele de structura ale izomerilor de poziție ale compusului D:</b></p>	1,5 p.	

	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>acid 3-(2-hidroxifenil)prop-2-enoic izomerul <i>orto</i>-</p> <p><b>C<sub>1</sub></b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>acid 3-(3-hidroxifenil)prop-2-enoic izomerul <i>meta</i>-</p> <p><b>C<sub>2</sub></b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>acid 3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoic izomerul <i>para</i>-</p> <p><b>C<sub>3</sub></b></p> </div> </div> <p><b>Notă:</b> 0,5 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a izomerilor de poziție a compusului <b>D</b>. Formulele de structura ale izomerilor de poziție ale compusului <b>D</b> sunt acceptate pe exemplul izomerilor <i>cis</i>- sau <i>trans</i>- fără a specifica tipul izomerului.</p>		
	<p><b>Stereoizomerii compusului D:</b></p> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>izomerul <i>trans</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>izomerul <i>cis</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>izomerul <i>trans</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>izomerul <i>cis</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>izomerul <i>trans</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>izomerul <i>cis</i></p> </div> </div> <p><b>Notă:</b> 1 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a stereioizomerilor compusului <b>D</b>.</p>	6 p.	
	<p><b>f)</b> În reacția de ciclizare participă doar acidul <i>orto</i>-cumarinic (acidul <i>cis</i>- 3-(2-hidroxifenil)prop-2-enoic), întrucât grupările –OH și –COOH sunt suficient de apropiate ca să participe la o reacție de esterificare intramoleculară cu formarea unui inel lactonic - cumarina:</p> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;">  <p>acid <i>cis</i>-(2-hidroxifenil)prop-2-enoic acid <i>orto</i>-cumarinic</p> <p>cumarina</p> </div> <p><b>Notă:</b> 1,5 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.</p>	1,5 p.	

<b>Prob. 4</b>	<p>Substanța anorganică <math>X^1</math> cu masa de 2,532 g a fost descompusă prin încălzire până la 300 °C, iar produșii reacției au fost răciți până la 25°C. În rezultat, se formează 1,275 g metal nevolatil <math>X^2</math>, 0,854 g sare <math>X^3</math>, care «sublimează» la o temperatură mai mare de 330°C, și gazul (1), care reprezintă un amestec de două substanțe (<math>X^4</math> și <math>X^5</math>). După trecerea gazului (1) prin 1 L soluție de clorură de amoniu cu concentrația molară de 0,00500 mol/L (soluția 2), masa soluției s-a mărit cu 0,291 g, iar volumul gazului rămas, care reprezintă o substanță simplă (<math>X^5</math>), alcătuiește 89,4 mL (în c.n.).</p>	<b>25 p.</b>
<b>Rezolvare:</b>		
<p>Știind volumul substanței gazoase simple <math>X^5</math> în condiții normale, determinăm cantitatea ei de substanță.</p> $\nu(X^5) = \frac{V(X^5)}{V_m} = \frac{0,0894 \text{ L}}{22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 0,003991 \text{ mol}$		0,5 p.
<p>În rezultatul descompunerii a 2,532 g substanța <math>X^1</math> se formează 1,275 g metal <math>X^2</math>, 0,854 g sare <math>X^3</math> și, poate fi presupus, 0,291 g gaz <math>X^4</math>, deoarece exact cu atât a crescut masa soluției după trecerea amestecului de gaze dintre care s-a absorbit doar <math>X^4</math>.</p>		
<p>Conform legii conservării masei:</p> $m(X^1) = m(X^2) + m(X^3) + m(X^4) + m(X^5)$ <p>Atunci masa gazului <math>X^5</math>:</p> $m(X^5) = m(X^1) - m(X^2) - m(X^3) - m(X^4) = 2,532 \text{ g} - 1,275 \text{ g} - 0,854 \text{ g} - 0,291 \text{ g} = 0,112 \text{ g}$		2 p.
<p>Masa lui molară:</p> $M(X^5) = \frac{m(X^5)}{\nu(X^5)} = \frac{0,112 \text{ g}}{0,003991 \text{ mol}} = 28,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$		0,5 p.
<p><math>X^5</math> – <math>N_2</math> (se potrivește după masa molară; Si – se potrivește după masa molară, dar nu este un gaz)</p>		1 p.
<p>Substanța <math>X^1</math> reprezintă un compus al metalului <math>X^2</math>. Este logic de presupus în primul rând, că în substanța <math>X^1</math> metalul <math>X^2</math> se află în stare de oxidare pozitivă, dar nu în starea de oxidare 0 sau negativă, deși asemenea compuși sunt întâlniți în literatura de specialitate.</p> <p>Atunci în procesul de descompunere are loc procesul de reducere a metalului:</p> $(X^2)^{+n} + n e^- \longrightarrow (X^2)^0$ <p>Dacă are loc procesul de reducere a metalului, atunci un alt element trebuie să se oxideze. Se poate presupune, că acest element este azotul, deoarece în tipul reacției are loc formarea azotului molecular. Atunci are loc următorul proces:</p> $2N^{-y} - 2y e^- \longrightarrow N_2^0$ <p>Azotul manifestă mai multe stări de oxidare negative, dar cea mai răspândită esre <math>N^{-3}</math>. De aceea începem analiza anume cu această stare de oxidare, și dacă nu vom găsi varianta potrivită de substanță, vom trece la alte variante. Presupunem, că numai metalul <math>X^2</math> și azotul și-au schimbat stările de oxidare.</p> $2N^{-3} - 6e^- \longrightarrow N_2^0$		
<p>Determinăm cantitatea electronilor cedați de azot:</p> $\nu(e^-) = 6 \cdot \nu(X^5) = 6 \cdot 0,003991 \text{ mol} = 0,023946 \text{ mol}$		

Atunci cantitatea de substanță a metalului:

$$\nu(X^2) = \frac{\nu(e^-)}{n} = \frac{0,023946 \text{ mol}}{n}$$

Se cunoaște masa metalului, de aceea este posibil de exprimat masa molară a metalului prin numărul lui de oxidare (+n):

$$M(X^2) = \frac{m(X^2)}{\nu(X^2)} = \frac{1,275 \text{ g}}{\frac{0,023946 \text{ mol}}{n}} = 53,24 n \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Analizăm diferite valori posibile pentru n:

n = 1	M = 53,24 g/mol	Nu există
n = 2	M = 106,48 g/mol	Pd – se potrivește după masa molară și starea de oxidare; este un metal cu activitate redusă, de aceea poate fi presupusă reducerea lui până la starea Pd <sup>0</sup> .
n = 3	M = 159,72 g/mol	Tb –conține deja electroni 4f
n = 4	M = 212,96 g/mol	Nu există
n = 5	M = 266,20 g/mol	Rf – conține deja electroni f
n = 6	M = 319,44 g/mol	Poate că, în viitor, veți putea descoperi acest element

Determinăm cantitatea de substanță a metalului:

$$\nu(Pd) = \frac{\nu(e^-)}{n} = \frac{0,023946 \text{ mol}}{2} = 0,011973 \text{ mol}$$

Într-o moleculă de X<sup>1</sup> se conține un singur atom de Pd. Atunci:

$$\nu(X^1) = \nu(Pd) = 0,011973 \text{ mol}$$

$$M(X^1) = \frac{m(X^1)}{\nu(X^1)} = \frac{2,532 \text{ g}}{0,011973 \text{ mol}} = 211,48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Atunci, dacă se scade masa molară a Pd, rămân 211,48 – 106,42 = 105,06 g/mol pentru toate celelalte elemente.

Raportul între Pd și N este egal cu:

$$0,011973 : (2 \cdot 0,003991) = 0,011973 : 0,007982 = 3 : 2.$$

Așa cum substanța X<sup>1</sup> conține în compoziția sa numai un singur atom de paladiu, în moleculă nu se pot conține 2/3 de atomi de azot => nu toți atomi de azot și-au schimbat starea de oxidare în procesul de descompunere => sarea X<sup>3</sup> poate fi o sare de amoniu.

Dacă în moleculă se conține 1 atom de azot, atunci cantitatea de substanță a ionilor de amoniu în sarea va fi:

$$\nu(NH_4^+) = \nu(X^1) - 2 \cdot \nu(N_2) = 0,011973 \text{ mol} - 2 \cdot 0,003991 \text{ mol} = 0,003991 \text{ mol}$$

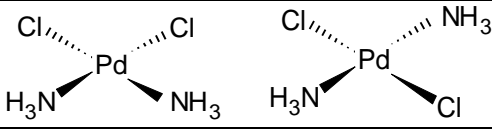
Atunci masa molară a sării de amoniu:

$$M(X^3) = \frac{m(X^3)}{\nu(X^3)} = \frac{m(X^3)}{\frac{\nu(NH_4^+)}{a}} = a \cdot \frac{0,854 \text{ g}}{0,003991 \text{ mol}} = 213,98 \cdot a \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

În acest caz masa molară a restului acid depășește masa molară a întregului compus



<p><math>X^1</math>, cea ce este puțin probabil.          Încercăm varianta cu doi atomi de azot în <math>X^1</math>.          Atunci:  <math display="block">\nu(NH_4^+) = 2 \cdot \nu(X^1) - 2 \cdot \nu(N_2) = 2 \cdot 0,011973 \text{ mol} - 2 \cdot 0,003991 \text{ mol} = 0,015964 \text{ mol}</math> <math display="block">M(X^3) = \frac{m(X^3)}{\nu(X^3)} = \frac{m(X^3)}{\nu(NH_4^+)} = a \cdot \frac{0,854 \text{ g}}{0,015964 \text{ mol}} = 53,50 \cdot a \frac{\text{g}}{\text{mol}}</math> <math display="block">a</math>         Dacă <math>a = 1</math>, atunci rămân <math>53,50 - (14 + 4 \cdot 1) = 35,5 \text{ g/mol}</math> – corespunde clorului  <math>X^3 - NH_4Cl</math> (această presupunere putea fi făcută din informația că <math>X^3</math> “sublimă” la o temperatură mai mare de <math>330^\circ C</math>).          După raportul între <math>X^1 : Pd : N_2</math> pentru comoditate pot fi incluși în schema de descompunere termică:  <math display="block">3X^1 \xrightarrow{t^0} 3Pd(X^2) + 4NH_4Cl(X^3) + (n/d) X^4 + N_2(X^5)</math>         Rezultă că într-o moleculă <math>X^1</math> trebuie să fie mai mult de un atom de clor. Numărul minim al atomilor de clor este 2.          Atunci:  <math display="block">M(X^1) - M(Pd) - 2M(N) - 2M(Cl) = (211,48 - 106,42 - 2 \cdot 14 - 2 \cdot 35,5) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}</math>         Rămâne loc numai pentru șase atomi de hidrogen.          Atunci formula empirică este: <math>PdN_2Cl_2H_6</math>          Pentru substanța <math>X^4</math> au rămas numai atomii de hidrogen și clor.  <math>X^4 - HCl</math> <math display="block">\nu(HCl) = \nu(X^4) = \frac{m(X^4)}{M(X^4)} = \frac{0,291 \text{ g}}{36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,007973 \text{ mol}</math> <math display="block">\nu(HCl) : \nu(N_2) = 0,007973 : 0,003991 \approx 2</math> <math display="block">3PdN_2Cl_2H_6(X^1) \xrightarrow{t^0} 3Pd(X^2) + 4NH_4Cl(X^3) + 2HCl(X^4) + N_2(X^5)</math>         HCl se dizolvă ușor în apă, de aceea este absorbit de soluția de <math>NH_4Cl</math>, iar <math>N_2</math> nu se absoarbe.</p>	
<p><b>a) <math>X^2</math>: Pd</b></p> <p><b>Notă:</b> 2 p. pentru elementul corect; 1 p. – pentru calcule și argumentare.</p>	3 p.
<p><b>b)</b>  <math>X^1 - PdN_2Cl_2H_6</math>  <math>X^3 - NH_4Cl</math>  <math>X^4 - HCl</math></p> <p><b>Notă:</b> câte 1 p. pentru fiecare formulă corectă; câte 1 p. pentru calcule și argumentare, care au adus la stabilirea formulei corecte.</p>	6 p.
<p><math>X^5</math>: <math>N_2</math>  <b>Notă:</b> în suma 5 p. (sunt descrise în rezolvare)</p>	
<p><b>c)</b>  <math>X^1</math>:</p>	2 p.

			
	$X^4: \text{H}-\text{Cl}$	1 p.	
	$X^5: \text{N}\equiv\text{N}$	1 p.	
	<b>d)</b> $3\text{PdN}_2\text{Cl}_2\text{H}_6(X^1) \xrightarrow{t^0} 3\text{Pd}(X^2) + 4\text{NH}_4\text{Cl}(X^3) + 2\text{HCl}(X^4) + \text{N}_2(X^5)$ <b>Notă:</b> 2 p. pentru toți coeficienții corecți	2 p.	
	<b>e)</b> $3\text{PdN}_2\text{Cl}_2\text{H}_6 \xrightarrow{t^0} 3\text{Pd} + 4\text{NH}_3 + 6\text{HCl} + \text{N}_2$ <b>Notă:</b> 2 p. – pentru formulele corecte ale tuturor reactanților și produșilor de reacție; 2 p. – pentru toți coeficienții corecți în ecuația reacției.	4 p.	
	$\nu(\text{Pd}) = 0,011973 \text{ mol}$ $\nu(\text{NH}_3) = \frac{4}{3} \cdot \nu(\text{Pd})$ $\nu(\text{HCl}) = \frac{6}{3} \cdot \nu(\text{Pd})$ $\nu(\text{N}_2) = \frac{1}{3} \cdot \nu(\text{Pd})$ $\nu(\uparrow) = \left( \frac{4}{3} + \frac{6}{3} + \frac{1}{3} \right) \cdot \nu(\text{Pd}) = \frac{11}{3} \cdot 0,011973 \text{ mol} = 0,043901 \text{ mol}$ $pV = \nu RT$ $V = \frac{\nu RT}{p} = \frac{0,043901 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273 + 350) \text{ K}}{\frac{780}{760} \cdot 101325 \text{ Pa}} = 2,19 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 2,19 \text{ L}$ <b>Notă:</b> se acordă puncte numai în cazul dacă toți produșii gazoși care se formează în rezultatul descompunerii la 350°C sunt determinați corect.	2 p.	