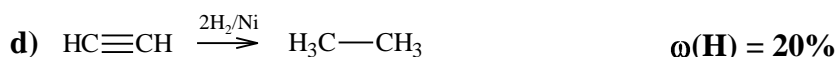
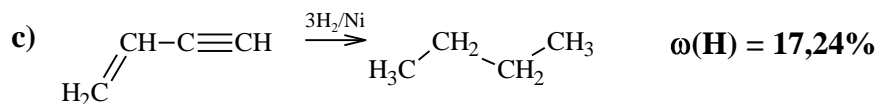
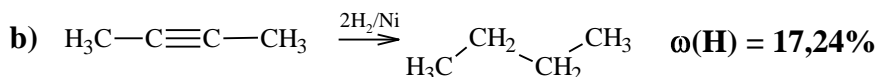
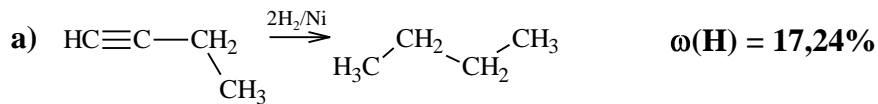


OLIMPIADA LA CHIMIE
 etapa raională/municipală, 14 februarie 2026, clasa a XI-a
 Soluții și barem de evaluare

Total 100 p.

Item	Soluții și norme de evaluare	Punctaj	Total punctaj
Test	<p>1. Vitamina A (retinolul) are următoarea structură:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Nesaturarea echivalentă și partea de masă a oxigenului în molecula de retinol sunt egale cu: a) 2 și 1,19%; b) 3 și 2,29%; c) 4 și 3,39%; d) 5 și 4,49%; e) 6 și 5,59%. Răspuns: e) 6 și 5,59% O variantă de rezolvare: <i>NE</i> poate fi determinat în baza formulei de structură: 1 ciclu + 5 legături duble = 6 <i>NE</i> poate fi determinat și în baza formulei moleculare. Formula moleculară a retinolului este: $C_{20}H_{30}O$, deci: $NE(C_{20}H_{30}O) = \frac{1}{2}(20(4 - 2) + 30(1 - 2) + 1(2 - 2) + 2) = 6$ $M_r(\text{retinol}) = 286$, respectiv: $\omega(O) = \frac{16}{286} \cdot 100\% = 5,59\%$ Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	2 p.	20 p.
	<p>2. La temperatură și presiune standard, într-un volum de apă se dizolvă un volum de acetilenă (măsurat în c.n.). Partea de masă (%) a substanței dizolvate în soluția saturată în condiții standard este egală cu: a) 1,116; b) 11,116; c) 0,116; d) 0,0116; e) 0,00116. Răspuns: c) 0,116 O variantă de rezolvare: Fie $V(H_2O) = 1 L$ și $V(C_2H_2) = 1 L$. Deoarece $\rho(H_2O) = 1 g/mL \Rightarrow m(H_2O) = 1000 g$. $\nu(C_2H_2) = \frac{1 L}{22,4 L/mol} = 0,0446 mol$, respectiv: $m(C_2H_2) = 0,0446 mol \cdot 26 g/mol = 1,16 g$ $m_{sol.} = 1000 g + 1,16 g = 1001,16 g$ $\omega(C_2H_2) = \frac{1,16 g}{1001,16 g} \cdot 100\% = 0,116\%$ Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	2 p.	
	<p>3. Alchina, care formează prin hidrogenare în prezență de nichel o hidrocarbură ce conține 20% hidrogen este: a) but-1-ina; b) but-2-ina; c) but-1-en-3-ina; d) etina; e) propena. Răspuns: d) etina Comentariu: propena nu este o alchină, respectiv, punctul e) nu se analizează. Hidrogenarea alchinelor în prezența nichelului drept catalizator, conduce la alcani.</p>	2 p.	



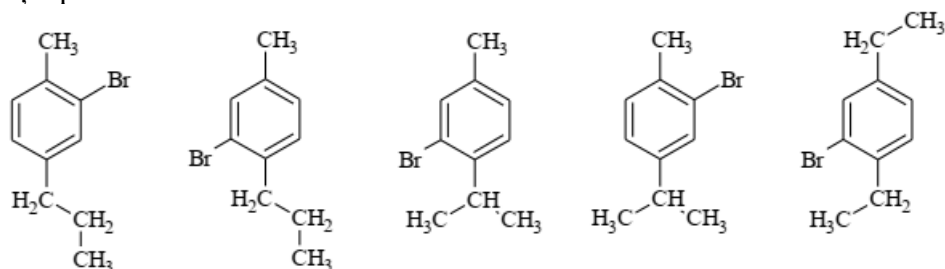
Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

4. Un amestec de izomeri ai dialchilbenzenului, substituit în poziția para, cu $M_r = 134$, este tratat cu brom în prezență de FeBr_3 . Numărul monobromoderivaților prezenți în amestecul de reacție este:

- a) 2; b) 3; c) 4; d) 5; e) 6.

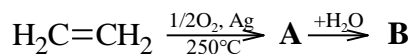
Răspuns: d) 5

O variantă de rezolvare: $M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n-6}) = 12n + (2n - 6) = 134$, de unde $n = 10 \Rightarrow$ formula moleculară este $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. La tratarea arenelor cu brom în prezență de FeBr_3 , au loc reacții de substituție în inelul aromatic. Produși de reacție pentru cazul dat sunt cinci:



Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

5. Se consideră sinteza:

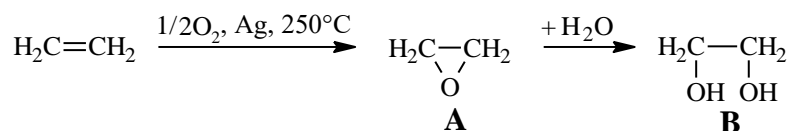


Partea de masă (%) a oxigenului în substanța **B** este egală cu:

- a) 31,13; b) 61,51; c) 51,61; d) 16,25; e) 25,16.

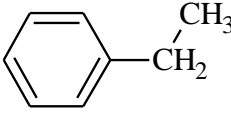
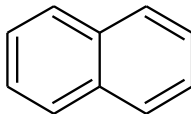
Răspuns: c) 51,61

O variantă de rezolvare:

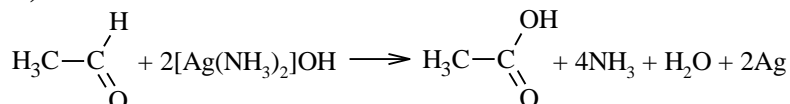


$\omega(\text{O})$ în $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 = 51,61\%$

Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

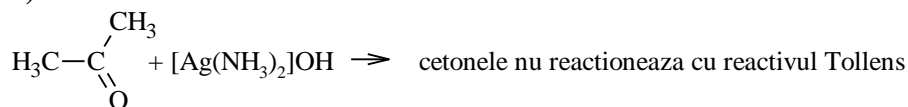
<p>6. La hidroliza bazică a 2,2-diclorobutanului se obține: a) butan-2-ona; b) butan-2,2-diol; c) butanal; d) butan-2-ol; e) butandial. Răspuns: a) butan-2-ona Rezolvare:</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} & + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{-2HCl}]{\text{NaOH}} & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \\ \text{2,2-diclorobutan} & & \text{butan-2-ona} \end{array} $ <p>Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	2 p.
<p>7. Partea de masă (%) a carbonului într-un amestec echimolar de etilbenzen și naftalen este egală cu: a) 92,3; b) 91,1; c) 61,1; d) 80,2; e) 90,2. Răspuns corect a) 92,3 O variantă de rezolvare:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>etilbenzen</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>naftalen</p> </div> </div> <p> $M_r(\text{C}_8\text{H}_{10}) = 106$; $M_r(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128$ Conform condiției $\nu(\text{C}_8\text{H}_{10}) = \nu(\text{C}_{10}\text{H}_8)$. Fie $\nu(\text{C}_8\text{H}_{10}) = \nu(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 1 \text{ mol}$ Atunci, pentru etilbenzen: $m(\text{C}_8\text{H}_{10}) = 106 \text{ g}$; $m(\text{C}) = 96 \text{ g}$. Pentru naftalen: $m(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128 \text{ g}$; $m(\text{C}) = 120 \text{ g}$. Respectiv, $m(\text{amestec}) = 234 \text{ g}$; $m(\text{C}_{total}) = 216 \text{ g}$ Partea de masă a carbonului în amestec: $\omega(\text{C}) = \frac{216 \text{ g}}{234 \text{ g}} \cdot 100\% = 92,3\%$ </p> <p>Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>	2 p.
<p>8. Cantitatea maximă de reactiv Tollens se consumă la oxidarea 1 mol de: a) acid metanoic; b) glioxal; c) metilglioxal; d) etanal; e) acetună. Răspuns: b) glioxal O variantă de rezolvare:</p> <p>a)</p> $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag} $ <p>La oxidarea 1 mol de acid metanoic se consumă 2 mol reactiv Tollens.</p> <p>b)</p> $ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HO} \quad \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} + 8\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ag} $ <p>La oxidarea 1 mol de glioxal se consumă 4 mol reactiv Tollens.</p> <p>c)</p> $ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HO} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag} $ <p>La oxidarea 1 mol de metilglioxal se consumă 2 mol reactiv Tollens.</p>	2 p.

d)



La oxidarea 1 mol de etanal se consumă 2 mol reactiv Tollens.

e)



Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

9. Referitor la acidul formic nu este adevărată afirmația:

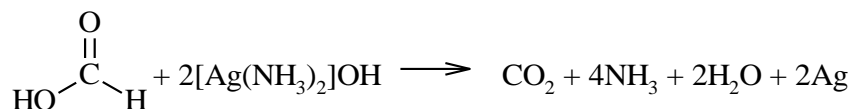
2 p.

- a) este solubil în apă; b) conține molecule asociate prin legături de hidrogen;
c) reduce reactivul Tollens; d) are miros de mere verzi;
e) este cel mai simplu acid carboxilic natural.

Răspuns: d) are miros de mere verzi

Comentariu: acidul formic (metanoic) este un lichid incolor, cu *miros pătrunzător*, solubil în apă datorită *legăturilor de hidrogen pe care le realizează cu moleculele de apă*.

Este *cel mai simplu acid carboxilic natural* (este secretat de furnici) și reduce argintul din reactivul Tollens:



Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.

10. Despre un alcool monohidroxilic saturat A se cunoaște:

2 p.

- raportul dintre masa atomilor de carbon și masa atomilor de oxigen din moleculă este 3,75;
- nu schimbă culoarea soluției acidulate de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Denumirea alcoolului A este:

- a) 3-metilbutan-1-ol; b) 2,2-dimetilpropan-1-ol; c) pentan-3-ol;
d) 2-metilbutan-2-ol; e) etanol.

Răspuns: d) 2-metilbutan-2-ol

O variantă de rezolvare:

Formula generală a alcoolilor monohidroxilici saturați este $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

Se știe, că: $\frac{m(\text{C})}{m(\text{O})} = 3,75$.

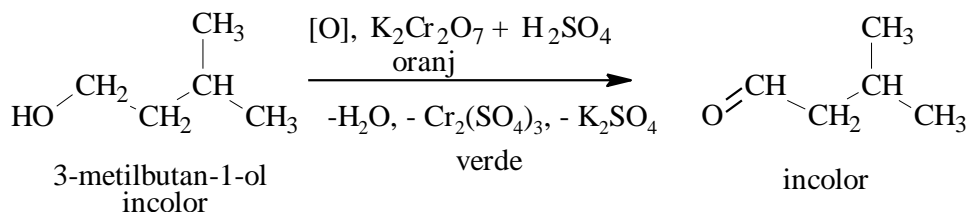
Respectiv: $\frac{12n}{16} = 3,75$.

Atunci $n = 5$.

Alcoolul A are formula moleculară: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

Interacțiunea cu soluția acidulată de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

a)



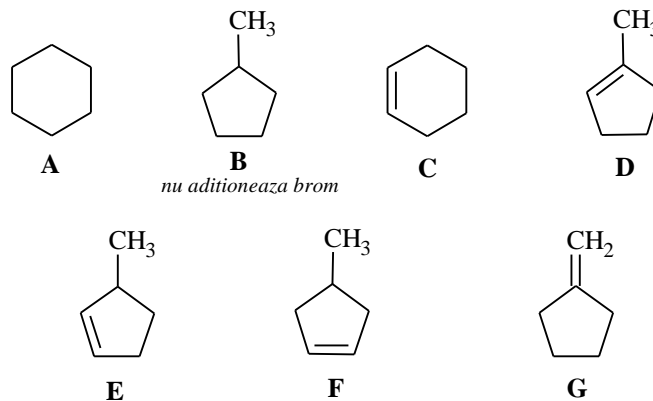
	<p>b)</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} & \xrightarrow[\text{verde}]{\text{[O], K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{oranj}} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{2,2-dimetilpropan-1-ol} & & \text{incolor} \\ \text{incolor} & & \end{array} $ <p>c)</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} & \xrightarrow[\text{verde}]{\text{[O], K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{oranj}} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{pentan-3-ol} & & \text{incolor} \\ \text{incolor} & & \end{array} $ <p>d) Soluția acidulată de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nu-și schimbă culoarea în prezența 2-metilbutan-2-olului, deoarece alcoolii terțiari nu se oxidează în aceste condiții.</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} & \xrightarrow[\text{oranj}]{\text{[O], K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4} & \text{---} \\ \text{2-metilbutan-2-ol} & & \end{array} $ <p>e) Etanolul ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) nu corespunde formulei moleculare $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Notă: este necesar doar răspunsul; pentru răspunsul corect 2 p.; pentru un răspuns greșit sau un răspuns multiplu – 0 p.</p>		
<p>Problema 1.</p>	<p>La interacțiunea substanței A ($M_r = 64$) cu apa se degajă gazul X. Gazul X se hidratează în prezența acidului sulfuric și clorurii de mercur(II) cu formarea lichidului Y, care participă în reacția „oglinzii de argint”. În cazul, în care gazul X este tratat cu clorură de diammincupru(I), se obține un sediment roșu-brun Z, cu masa moleculară relativă de 2,375 ori mai mare decât a substanței A.</p> <p>a) Prezentați formulele de structură și denumiți substanțele A, X, Y și Z. b) Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor chimice menționate în problemă.</p> <p>Rezolvare: Reacția „oglinzii de argint” este caracteristică alchidelor și acidului formic (din programa clasei XI). Deoarece substanța Y se formează la hidratarea gazului X în prezența soluției de acid sulfuric și clorurii de mercur(II) (reacția Kucerov), deducem că Y este o aldehydă, și, singura aldehydă care poate fi obținută în aceste condiții este etanalul. Respectiv, gazul X este etina (alchinele superioare în condițiile descrise formează cetone, iar cetonele nu reacționează cu reactivul Tollens), iar substanța A este carbura de calciu ($M_r = 64$). Această concluzie este confirmată de reacția cu „... clorură de diammincupru(I), când se obține un sediment roșu-brun” Z: doar alchinele cu legătură triplă marginală ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) formează acetiluri insolubile cu Cu^+. Precipitatul roșu-brun este acetilura de cupru(I) Cu_2C_2 (Z), concluzie confirmată și de raportul maselor moleculare relative:</p> $Mr(\text{CaC}_2) = \frac{Mr(\text{Cu}_2\text{C}_2)}{2,375}$ $Mr(\text{Cu}_2\text{C}_2) = Mr(\text{CaC}_2) \cdot 2,375; Mr(\text{Cu}_2\text{C}_2) = 64 \cdot 2,375 = 152$	<p>12 p.</p>	<p>12 p.</p>
	<p>a) Formulele de structură ale substanțelor A, X, Y și Z.</p> $ \begin{array}{cccc} \text{CaC}_2 & \text{HC}\equiv\text{CH} & \text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} & \text{CuC}\equiv\text{CCu} \\ \text{A} & \text{X} & \text{Y} & \text{Z} \end{array} $ <p>Notă: 1 p. pentru fiecare formulă de structură corectă A, X, Y și Z; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compuşii organici.</p>	<p>4 p.</p>	

	<p>Denumirile substanțelor A, X, Y și Z:</p> <p>A – carbură de calciu; X – etină sau acetilenă; Y – etanal sau aldehydă acetică; Z – acetilură de cupru.</p> <p>Notă: 0,5 p. pentru fiecare denumire corectă a substanțelor A, X, Y și Z. Se acceptă atât denumiri sistematice, cât și triviale.</p>	2 p.	
	<p>b) Ecuațiile reacțiilor chimice:</p> $\underset{\text{A}}{\text{CaC}_2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \underset{\text{X}}{\text{HC}\equiv\text{CH}}\uparrow + \text{Ca}(\text{OH})_2$ <p>Notă: 0,5 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formula moleculară pentru etină; 0,5 p. pentru coeficienții corecți.</p>	1 p.	
	$\underset{\text{X}}{\text{HC}\equiv\text{CH}} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HgCl}_2} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right] \rightleftharpoons \underset{\text{Y}}{\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}}$ <p>se acceptă și în forma:</p> $\underset{\text{X}}{\text{HC}\equiv\text{CH}} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HgSO}_4} \underset{\text{Y}}{\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}}$ <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.</p>	1 p.	
	$\underset{\text{Y}}{\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag}\downarrow$ <p>se acceptă și în forma:</p> $\underset{\text{Y}}{\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} + 2\text{Ag}\downarrow$ <p>Notă: 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; 0,5 p. pentru coeficienții corecți.</p>	2 p.	
	$\underset{\text{X}}{\text{HC}\equiv\text{CH}} + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow \underset{\text{Z}}{\text{CuC}\equiv\text{CCu}}\downarrow + 4\text{NH}_3 + 2\text{HCl}$ <p>Notă: 1,5 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formula moleculară pentru etină; 0,5 p. pentru coeficienții corecți.</p>	2 p.	
Problema 2	<p>Analizați schema:</p> $\begin{array}{c} \text{1,6-dibromohexan} \xrightarrow[\text{-NaBr}]{+\text{Na}} \text{A} \begin{cases} \xrightarrow{\text{t}^\circ, \text{cat.}} \text{C} + \text{H}_2 \\ \xrightarrow{\text{t}^\circ, \text{cat.}} \text{B} \xrightarrow{\text{t}^\circ, \text{cat.}} \text{D} + \text{E} + \text{F} + \text{G} + \text{H}_2 \end{cases} \end{array}$ <p>Notă: în schemă nu sunt incluși coeficienții stoichiometrici. Se știe, că:</p> <ul style="list-style-type: none"> - compusul A conține doar atomi de carbon secundari; - compușii A și B sunt izomeri; 	18 p.	

- compusul **B** nu adăunează bromul;
- compușii **C, D, E, F** și **G** sunt izomeri.
- a) Prezentați formulele de structură și denumiți compușii **A – G**.
- b) Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor prezentate în schemă.
- c) Prezentați formulele de structură și denumiți produșii de oxidare a compușilor **C, D, E, F** și **G** cu soluție acidulată de permanganat de potasiu.

a) Formulele de structură pentru compușii A – G:

3,5 p.



Notă: 0,5 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a compușilor **A – G**.
 Corespondența dintre formulele de structură și notațiile **D - G** în răspunsurile participanților poate să difere de cea prezentată mai sus. Important este să fie corectă formula de structură și denumirea corespunzătoare compusului, precum și produsul reacției de oxidare să corespundă formulei de structură a hidrocarburii.

Denumirea compușilor A – G:

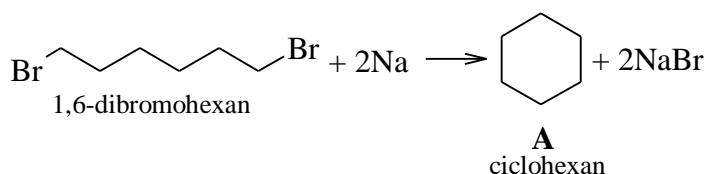
3,5 p.

- A** – ciclohexan;
- B** – metilciclopentan;
- C** – ciclohexena;
- D** – 1-metilciclopent-1-enă;
- E** – 3-metilciclopent-1-enă;
- F** – 4-metilciclopent-1-enă;
- G** – metilidenciclopentan.

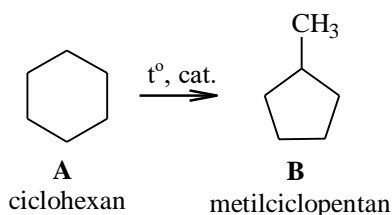
Notă: 0,5 p. pentru fiecare denumire corectă a compușilor **A – G**.

b) Ecuațiile reacțiilor chimice:

2 p.

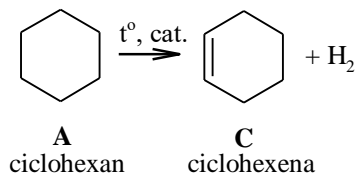


Notă: 1,5 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici; 0,5 p. pentru toți coeficienții corecți.



1 p.

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

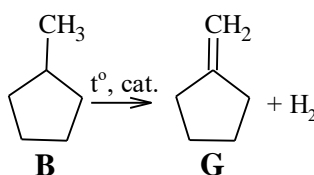
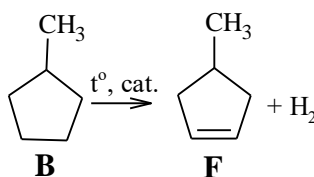
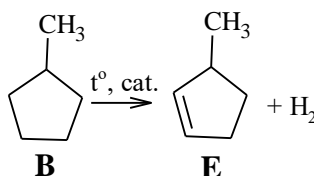
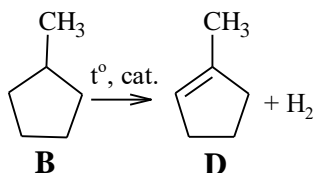


1 p.

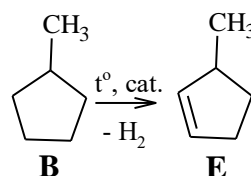
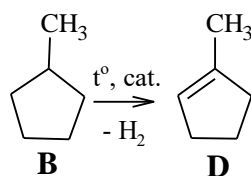
Notă: 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.

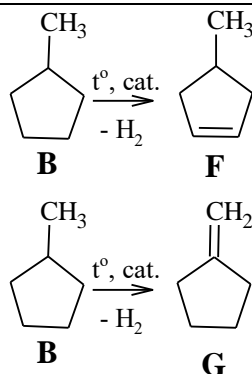
Nu putem exprima procesul de dehidrogenare al metilciclopentanului printr-o singură ecuație chimică cu coeficienți stoichiometrici concreți, deoarece izomerii (**D**, **E**, **F**, **G**) se formează în raport procentual diferit. Corectă ar fi prezentarea procesului în 4 ecuații separate:

2 p.

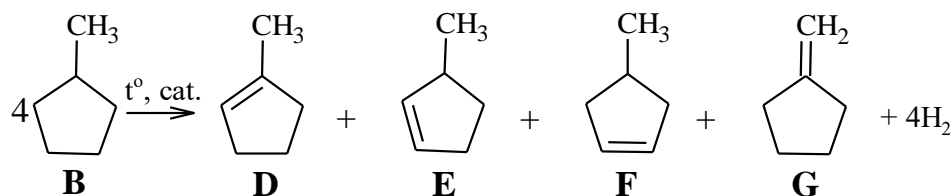
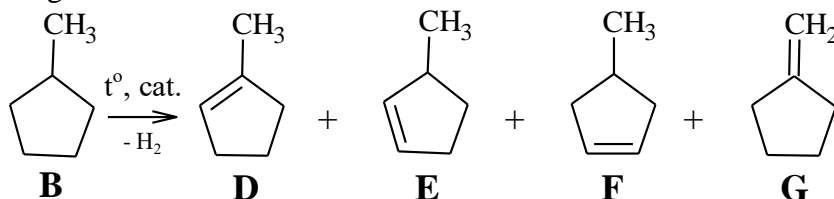


Notă: câte 0,5 p. pentru fiecare ecuație corectă.
Se acceptă și în forma:



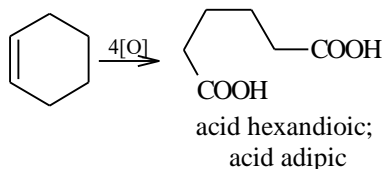


Se acceptă și se acordă 2 p. și pentru una din formele de prezentare a procesului de dehidrogenare:

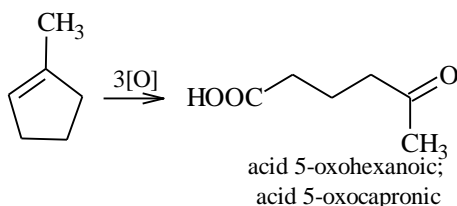


c) Formulele de structură și denumirea produșilor de oxidare a compușilor C, D, E, F și G cu KMnO_4 în mediu acid.

1 p.

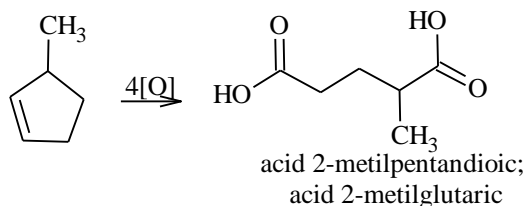


Notă: 0,5 p. pentru formula de structură în formă semidesfășurată corectă a produsului de oxidare; 0,5 p. pentru denumire corectă. Se acceptă atât denumirea sistematică, cât și cea trivială.



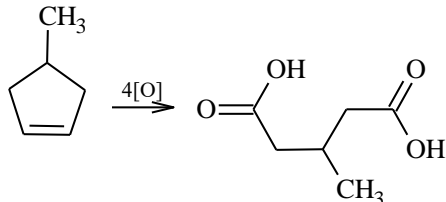
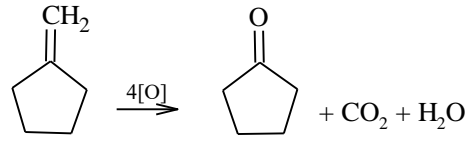
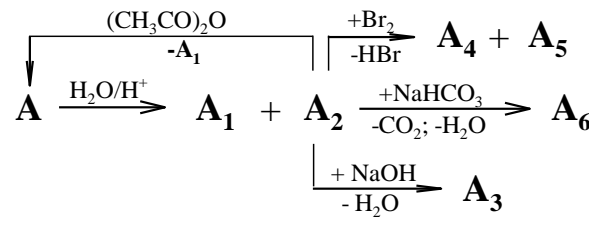
1 p.

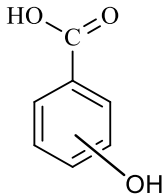
Notă: 0,5 p. pentru formula de structură în formă semidesfășurată corectă a produsului de oxidare; 0,5 p. pentru denumire corectă. Se acceptă atât denumirea sistematică, cât și cea trivială.

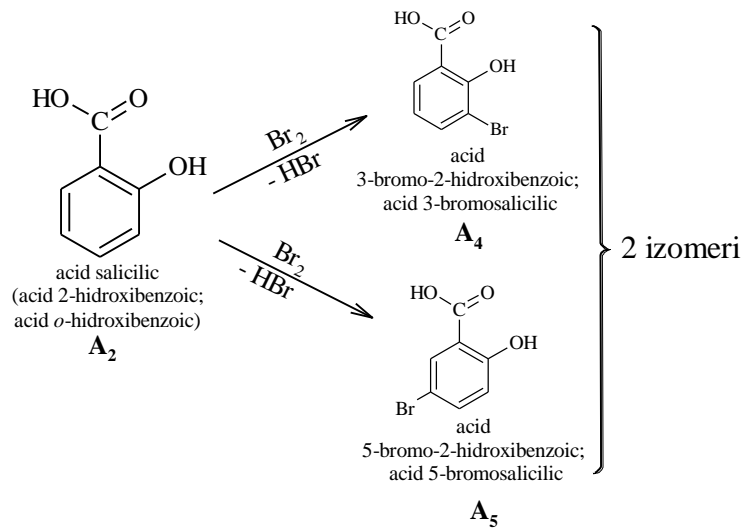


1 p.

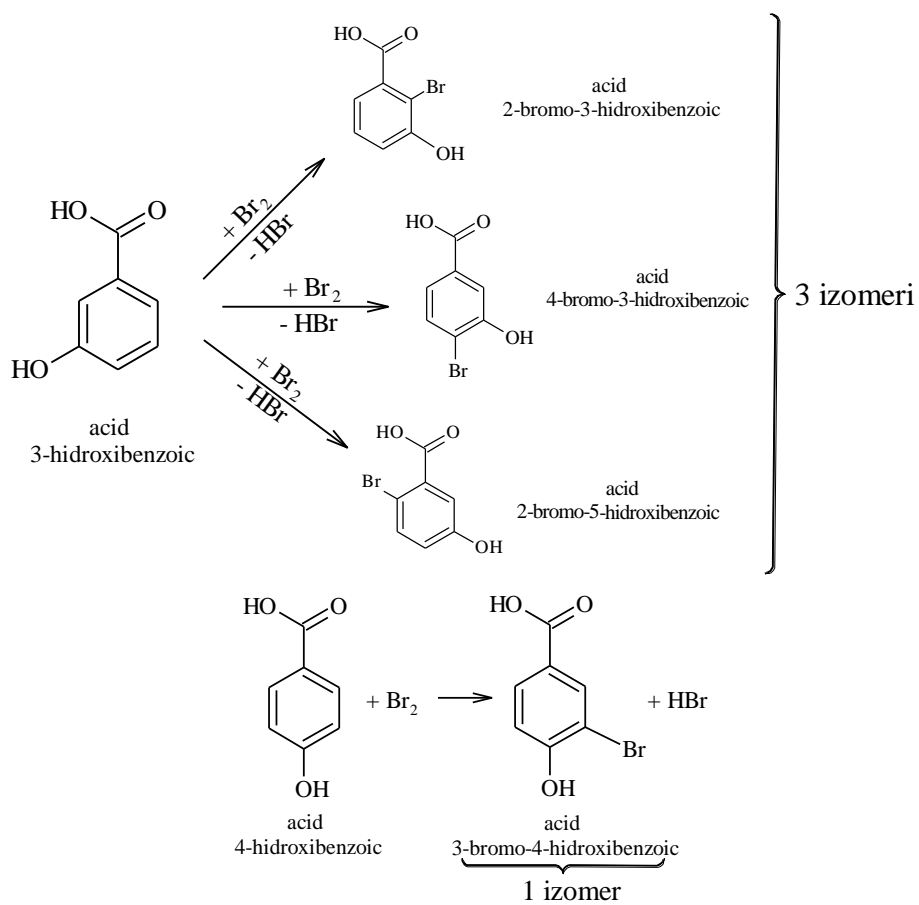
Notă: 0,5 p. pentru formula de structură în formă semidesfășurată corectă a produsului de oxidare; 0,5 p. pentru denumire corectă. Se acceptă atât denumirea sistematică, cât și cea trivială.

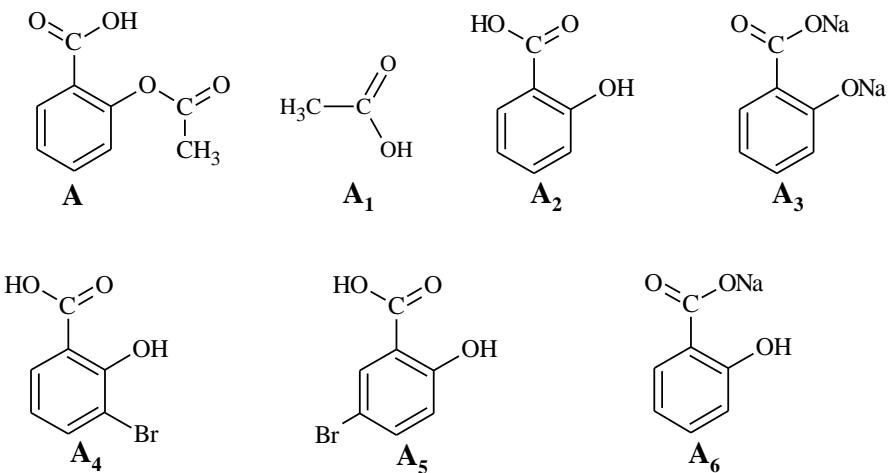
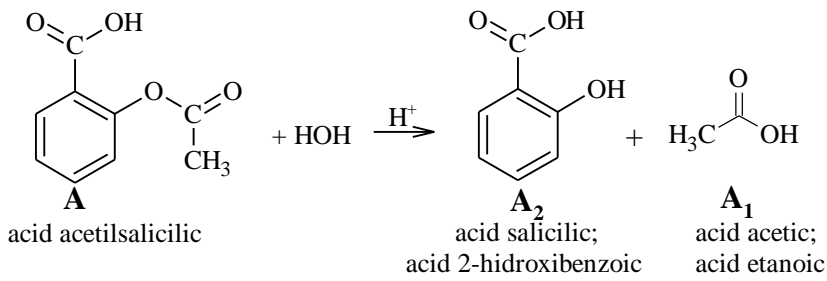
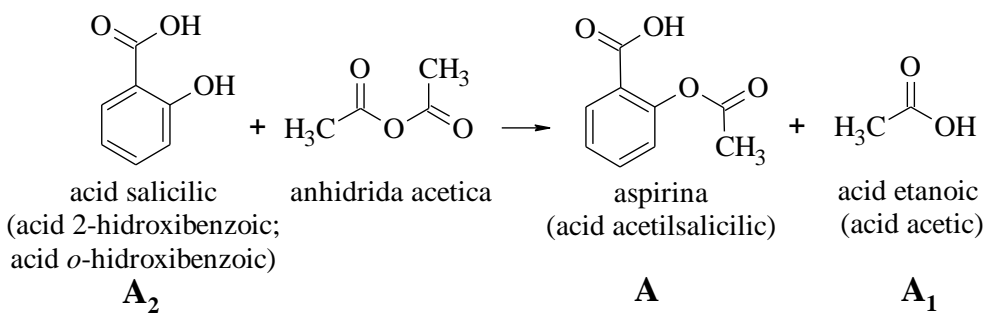
	 <p style="text-align: center;">acid 3-metilpentandioic; acid 3-metilglutaric</p> <p>Notă: 0,5 p. pentru formula de structură în formă semidesfășurată corectă a produsului de oxidare; 0,5 p. pentru denumire corectă. Se acceptă atât denumirea sistematică, cât și cea trivială.</p>	1 p.	
	 <p style="text-align: center;">ciclopentanona</p> <p>Notă: 0,5 p. pentru formula de structură în formă semidesfășurată corectă a produsului de oxidare; 0,5 p. pentru denumire corectă.</p>	1 p.	
<p>Problema 3</p>	<p>Analizați schema:</p>  <p>Notă: în schemă nu sunt incluși coeficienții stoichiometrici. Se știe, că:</p> <p>Compusul organic A este componentul activ al unui preparat medicinal și:</p> <ul style="list-style-type: none"> - conține 60,00% C și 4,44% H; - posedă proprietăți acide și reacționează cu bazele (în raport molar 1:1), iar pentru neutralizarea 1,8 g de acest compus se consumă 8 ml soluție de hidroxid de sodiu cu $\omega = 5\%$ și $\rho = 1$ g/ml; - la încălzire, în prezența unui acid mineral, hidrolizează cu formarea unui amestec alcătuit din doi acizi organici A1 și A2; - compusul A se obține și la interacțiunea acidului A2 cu anhidrida acetică și, în acest caz, ca produs secundar se obține substanța A1, despre care se cunoaște că este un aditiv alimentar (E260) și se obține în procesul de fermentare al vinului. <p>Compusul A2 manifestă următoarele proprietăți:</p> <ul style="list-style-type: none"> - este un compus natural, manifestă aceeași acțiune farmacologică ca și compusul A, se conține în scoarța arborelui <i>Salix alba L.</i>, a cărei infuzie este folosită încă din antichitate pentru combaterea febrei; - reacționează cu hidrogenocarbonatul de sodiu în raport molar 1:1 și formează compusul A6; - la interacțiunea cu hidroxidul de sodiu în raport molar de 1:2, se formează compusul organic A3; - participă ușor în reacții de substituție cu halogenii; - în reacția cu bromul în raport molar 1:1, rezultă un amestec de 2 monobromoderivați izomeri A4 și A5. <p>a) Determinați și confirmați prin calcule formula moleculară a compusului A. b) Prezentați formulele de structură și denumiți compușii A – A6. c) Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor menționate în problemă.</p>	23 p.	

Rezolvare:	
<p>a) Se calculează $\nu(\text{NaOH})$ consumat în reacția de neutralizare a compusului A:</p> $\omega(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{subst.}(\text{NaOH})}}{m_{\text{sol.}(\text{NaOH})}} \cdot 100\%$ $m_{\text{subst.}(\text{NaOH})} = 0,4 \text{ g}$ $\nu(\text{NaOH}) = \frac{0,4 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0,01 \text{ mol}$	2 p.
$\nu(\text{A}) = \nu(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol}$	1 p.
<p>Atunci, $M(\text{A}) = \frac{m}{\nu} = \frac{1,8 \text{ g}}{0,01 \text{ mol}} = 180 \text{ g/mol}$</p>	1 p.
<p>Folosind părțile de masă ale carbonului și hidrogenului, se calculează numărul de atomi ai acestor elemente în compoziția substanței A ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$):</p> $\omega(\text{C}) = \frac{12x}{180} \cdot 100\%, \text{ de unde } x = 9$ $\omega(\text{H}) = \frac{1y}{180} \cdot 100\%, \text{ de unde } y = 8$ $M_r(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_z) = 12 \cdot 9 + 8 \cdot 1 + z \cdot 16 = 180, \text{ de unde } z = 4$ <p>Formula moleculară a substanței A este $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$.</p> <p>Notă: câte 1 p. pentru determinarea corectă a valorilor pentru x, y, z. Pentru alte metode corecte și logice de determinare și confirmare prin calcule a formulei moleculare a compusului A se vor acorda 7 p.</p>	3 p.
<p>b) Compusul A₂ este un acid organic deoarece reacționează cu NaHCO_3, deci conține grupa $-\text{COOH}$, iar faptul că reacționează cu NaOH în raport molar 1:2, indică prezența altei grupe cu caracter acid, care poate fi o grupă OH fenolică. Și faptul, că A₂ ușor reacționează cu halogenii, indică că compusul dat este un fenol, deci un derivat al benzenului cu grupa $-\text{OH}$.</p> <p>Astfel, compusul A₂ are următoarea structură și este unul din cei trei izomeri posibili <i>orto-</i>, <i>meta-</i> sau <i>para-</i>:</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Identificarea izomerului A₂ se realizează în baza informației din condițiile problemei „dacă reacționează în raport molar 1:1 cu bromul, rezultă un amestec de doi monobromoderivați izomeri A₄ și A₅”.</p> <p>Gruparea $-\text{OH}$ fenolică (direcționează atomul de halogen în pozițiile <i>orto-</i> și <i>para-</i>) este o grupare puternic donora de electroni, deaceia reacția de halogenare decurge ușor (fără catalizator).</p> <p>Doar acidul 2-hidroxibenzoic satisface condiția problemei:</p>	



Alți izomeri ai acidului 2-hidroxiobenzoic (acidul 3-hidroxi- și 4-hidroxiobenzoic) în aceste condiții formează trei și respectiv un izomer monobromurați:

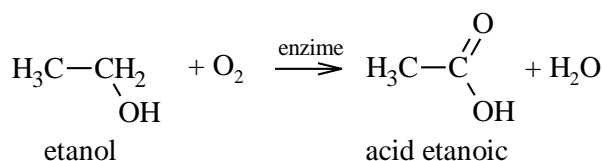


<p>Formulele de structură pentru compușii A – A₆:</p>  <p>Notă: 0,5 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a compușilor A – A₆.</p>	3,5 p.
<p>Denumirea compușilor A – A₆:</p> <p>A – acid acetilsalicilic sau aspirină; A₁ – acid etanoic sau acid acetic; A₂ – acid salicilic sau acid 2-hidroxi benzoic sau acid <i>o</i>-hidroxi benzoic; A₃ – sare disodiu a acidului 2-hidroxi benzoic sau sare disodiu a acidului salicilic sau disodiu oxidobenzoat sau salicilat disodic sau disodiu salicilat; A₄ – acid 3-bromo-2-hidroxi benzoic sau acid 3-bromosalicilic; A₅ – acid 5-bromo-2-hidroxi benzoic sau acid 5-bromosalicilic; A₆ – salicilat de sodiu.</p> <p>Notă: 0,5 p. pentru fiecare denumire corectă a compușilor A – A₆. Se acceptă atât denumiri sistematice, cât și triviale.</p>	3,5 p.
<p>c) Ecuațiile reacțiilor:</p>	
<p>1. Hidroliza substanței A în mediul acid conduce la obținerea amestecului de acizi organici A₁ și A₂:</p>  <p>Notă: 2 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>	2 p.
<p>2. Sinteza compusului A (aspirina) din compusul A₂ (acid salicilic) și anhidridă acetică:</p> 	2 p.

Notă: 2 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.

3. Ecuația reacției de fermentare naturală (acetică) a vinului:

0,5 p.

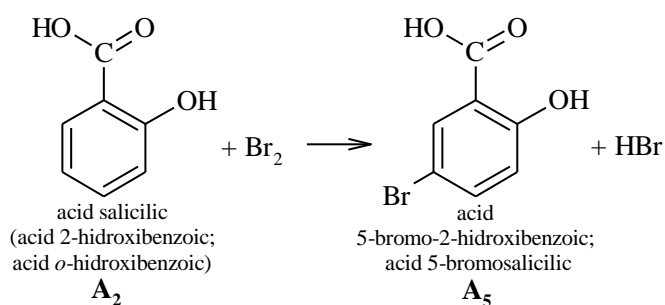
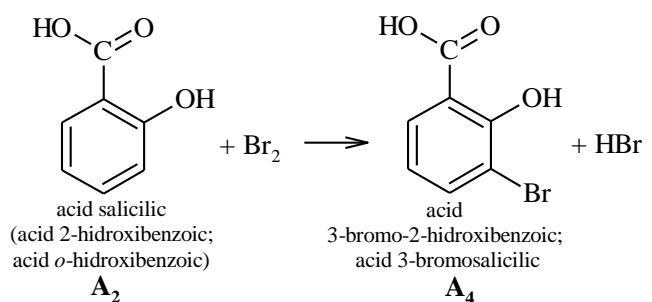


Notă: 0,5 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.

4. Acidul 2-hidroxi benzoic reacționează cu bromul în raport molar 1:1, rezultă un amestec de doi monobromoderivați izomeri A₄ și A₅.

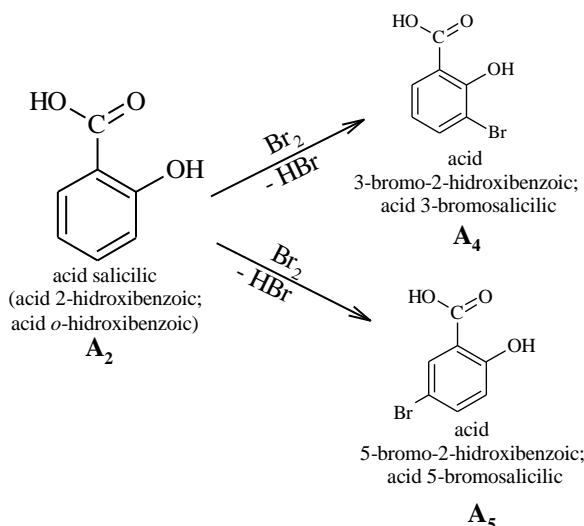
1,5 p.

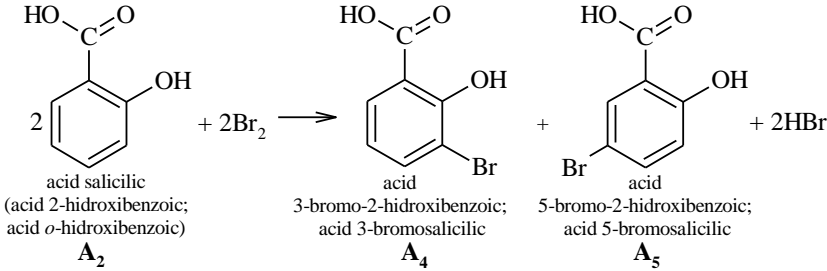
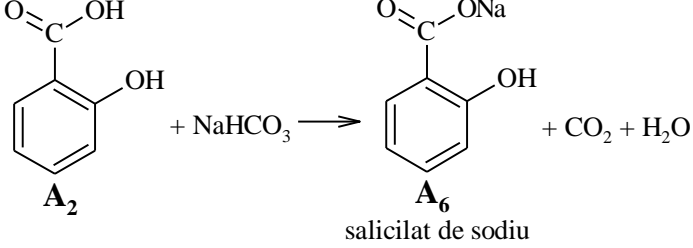
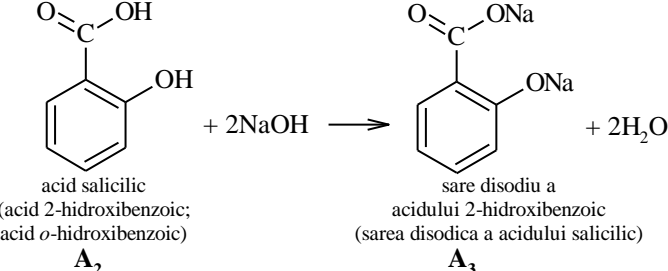
A₄ și A₅ se formează în diferit raport procentual. Corectă este prezentarea procesului în 2 ecuații separate:

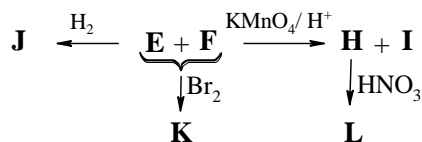


Notă: câte 0,75 p. pentru fiecare ecuație corectă.

Se acceptă și se acordă 1,5 p. pentru varianta:



	<p>sau pentru varianta:</p>  <p>acid salicilic (acid 2-hidroxiobenzoic; acid <i>o</i>-hidroxiobenzoic) A₂</p> <p>acid 3-bromo-2-hidroxiobenzoic; acid 3-bromosalicilic A₄</p> <p>acid 5-bromo-2-hidroxiobenzoic; acid 5-bromosalicilic A₅</p>		
	<p>5. Reacția compusului A₂ cu hidrogenocarbonatul de sodiu în raport molar 1:1 conduce la formarea compusului A₆:</p>  <p>A₂</p> <p>A₆ salicilat de sodiu</p> <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.</p>	1 p.	
	<p>6. Reacția compusului A₂ cu hidroxidul de sodiu „în raport molar de 1:2 cu formarea compusului organic A₃”:</p>  <p>acid salicilic (acid 2-hidroxiobenzoic; acid <i>o</i>-hidroxiobenzoic) A₂</p> <p>sare disodiu a acidului 2-hidroxiobenzoic (sarea disodica a acidului salicilic) A₃</p> <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; 1 p. pentru toți coeficienții corecți.</p>	2 p.	
<p>Problema 4</p>	<p>Anetolul, un compus organic întâlnit în natură sub forma a doi stereoizomeri, joacă un rol important de agent aromatizant, fiind utilizat pe scară largă în industria alimentară și farmaceutică. Industrial, anetolul, sub forma unui amestec de stereoizomeri E și F, se obține din fenol, conform schemei prezentate mai jos (la hidrogenarea catalitică a compusului C, raportul molar $v(\text{C}) : v(\text{H}_2)$ este 1 : 1):</p> $\text{Fenol} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{A} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br}} \text{B} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl, AlCl}_3} \text{C} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{D} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ} \text{E} + \text{F}$ <p style="text-align: right;"> $\downarrow \text{HBr}$ G $\xrightarrow{\text{KOH, etanol}}$ \uparrow </p> <p>Pentru elucidarea deplină a structurii, amestecul de izomeri E și F este supus unor transformări, conform schemei:</p>	27 p.	



Se știe că :

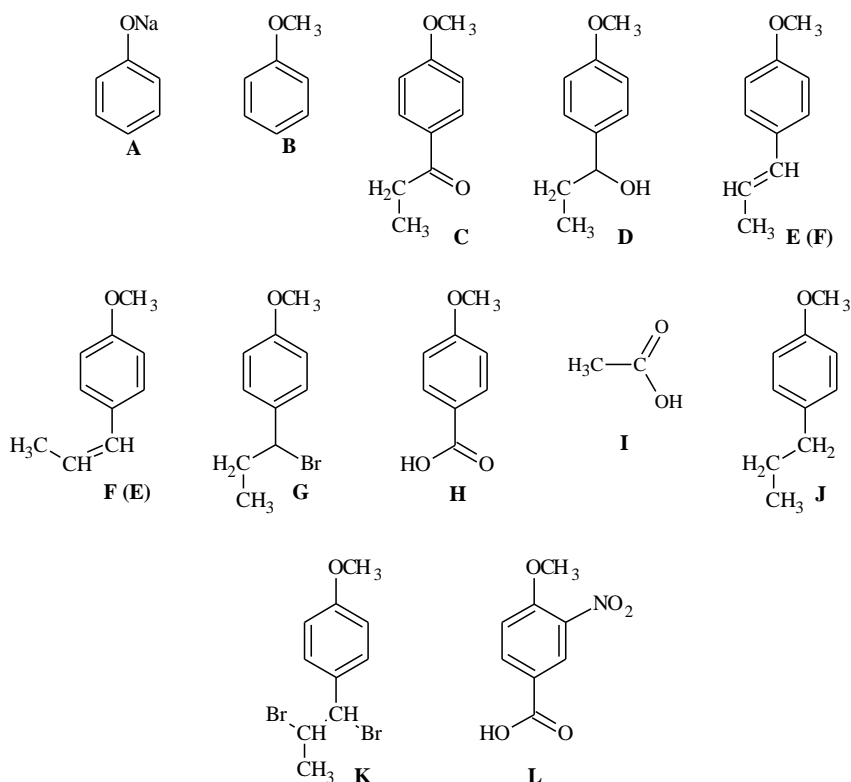
- la hidrogenarea catalitică a amestecului de izomeri **E** și **F**, se formează un singur produs de reacție - **J**;
- în reacția de bromurare a amestecului de izomeri **E** și **F** se obține un singur produs - **K**;
- la oxidarea energetică a amestecului de izomeri **E** și **F** rezultă doi produși chimici diferiți, **H** și **I**;
- compusul **H** la nitrare formează un singur nitroderivat – **L**.

a) Prezentați formulele de structură și denumiți compușii **A - L**.

b) Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor menționate în problemă.

Notă: în scheme nu sunt incluși coeficienții stoichiometrici.

a) Formulele de structură pentru compușii A - L:



6 p.

Notă: 0,5 p. pentru fiecare formulă de structură corectă a compușilor **A - L**.

Denumirea compușilor A - L:

A – fenolat de sodiu;

B – metoxibenzen sau anisol;

C – 1-(4-metoxifenil)propan-1-onă sau 4-metoxipropiofenonă sau etil-4-metoxifenil cetonă;

D – 1-(4-metoxifenil)propan-1-ol;

E și **F** – *cis* / *trans*-anetol sau *cis* / *trans*-1-metoxi-4-prop-1-en-1-ilbenzen;

Notă: Corespondența dintre formulele de structură și notațiile **E** și **F** în răspunsurile participanților poate să difere de cea prezentată mai sus. Important este ca prefixul *cis*- / *trans*- să corespundă configurației din formula de structură.

G – 1-(1-bromopropil)-4-metoxibenzen;

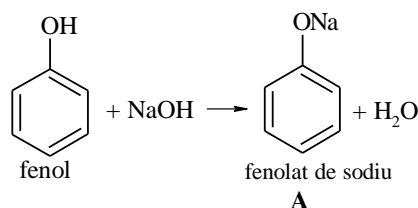
H – acid 4-metoxibenzoic;

I – acid etanoic sau acid acetic;

6 p.

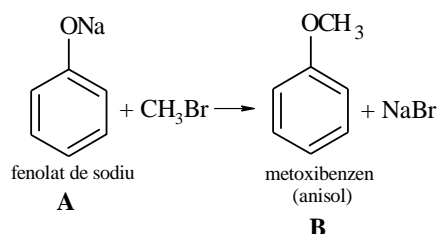
J – 1-metoxi-4-propilbenzen;
K – 1-(1,2-dibromopropil)-4-metoxibenzen;
L – acid 4-metoxi-3-nitrobenzoic.
Notă: 0,5 p. pentru fiecare denumire corectă a compușilor **A - L**. Se acceptă atât denumiri sistematice, cât și triviale.

b) Ecuațiile reacțiilor:



0,5 p.

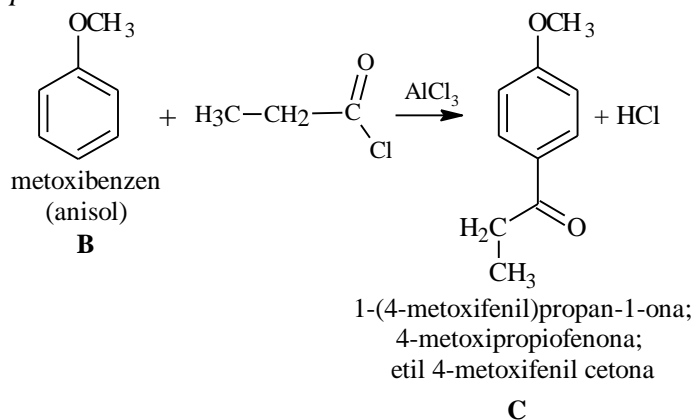
Notă: 0,5 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.



1 p.

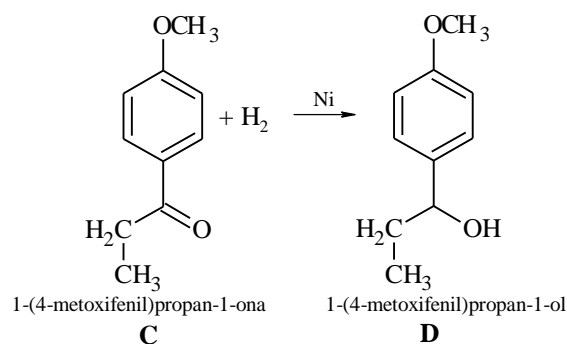
Notă: 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.

Grupa CH_3O este un orientant *orto - para*, dar în reacțiile de acilare se formează doar izomerul *para*-:



2 p.

Notă: 2 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.

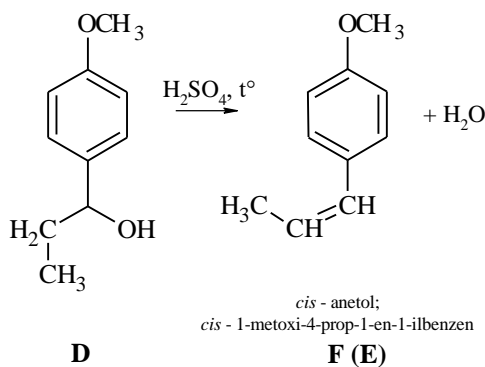
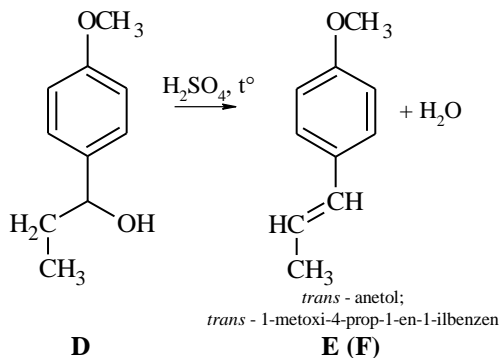


2 p.

Notă: 2 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.

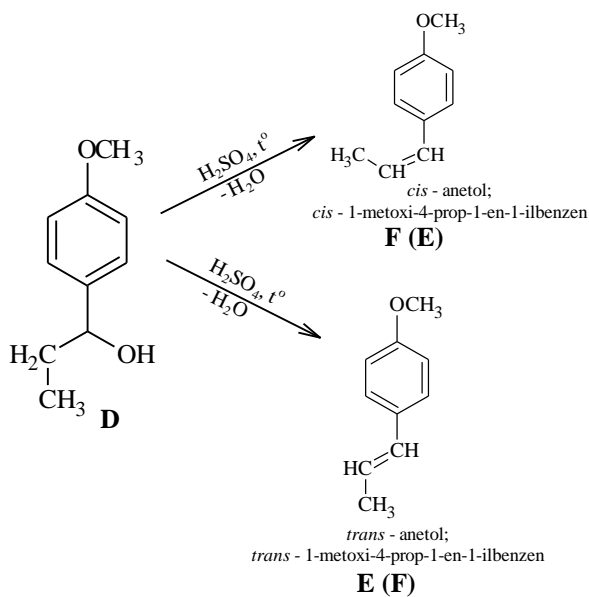
Izomerii geometrici se formează în raport procentual diferit. Corectă este prezentarea procesului de deshidratare în 2 ecuații separate:

1,5 p.

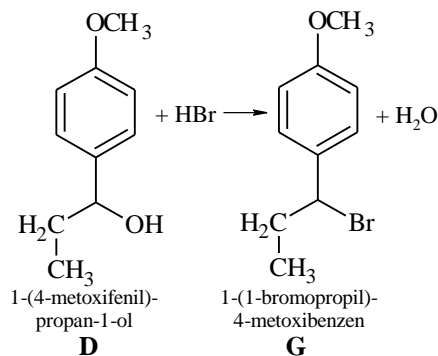
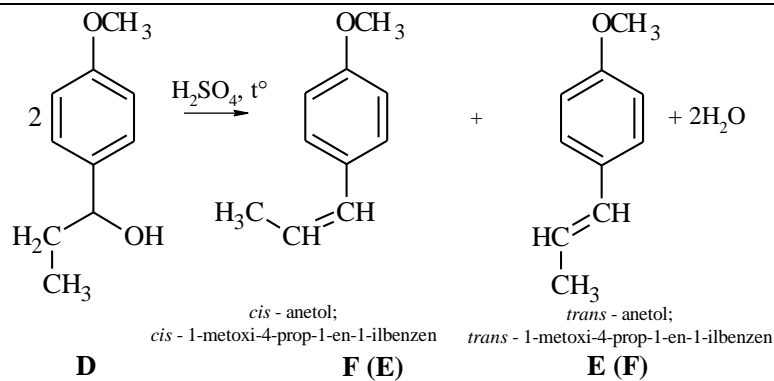


Notă: câte 0,75 p. pentru fiecare ecuație corectă.

Se acceptă și se acordă 1,5 p. pentru varianta:

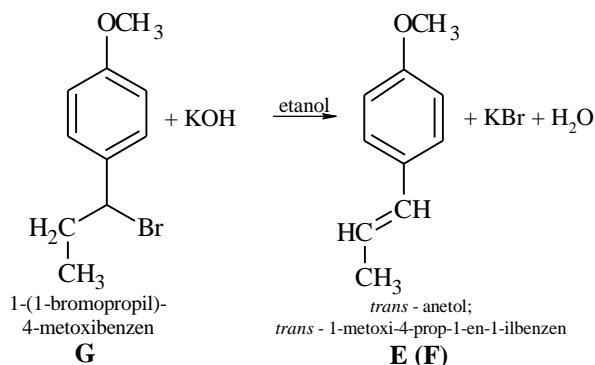
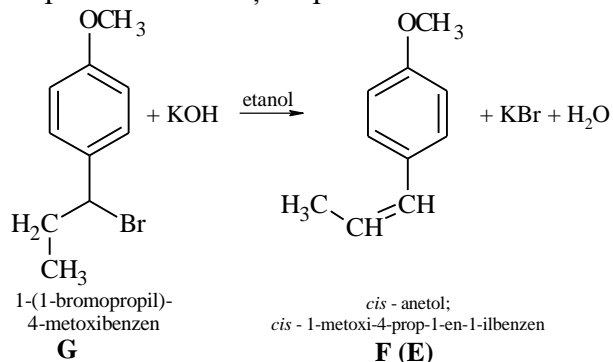


sau pentru varianta:



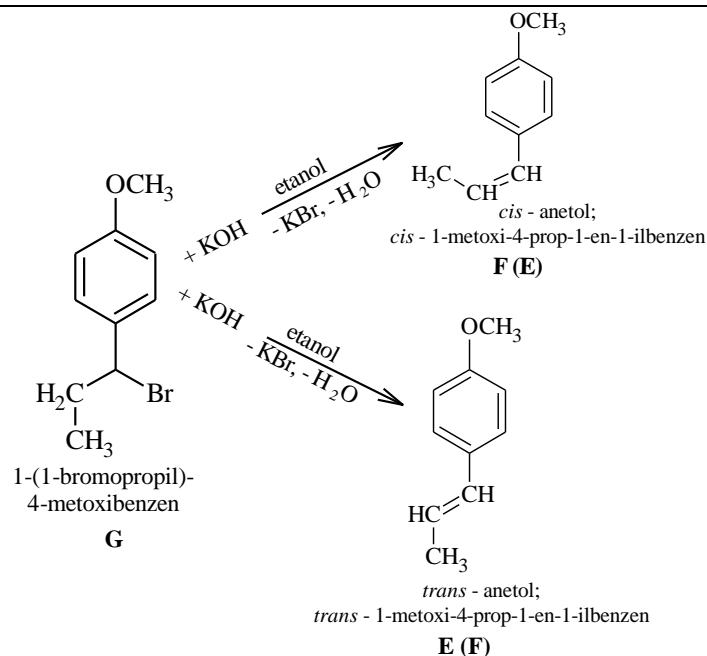
Notă: 1 p. pentru ecuația reacției scrisă corect cu utilizarea formulelor de structură în formă semidesfășurată pentru compușii organici; 0 p. – dacă se utilizează formule moleculare pentru compușii organici.

Izomerii geometrici se formează în raport procentual diferit. Corectă este prezentarea acestui proces în 2 ecuații separate:

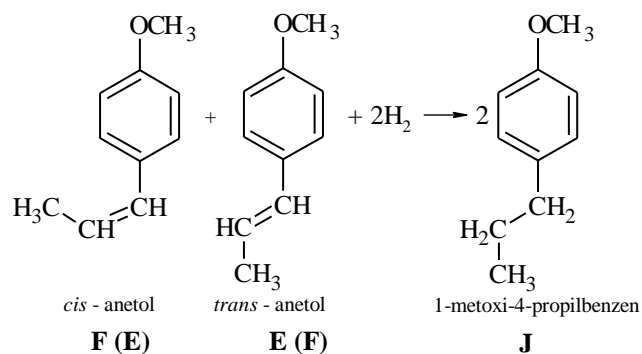
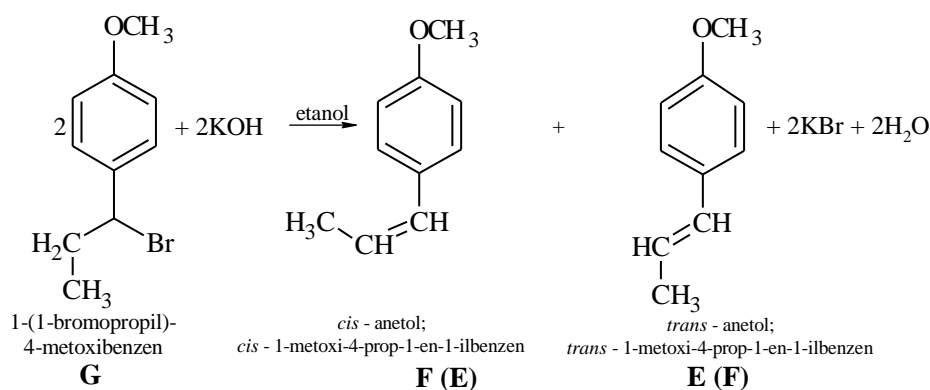


Notă: câte 0,75 p. pentru fiecare ecuație corectă.

Se acceptă și se acordă 1,5 p. pentru varianta:



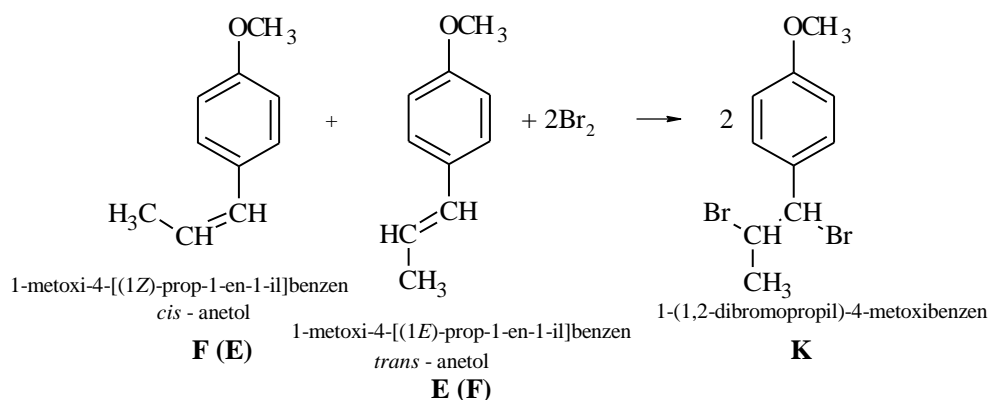
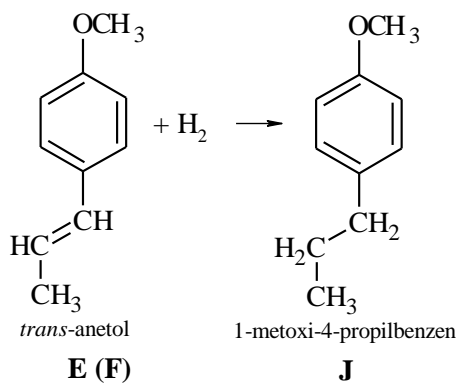
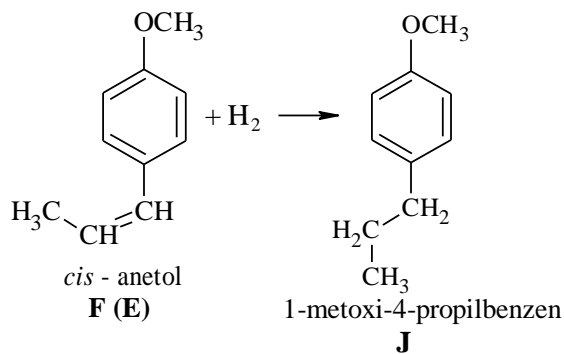
sau pentru varianta:



Notă: 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.

Se acceptă și în formă de două ecuații cu participarea fiecărui izomer separat – câte 0,75 p. pentru fiecare ecuație:

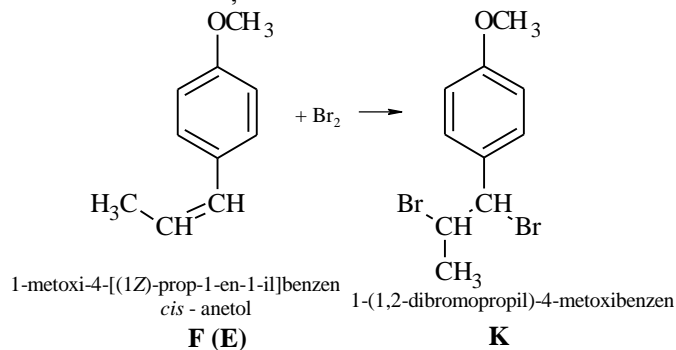
1,5 p.

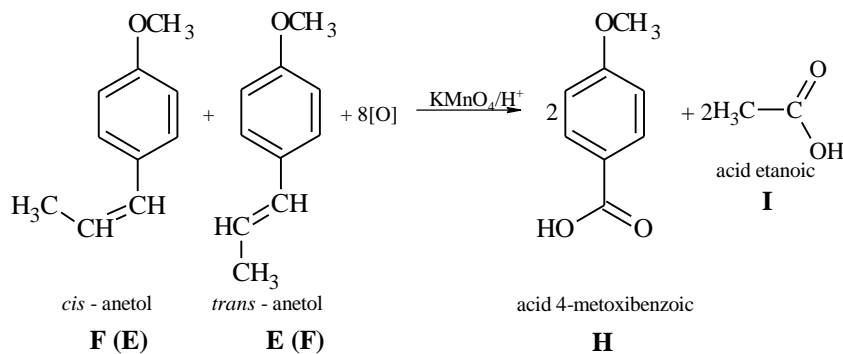
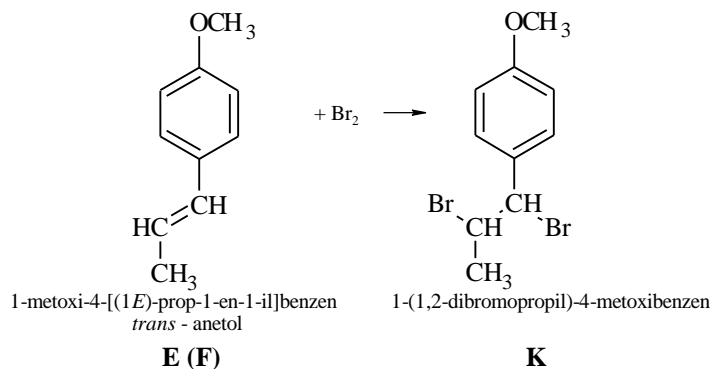


1,5 p.

Notă: 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.

Se acceptă și în formă de două ecuații cu participarea fiecărui izomer separat – câte 0,75 p. pentru fiecare ecuație:

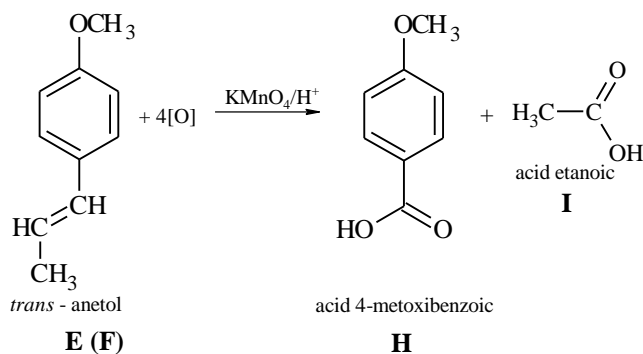
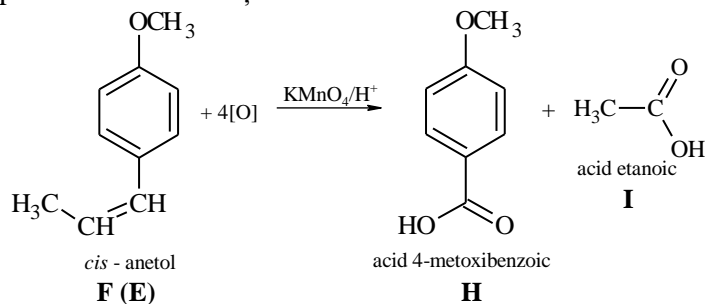


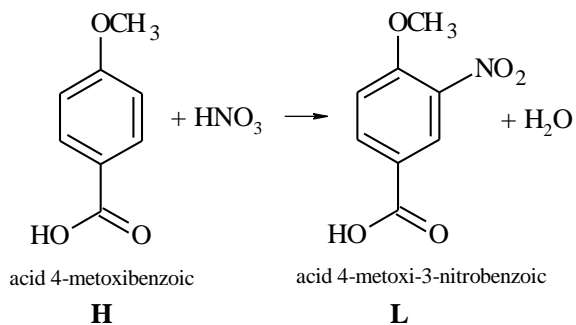


1,5 p.

Notă: 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.

Se acceptă și în formă de două ecuații cu participarea fiecărui izomer separat – câte 0,75 p. pentru fiecare ecuație.





1 p.

În această reacție substituția este orientată de substituentul donor de electroni – CH₃O. Aceasta reacție confirmă faptul, că reacția de acilare a anisolului are loc în poziția *para*.

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.