



Clasa a XII-a

Problema nr. 1- „O problemă cu lipici” (48 p)



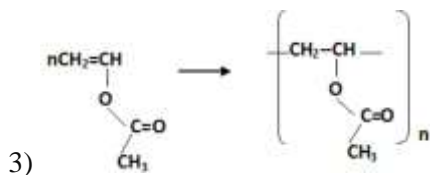
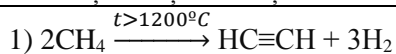
Adezivii sunt produse folosite din cele mai vechi timpuri. De-a lungul timpului, omul a folosit pentru lipit rășina copacilor, fiertura pieilor sau a oaselor de animale, zahărul etc. Puteți prepara un lipici ieftin și eficient, dar mai ales netoxic din o lingură de făină dizolvată în 4 linguri de apă. Simplu, nu?

Cleiuil PVA a apărut pentru prima dată pe piață în 1914. 95% din acest clei este format din acetat de polivinil sau PoliVinilAcetat la care se adaugă uneori agenți plastifianți, agenți de îngroșare etc.

Pentru obținerea PVA-ului se pornește de la acetilena obținută la piroliza metanului. Schema de sinteză este următoarea:

1) metan → acetilenă 2) acetilenă + acid acetic → A 3) A → PVA (reacție de polimerizare)

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor din schema dată. (3p)



2. Referitor la transformarea 2 se poate afirma (încercuți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect): (2p)

- a. este o reacție de adiție
 b. substanța A conține 3 atomi de carbon în starea de hibridizare sp^2
 c. substanța A este o cetonă
 d. substanța A prezintă izomerie cis-trans

3. Calculați volumul de gaz natural (cu 92% volumetric de metan) necesar pentru producerea unei tone de PVA ce conține 5% plastifiant. (2p)

$$\text{Rezolvare: } \omega(\text{PVA})=95\%; m(\text{PVA})=1000 \text{ kg} \cdot 0,95 = 950 \text{ kg}; v(\text{PVA})=\frac{950 \text{ kg}}{86n \text{ g/mol}} = \frac{11,05}{n} \text{ kmol};$$

$$v(\text{acetat de vinil})=11,05 \text{ kmol (ec.3)}; v(\text{acetat de vinil})=v(\text{C}_2\text{H}_2) \text{ (ec.2)}$$

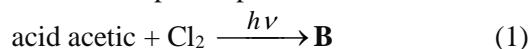
$$v(\text{CH}_4)=2v(\text{C}_2\text{H}_2)=21,1 \text{ kmol (ec.1)}$$

$$V(\text{CH}_4)=21,1 \text{ kmol} \cdot 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}=472,64 \text{ m}^3$$

$$V(\text{gaz natural})=\frac{472,64 \text{ m}^3}{0,92}=513,74 \text{ m}^3$$

$$\text{Răspuns: } V(\text{gaz natural})=513,74 \text{ m}^3$$

Binecunoscutul adeziv SuperGlue a fost creat de chimistul Harry Cover, care lucra la compania Eastman Kodak și se ocupa de sinteza cleiurilor pentru pelicule de film. Pentru sinteza acestui produs s-au realizat următoarele transformări:



În compusul gazos E, masa oxigenului este de 8 ori mai mare decât cea de hidrogen, iar carbonul reprezintă 40%.

4. Stabiliți formula moleculară și denumirea compusului E. (3p)

$$\text{Rezolvare: } E \text{ are formula } \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z. \text{ Pentru } m(E)=100\text{g} \Rightarrow m(\text{C})=40\text{g}$$

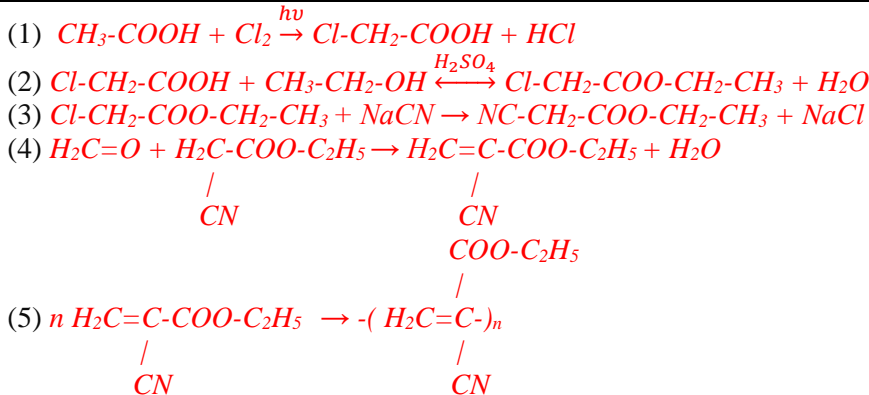
$$m(\text{H})+m(\text{O})=60\text{g}; m(\text{H})=a \Rightarrow m(\text{O})=8a \Rightarrow a+8a=60 \Rightarrow a=60:9=6,667 \text{ g}$$

$$m(\text{H})=6,667 \text{ g}, m(\text{O})=8 \cdot 6,667\text{g}=53,33\text{g}$$

$$\text{C:H:O} = \frac{40}{12} : \frac{6,667}{1} : \frac{53,33}{16} = 3,33 : 6,66 : 3,33 = 1:2:1$$

$$\text{Răspuns: Formula moleculară a compusului E este: } \text{CH}_2\text{O}, \text{ denumirea formaldehida.}$$

5. Scrieți ecuațiile reacțiilor menționate în schemă, știind că (5) este o reacție de polimerizare. (10p)



6. Indicați denumirile substanțelor notate cu literele **B**, **C**, **D** și **F**. (4p)

B – acid cloroacetic **D** – etilcianoacetat
C – etilcloroacetat **F** – etilcianoacrilat

7. Despre compusul **D** se poate afirma că: (încercuți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect): (1p)

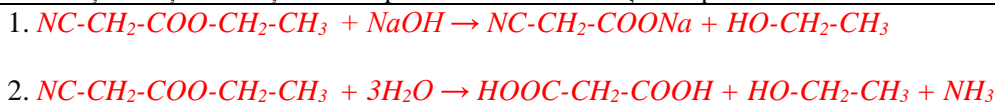
- a. are formula moleculară $C_5H_7NO_2$
 b. conține un atom de carbon hibridizat sp și 3 atomi în starea de hibridizare sp^3 .

8. Stabiliți gradul de polimerizare a compusului **F** dacă masa moleculară medie a polimerului este $437,5 \cdot 10^6$. (2p)

Rezolvare: $n = \frac{437,5 \cdot 10^6}{M_r(\text{etilcianoacrilat})} = \frac{437,5 \cdot 10^6}{M_r(C_6H_7NO_2)} = (437,5 \cdot 10^6) / 125 = 3,5 \cdot 10^6$

Răspuns: Gradul de polimerizare este: $n = 3.500.000$

9. Scrieți ecuațiile reacțiilor compusului **D** cu NaOH și cu apa. (4p)



10. Calculați masa de produs **F** obținută din 40 m^3 substanță **E** și 4 tone de acid acetic glacial, dacă pierderile în procesul de sinteză constituie 40%. (3p)

Rezolvare: $v(E) = v(CH_2O) = \frac{40 \text{ m}^3}{22,4 \text{ L/mol}} = 1785,7 \text{ mol}$; $v(CH_3COOH) = \frac{4 \text{ t}}{60 \text{ g/mol}} = 66,67 \cdot 10^3 \text{ mol}$;

Conform ecuațiilor reacțiilor (1), (2) și (3), $v(CH_3COOH) = v(\text{compus etilcianoacetat})$

Din ecuația (4), interacțiunea substanței **E** cu **D** (etilcianoacetat), conform raportului molar 1:1, tragem concluzia că acidul acetic a fost introdus în exces: $1785,7 \text{ mol} < 66,67 \cdot 10^3 \text{ mol}$

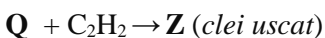
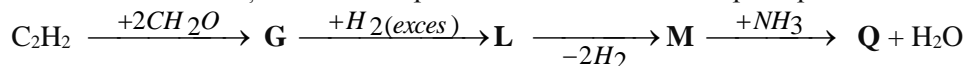
$\Rightarrow v(F) = v(\text{etilcianoacrilat}) = 1785,7 \text{ mol}$; $m(F) = 1785,7 \text{ mol} \cdot 125 \text{ g/mol} = 223214 \text{ g} = 223,2 \text{ kg}$ (masa teoretică)

Pierderile sunt 40% \Rightarrow randamentul este de 60%.

$m_{\text{practică}}(F) = 0,6 \cdot 223,2 \text{ kg} = 133,4 \text{ kg}$

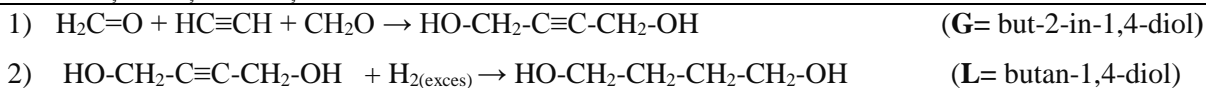
Răspuns: $m(F) = 133,4 \text{ kg}$

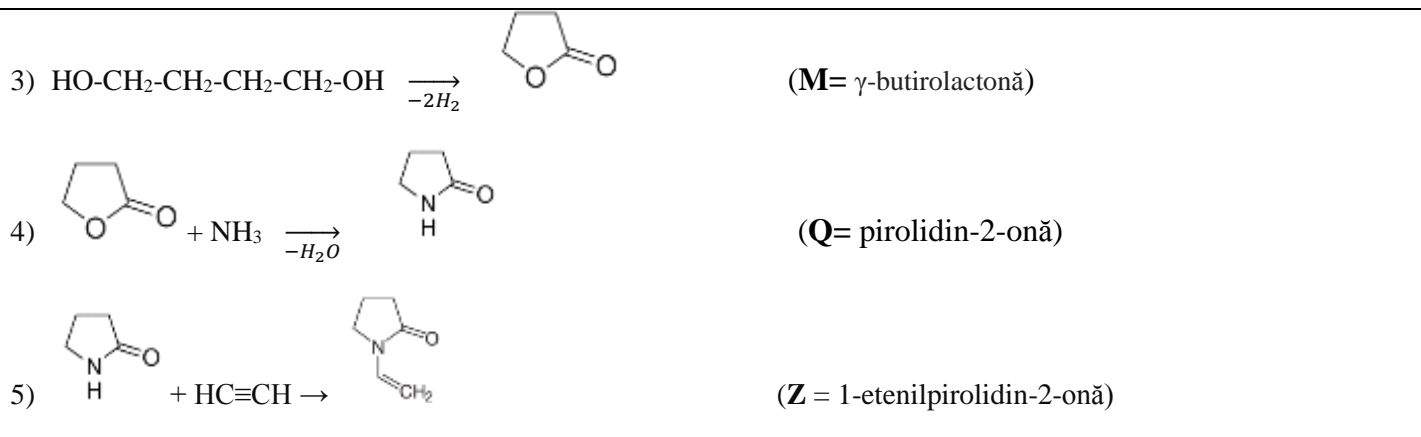
Sinteza *cleiului uscat* folosește ca materie primă acetilena. Procedul presupune transformările de mai jos.



Se știe că reacțiile la care participă acetilena sunt reacții în care nu se obțin produși secundari, **M** are structură ciclică, iar **Q** este un compus heterociclic cu formula C_4H_7ON .

11. Scrieți ecuațiile reacțiilor de sinteză a *cleiului uscat*. (10p)





12. Despre substanțele din schema de mai sus se poate afirma: (*încercuți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect*): (2p)

- a. compusul **G** este un diol nesaturat
 b. **L** este un omolog al etilenglicolului
 c. **M** este o lactamă
 d. **Z** este un monomer vinilic
 e. **Q** este o lactonă.

13. Pentru compusul **Q** reprezentați formula de structură a unui tautomer de tip ceto-enolic. (2p)



14. Scrieți ecuația reacției de hidrogenare a compusului **Z**. (2p)



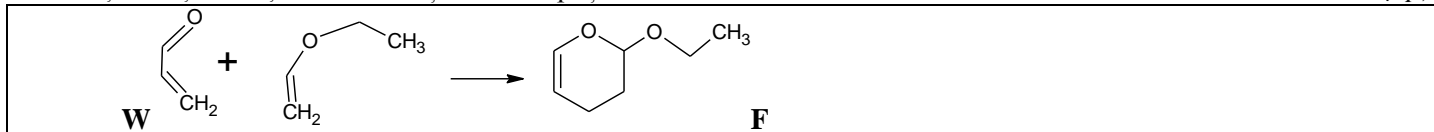
Problema nr. 2 „Cu mâinile curate” (56p)



Suprasept, dezinfectantul Hexi Pharma este folosit, conform etichetei, pentru instrumentarul și echipamentele medicale prin imersie și pentru delimitarea bacteriilor din blocurile operatorii, sălile de tratament. Scandalul dezinfecanților în România în 2016 a apărut ca rezultat al analizelor care arătau că ambele substanțe active din *Suprasept* sunt diluate, față de concentrația indicată pe etichetă. Astfel prima substanță este diluată de 10 ori, iar a doua - cu 30%.

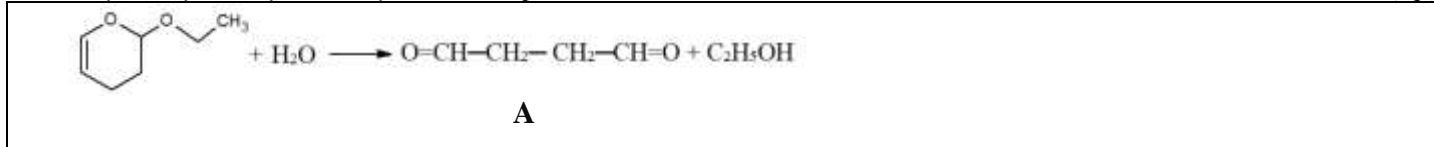
Substanța activă **A** din dezinfectantul *Suprasept* este un lichid uleios cu miros înțepător, obținerea căruia începe cu o sinteză dien la care participă etilvinileterul și compusul **W** (acroleina - $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ - care interacționează cu reactivul Tollens).

1. Scrieți ecuația reacției dintre acești doi compuși. (4p)



Produsul **F**, obținut în urma sinteza dien, prin tratare cu apa, formează substanța activă **A** și, ca produs secundar, etanol.

2. Scrieți ecuația reacției de obținere a compusului **A**. (3p)



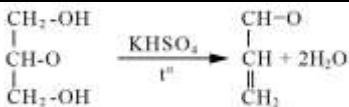
3. Indicați denumirea sistematică a compusului **A**.

butandial

(1p)

Acroleina, utilizată pentru sinteza dezinfectantului, se obține prin deshidratarea intramoleculară a glicerolului.

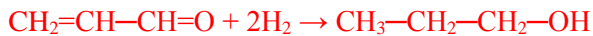
4. Scrieți ecuația reacției de obținere a acroleinei. (2p)



5. Explicați de ce acroleina este un compus cu funcții mixte. (1p)

Acroleina conține grupa aldehydică -CHO și grupa vinilică CH₂=CH-.

6. Scrieți ecuația reacției de hidrogenare completă a acroleinei. (2p)



7. Denumirea substanței obținută la hidrogenarea totală a acroleinei este: **propan-1-ol**

(1p)

8. Ce reactiv poate fi utilizat pentru hidrogenarea selectivă a legăturii covalente polare, fără a afecta legătura covalentă nepolară? (2p)

Răspuns: Pentru hidrogenarea grupei carbonilice se utilizează: *LiAlH₄ sau NaBH₄.*

9. Cum se va numi produsul reacției de hidrogenare selectivă? (1p)

Răspuns: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ *propen-1-ol/alcool alilic*

Tratarea acroleinei cu hidroxidul de diamminoargint (I) permite obținerea substanței **Z**.

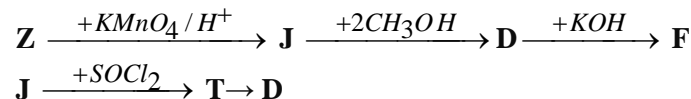
10. Scrieți ecuația acestei reacții și numește substanța **Z**. (4p)

Ecuația reacției: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{\text{t}^0} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} + 2\text{Ag}\downarrow + 4\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 Denumirea substanței **Z** este: *acid propenoic/acrilic*

11. Despre substanța **Z** se poate afirma: (încercuți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect): (1p)

- a. conține 2 legături duble conjugate
- b. decolorează soluția acidulată de KMnO₄
- c. 50% oxigen.

12. Scrieți ecuațiile reacțiilor ce corespund schemei: (15p)



1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HOOC}-\text{COOH} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ **J**: HOOC-COOH

$\text{HOOC}-\text{COOH} + 2\text{CH}_3\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3-\text{OOC}-\text{COO}-\text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ **D**: CH₃-OOC-COO-CH₃

2) $\text{CH}_3-\text{OOC}-\text{COO}-\text{CH}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KOOC}-\text{COOK} + 2\text{CH}_3-\text{OH}$ **F**: KOOC-COOK

3) $\text{HOOC}-\text{COOH} + 2\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{ClOC}-\text{COCl} + 2\text{HCl} + 2\text{SO}_2$ **T**: ClOC-COCl

5) $\text{ClOC}-\text{COCl} + 2\text{CH}_3\text{OK} \rightarrow \text{CH}_3-\text{OOC}-\text{COO}-\text{CH}_3 + 2\text{KCl}$

13. Ce volum de soluție KMnO₄ de 0,25 N se va consuma la oxidarea substanței **Z**, obținută din 24,64 g acroleină? (3p)

Răspuns: $v(\text{acroleină}) = \frac{24,64 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 0,44 \text{ mol}$;

Conform ecuației reacției de la pct. 10: $v(\text{acid acrilic}) = v(\text{acroleină}) = 0,44 \text{ mol}$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HOOC}-\text{COOH} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

$v(\text{KMnO}_4) = 2v(\text{acid acrilic}) = 2 \cdot 0,44 \text{ mol} = 0,88 \text{ mol}$

$C_M(\text{KMnO}_4) = \frac{c_N}{5} = 0,25\text{N} : 5 = 0,05 \text{ mol/L}$; $V_{\text{sol}}(\text{KMnO}_4) = \frac{0,88 \text{ mol}}{0,05 \text{ mol/L}} = 17,6 \text{ L}$

Răspuns: $V_{\text{sol}}(\text{KMnO}_4) = 17600 \text{ mL}$

Prin decarboxilarea compusului **J** se obține substanța **L** care interacționează cu amoniacul rezultând compusul **X**.

14. Scrieți ecuațiile reacțiilor și numiți compusul **X**. (5p)

1) $\text{HOOC}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{t}^0} \text{H}-\text{COOH} + \text{CO}_2\uparrow$

L - HCOOH

2) $\text{H}-\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}-\text{COONH}_4$

X - HCOONH₄

X se numește: *formiat de amoniu*

15. Ce volum de gaz (măsurat la temperatura de 33°C și presiunea de 3,75 atm) se degajă la în urma interacțiunii cu reactivul Tollens a $52,976 \cdot 10^{22}$ molecule compus **L**. (5p)



$$v(\text{H-COOH}) = \frac{52,976 \cdot 10^{22}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}} = 0,88 \text{ mol}; v(\text{CO}_2) = 0,88 \text{ mol}$$

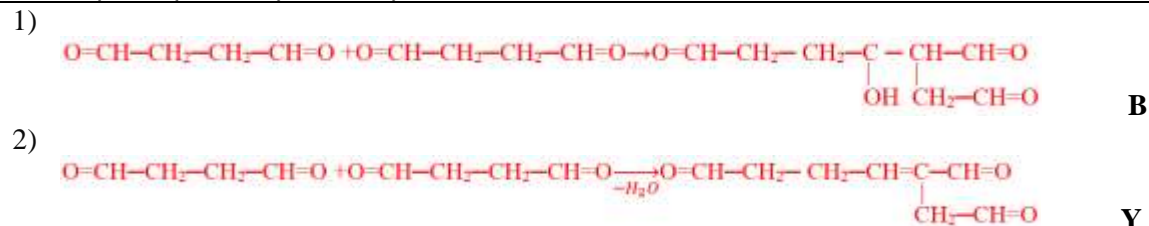
$$V(\text{CO}_2)_{c.n.} = 0,88 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ L/mol} = 19,712 \text{ L}$$

$$V_1(\text{CO}_2) = \frac{P_0 V_0 \cdot T_1}{P_1 T_0} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 19,712 \text{ L} \cdot 310 \text{ K}}{273 \text{ K} \cdot 3,75 \text{ atm}} = 5,96 \text{ L}$$

Răspuns: $V(\text{gaz}) = 5,96 \text{ L}$

Prin condensarea aldolică a substanței **A** se obține compusul **B**, iar prin condensarea crotonică a substanței **A** se sintetizează compusul **Y**.

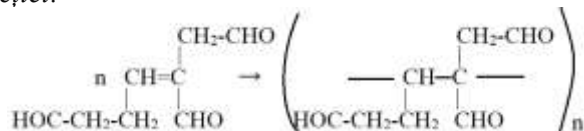
16. Scrieți ecuațiile reacțiilor menționate. (4p)



17. Identificați produsul care poate fi supus polimerizării și scrieți ecuația reacției. (2p)

Poate fi supus polimerizării produsul condensării *crotonice*.

Ecuația reacției:



Total – 104 p