



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE IAȘI, 23-27 aprilie 2025 Ediția a LVIII-a

Proba practică **Clasa a X-a**

Subiect

(100 de puncte)

Echipamentul de protecție necesar în laboratorul de chimie

- Halat de laborator confecționat din bumbac.
- Pantofii de laborator trebuie să fie închiși și cu rizuri pe talpă pentru a se evita alunecarea.
- Mănușile din latex sau cauciuc, cu talc sau cu pudră, trebuie purtate în permanență.

Reguli de protecție și tehnica securității muncii

- În laboratoarele de chimie nu se poartă lentile de contact;
- În laboratoarele de chimie se va purta întotdeauna echipament de protecție;
- La primirea și la utilizarea substanțelor chimice pentru analizele chimice de laborator, trebuie citite cu atenție etichetele de pe flacoane (recipienti);
- Nu se gustă niciun fel de substanță de laborator;
- Pentru a mirosi o substanță, vaporii trebuie îndreptați spre utilizator prin mișcarea circulară a mâinii deasupra vasului deschis care o conține, cu mare precauție, neaplecând capul asupra vasului și fără a inspira adânc în plămâni;
- Este interzis ca utilizatorul să se aplece asupra vasului în care se transvazează sau se încălzește un lichid oarecare, ori să țină vasul înclinat spre sine sau spre alte persoane, pentru a evita stropirea cu picăturile lichidului;
- Întotdeauna se adaugă acizii în apă și niciodată apă în acizi;
- Recipientii cu reactivi se închid imediat după folosire;
- Reziduurile rezultate din activitățile desfășurate în laborator nu se aruncă în chiuvetă, ci se depozitează în recipientele speciale, destinate colectării reziduurilor chimice, etichetate corespunzător;
- Înaintea începerii experimentelor de laborator se verifică calitatea sticlăriei puse la dispoziție; elevii anunță imediat supraveghetorul în cazul în care observă piese de sticlărie care prezintă zgârieturi, crăpături sau alte defecte;
- Spălarea vaselor se face imediat după utilizare, cu lichide potrivite în care reziduurile sunt solubile, pentru a evita reacțiile violente;
- Manipularea reactivilor solizi se face cu spatule sau lingurițe curate, pentru a preîntâmpina impurificarea acestora;
- Soluțiile de reactivi pentru analiză se manipulează astfel încât să nu fie impurificate;
- Lichidele inflamabile și volatile (acetat de etil, etanol, diclorometan, toluen, pentan etc.) se manipulează cu atenție.

Substanțe, sticlărie, ustensile și echipamente de laborator necesare pentru realizarea experimentului

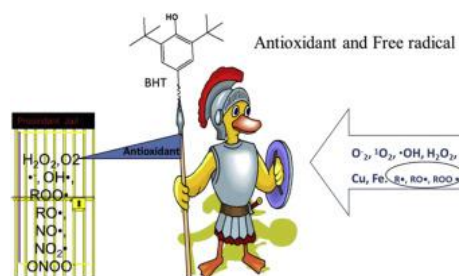
	Sticlărie, ustensile și echipamente	Buc	Substanțe
Experimentul I			
	Mănuși	2	1,4-dimetoxibenzen Acid acetic t-butanol H ₂ SO ₄ conc Metanol Apă distilată Gheață
	Ochelari de protecție	1	
	Stativ pentru eprubete	1	
	Eprubetă cu dop etichetată 1,4-DMB	1	
	Pipetă Pasteur	2	
	Pară pentru pipete Pasteur	1	
	Seringa 1 mL	1	
	Spatulă de lemn	1	
	Pahar Berzelius 150 mL etichetat Baie de gheață	1	
	Spatulă metalică	1	
	Vas Petri etichetat Produs	1	
	Tub de plastic 2 mL neetichetat	1	
	Tub de plastic 2 mL etichetat AcOH	1	
	Tub de plastic 2 mL etichetat t-BuOH	1	
	Tub de plastic 2 mL etichetat H₂SO₄	1	
	Tub de plastic 2 mL etichetat Brut de reacție	1	
	Tub de plastic 2 mL etichetat Produs	1	
	Punga cu fermoar	1	
	Șervețele de hârtie	1	
	Instalație de filtrare la vid (pâlnie de filtrare, vas de pompă, sursă de vid)	Disponibile la comun 1	
Hârtie de filtru			
Pisete cu reactivi			
Apă caldă pentru baie de apă			
Experimentul II			
	Tub de plastic 2 mL etichetat	3	DMB pentru CSS Brut de reacție pentru CSS Produs pentru CSS Diclorometan (CH ₂ Cl ₂) Eter de petrol Acetat de etil (AcOEt)
	Pahar Berzelius 100 mL	1	
	Sticlă de ceas neetichetată	1	
	Capilare	3	
	Punga cu fermoar	1	
	Pensetă	1	
	Creion	1	
	Riglă	1	
	Șervețele	2	
	Cilindru gradat 10 mL	Disponibil la comun	
	Plăcuțe cromatografice de silicagel		
	Pisete cu solvenți		
	Lampă UV		

Alchilarea Friedel Crafts

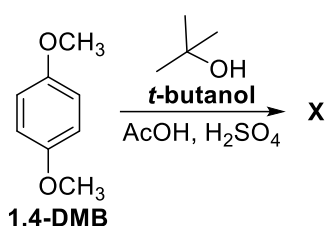
În 1877 Charles Friedel și James Crafts au observat că o halogenură de alchil reacționează cu benzenul în prezența unei halogenuri de aluminiu (AlCl_3 , AlBr_3). Astăzi, o cunoaștem sub numele de reacția de lachilare Friedel-Crafts și furnizează alchilbenzeni ca produși de reacție. Reacția decurge printr-un mecanism de substituție electrofilă (SE) și există o varietate mare de condiții de reacție cunoscute ca eficiente sau mai puțin eficiente. Reacțiile secundare care pot surveni în timpul unei alchilări Friedel-Crafts sunt polialchilarea și transpozițiile generate de rearanjarea intermediarilor electrofili (carbocationi).

Utilizarea alcoolilor ca agenți de alchilare este o metodă foarte utilizată în industrie pentru obținerea **BHT (2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol)** folosit pentru proprietățile antioxidante ca aditiv alimentar, în apa de gură, pasta de dinți și alte produse cosmetice.

Imagine preluată din Eur. J. Med. Chem. 2015, 101, 295



În această probă, vei sintetiza un derivat X al 1,4-dimetoxibenzenului prin reacția de alchilare Friedel Crafts.



Constante fizice	1,4-DMB	<i>t</i> -butanol	X
temperatura de fierbere	212,6° C	82° C	>300° C
temperatura de topire	54-56° C	25-26° C	103-104° C
densitate	1,035 g/cm ³	0,775 g/cm ³	0.924 g/cm ³
solubilitate	mare în eter, benzen, acetona mică în apă	miscibil cu apa	mare în eter, diclorometan mică în apă

Cerință: Realizează reacția între 1,4-dimetoxibenzen și *t*-butanol conform modului de lucru descris în experimentul I, analizează desfășurarea reacției și produsul prin efectuarea experimentului II și răspunde la întrebările din fișa de lucru pe foaia de concurs.

Citește cu atenție întreaga fișă înainte de a începe să lucrezi!

Solicitarea unor noi cantități sau spargerea unei piese de sticlărie se depunțează cu 5 puncte pentru fiecare!

I. Sinteza

70 puncte

Mod de lucru:

1. În eprubeta etichetată **1,4-DMB** se află 240 mg 1,4-dimetoxibenzen. Adaugă peste solidul din eprubetă acid acetic, aflat în tubul de plastic etichetat **AcOH** (~0,8 mL), folosind o pipetă Pasteur. Încălzește ușor eprubeta pe baia de apă caldă (*folosește temporar paharul Berzelius etichetat **Baie de gheață** pentru a crea baia de apă caldă*). **Notează observațiile.**

!Pe parcursul reacției, menține pe cât posibil eprubeta închisă

2. Măsoară cu seringă 0,4 mL *t*-butanol din tubul de plastic etichetat ***t*-BuOH** și adaugă peste amestecul de la punctul 1. **Notează observațiile.** Răcește amestecul pe o baie de gheață timp de 5 minute (*folosește paharul Berzelius etichetat **Baie de gheață** pentru a pregăti baia de gheață – un sfert de pahar*).

3. Peste amestecul de la punctul 2, adaugă în picătură, folosind o pipetă Pasteur, acid sulfuric concentrat din tubul de plastic etichetat **H₂SO₄** (~0,8 mL). **ATENȚIE! ACIDUL SULFURIC ESTE**

FOARTE COROZIV! POARTĂ MĂNUSII! Menține eprubeta pe baia de gheață. Agită eprubeta după fiecare picătură adăugată. **Notează observațiile.**

4. Preia o probă folosind spatula de lemn (un vârf) și transferă în tubul etichetat **Brut de reacție**. **Păstrează tubul pentru experimentul II.**

5. Așază eprubeta în stativ și așteaptă timp de aproximativ 15 minute. Agită eprubeta ocazional.

6. Răcește eprubeta pe baia de gheață timp de 5 minute. **Notează observațiile.** Adaugă o picătură de apă folosind pipeta cu care ai adăugat acidul, agită și apoi continuă să adaugi apă până la 4-5 mL (folosește un tub de plastic neetichetat pentru măsurarea volumelor de apă).

7. Filtrează la vid (vezi materialul suplimentar) și spală cu 4-5 mL apă, apoi cu 1-2 mL metanol (folosește același tub de plastic neetichetat pentru măsurarea volumelor de spălare).

!Citește cu atenție materialul suplimentar pentru realizarea filtrării la vid

8. Transferă solidul cu spatula în vasul Petri etichetat **Produs** și așteaptă uscarea cel puțin 30 min. Preia o probă (un vârf de spatulă) și transferă în tubul etichetat **Produs**. **Păstrează tubul pentru experimentul II.**

- Calculează raportul molar între reactanți și scrie în spațiul destinat de pe foaia de concurs.
- Notează observațiile tale în spațiul destinat de pe foaia de concurs.
- Indică structura lui **X** în spațiul destinat de pe foaia de concurs.
- Indică rolul acidului acetic și al acidului sulfuric în această reacție.

! Produsul se introduce în punga cu fermoar și se capsează în zona indicate pe foaia de concurs. Absența produsului conduce la neacordarea punctajului.

II. Realizarea și interpretarea experimentelor de analiză cromatografică 30 puncte

Realizează următorul experiment **de cromatografie în strat subțire** (vezi materialul suplimentar), folosind următoarele probe:

- 1,4-dimetoxibenzen** aflat în flaconul etichetat **DMB pentru CSS**.
- Proba Brut de reacție** - în flaconul de la experimentul I adăugați aprox. 0,5 mL acetat de etil.
- Proba Produs** - în flaconul de la experimentul I adăugați aprox. 0,5 mL acetat de etil.

Preparați un sistem de eluție (**eluent**) folosind un amestec de diclorometan : eter de petrol = 1:4 raport volumetric. Solvenții se regăsesc disponibil la comun în pisete (**CSS**). Pentru măsurarea volumelor se folosește cilindrul gradat corespunzător. Experimentele cromatografice se realizează în paharul Berzelius de 100 mL prevăzut cu sticlă de ceas, disponibil pe masa de lucru. Vizualizarea plăcuței se face sub lampa UV și se marchează cu creionul spoturile observate.

!Citește cu atenție materialul suplimentar pentru realizarea experimentului CSS

- Desenează pe foaia de concurs în spațiul destinat rezultatelor obținute la cromatografie și explică ce observi în cazul fiecărei probe.
- Calculează R_f pentru fiecare probă analizată în sistemul de eluție. Explică diferențele observate.

! Plăcuța cromatografică se introduce în punga cu fermoar și se capsează în zona indicată pe foaia de concurs. Absența plăcuței conduce la neacordarea punctajului.

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

Conf. dr. habil. Mihaela Matache – Universitatea din București

Daniela Tudor – Colegiul Național „Mihai Viteazul” București

Pamfilia Dumitrașcu – Colegiul Național „Al. I.Cuza” Galați

**Comisia Centrală
a Olimpiadei Naționale
de Chimie
Vă urează**

Succes!