

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE DEVA, 2-7 aprilie 2023 Ediția a LVI-a

Proba teoretică Clasa a X-a

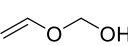
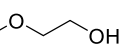
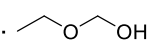
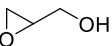
Subiectul I (20 de puncte)

La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

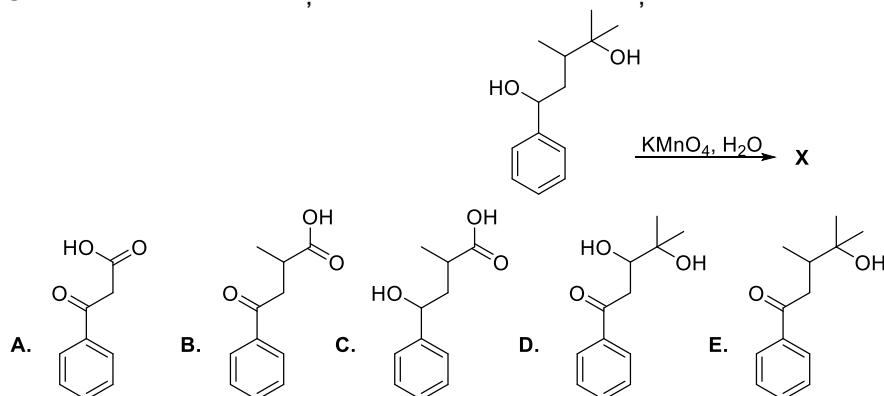
1. Numărul de izomeri posibili pentru acizii dicarboxilici cu nucleee aromatice condensate cu formula moleculară $C_{12}H_8O_4$ care pot forma o anhidridă este:

A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

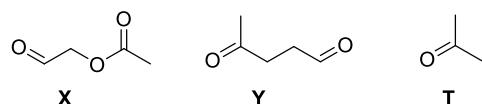
2. Compusul cu formula moleculară $C_3H_6O_2$ care conține doar atomi de carbon hibridizați sp^3 este:

A.  B.  C.  D.  E. 

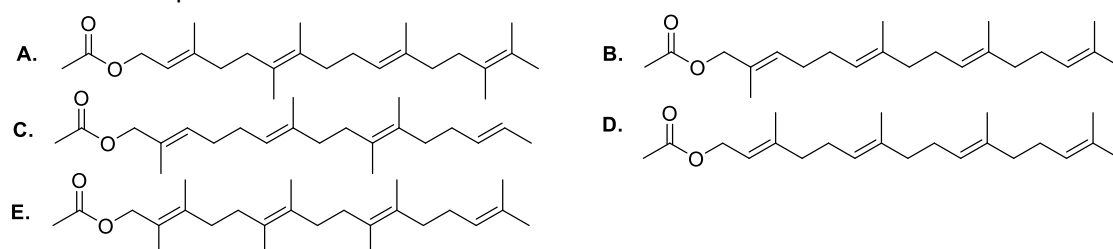
3. Produsul de reacție **X** care rezultă din reacția de oxidare de mai jos este:



4. La ozonoliza compusului **A** și hidroliză în mediu slab reducător rezultă compușii **X**, **Y**, **T**, în raport molar **X:Y:T=1:3:1**:



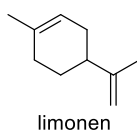
Structura compusului **A** este:



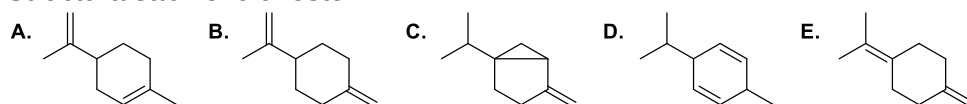
5. Alchena cu formula moleculară C_8H_{16} care prin hidrogenare catalitică formează un alcan simetric, iar prin tratare cu NBS (*N*-bromsuccinimidă) formează un singur compus monobromurat terțiar, este:

A. 2,5-dimetil-3-hexenă; B. 3,4-dimetil-3-hexenă; C. 3-etil-2-pentenă; D. 2,5-dimetil-2-hexenă; E. 2,4,4-trimetil-2-pentenă.

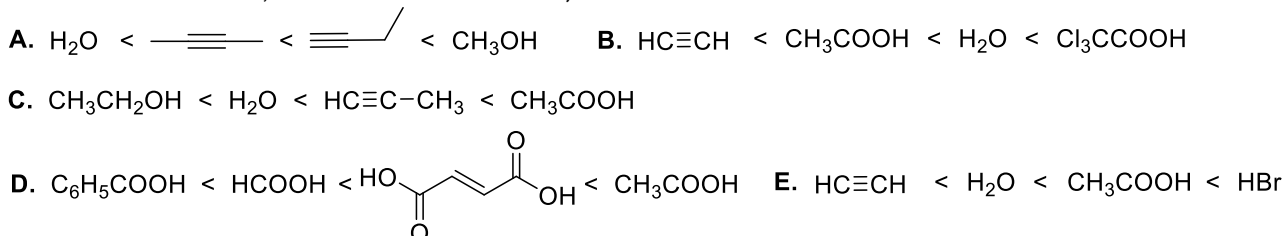
6. Seria care conține doar substanțe cu molecule polare, este:
A. cloroform, *p*-xilen, acetona, acid izoftalic;
B. glicerol, glicol, acid acetic, etanal;
C. toluen, tetraclorură de carbon, izobutan, *o*-xilen;
D. acetilena, alcool izopropilic, *p*-xilen, *o*-diclorobenzen;
E. diclorometan, metanol, *n*-pentan, acid maleic.
7. Prin reacția 1,2-dicloroetan cu acetilura monosodică în exces se formează compusul **A**. Despre compusul **A** sunt adevărate afirmațiile, cu *excepția*:
A. prin adăugarea apei în mediu acid formează un compus care are raportul electroni π : electroni neparticipanți = 1 : 2;
B. prin adăugarea H_2 / Lindlar formează un compus care nu prezintă izomeri geometrici;
C. are caracter acid mai pronunțat decât 1,4-hexandiol;
D. are 11 legături σ în moleculă;
E. prezintă un singur izomer aciclic care poate forma precipitat roșu în reacția cu ioni de cupru (I).
8. Sabinenul este un izomer al limonenului (cu structura indicată mai jos) :



Prin hidrogenarea sabinenului în raport molar 1:1 se obține o hidrocarbură care are 3 atomi de carbon primar, 3 atomi de carbon secundar, 3 atomi de carbon terțiar și 1 atom de carbon cuaternar. Structura sabinenului este:



9. Seria de substanțe care corespunde creșterii caracterului acid, este:



10. La oxidarea unui mol de hidrocarbură **A** cu $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$ se formează 2 mol de 3-pentanona și 2 mol de acid ceto-propandioic. Volumul soluției de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație 2M necesar oxidării a 4,32 g hidrocarbură **A** este:

A. 0,4 L; **B.** 4 L; **C.** 0,02 L; **D.** 0,04 L; **E.** 0,2 L.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

A. Reacții cu metale

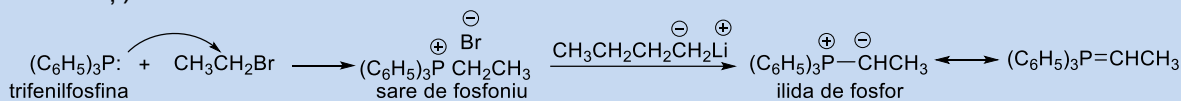
Alcoolii și acizii carboxilici reacționează cu metalele situate în stânga hidrogenului în seria reactivității chimice, cu degajare de hidrogen.

Se prepară în laborator o **soluție apoasă (S) de etanol și acid acetic** în care raportul molar etanol:acid acetic = 1:1. Soluția (S) reacționează stoechiometric cu sodiu metalic și degajă 58,24 mL de hidrogen, în condiții normale de temperatură și presiune. O altă soluție, identică cu soluția (S), se tratează cu 0,5 mL de acid sulfuric concentrat și apoi se încălzește la fierbere într-o instalație etanșezată. La stabilirea echilibrului chimic se constată că în amestecul de reacție se găsesc 0,4 mmol de ester. Constanta de echilibru a reacției de esterificare este $K_c = 4$.

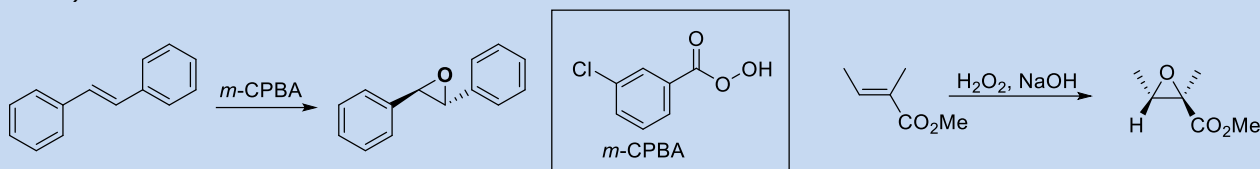
- a) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.
b) Calculează compoziția procentuală molară a soluției (S).

B. Reacția Wittig și epoxidarea alchenelor

Reacția Wittig (Premiul Nobel pentru Chimie, 1979) este o reacție de obținere a alchenelor folosind compuși carbonilici (aldehide și cetone) și ilide de fosfor (compus cu sarcini opuse pe doi atomi adiacenți).

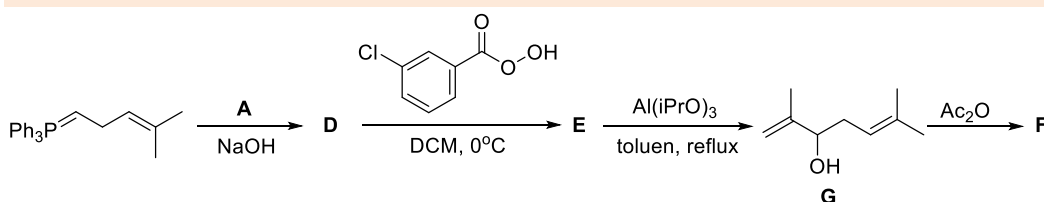


Reacția de epoxidare a alchenelor este o reacție de oxidare, prin care se formează epoxizi (se mai numesc oxirani sau eteri ciclici). Două dintre modalitățile de epoxidare sunt descrise mai jos (cu peracizi organici, precum acidul *m*-cloroperbenzoic (*m*-CPBA) sau cu apă oxigenată în mediu bazic).



a) Identifică structurile compușilor **A**, **D**, **E** și **F** din schema de mai jos, știind că **A** are formula moleculară $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ și este o substanță care se folosește adesea ca solvent, iar transformarea **E** → **G** este o rearanare între doi izomeri de funcțiune.

b) Scrie ecuația reacției chimice între un izomer al compusului **A** și ilida de fosfor provenită de la bromura de benzil și trifenilfosfină. Indică structura stereoizomerilor care se pot forma.



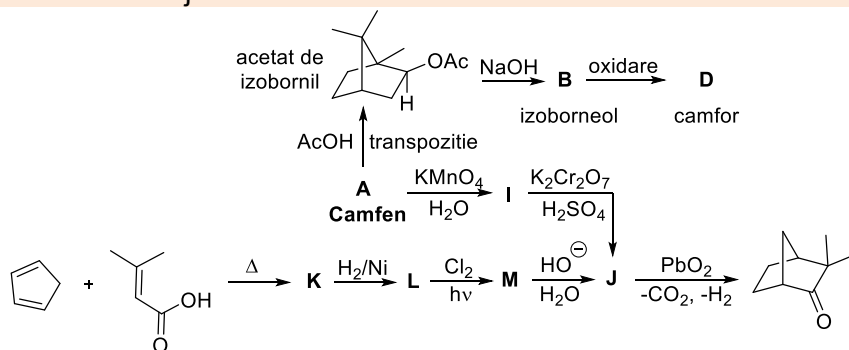
Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

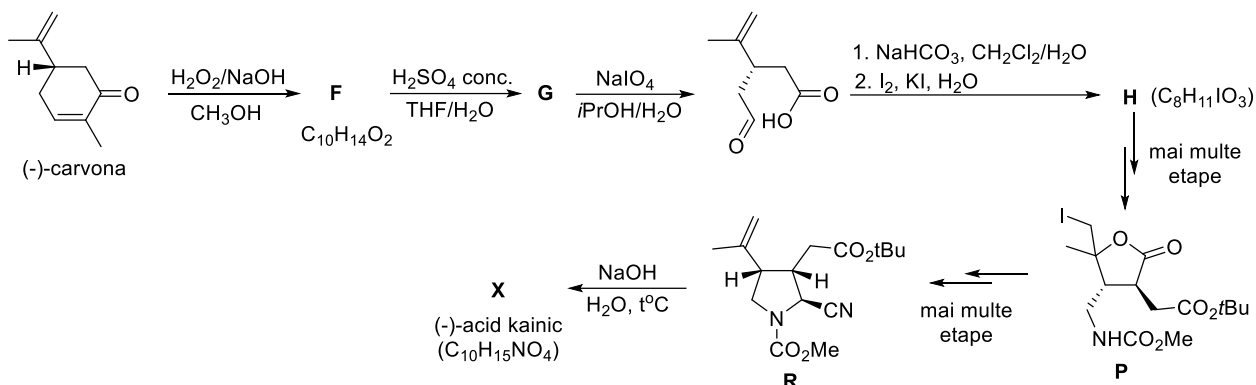
Compuși naturali

A. Camfenul este o hidrocarbură (compus natural) ce se găsește în uleiul de pin siberian și care este un intermediar în obținerea industrială a camforului, substanțe utilizate în industria parfumurilor sau ca aditiv alimentar.

Scrie formulele de structură pentru **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, camfen (**A**), izoborneol (**B**) și camfor (**D**) din schema de mai jos:



B. Acidul (-)-kainic (**X**) (optic activ – care rotește planul luminii polarizate în sens invers acelor de ceasornic) este un compus natural izolat din alge marine, cu utilitate în tratarea unor afecțiuni neurologice. Strategia de sinteză a compusului **X** (în mai multe etape) implică intermediarii **H**, **P** și **R**, conform schemei:



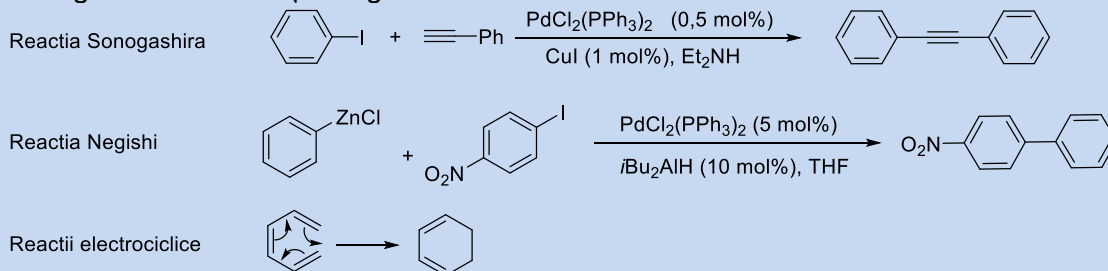
Scrie formulele de structură pentru **F**, **G**, **H** și **X**, știind că transformarea **R**-**X** implică mai multe reacții de hidroliză, iar CH_3OH , THF (tetrahidrofuran), izopropanol (iPrOH) și diclorometan (CH_2Cl_2) sunt solvenți ai diverselor reacții din strategia de sinteză.

Subiectul al IV-lea

(30 de puncte)

Reacții de formare a legăturilor C-C

Reacțiile de formare a legăturilor $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ și $\text{Csp}^2\text{-Csp}$ în chimia organică modernă sunt cele catalizate de metale tranziționale, în special reacțiile catalizate de paladiu, precum reacția Sonogashira sau reacția Negishi.



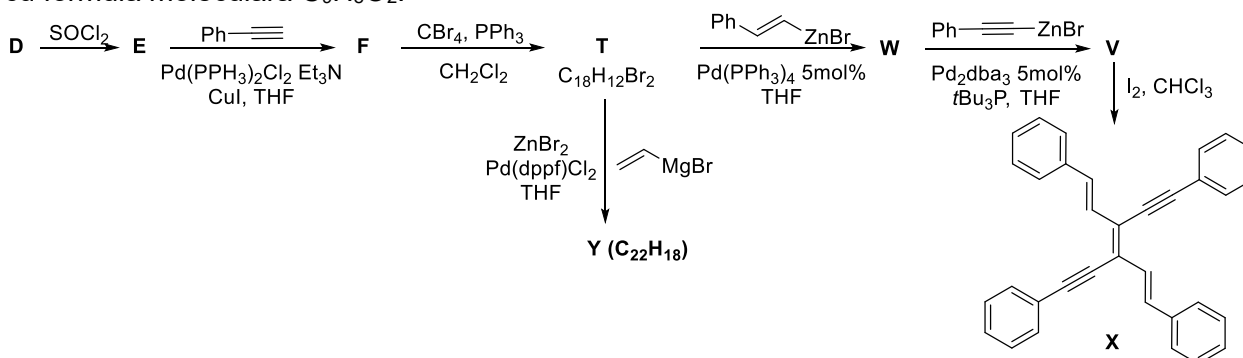
Moleculele organice bogate în electroni π delocalizați, pe lângă proprietățile de conductori electrici sunt cunoscute pentru capacitatea de a absorbi și emite lumina și prin urmare sunt componente esențiale pentru fabricarea senzorilor, comutatoarelor, LED-urilor organice.

Despre hidrocarburile **A**, **B** și **C**, cu formulele moleculare C_{10}H_4 (**A**), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (**B**), $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ (**C**), se cunoaște că:

- au molecule simetrice și nu prezintă izomerie geometrică
- **A** și **B** sunt hidrocarburi alifactice, iar **C** este o hidrocarbură aromatică cu nuclee izolate
- **B** și **C** conțin doar atomi de carbon hibridizați sp^2
- **A** reacționează cu ioni de cupru (I) în raport molar 1:4.

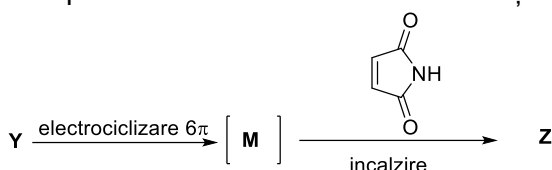
a) Calculează nesaturarea echivalentă și scrie formulele de structură pentru **A**, **B**, **C**.

Folosind reacțiile catalizate de metale tranziționale în strategia de sinteză, au fost obținuți derivații **X** și **Y** conform schemei de mai jos, pornind de la cel mai stabil stereoisomer al acidului carboxilic **D** cu formula moleculară $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$.



- b) Notează configurațiile **Z-E** din structura lui **X**.
 c) Scrie formulele de structură pentru compușii **D, E, F, T, W, V și Y**, indicând configurațiile stereoizomerilor (dacă este cazul), știind că în molecula **W** există două tipuri de configurații.

Compusul **Y** a fost utilizat într-o secvență de reacții periciclice pentru formarea compusului **Z**:



- d) Scrie formulele de structură pentru compușii **M și Z**.

Comisia Centrală
a Olimpiadei Naționale de Chimie

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Vă urează

Succes!

Subiecte elaborate de:

Conf. dr. Mihaela Matache – Universitatea din București

Iuliana Costeniuc – Colegiul Național „Grigore Moisil” București

Andra Ionescu - Colegiul Național „Costache Negri” Galați

Camelia Moldovan - Colegiul Național „Emil Racoviță” Cluj-Napoca

Daniela Vlădescu – Liceul de Artă „Carmen Silva” Ploiești

Tabelul periodic al elementelor:

1

18

1 H 1	2															13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 11	6 C 12.	7 N 14	8 O 16.	9 F 19	10 Ne 20.18				
11 Na 23	12 Mg 24.	3 4 5 6 7 8 9 10 11 12										13 Al 23	14 Si 28.	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 40				
19 K 39	20 Ca 40	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 80	36 Kr 83.80				
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29				
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)				
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)																	
		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97						
		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)						