

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
4 februarie 2023
Clasa a X-a

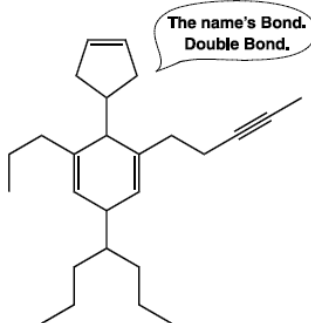
- Timpul de lucru efectiv este de trei ore.

Subiectul I

30 de puncte

A. Nesaturarea echivalentă (NE), care exprimă gradul de nesaturare al unei substanțe, este folosită în stabilirea structurii unui compus organic. (NE) reprezintă numărul de legături π (π) și/sau numărul de cicluri din molecula unei substanțe organice. Termenul de nesaturare echivalentă provine din limba engleză – Double Bond Equivalents (DBE).

În imaginea de mai jos este stilizat agentul Bond 007 DBE cu ajutorul formulei de structură a hidrocarburii (H).



1. Scrieți formula moleculară a hidrocarburii (H).
2. Determinați raportul atomic $C_{\text{cuaternar}} : C_{\text{terțiar}} : C_{\text{secundar}} : C_{\text{primar}}$ din hidrocarbura (H).
3. Notați numărul atomilor de carbon alilic din molecula hidrocarburii (H).
4. Se hidrogenează hidrocarbura (H). Determinați raportul molar hidrocarbura (H) : H_2 în situațiile în care:
a. se folosește catalizator Ni; b. se folosește catalizator Pd/Pb²⁺.

B. Scrieți formulele de structură și notați denumirile I.U.P.A.C. pentru:

- a. izoalcanul cu formula moleculară $C_{17}H_{36}$ care formează la clorurare fotochimică un singur compus monoclorurat;
- b. izoalcanul cu formula moleculară C_9H_{20} care formează o alchenă ca produs unic al reacției de dehidrogenare;
- c. alchena cu formula moleculară $C_{10}H_{20}$ care prezintă izomerie geometrică și care nu reacționează cu N-bromosuccinimida (NBS);
- d. hidrocarbura care prin oxidare cu soluție slab bazică de $KMnO_4$ formează 1-hidroximetil-ciclohexanol;
- e. hidrocarbura nesaturată care la oxidarea energetică a 1 mol formează 3 mol de acid butandioic;
- f. alchina care prin hidratare în prezență de $HgSO_4$ și H_2SO_4 formează izobutil-izopropil-cetona.

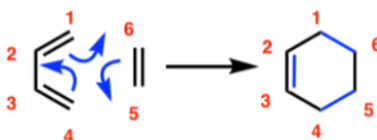
C. O hidrocarbura (A) având raportul atomic C : H = 1 : 1 și masa molară $M = 156$ g/mol formează prin oxidare energetică cu soluție de $KMnO_4$ și H_2SO_4 un compus organic cu formula moleculară C_6O_6 .

1. Determinați formula moleculară și scrieți formula de structură a hidrocarburii (A).
2. Calculați volumul soluției acide de $KMnO_4$ de concentrație 2 M necesar oxidării a 0,1 mol de hidrocarbura (A).
3. Compușii (B_1) și (B_2) sunt izomeri geometrici, au aceeași formulă moleculară cu hidrocarbura (A) și conțin în moleculă numai atomi de carbon terțiar. Izomerul (B_1) reacționează cu hidrogenul în prezență de Ni în raport molar (B_1) : H_2 = 1 : 5. Știind că punctul de fierbere al izomerului (B_1) este mai mare decât punctul de fierbere al izomerului (B_2), notați formulele de structură ale acestora.
4. Izomerul (B_1) se poate obține din hidrocarbura (C) prin hidrogenare în prezență de Pd/Pb²⁺. Scrieți ecuația reacției.

Subiectul al II-lea

25 de puncte

Indicație: Reacțiile Diels-Adler sau sintezele dien (reacții de cicloadiție [4+2]) sunt reacțiile dintre un sistem dienic conjugat, care reprezintă componenta dienică și alchene sau alchine (de obicei substituite cu grupe atrăgătoare de electroni), numite filodiene. Produșii de reacție poartă numele de aducți. Schema generală a reacției unei sinteze dien este următoarea:

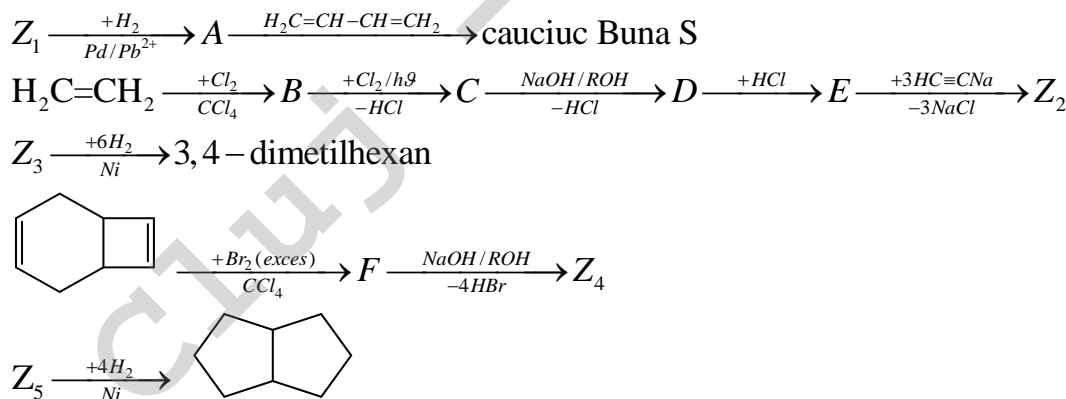


În termenul de cicloadiție [4+2], cifra 4 se referă la cei patru electroni $\pi(\pi)$ cu care diena participă la reacție, iar cifra 2 la electronii $\pi(\pi)$ ai filodienei. Reacțiile Diels-Adler pot avea loc și intramolecular.

A. Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care se obțin din acetilenă și substanțe anorganice următorii compuși:

- cauciuc polibutadienacrilonitrilic (maxim 4 etape);
- bromura de izobutil (maxim 5 etape);
- butanona (maxim 6 etape)
- 3-cloro-ciclohexena utilizând sinteza dien (cicloadiție 4+2) (maxim 5 etape)

B. Hidrocarbura cu formula moleculară C_8H_6 prezintă mai mulți izomeri. Cinci dintre acești izomeri, notați (Z_1), (Z_2), (Z_3), (Z_4), (Z_5), se regăsesc în schema de mai jos. Determinați formulele de structură ale izomerilor (Z_1), (Z_2), (Z_3), (Z_4), (Z_5) și ale substanțelor (A), (B), (C), (D), (E), (F).

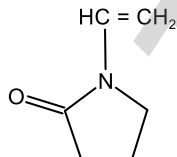


C. Prin descompunerea termică a propanului rezultă un amestec (A) format din 5 substanțe gazoase, cu masa molară medie 33 g/mol. Amestecul (A) se trece peste catalizator de nichel și se obține un alt amestec gazos (B) cu masa molară medie 37,7 g/mol. Amestecul (B) nu conține hidrogen, dar decolorează soluția de brom în CCl_4 . Determinați compoziția procentuală volumetrică a amestecului gazos (A).

Subiectul al III-lea

25 de puncte

A. Polivinilpirolidona (PVP) este un polimer solubil în apă, utilizat ca excipient în industria farmaceutică. PVP se obține prin polymerizarea vinilpirolidonei, un monomer vinilic cu formula de structură:

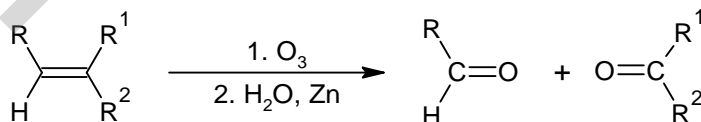


- Scrieți ecuația reacției de polymerizare a vinilpirolidonei.
- Determinați gradul mediu de polymerizare al polivinilpirolidonei, cunoscând masa molară medie a polimerului 599400 g/mol.
- Vinilpirolidona se poate obține din metan, conform schemei de mai jos. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice din schemă.

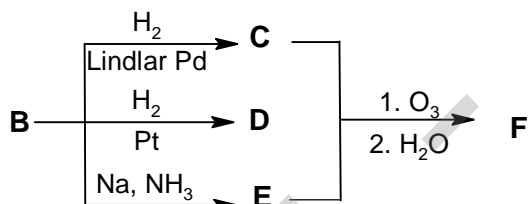
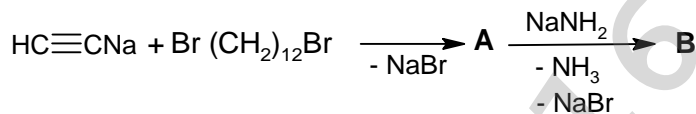
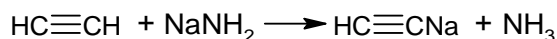


B.

Indicație: Unul dintre cei mai folosiți agenți oxidanți pentru ruperea legăturii duble este ozonul. La temperatură joasă, ozonul se adăunează rapid la alchene și formează ozonide, care apoi sunt transformate în compuși carbonilici.



Determinați formulele de structură ale substanțelor notate cu (A), (B), (C), (D), (E), (F), știind că (C) și (E) sunt izomeri geometrici.

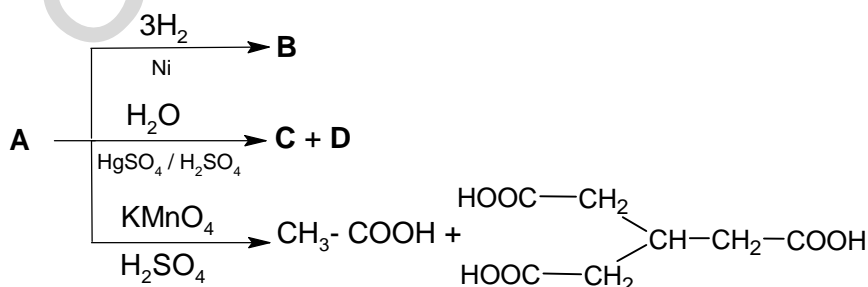


C. Un copolimer (C) obținut prin copolimerizarea a doi monomeri vinilici (A) și (B) în raport molar 2 : 1 formează prin oxidare energetică 2,5-hexandionă și 4-ciano-2,7-octandionă. Cunoscând structura copolimerului (C): $[-\text{A}-\text{A}-\text{B}-]_n$, determinați formulele de structură ale monomerilor (A) și (B).

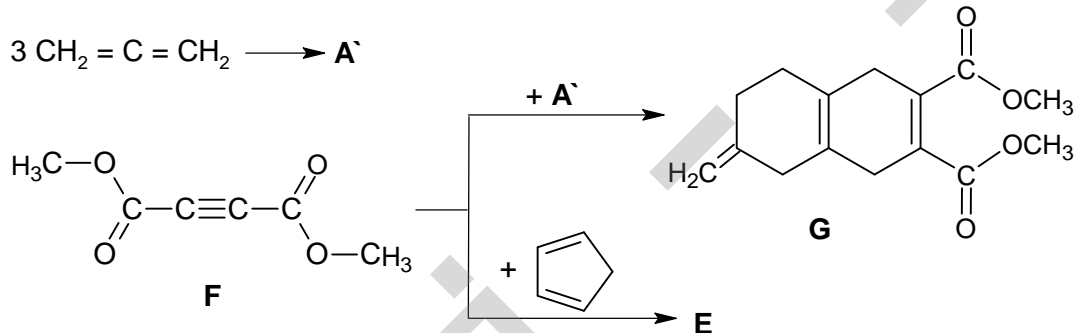
Subiectul al IV-lea

20 de puncte

A. Hidrocarbura (A) cu formula moleculară C_9H_{12} participă la următoarele transformări:



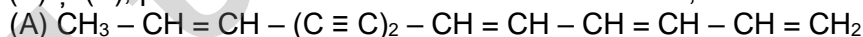
Un izomer (A') al hidrocarbunii (A), obținut prin trimerizarea propadienei, participă la o reacție Diels-Alder cu substanța (F) și formează substanța (G). Substanța (F) reacționează cu ciclopentadiena tot printr-o reacție Diels-Alder și formează substanța (E).



Scrieți formulele de structură ale substanțelor (A), (A'), (B), (C), (D), (E).

B. Floarea-soarelui, păpădia sau cicoarea fac parte din familia de flori *Compozitae*, plante care au în compoziție hidrocarburi alifate polinesaturate naturale numite poliine.

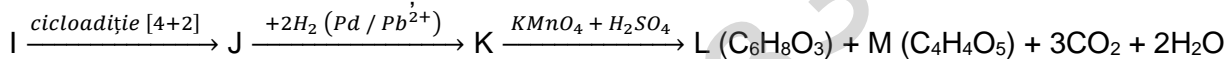
Hidrocarburi (A) și (B), poliine naturale izolate din floarea soarelui, au formulele de structură:



1. Denumiți hidrocarbura (B) conform I.U.P.A.C.

2. Notați numărul de izomeri geometrici ai hidrocarbunii (A).

3. Un izomer (I) al hidrocarburii (A), cu catenă liniară care reacționează cu reactivul Tollens, participă la următoarea schemă de reacții:



Se cunoaște că:

- substanța (J) este un aduct Diels-Alder;
- substanța (M) conține în moleculă 3 grupe funcționale.

Identificați substanțele organice notate cu litere din schema de reacții și scrieți formulele de structură ale acestora.

Mase atomice: H-1; C- 12; N- 14; O- 16.

Subiecte elaborate, selectate și prelucrate de:
prof. Iuliana Costeniuc, Colegiul Național "Grigore Moisil", București
prof. Andra Ionescu, Colegiul Național "Costache Negri", Galați
prof. Daniel Radu, Colegiul Economic "Ion Ghica", Târgoviște
prof. Margareta Radu, Colegiul Național "Vasile Lucaciu", Baia Mare