

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/a municipiului București
17 martie 2018
Clasa a X-a

Varianta 1

Indicații:

Pentru rezolvarea problemelor utilizați masele atomice rotunjite din TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR - Anexă
Subiectul I 25 puncte

A. 13 puncte

Olimpiada Internațională de Chimie este un concurs internațional pentru elevii de liceu. Prima participare a României la Olimpiada Internațională de Chimie a fost în 1970, în Ungaria, iar în anii 1974 și în 1983 România a fost gazda olimpiadei internaționale. Prima ediție a Olimpiadei Internaționale de Chimie a avut loc la Praga, în 1968, iar a 50-a ediție se va organiza în 2018 la Bratislava și Praga.

Prima problemă de chimie organică din cadrul unei olimpiade internaționale este problema de mai jos (nr. 1), care a fost propusă în anul 1969, la Katowice, Polonia.

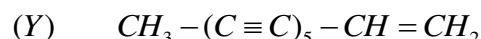
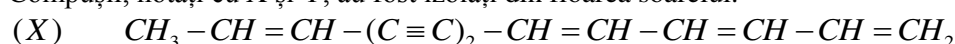
1. O probă cu volumul de 10 cm^3 dintr-o hidrocarbură gazoasă necunoscută se arde în 70 cm^3 oxigen. Prin răcirea amestecului gazos rezultat, volumul acestuia scade la 65 cm^3 . Acest amestec gazos este barbotat printr-o soluție de hidroxid de potasiu, volumul reducându-se la 45 cm^3 , care sunt absorbiți de pirogalol. Știind că toate volumele sunt măsurate în condiții normale, determinați formula moleculară a hidrocarburi necunoscute.

2. Tetra-terț-butilmetanul, un izoheptadecan, este un compus organic ipotetic cu formula $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$. Acest compus este de interes, deoarece se crede că este cea mai mică hidrocarbură saturată aciclică, care nu poate exista din cauza împiedicării sterice.

- a. Scrieți formula de structură a acestui izoheptadecan și denumiți-l conform IUPAC.
- b. Notați numărul de radicali divalenți care provin de la tetra-terț-butilmetan.

3. Floarea-soarelui este o plantă frumoasă și utilă. Frumusețea acestei flori a înaripat imaginația oamenilor, născând multe legende. Pictori celebri au immortalizat-o, ajungând celebră pictura lui V. Van Gogh. Se știe că floarea-soarelui are și proprietăți curative, deoarece conține grăsimi sănătoase, fibre, proteine, vitamine sau minerale.

Compușii, notați cu X și Y, au fost izolați din floarea soarelui.



- a. Denumiți compusul X conform IUPAC.

b. Scrieți formula de structură a unui izomer de poziție al compusului Y, care reacționează cu reactivul Tollens în raport molar 1:2.

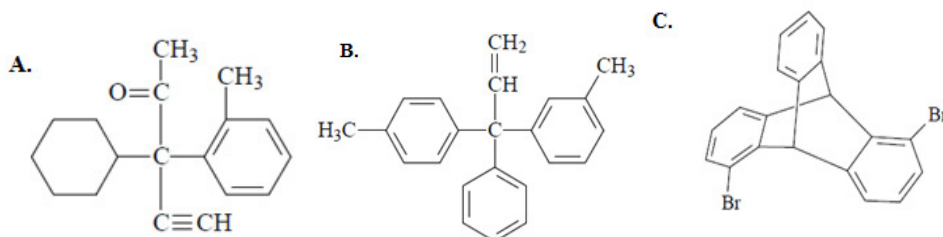
4. Terpenii, cunoscuți și sub denumirea de izoprenoide, reprezintă o grupă de substanțe chimice heterogene din punct de vedere structural, care sunt foarte răspândite în natură. Structura lor de bază pornește de la cea a izoprenului.

a. Prin oxidarea izoprenului cu dicromat de potasiu în mediu acid se formează CO_2 , H_2O și un cetoacid. Scrieți formula de structură a cetoacidului și calculați raportul molar izopren : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: H_2SO_4 .

b. Scrieți formulele de structură ale alcoolilor cu formula moleculară $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, izomeri de constituție, care pot forma la deshidratare izopren.

B. 12 puncte

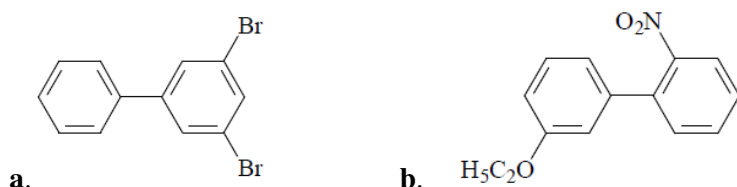
1. Se dă seria de compuși organici:



a. Notați literele corespunzătoare compușilor care conțin un număr egal de atomi de carbon terțiar, respectiv cuaternar, în moleculă. Precizați numărul atomilor de carbon terțiar, respectiv de carbon cuaternar, din molecula fiecărui compus ales.

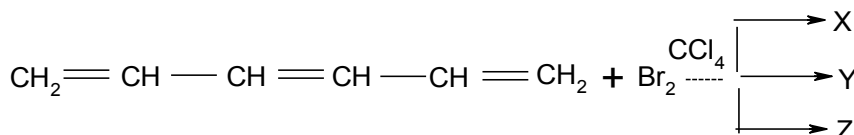
b. Denumiți compusul B. Scrieți formula de structură a compusului obținut prin oxidarea lui B cu KMnO_4 în mediu acid.

2. Scrieți formula de structură a produsului majoritar obținut la bromurarea compușilor de mai jos în raport molar 1:1.



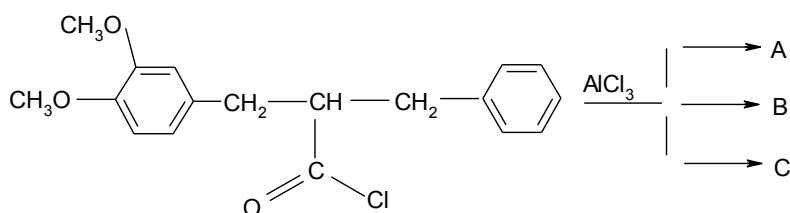
3. Scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu literele X, Y, Z și respectiv, A, B, C din următoarele ecuații chimice și **indicați în fiecare caz produsul majoritar de reacție**:

a.



Compușii X, Y și Z sunt izomeri de constituție, având raportul masic C : Br = 9 : 20.

b.



Subiectul II 20 puncte

A. 8 puncte

Doi alcooli izomeri de poziție A și B, cu formula moleculară $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, dau aceeași hidrocarbură C, în prezența acidului sulfuric, la încălzire (reacția 1). Hidrogenarea catalitică a lui C (reacția 2) conduce la hidrocarbura D cu formula moleculară C_9H_{10} , care prin nitrare (reacția 3) conduce numai la doi mononitroderivați aromatici X și Y.

a. Determinați formulele de structură ale compușilor notați cu literele A, B, C, D, X și Y.

b. Scrieți ecuațiile chimice ale celor trei reacții.

c. Scrieți formulele de structură ale compușilor care se obțin la oxidarea compușilor X și Y cu soluție acidă de KMnO_4 și denumiți-i conform IUPAC.

B. 7 puncte

Hidrocarbura X cu formula brută C_3H_5 , conține în moleculă un atom de carbon primar, trei atomi de carbon secundar, un atom de carbon terțiar și unul cuaternar. Sub acțiunea $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, compusul X se transformă în substanța Y, care prin încălzire se decarboxilează (eliminare de CO_2), transformându-se în cetona Z.

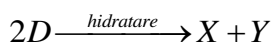
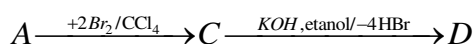
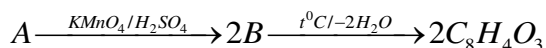
a. Determinați formula moleculară a hidrocarburii X.

b. Cunoscând raportul molar al reactanților în reacția de oxidare energetică $X : K_2Cr_2O_7 : H_2SO_4 = 1 : 1 : 4$, determinați formulele de structură **posibile** ale hidrocarburii X, care corespund cerințelor problemei.

c. Scrieți formulele de structură **posibile** ale compușilor notați cu literele Y și Z, care corespund cerințelor problemei și notați denumirile IUPAC ale acestora.

C. 5 puncte

Hidrocarbura A cu raportul masic $C : H = 16 : 1$, participă la următoarele transformări:



a. Determinați formula moleculară a hidrocarburii A.

b. Scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu literele A, B, C, D, X și Y.

Subiectul III 20 puncte

Informații

I. Hidrogenarea alchinelor

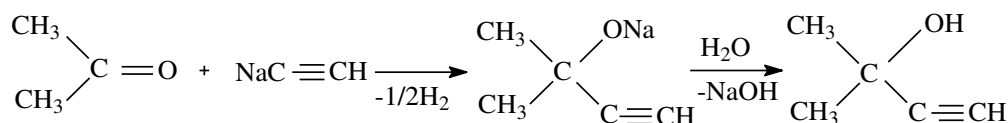
Adiția hidrogenului la alchine poate conduce la trans-alchene sau la cis-alchene în funcție de condițiile de reacție:



II.

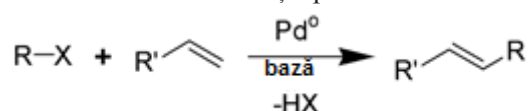
Reacțiile acetilurilor metalice cu aldehide sau cetone

Acetilurile sodice (cel mai bine în amoniac lichid) și acetilurile magneziene (în eter) reacționează cu aldehide și cetone, dând alcooli acetilenici (A. E. Favorski), de exemplu:



III. Reacția Heck

Premiul Nobel pentru chimie a fost acordat în anul 2010 americanului Richard Heck și japonezilor Akira Suzuki și Ei-ichi Negishi pentru cercetările lor asupra "cuplajului încrucișat catalizat cu paladiu". Numită și reacția Heck, reacția de cuplare încrucișată catalizată de Pd este de o importanță deosebită, deoarece permite substituția pe atomii de carbon hibridizați sp^2 :



unde $X = I, Br$ etc.

$R' = H, R, Ar, CN$ etc

Această reacție de cuplare este stereoselectivă cu predilecție pentru trans-cuplare.

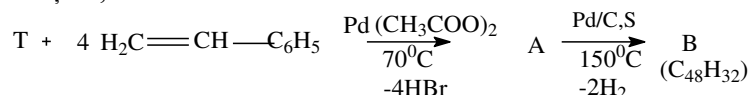
A. 5 puncte

Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care se pot realiza următoarele transformări:

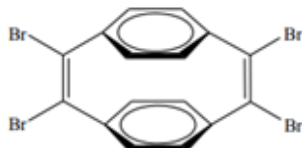
- pornind de la etină → cis-2-butenă (în cel mult 4 etape).
- folosind doar benzen (ca sursă de carbon) → acid 3-benzoilpropenoic (în cel mult 3 etape).

B. 5 puncte

Utilizând reacția Heck a fost posibilă obținerea compusului B, în condiții blânde și cu randament bun, pornind de la substanța T, folosind schema:



Substanța T are următoarea formulă de structură:



- Calculați formula brută a compusului B.
- Determinați raportul atomic C: Br în substanța T.
- Determinați numărul de covalențe sigma din molecula substanței T.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor A și B.
- Calculați numărul de electroni π (pi) din 3 mol de compus B.

C. 10 puncte

La arderea unui mol de hidrocarbură X, reacția fiind totală, raportul molar $X : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 12 : 6$. Prin oxidarea unui mol de hidrocarbură X cu dicromat de potasiu în soluție acidă, se obțin substanțele C_6O_6 , CO_2 , H_2O în raport molar $\text{C}_6\text{O}_6 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 6 : 6$.

- Determinați formula moleculară a hidrocarbunii X.
- Scrieți formulele de structură ale substanțelor X și C_6O_6 .
- Hidrocarbura Y, care este izomer de constituție al hidrocarbunii X, formează prin oxidare cu KMnO_4 în soluție acidă CO_2 , H_2O și o substanță organică cu formula moleculară $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, pe care Mitscherlich a obținut-o în anul 1834 dintr-o rășină extrasă din arborele *Styrax benzoin*, numită benzoe sau smirnă.
 - Scrieți formula structurală a hidrocarbunii Y; denumiți conform IUPAC hidrocarbura determinată.
 - Calculați volumul soluției acide de KMnO_4 2 M necesar oxidării unui număr de moli de hidrocarbură Y egal cu numărul atomilor de carbon din molecula acesteia.

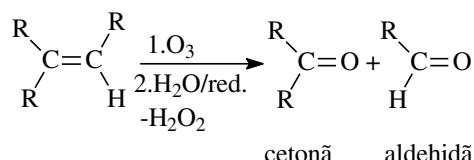
Subiectul IV..... 35 puncte

Informații

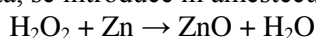
I. Ozonoliza alchenelor

Ozonoliza constă, practic, într-o succesiune de două reacții:

- Acțiunea moleculei de ozon asupra legăturii $\text{C}=\text{C}$, cu formare de ozonidă, instabilă, explozivă.
- Hidroliza ozonidei, cu formarea de compuși carbonilici corespunzători (aldehide sau cetone).

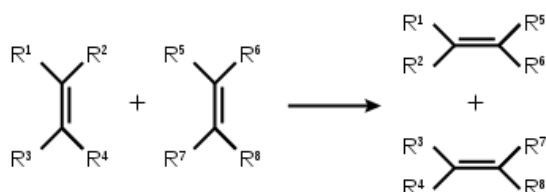


De obicei, în cazul formării aldehydelor, pentru a evita posibila lor oxidare mai departe de către apa oxigenată rezultată, se introduce în amestecul de reacție, în final, un reducător (Zn , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ etc.):

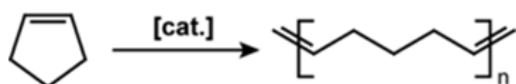


II. Metateza alchenelor (olefinelor)

Metateza alchenelor este o reacție organică care implică redistribuirea fragmentelor de alchene prin scindarea și regenerarea dublei legături carbon-carbon, în prezența unor catalizatori specifici, în general pe bază de wolfram. Datorită simplității relative a metatezei alchenei, acest proces creează mai puține produse secundare nedorite și mai puține deșeuri periculoase decât cele rezultate din reacțiile organice alternative.



O altă reacție cu o aplicație practică mare este polimerizarea prin metateză, cu deschiderea catenei ciclice:

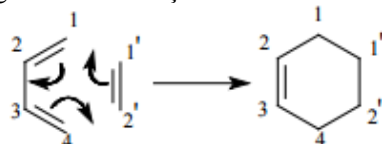


Datorită acestei reacții a devenit posibilă obținerea multor poliolefine, care nu ar fi putut fi obținute prin polimerizarea convențională cu monomeri vinilici.

III. Sinteze dien (Diels-Alder)

Sintezele dien (reacții de cicloadiție [4+2]) sunt reacțiile dintre un sistem dienic conjugat, care reprezintă componenta dienică și un sistem alchenic (de obicei substituit cu grupe atrăgătoare de electroni), numit filodienă (sau dienofilă). Produșii de reacție cu structură ciclohexenică poartă numele de aducți.

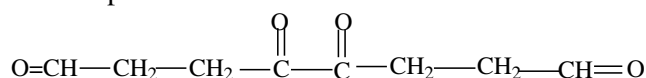
Schema generală a reacției unei sinteze dien este următoarea:



În termenul cicloadiție [4+2], 4 se referă la cei patru electroni π cu care diena participă la reacție, iar 2 la electronii π ai filodieniei. Sintezele dien pot fi reacții intermoleculare sau intramoleculare.

A. 20 puncte

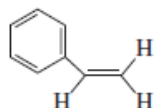
1. Determinați formulele de structură **posibile** ale hidrocarburii care prin ozonoliză reductivă formează numai următorul compus:



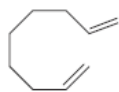
2. Scrieți formulele de structură ale substanțelor care se obțin la metateza următoarelor olefine:

a. 1-butenă

b.



c.



3. Norbornena se obține printr-o reacție Diels-Alder folosind ciclopentadienă și etenă.

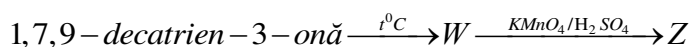
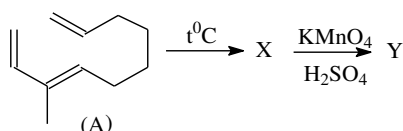
a. Scrieți ecuația reacției de obținere a norbornenei.

b. Polinorbornena, utilizată în industria cauciucului pentru antivibrație, se obține printr-o reacție de polimerizare prin metateză cu deschidere de ciclu, în prezență de catalizatori specifici ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{ROH}$).

b₁. Scrieți formula de structură a polinorbornenei.

b₂. Scrieți formula de structură a compusului majoritar care se obține la oxidarea energetică a polinorbornenei.

4. Se dau următoarele scheme de transformări:



a. Notați denumirea substanței A.

b. Scrieți formula de structură a compusului 1,7,9-decatrien-3-onă.

c. Știind că substanța Y are N.E. = 3, identificați substanțele notate cu literele X, Y, W și Z și scrieți formulele de structură ale acestora.

B.15 puncte

Prin reformare catalitică, o hidrocarbură lichidă X, care conține 84 %C procente masice, este transformată într-o hidrocarbură aromatică Y. Reacțiile care au loc în timpul procesului sunt de ciclizare și de dehidrogenare. Reformarea catalitică are loc într-un reactor, în prezența catalizatorilor ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$), la o temperatură de aproximativ 500°C .

1. Stabiliți formula moleculară a hidrocarburii X și scrieți ecuația reacției corespunzătoare transformării sale în hidrocarbura aromatică Y.

2. Conversia hidrocarburii X în hidrocarbură aromatică Y în reactor este de 15%. Amestecul de reacție rezultat în urma conversiei este supus următoarei proceduri: este adus în condiții standard și după îndepărtarea substanței gazoase este supus din nou reformării catalitice. Determinați de câte ori este necesară repetarea procedurii descrise mai sus astfel încât conversia hidrocarburii X să fie mai mare de 30%.

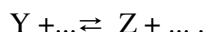
3. Procesul descris mai sus a fost realizat la o presiune apropiată de cea atmosferică și în condiții de neechilibru. Procesul industrial real se produce la o presiune de câteva zeci de atmosfere și în condiții de echilibru. Într-un reactor de 1 m^3 conținând catalizator necesar procesului de reformare catalitică, s-au introdus 10 kg de substanță X. După un timp, la o temperatură de 511°C , presiunea din reactor a devenit 27 atm. Considerând că în reactor are loc numai conversia lui X în Y, iar volumul ocupat de catalizator se neglijează, determinați:

a. presiunile parțiale ale gazelor din reactor, la echilibru;

b. conversia hidrocarburii X;

c. constanta de echilibru K_p .

4. Amestecul de reacție obținut la punctul 3, încălzit la 600°C , este introdus într-un reactor, în prezența catalizatorilor de oxizi de siliciu și aluminiu. Substanța Y este transformată în omologul inferior Z, cu utilizare practică mult mai mare decât Y, conform procesului:



Se consideră că substanța X rămasă nu participă la acest proces și nu influențează echilibrul chimic.

a. Scrieți ecuația transformării hidrocarburii Y în omologul inferior Z.

b. Calculați conversia hidrocarburii Y în omologul inferior Z, cunoscând constanta de echilibru a procesului $K_p=1,7$.

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

ANEXA: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Volumul molar (c.n.): $V_m = 22,4\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Constanta universală a gazelor: $R = 0,082\text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Numărul lui Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$

Subiecte selectate și prelucrate de:

Gheorghe Costel, profesor la Colegiul Național Vlaicu Vodă, Curtea de Argeș

Carmen Boteanu, profesor la Școala Centrală, București

Dorina Fântână-Galeru, profesor la Colegiul Național Militar Ștefan cel Mare, Câmpulung Moldovenesc

ANEXA: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
8A	7A	6A	5A	4A	3A	2B	1B	8B	8B	8B	7B	6B	5B	4B	3B	2A	1A
2 He 4.003	9 F 19.00	8 O 16.00	7 N 14.01	6 C 12.01	5 B 10.81	10 Ne 20.18	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96
10 Ne 20.18	17 Cl 35.45	16 S 32.07	15 P 30.97	14 Si 28.09	13 Al 26.98	12 Mg 24.31	11 Na 22.99	10 Ne 20.18	9 F 19.00	8 O 16.00	7 N 14.01	6 C 12.01	5 B 10.81	4 Be 9.012	3 Li 6.941	2 H 1.008	1 H 1.008
18 Ar 39.95	36 Kr 83.80	35 Br 79.90	34 Se 78.97	33 As 74.92	32 Ge 72.61	31 Ga 69.72	30 Zn 65.39	29 Cu 63.55	28 Ni 58.69	27 Co 58.93	26 Fe 55.85	25 Mn 54.94	24 Cr 52.00	23 V 50.94	22 Ti 47.88	21 Sc 44.96	20 Ca 40.08
54 Xe 131.3	86 Rn (222)	85 I 126.9	84 Te 127.6	83 Sb 121.8	82 Sn 118.7	81 In 114.8	80 Cd 112.4	79 Ag 107.9	78 Pd 106.4	77 Rh 102.9	76 Ru 101.1	75 Tc (98)	74 Mo 95.95	73 Nb 92.91	72 Zr 91.22	71 Y 88.91	70 Sr 87.62
118 Og (294)	117 Ts (294)	116 Lv (293)	115 Mc (289)	114 Fl (289)	113 Nh (286)	112 Cu (285)	111 Rg (272)	110 Ds (281)	109 Mt (266)	108 Hs (265)	107 Bh (262)	106 Sg (263)	105 Db (262)	104 Rf (261)	103 Ac (227)	102 Ra (226)	101 Fr (223)
71 Lu 175.0	70 Yb 173.0	69 Tm 168.9	68 Er 167.3	67 Ho 164.9	66 Dy 162.5	65 Tb 158.9	64 Gd 157.3	63 Eu 152.0	62 Sm 150.4	61 Pm (145)	60 Nd 144.2	59 Pr 140.9	58 Ce 140.1	90 Th 232.0	89 Pa 231.0	88 U 238.0	87 Pu 244.0
103 Lr (262)	102 No (259)	101 Md (258)	100 Fm (257)	99 Es (252)	98 Cf (251)	97 Bk (247)	96 Cm (247)	95 Am (243)	94 Pu (244)	93 Np (237)	92 U 238.0	91 Pa 231.0	90 Th 232.0	89 Ac (227)	88 Ra (226)	87 Fr (223)	86 Rn (222)