



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

CRAIOVA, 1-7 aprilie 2018

Ediția a LII-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.**

- Se supun mineralizării 0,395 g substanță organică. După solubilizare se obține o soluție care tratată cu acetat de plumb formează 1,195 g precipitat negru. Conținutul procentual masic al sulfului în substanță organică este:
A. 19,25%; B. 20,25%; C. 26,66%; D. 28,77%; E. 40,5%.
- O hidrocarbură (**X**) cu formula moleculară C_5H_4 reacționează cu Na în raport masic 32 : 23. Despre (**X**) este corectă afirmația:
A. are numai atomi de carbon hibridizați *sp*; B. are numai atomi de carbon terțiari și secundari;
C. 1 mol (**X**) reacționează cu 2 moli de acetonă; D. prezintă izomerie geometrică;
E. are trei atomi de carbon terțiari.
- Un amestec format dintr-un ester și acidul organic de la care provine esterul, în raport molar 3:4, se fierbe în soluție diluată de H_2SO_4 , după care raportul molar ester : acid devine 1 : 6. Amestecul organic final conține (în procente de moli):
A. 50% acid, 50% alcool; B. 66,66% acid, 11,11% ester, 22,22% alcool;
C. 33,33% acid, 33,33% ester, 33,33% alcool; D. 40% acid, 60% alcool;
E. 66,66% acid, 33,33% ester.
- Se alchilează benzenul cu un amestec gazos de hidrocarburi (**Y**) ce conține etenă în procent volumetric de 60%. Știind că randamentul de transformare al etenei este 50%, raportul dintre procentul volumetric al etenei în amestecul inițial (**Y**) și cel final este:
A. 13,3; B. 1,4; C. 16,4; D. 17; E. 18,2.
- Care dintre următorii compuși prezintă două poziții alil identice cu pozițiile benzil:
A. tetrahidronaftalina; B. 1,4-dihidronaftalina; C. 3,4-dihidronaftalina;
D. 1,2-dihidronaftalina; E. *o*-divinil-benzen.
- Condiția ca doi compuși organici C_aH_b și $C_xH_yO_z$ să aibă aceeași masă moleculară este:
A. aceeași NE; B. același număr de atomi în moleculă; C. $x = a - 1, b = y$;
D. $x = a - 1, y = b - 2, z = 1$; E. $x = a - 1, y = b - 4, z = 1$.
- Referitor la 3-metil-1,2-pentadiena, este corectă afirmația:
A. raportul atomic $C_{sp^3}:C_{sp^2} = 1:1$; B. raportul numeric între electronii $\sigma : \pi = 15 : 2$;
C. prin oxidarea cu $KMnO_4 / H_2SO_4$, formează butanona, CO_2 și H_2O în raport molar de 1 : 2 : 2;
D. se obține ca produs majoritar la deshidratarea 3-metil-1-penten-3-ol;
E. are ca izomer de poziție o singură alchină cu aceeași catenă de atomi de carbon.
- Prin oxidarea unui alchenilbenzen cu formula moleculară $C_{10}H_{12}$ se formează 12 g acetofenonă. Volumul soluției acide de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație 1M necesar pentru oxidare este:
A. 0,2L; B. 0,13333L; C. 0,1 L; D. 0,03333L; E. 0,25L.

9. Numărul izomerilor de constituție corespunzători formulei moleculare $C_5H_{12}O$ ce conține un singur atom de carbon terțiar este egal cu:

- A. 4; B. 6; C. 8; D. 5; E. 7.

10. Se supun deshidratării 27,2 g amestec de alcool etilic și alcool izopropilic cu 64,8 grame soluție de H_2SO_4 de concentrație procentuală masică 82%. După îndepărțarea alchenelor, concentrația procentuală masică a soluției de H_2SO_4 a devenit 72%. Raportul molar izopropanol : etanol din amestecul inițial este:

- A. 1 : 2; B. 2 : 1; C. 2 : 3; D. 3 : 2; E. 1 : 1.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

A. În industrie, benzenul se obține din toluen printr-o reacție de disproportiune, care are loc la temperaturi de peste $400^{\circ}C$, în prezența silicătilor de aluminiu. Pe lângă benzen se formează și un amestec de xileni, care conține 66% *meta*-xilen. Explicați procentul ridicat de *m*-xilen obținut, utilizând structurile limită ale intermediarilor formați.

8 puncte

B. O cantitate de 35,6 mg dintr-o hidrocarbură aromatică polinucleară, izolată din gudroanele de cărbune (fracțiunea $270^{\circ}C$ - $360^{\circ}C$), reprezentând $2 \cdot 10^{-4}$ moli, formează prin ardere $62,72 \text{ cm}^3 CO_2$ (c.n). Hidrocarbura prezintă doi izomeri **A** și **B** cu următoarele proprietăți:

- Prin oxidarea a 4,1322 milimoli izomer **A** cu dicromat de potasiu în acid sulfuric se formează compusul **A**₁. Compusul **A**₁ prin tratare cu apă oxigenată formează un acid organic **C**. Un gram din acidul **C** este neutralizat cu 8,2644 mL soluție de NaOH 1M.

- Compusul **B**, prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7/CH_3-COOH$ formează compusul **B**₁, utilizat și la obținerea unor coloranți organici.

Se cere:

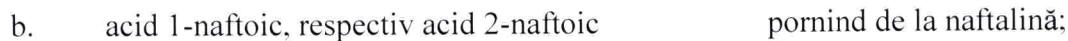
1. Formula moleculară a hidrocarburii aromatice polinucleare;
2. Formulele de structură ale substanțelor notate cu literele **A**, **A**₁, **B**, **B**₁ și **C**;
3. Serieți ecuațiile reacțiilor de obținere a compusului **B**₁ pornind de la anhidridă ftalică și benzen.

17 puncte

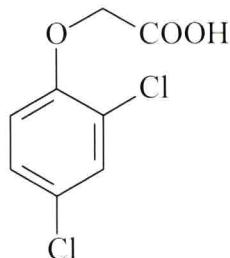
Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

A. Scrieți reacțiile de sinteză ale următorilor compuși:



c.



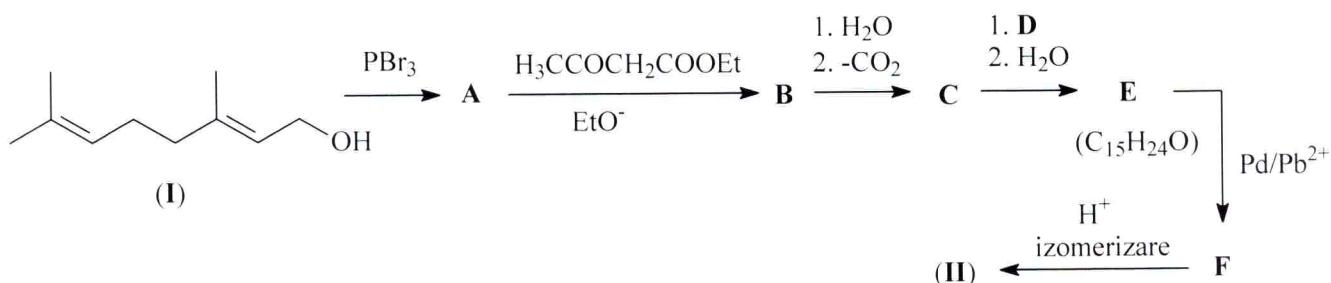
pornind de la fenol.

Atenție! Derivatul 2,4,6-triclorofenol este potențial toxic, deci se evită obținerea lui.

16 puncte

B. Terpenii și sesquiterpenii reprezintă o clasă de hidrocarburi care se regăsesc în cele mai diverse materiale vegetale. Ele corespund formulei $C_{10}H_{16}$ – terpenii și $C_{15}H_{24}$ – sesquiterpenii, ca multipli de 2, respectiv 3 ai izoprenului.

Geraniolul (I) este un alcool cu schelet terpenic izolat din uleiul de trandafir. *Farnesolul (II)* a fost izolat din florile de tei și de ylang-ylang (arbore originar din India, Java și Filipine). O sinteză a *farnesolului* se poate face pornind de la *geraniol* conform schemei de mai jos:



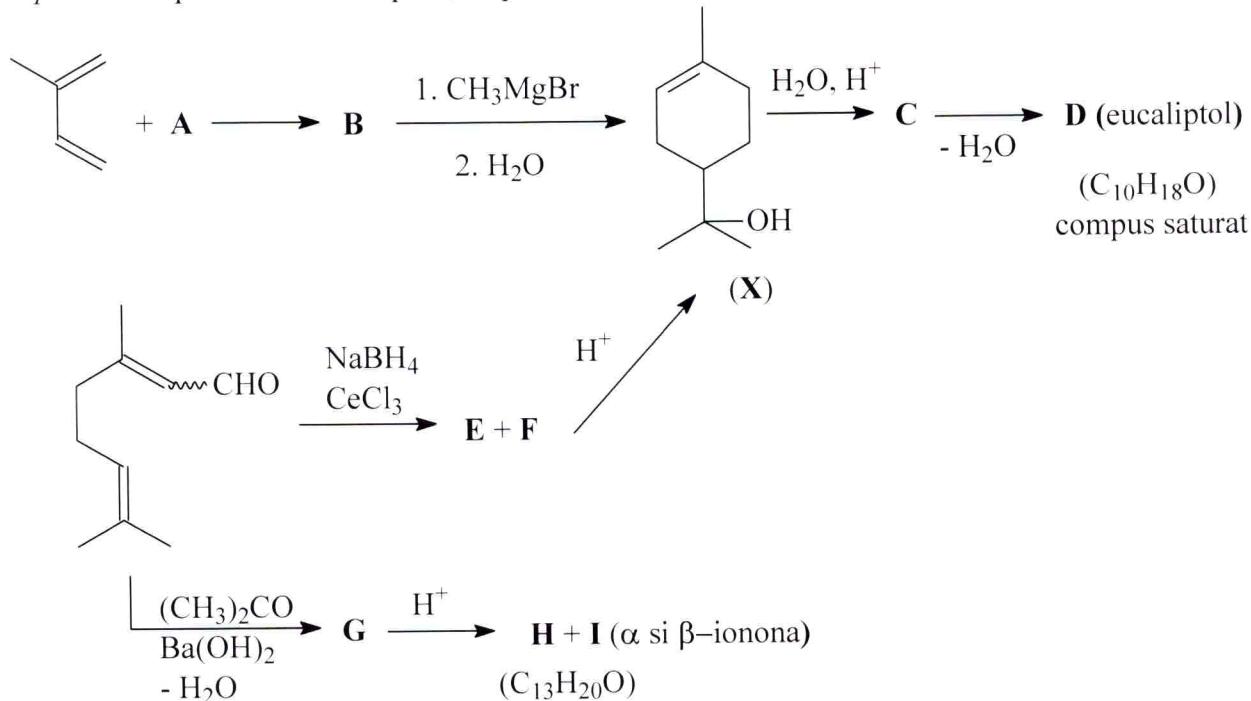
Prin ozonoliza reductivă a farnesolului se obțin:
acetona (1 mol), levulin-aldehidă ($CH_3COCH_2CH_2CHO$) (2 moli), glicolaldehidă (1 mol).

Se cere:

1. Determinați structura *farnesolului* (II);
2. Scrieți structurile substanțelor A.....F.

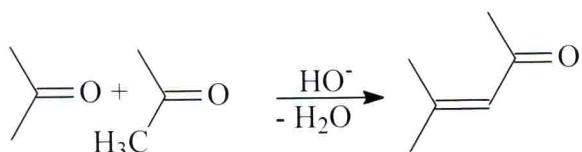
9 puncte

A. α -Terpineolul (**X**) este un compus care se regăsește în florile de liliac și măghiran, eucaliptolul (**D**) este o componentă a uleiului de eucalipt, iar amestecul de α - și β -iononă, **H** și **I** are mirosul tipic al violetelor. În schema de reacții sunt redate două posibilități de obținere a α -terpineolului pornind de la izopren, respectiv un amestec *cis* + *trans* citral:



Se cere:

1. Stabiliți structura compușilor **A**.....**I** din schema de reacții, știind că:
 - reacția dintre izopren și **A** este o reacție electrociclică [4+2] (sinteză dien, sinteză Diels-Alder);
 - compușii carbonilici pot reacționa în cataliză bazică (condensare crotonică), la încălzire, după modelul de mai jos:

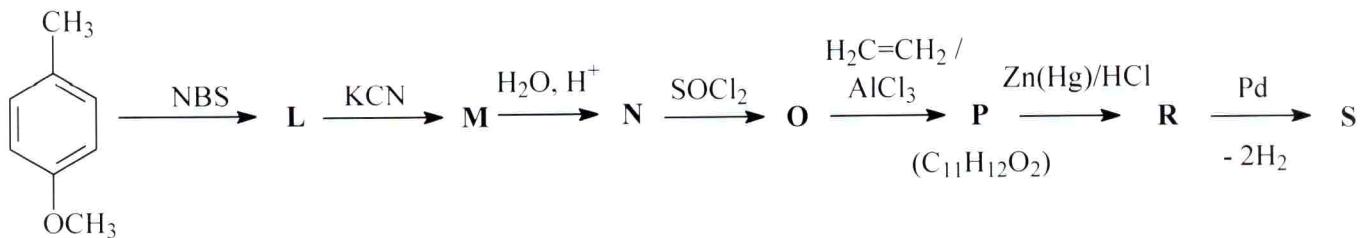


- compusul **I** conține duble legături conjugate.

2. Compușii **E** și **F** sunt izomeri; ambii pot da reacția de închidere de ciclu la α -terpineol (**X**). Considerând că **F** este izomerul care dă mai ușor această reacție, scrieți etapele prin care **F** se ciclicează la α -terpineol.

16 puncte

B. Se dă schema de reacții:



- Scrîeti structurile substanțelor notate cu literele L.....S din schema de reacții;
- Compusul P se poate obține pornind de la 2-hidroxi-6-metoxi naftalină, fără a folosi hidrogen molecular. Scrîeti ecuațiile chimice și indicați condițiile de reacție.

14 puncte

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Mase atomice:

H = 1; C = 12; O = 16; Pb = 207; S = 32; Na = 23; K = 39; Cr = 52; N = 14.

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

Prof. Carmen BODEA CN Silvania, Zalău
Prof. Paula GAVRILESCU CN Emil Racoviță, Iași
Prof. Florin ILIES CN Decebal, Deva
Prof. Ruxanda SERBAN CN Vasile Alecsandri, Galați

Conf.dr.ing. Stefan Theodor TOMAS