

**OLIMPIADA DE CHIMIE**  
**etapa județeană/municipiului București**  
**23 martie 2024**  
**Clasa a X-a**

- Pentru rezolvarea cerințelor veți utiliza informații și Tabelul periodic, care se găsesc la sfârșitul variantei de subiecte. Pentru efectuarea calculelor utilizați mase atomice rotunjite.
- Timpul de lucru efectiv este de trei ore.

**Subiectul I**

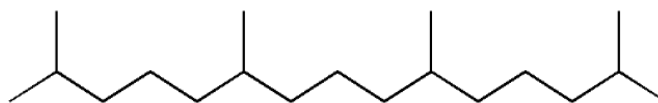
**35 de puncte**

**A. ....10 de puncte**

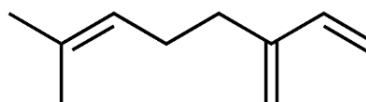
Terpenele sau terpenii sunt hidrocarburi de origine vegetală, mult răspândite în natură. Se cunosc peste 8.000 de terpene și peste 30.000 de substanțe înrudite, numite terpenoide, compuși naturali derivați ai terpenilor ce conțin și oxigen în moleculă.

Notați denumirile IUPAC pentru următorii compuși naturali:

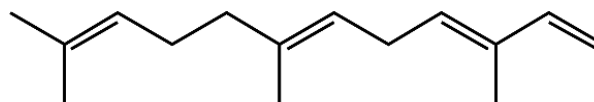
**Pristanul** este un alcan terpenoid natural, care se găsește în uleiul extras din ficatul de rechin. Pristanul este utilizat în geologie ca biomarker pentru determinarea originii și evoluției hidrocarburilor petroliere și a cărbunelui.



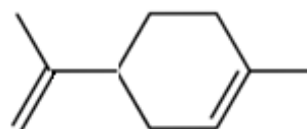
**Mircenul** are un miros plăcut și se găsește în uleiul volatil al unor specii vegetale, precum: dafin, conuri de hamei, mango, cardamon.



**Farnesenul**, extras din coaja merelor verzi, este responsabil pentru mirosul caracteristic al acestora.

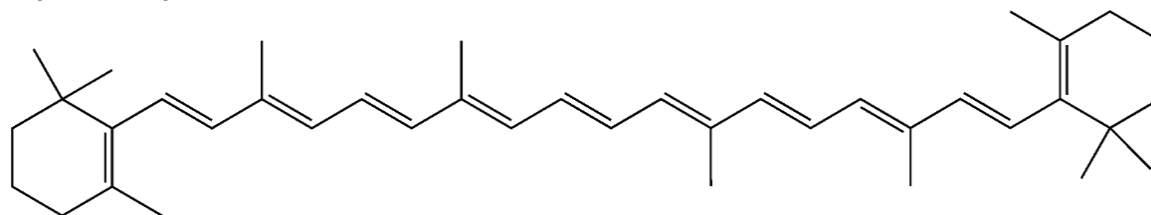


**Limonenul** se găsește în portocale, lămâi, mandarine, lime, grapefruit și ienupăr. Este o monoterpenă ciclică care are doi izomeri, unul cu parfum de portocală și altul cu aromă de pin.



**B. ....10 de puncte**

Carotenoidele formează o grupă importantă de pigmenți naturali, responsabili pentru tonurile de galben strălucitor, portocaliu sau roșu a multor produse comestibile: fructe, legume, flori, ciuperci și unele produse animale. Au acțiune antioxidantă, anticancerigenă, imunostimulatoare și fotoprotectoare. Unul dintre acești compuși este  $\beta$ -carotenul cu structura:



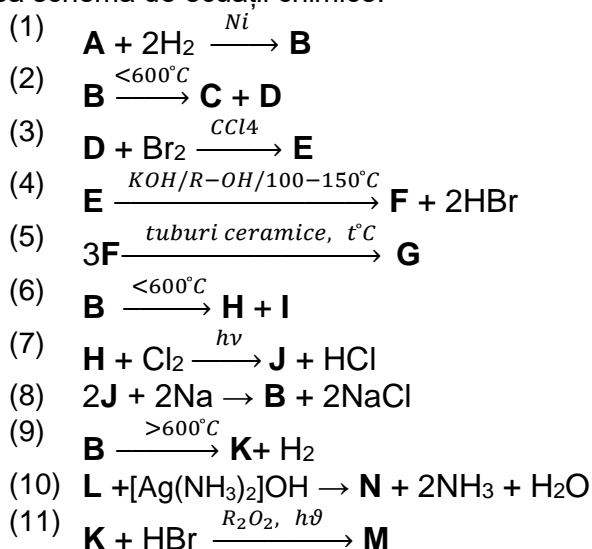
- Calculați compoziția procentuală masică a  $\beta$ -carotenului.
- Determinați raportul  $C_{\text{primar}} : C_{\text{secundar}} : C_{\text{terțiar}} : C_{\text{cuaternar}}$  din molecula acestuia.
- Determinați raportul dintre cantitatea de permanganat de potasiu consumată stoichiometric la oxidarea blândă și cantitatea de permanganat de potasiu consumată stoichiometric la oxidarea energetică a aceleiași cantități de  $\beta$ -caroten.

**C. ....15 de puncte**

Un amestec gazos format din  $n$ -alcanul **A** și alchena **X** are  $d_{\text{aer}} = 1,822$  și raportul presiunilor parțiale  $p_{\text{alcan}} : p_{\text{alchenă}} = 2 : 1$ . Alchena **X** are în moleculă cu un atom de carbon mai puțin decât  $n$ -alcanul **A**. Prin izomerizarea  $n$ -alcanului **A** se obține izoalcanul **B**. Constanta de echilibru a reacției de izomerizare este  $K_c = 4$ .

- Determinați formulele moleculare ale hidrocarburilor **A** și **X**.
- Scrieți ecuația reacției de izomerizare a  $n$ -alcanului **A**.
- Calculați compoziția procentuală molară a amestecului rezultat în urma izomerizării.

Se consideră următoarea schemă de ecuații chimice:



- i) În condiții standard, hidrocarburile **D**, **H**, **L** sunt gazoase, iar densitatea relativă a fiecăreia față de aer este cuprinsă între 1 și 2.
- ii) Hidrocarburile **A**, **D** și **L** decolorează soluția de permanganat de potasiu.
- iii) Raportul molar al produșilor rezultați prin arderea în oxigen a câte unui mol din fiecare hidrocarbură - **A**, **D**, **H**, **L** - este 7 : 6 : 5 : 7.
- iv) Hidrocarburile **A** și **L** formează prin hidratare același compus carbonilic.
- v) Hidrocarbura **A** nu are atomi de carbon secundar în structură.
- vi) Hidrocarbura **K** nu prezintă izomerie geometrică.
- Identificați substanțele notate cu **A**, **D**, **H**, **K**, **L**.
  - Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice din schema dată.

**Subiectul al III-lea**

**25 de puncte**

**A.** ..... **17 de puncte**

Despre o hidrocarbură cu catena aciclică **X**, se cunosc următoarele informații:

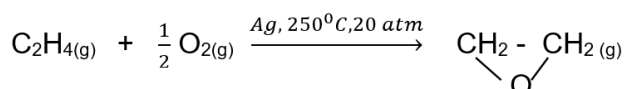
- la hidrogenarea, în prezență de Ni fin divizat, a 2 mol de hidrocarbură **X** se consumă 16,4 L de hidrogen, măsurați la 10 atm și 227°C, când se obține hidrocarbura saturată **Y**.
- masa molară a hidrocarbunii **X** este cu 4,651% mai mică decât masa molară a hidrocarbunii **Y**.
- prin aditția hidrogenului la hidrocarbura **X**, în sistem reducător (Na(Hg)/ROH, adiție 1,4), se obține hidrocarbura **Z** care, prin oxidare cu soluție de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se transformă în compusul **U**.
- prin polimerizarea hidrocarbunii **X** rezultă un compus macromolecular **V** care, prin tratare cu soluție de KMnO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, formează compusul **T**. Compusul **T** se formează și la oxidarea energetică a 1,2-dimetil-ciclobutenei.

- Determinați formula moleculară a substanței **X**.
- Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice descrise în text.
- Calculați volumul soluției acide de KMnO<sub>4</sub> de concentrație 0,5 M necesar oxidării a 32,8 g de compus **V**.

**B.** ..... **8 de puncte**

Oxidul de etenă este un compus reactiv utilizat ca gaz sterilizant, pesticid sau ca intermediar pentru sinteza unor substanțe care stau la baza fabricării unor produse utilizate în viața cotidiană: solvenți, detergenți sau mase plastice. Se poate obține industrial prin procedeul Halcon, licență a firmei americane Scientific Design.

Reacția principală care stă la baza obținerii oxidului de etenă prin procedeul Halcon, este:



Pe lângă reacția principală, în reactor se produce și arderea unei părți din etenă.

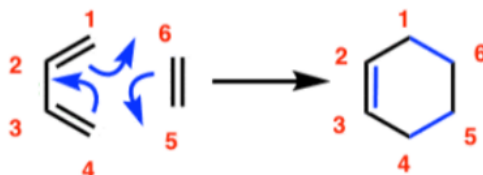
În acest procedeu, amestecul gazos introdus în reactor este format din etenă, oxigen, dioxid de carbon și azot, iar raportul molar oxigen : dioxid de carbon este 1 : 2. Compoziția procentuală molară a amestecului gazos la sfârșitul procesului este: 14% oxid de etenă, 0,8% apă, 64% azot, restul dioxid de carbon și etenă netransformată. Determinați procentul molar de etenă transformată în oxid de etenă.

**Subiectul al IV-lea**

**20 de puncte**

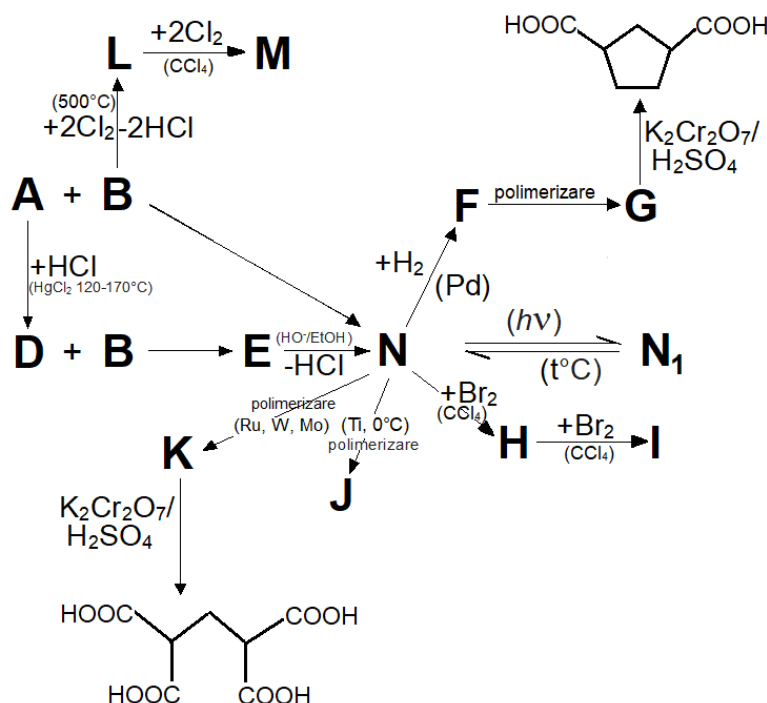
**Indicație: Sinteze dien (Diels-Alder)**

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). Producția de reacție, cu structură ciclohexenică, 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  $\pi$  cu care diena participă la reacție, iar cifra 2 la electronii  $\pi$  ai filodienei.

În schema de transformări, **N** este norbornadiena, o hidrocarbură biciclică nesaturată. A fost studiată intens, deoarece moleculele sale sunt capabile, în anumite condiții, să absoarbă lumina, să o stocheze ca energie chimică și să o elibereze apoi, ca energie termică. Astfel de molecule sunt denumite molecule de stocare a energiei termice solare (MOST) sau combustibili termici solari (STF).



- a) Știind că substanța **N<sub>1</sub>** nu decolorează soluția de brom în tetraclorură de carbon, iar compusul **M** are structură ciclică saturată, scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu **A**, **B**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **N**, **N<sub>1</sub>**.
- b) Norbornadiena **N** se obține din substanța **A** și din substanța **B**. Cantitatea de substanță **B** introdusă în reacție este cea din care se formează 1121,85 mg de substanță **M**, de puritate 50%, prin cele două etape din schemă, cu randament de 75% și respectiv 90%. Cantitatea de substanță **A** care se introduce în reacția de obținere a substanței **N** este cea care formează 300 mg de substanță **D**, la un randament de 80%. Calculați cantitatea de substanță **N**, exprimată în mmol, care se obține în reacția dintre substanțele **A** și **B**.

Volumul molar (condiții normale):  $V = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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

Subiecte propuse de:

prof. Popescu Elena Irina, Colegiul Național „Ion Luca Caragiale” din Ploiești, jud. Prahova

prof. Dejanu Mariana, Liceul Tehnologic Nr. 1 din Mărăcineni, jud. Argeș

prof. Morcovescu Mihaela, Colegiul Național „Mihai Viteazul” din Ploiești, jud. Prahova

prof. Pop Corina, Liceul Teoretic „Onisifor Ghibu” din Cluj-Napoca, jud. Cluj

