



**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE**  
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE**  
**PIATRA-NEAMȚ**  
**31.03. – 06.04. 2013**

**Proba teoretică**  
**Clasa a XII-a**

**Subiectul I**

**(20 de puncte)**

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

1. Constanta de viteză a unei reacții chimice se modifică atunci când:

**A)** se modifică presiunea; **B)** scade concentrația reactanților; **C)** se introduce în sistem unul din produșii de reacție; **D)** scade temperatura; **E)** unul din reactanți este în exces.

2. Se amestecă 50 mL soluție de  $\text{HNO}_3$  cu  $\text{pH} = 2$  cu 50 mL soluție de  $\text{KOH}$  cu  $\text{pH} = 12$ . Este adevărată afirmația: **A)** soluția obținută este neutră; **B)** soluția obținută are caracter bazic; **C)** soluția obținută are  $\text{pH} < 7$ ; **D)** soluția obținută are caracter acid; **E)** soluția obținută are  $\text{pOH} < 7$ .

3. Fie o soluție de acid azotic de concentrație  $10^{-7} \text{ M}$ .

**(1)** la  $25^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH}$ -ul soluției este 7; **(2)** la  $25^\circ \text{C}$ , soluția are  $\text{pOH} > 7$ ; **(3)** la  $25^\circ \text{C}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$ ; **(4)** soluția fiind diluată, acidul azotic este parțial ionizat. **(5)** la calculul  $\text{pH}$ -ului acestei soluții se ține seama și de ionii hidroniu proveniți din autoprotoliza apei.

Sunt adevărate afirmațiile: **A)** 1 și 4; **B)** 2, 3 și 5; **C)** 2, 3 și 4; **D)** numai afirmația 5; **E)** 2, 3, 4 și 5.

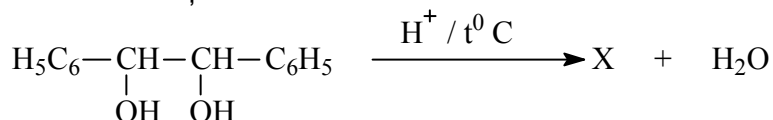
4. La  $25^\circ \text{C}$ , produsul ionic al apei este  $K_w = 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ . La  $25^\circ \text{C}$ , este adevărată afirmația:

**A)**  $\text{pH} = 14 + \text{pOH}$ ; **B)**  $\text{pOH} = 14 + \lg[\text{H}_3\text{O}^+]$ ; **C)**  $\text{pH} = 14 - \lg[\text{HO}^-]$ ; **D)**  $\lg[\text{H}_3\text{O}^+] + \lg[\text{HO}^-] = 14$ ; **E)**  $\text{pH} - \text{pOH} = 7$ .

5. Prin deshidratarea 2,2-dimetil-1-ciclohexanolului se formează ca produs majoritar:

**A)** 1,2-dimetil-ciclohexenă; **B)** 1-izopropil-ciclopentenă; **C)** 3,3-dimetil-ciclohexenă; **D)** 2,3-dimetil-ciclohexenă; **E)** niciun răspuns corect.

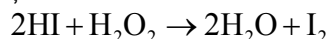
6. Se dă reacția:



Compusul X este:

**A)** 1,2-difenil-etenă; **B)** dibenzoil; **C)** 1,2-difenil-etilenoxid; **D)** benzil-fenil-cetonă; **E)** difenil-etanal.

7. S-a demonstrat că mecanismul reacției dintre acidul iodhidric și apă oxigenată:



implică două etape: **(1)**  $\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO} + \text{H}_2\text{O}$



Cunoscându-se că viteza de reacție nu depinde de concentrația acidului hipiodos, atunci, dacă se mențin constante temperatura și concentrația apei oxigenate, la triplarea concentrației acidului iodhidric viteza de reacție:

**A)** nu se modifică; **B)** se dublează; **C)** crește de 9 ori; **D)** crește de 6 ori; **E)** se triplează.

8. Numărul maxim de oxidare pentru un atom de carbon dintr-o hidrocarbură saturată aciclică cu număr minim de atomi de carbon este:

A) -1; B) -2; C) +3; D) +4; E) 0.

9. Dacă pentru o reacție care decurge în fază omogenă gazoasă este valabilă relația  $K_p = \frac{K_c}{RT}$ ,

atunci reacția este de forma:

A)  $2A \rightleftharpoons B$ ; B)  $A \rightleftharpoons 2B$ ; C)  $2A \rightleftharpoons B+D$ ; D)  $3A \rightleftharpoons B$ ; E)  $B \rightleftharpoons 2A+D$ .

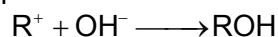
10. Pentru reacția  $nA \rightarrow \text{produși}$ , constanta de viteză, la temperatura T, este  $k = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Reacția decurge după o cinetică de ordin:

A) 0; B) 1; C)  $\frac{3}{2}$ ; D) 2; E) 3.

### Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

S-a studiat experimental la 296 K hidroliza cationului unui colorant derivat din trifenilamină



cu  $OH^-$  în mare exces ( $[OH^-]_0 = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ).

a) Pentru această reacție, s-au determinat experimental valorile:

| t (s)                                                      | 0 | 19   | 39   | 59   | 79   | 98   | 118  | 137  | 157  |
|------------------------------------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $[R^+] \left( 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$ | 5 | 3,31 | 2,19 | 1,45 | 0,94 | 0,61 | 0,39 | 0,24 | 0,15 |

Verifică prin calcul că reacția este de ordinul unu în  $R^+$  și determină valoarea constantei de viteză. Ordinul de reacție în raport cu  $OH^-$  este unu.

b) Determină timpul după care concentrația cationului devine  $5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  la temperatura considerată.

c) La 311 K, constanta de viteză este  $0,39 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ . Calculează energia de activare și factorul preexponențial. Calculează timpul de înjumătățire a cationului la 330K.

d) Calculează de câte ori crește viteza de reacție, de la 300 K, la creșterea temperaturii cu 10 K, mărime numită coeficient termic al reacției. Care este unitatea de măsură a coeficientului termic?

### Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

Informații:

1) Pentru procesul de reducere:  $ox + ne^- \rightarrow red$ , ecuației Nernst este:

$\varepsilon_{ox/red} = \varepsilon_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$ , unde  $[ox]$  - concentrația formei oxidate,  $[red]$  - concentrația formei reduse.

2) La apariția unui precipitat  $X_m Y_n$  într-o soluție se stabilește un echilibru între faza solidă și soluția saturată

care poate fi redată prin ecuația:  $X_m Y_{n(s)} \rightleftharpoons m X_{(aq)}^{n+} + n Y_{(aq)}^{m-}$ . Echilibrul este caracterizat prin produsul

de solubilitate al compusului  $X_m Y_n$ :  $K_s (X_m Y_n) = [X^{n+}]^m \cdot [Y^{m-}]^n$ .

A. Un electrod de spețea II-a constă dintr-un metal acoperit cu o sare greu solubilă a sa, cu fundat într-o soluție de electrolit care are anionul comun cu sarea greu solubilă.

Fie electrodul de spețea II-a  $Cu(s) / CuCl(s) / Cl^-(aq)$ . Se cunosc:  $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,337 \text{ V}$ ,

$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,153 \text{ V}$  și potențialul standard al electrodului de spețea II-a  $\varepsilon_{CuCl/Cu, Cl^-}^0 = 0,1244 \text{ V}$ . Se cer:

- a) ecuația procesului de electrod;  
b) produsul de solubilitate al clorurii cuproase, la 25° C.

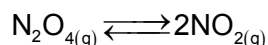
**B.** În cazul electrodului dat, electrolitul este o soluție de  $\text{ZnCl}_2$ , de concentrație 0,005 M, în care se introduce și o placă de zinc. Cunoscând potențialul standard  $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,7628 \text{ V}$ , se cer:

- a) ecuațiile proceselor de la electrozi;  
b) ecuația reacției globale;  
c) forța electromotoare a pilei;  
d) reprezentarea simbolică a pilei.

#### **Subiectul al IV-lea**

**(30 de puncte)**

Considerăm reacția de disociere



Se cunosc:  $\Delta_f G_{\text{NO}_2}^0 = 51,3 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f G_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 = 97,9 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H_{\text{NO}_2}^0 = 33,18 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 = 9,16 \text{ kJ/mol}$ .

Presiunea de echilibru este egală cu valoarea standard, de 1 bar.

- a) Calculează entalpia de reacție standard.  
b) Determină gradul de disociere a  $\text{N}_2\text{O}_4$ , la echilibru, în condiții standard.  
c) Determină gradul de disociere a  $\text{N}_2\text{O}_4$ , la echilibru, la 298 K și 10 bar. Justifică rezultatul pe baza principiului Le Châtelier.  
d) Dependența constantei de echilibru de temperatură este descrisă de ecuația:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2}$$

Determină gradul de disociere a  $\text{N}_2\text{O}_4$ , la echilibru, la 350 K și 1 bar. Justifică rezultatul pe baza principiului Le Châtelier.

e) În condiții standard, amestecul de reacție conține la momentul inițial 0,27 moli  $\text{N}_2\text{O}_4$  și 1,46 moli  $\text{NO}_2$ . Justifică, pe baza semnelor  $\Delta_R G$ , sensul de desfășurare a reacției.

f) În condiții standard, la momentul inițial, în reactor sunt 0,8 moli  $\text{N}_2\text{O}_4$  și 0,2 moli  $\text{N}_2$ . Calculează gradul de disociere la echilibru.

Se dă:  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ .

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisie: Adrian Bîrzu, Mariana Rosenschein, Silvia Pârâu, Vasile Sorohan, Géza Takó

**Comisia Centrală a Olimpiadei**

**Naționale de Chimie**

**vă urează**

**succes!**