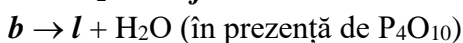
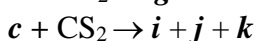
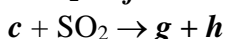
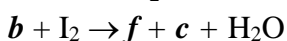
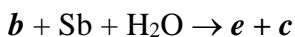
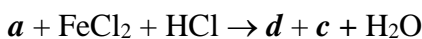
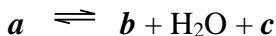
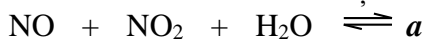
**Chimie Anorganică - Proba Teoretică****(10p) Subiectul 1**

Se dă următoarea schemă de reacții chimice:



- Știind că *c* este un compus al azotului într-o stare de oxidare mai joasă decât cea din compusul *b*, determinați compușii *a-m* și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.
- Desenați structura compusului *a*.

(10p) Subiectul 2

- Să se explice comportarea Zn, Cr și Ti față de soluțiile de HCl, H₂SO₄ și HNO₃.
- Explicați ce se înțelege prin pasivare.

(10p) Subiectul 3

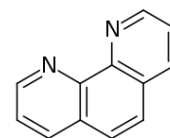
Se dau următoarele elemente în diferite stări de oxidare: ${}_{22}\text{Ti}^{4+}$, ${}_{24}\text{Cr}^{2+}$, ${}_{28}\text{Ni}^{2+}$, ${}_{30}\text{Zn}^{2+}$ și ${}_{44}\text{Ru}^{3+}$. Pe baza configurației electronice precizați care sunt speciile:

- stabile în soluții apoase
- incolor. Explicați de ce apare culoarea.
- Așezați speciile în ordinea creșterii razei lor ionice.
- Precizați caracterul acido-bazic și comportarea următorilor oxizi: CrO, Cr₂O₃, SnO, VO₂ și V₂O₅ față de HCl conc., respectiv KOH.

(10p) Subiectul 4

Recent, cercetătorii de la Google au anunțat oficial atingerea nivelului de "Supremație a computerului cuantic" într-un articol publicat în Nature 574 (2019) 05–510. Utilizând propriul procesor cuantic de 54 cubits (Sycamore) au soluționat în 200 secunde o problemă ce altfel ar necesita celui mai puternic supercomputer actual (Summit de la IBM) 10000 de ani. Față de computerele clasice ce utilizează biți ce pot prezenta doar două stări logice, 1 și 0, computerele cuantice folosesc cubits ce pot avea stări multiple, superpozabile. Computerele chimice pot emula aceste stări multiple prin reacții chimice oscilante, cum ar fi reacția Belousov-Zhabotinsky (B-Z) (doi: 10.26434/chemrxiv.7712564).

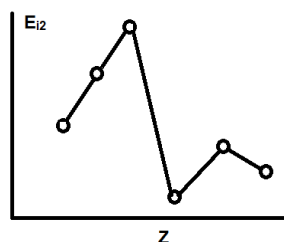
- Știind că în reacția B-Z s-au utilizat acid malonic, CH₂(COOH)₂, acid sulfuric, bromat de sodiu, bromură de sodiu și feroină, să se scrie principalele reacții chimice care au loc și să se identifice rolul fiecărui reactiv.
- Feroina, [Fe(*o*-phen)₃]²⁺, unde *o*-phen este 1,10-fenantrolină, este un indicator redox, roșu pentru Fe(II) și albastru pentru Fe(III) (feriină). Să se precizeze ce tip de izomerie pot prezenta acești ioni complecși. Să se compare stabilitatea celor doi ioni complecși prin calcularea energiilor de stabilizare în câmp cristalin și proprietățile acestora magnetice.



1,10-fenantrolină

(10p) Subiectul 5

- a) Se dau temperaturile de topire pentru trei bromuri, $E1Br_x$ (760°C), $E2Br_y$ (80°C) și $E3Br_z$ (498°C). Apreciați natura legăturilor chimice din aceste bromuri și cum variază razele atomice ale elementelor E1, E2 și E3 știind că acestea se găsesc în aceeași perioadă.
- b) Variația energiei de ionizare secundare pentru 6 elemente consecutive din perioada a 3-a a Sistemului Periodic este prezentată în figura:



Stabiliți în ce grupă se găsește elementul cu energia de ionizare secundară maximă.

- c) Moleculele $XF_4(1)$ și $YF_4(2)$ au momente de dipol $\mu=0$ (1) și $\mu \neq 0$ (2). Stabiliți ce tipuri de hibridizare pot avea atomii X și Y și care sunt formele spațiale posibile ale moleculelor $XF_4(1)$ și $YF_4(2)$.

(10p) Subiectul 6

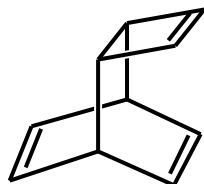
- a) Speciile $(CN)_2$, CN^-/HCN , $OCN^-/HOCN$, $CNO^-/HCNO$, $(SCN)_2$, N_3^-/HN_3 , $SCN^-/HSCN$ sunt considerate pseudohalogeni, pseudohalogenuri, respectiv acizii acestora. Să se denumească aceste specii.
- b) Să se completeze următoarele reacții chimice:
 $(CN)_2 + HO^- \rightarrow$
 $MnO_2 + SCN^- + H^+ \rightarrow$
 $Pb(SCN)_2 + Br_2 \rightarrow$
- c) Se dau următorii ioni complecși: $[Cu(SCN)_2]^-$, $[Cr(SCN)_6]^{3-}$, $[Au(SCN)_4]^-$. Să se stabilească în care dintre acești ioni complecși coordonarea se realizează prin atomul de sulf. Să se denumească ionii complecși.

(10p) Subiectul 7

- a) Să se analizeze moleculele PF_5 și ClF_3 în modelul RPESV (Repulsiilor Perechilor de Electroni din Stratul de Valență). Să se stabilească hibridizarea atomului central și să se explice de ce:
1) lungimea covalențelor P-F axiale este mai mare decât cea a legăturilor ecuatoriale.
2) perechile neparticipante de electroni preferă pozițiile ecuatoriale.
- b) Să se explice pe baza energiilor de legătură de ce sulfurul are tendința de catenare, iar oxigenul formează legături duble.
- c) Să se aprecieze stabilitatea organosilanilor pe baza energiilor de legătură.

Se dau coeficienții de electronegativitate Pauling ($\chi_{Si}=1,90$ și $\chi_C=2,55$) și energiile de legătură:

Legătură	E (kJ/mol)	Legătură	E (kJ/mol)
O-O	142	O=O	498
S-S	263	S=S	431
Si-C	311	Si-H	298
C-C	358	C-H	431



Chimie Anorganică - Proba Teoretică

 (10p) **Subiectul 1 – rezolvare**

a) (9p)

(1p)	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$	$a = \text{HNO}_2$
(1p)	$3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$	$b = \text{HNO}_3; c = \text{NO}$
(1p)	$\text{HNO}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$d = \text{FeCl}_3$
(1p)	$3\text{Sb} + 5\text{HNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + 5\text{NO}$	$e = \text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
(1p)	$10\text{HNO}_3 + 3\text{I}_2 \rightarrow 6\text{HIO}_3 + 10\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$f = \text{HIO}_3$
(1p)	$2\text{NO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{SO}_3$	$g = \text{N}_2\text{O}; h = \text{SO}_3$
(1p)	$6\text{NO} + \text{CS}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$	$i = \text{N}_2; j = \text{CO}_2; k = \text{SO}_2$
(1p)	$2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (în prezență de P_4O_{10})	$l = \text{N}_2\text{O}_5$
(1p)	$3\text{N}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{VO}(\text{NO}_3)_3$	$m = \text{VO}(\text{NO}_3)_3$
b) (1p)		

 (10p) **Subiectul 2 - rezolvare**

a) (9p)

1p	$\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$
1p	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (diluat) $\rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (conc) $\rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
1p	$4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3$ (conc) $\rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Zn} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ (la concentrații medii ale HNO_3) Dacă HNO_3 este foarte diluat și la rece: $\text{Zn} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$
1p	$\text{Cr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$ ($\text{Cr} + 6\text{HCl} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ -în prezență de O_2)
1p	$2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ (diluat) $\rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ $2\text{Cr} + 6\text{H}_2\text{SO}_4$ (conc) $\rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
1p	Cr se pasivează în acid azotic concentrat, la rece $\text{Cr} + 4\text{HNO}_3$ (diluat) $\rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
1p	$2\text{Ti} + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\uparrow$
1p	Ti este rezistent la H_2SO_4 diluat, la temperaturi joase. Pe suprafața sa se formează un film $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ În soluții foarte acide se poate forma $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow [\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$
1p	Ti este rezistent la o gamă largă de concentrații de HNO_3 și temperaturi Ti este atacat de acidul azotic fumans $\text{Ti} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{TiO}(\text{OH})_2) + 4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

b) (1p) Pasivarea este un proces electrochimic și/sau chimic care constă în micșorarea vitezei de coroziune ca urmare a modificării interfeței datorită formării unui film compact de oxid sau sare greu solubilă. Acest film format pe suprafața metalului modifică potențialul de reducere superficial care devine pozitiv.

(10p) Subiectul 3 – rezolvare

a)	(2,5p)	b)	(2,5p)
(0,5p)	${}_{22}\text{Ti}^{4+} [{}_{18}\text{Ar}]$ specie stabilă, cu configurație electronică de gaz rar	(0,5p)	incolor
(0,5p)	${}_{24}\text{Cr}^{2+} [{}_{18}\text{Ar}]3d^4$ – ion instabil	(0,5p)	albastru
(0,5p)	${}_{28}\text{Ni}^{2+} [{}_{18}\text{Ar}]3d^8$ – ion stabil în soluții apoase	(0,5p)	colorat
(0,5p)	${}_{30}\text{Zn}^{2+} [{}_{18}\text{Ar}]3d^{10}$ – ion stabil cu subnivelul 3d complet ocupat	(0,5p)	incolor
(0,5p)	${}_{44}\text{Ru}^{3+} [{}_{36}\text{Kr}]4d^5$ – ion stabil, cu configurație 4d la semiocupare	(0,5p)	colorat

În general, culoarea se datorează unor electroni necuplați în orbitalii *d*, consecința unui transfer de sarcină care determină deplasarea absorbției din UV în domeniul vizibil și apariția culorii.

c)(2p) $\text{Ti}^{4+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Cr}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$

Raza ionică descrește cu creșterea sarcinii electrice. În general, metalele tranziționale au raze atomice/ionice similare, dar în perioadă descrește de la grupa a 3-a până la grupa a 11-a, după care crește.

d)(3p)

CrO - bazic	$\text{CrO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-
Cr ₂ O ₃ – inert (pigment verde)	Cr ₂ O ₃ – nu se dizolvă în acizi	Cr ₂ O ₃ – nu se dizolvă în soluții bazice
Cr ₂ O ₃ ·xH ₂ O - amfoter	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + (3+x)\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
RuO ₂ – inert	insolubil în HCl	insolubil în soluții bazice $2\text{RuO}_2 + 4\text{KOH} + 2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{K}_2\text{RuO}_4 + 2\text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (reacționează în topitură alcalină)
SnO - amfoter	$\text{SnO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SnO} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$
VO ₂ - amfoter	$\text{VO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{VOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4\text{VO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$
V ₂ O ₅ - acid	- $\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{HCl conc.} \rightarrow 2\text{VO}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_3\text{VO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

(10p) Subiectul 4 – rezolvare

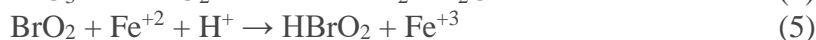
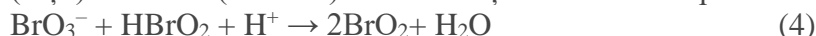
a) (6p) Etapele reacției oscilante

A: Consumarea ionului bromură

BrO₃⁻ - agent oxidant



B: Autocataliza HBrO₂ și oxidarea Fe⁺² (din feroină) detectată prin schimbarea culorii feroiniei (roșu) la feriină (albastru). Feroina acționează atât drept catalizator, cât și ca indicator redox.



C: Resetarea reacției (reducerea Fe⁺³ și generarea Br⁻). Închiderea ciclului oscilant



Bromurarea acidului malonic



H₂SO₄ asigură mediu acid

b) (4p)

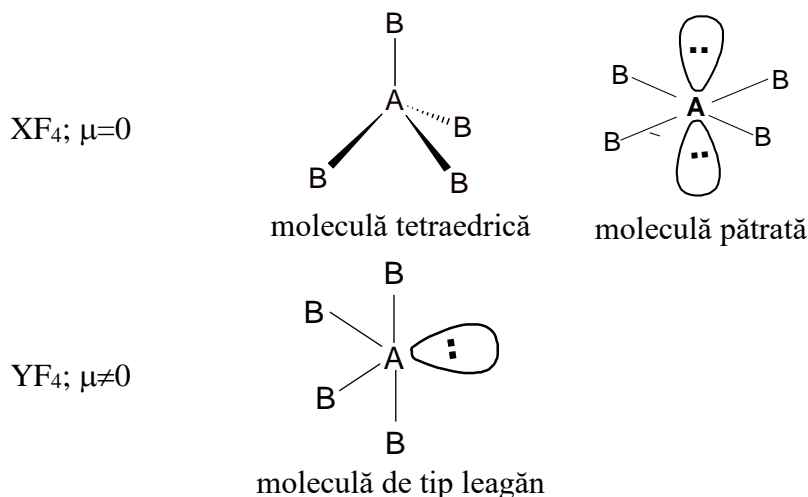
Izomeri optici - datorită liganzilor chelați

feriină ESCC = $-5 \cdot 2/5\Delta_o + 0 + 2P$; feroină ESCC = $-6 \cdot 2/5\Delta_o + 0 + 2P$ (mai stabil)

feriină $\mu=1,73\mu_0$ – paramagnetic; feroină $\mu=0$ – diamagnetic

(10p)Subiectul 5 – rezolvare

- a) (3p) $E1Br_x$ ($760^\circ C$) – legături ionice, $E2Br_y$ ($80^\circ C$) – legături covalente și $E3Br_z$ ($498^\circ C$) – legături ionice cu un grad de covalență mai mare decât în cazul compusului $E1Br_x$.
 $r_a(E1) > r_a(E3) > r_a(E2)$
- b) (4p) Elementul cu energia de ionizare secundară maximă se găsește în grupa 1, deoarece elementul ar trebui să piardă un electron din configurația de gaz rar. Elementul cu cea mai mică energie de ionizare secundară se găsește în grupa a 2-a. De asemenea, elementul din grupa a 14-a are o valoare mică a E_{i2} , relativ apropiată de cea a elementului din grupa a 2-a.
- c) (3p) XF_4 – poate fi de tipul AB_4 ($X - sp^3$) sau AB_4E_2 ($X - sp^3d^2$)
 YF_4 ; $\mu \neq 0$ - poate fi de tipul AB_4E ($Y - sp^3d$)

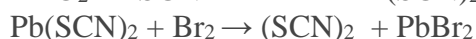


(10p)Subiectul 6 - rezolvare

a) (4p)

$(CN)_2$	dician sau cianogen	$(SCN)_2$	ditiocian sau tiocianogen
CN^-/HCN	cianură / acid cianhidric	N_3^-/HN_3	ionul azidă / acid hidrazoic
$OCN^-/HOCN$	cianat / acid cianic	$SCN^-/HSCN$	sulfocianură sau rodanură / acid tiocianic
$CNO^-/HCNO$	fulminat / acid fulmic		

b) (3p)



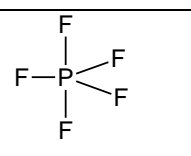
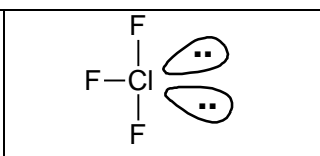
c) (3p)

$[Cu(SCN)_2]^-$	- coordinare prin atomul de S	ditiociano Cu(I) / ditiocianocuprat (I)
$[Cr(NCS)_6]^{3-}$	- coordinare prin atomul de N	hexaizotiociano Cr(III) / hexaizotiocianocromat(III)
$[Au(SCN)_4]^-$	- coordinare prin atomul de S	tetratiociano Au(III) / tetratiocianoaurat(III)

$Cu(I)$ și $Au(III)$ se comportă ca acizi de clasă b (slabi) în clasificarea Pearson (HSAB) și preferă coordonarea prin atomul de sulf care este bază de clasă b (slabă).

(10p)Subiectul 7 - rezolvare

a) (6p)

(4p)		AB_5 ; P sp^3d bipiramidă trigonală		AB_3E_2 ; Cl - sp^3d geometrie – formă T
------	---	--	--	---

1) (1p) Într-o structură de tip bipiramidă trigonală legăturile nu sunt echivalente deoarece nu este posibil din punct de vedere geometric, pozițiile ecuatoriale sunt echivalente, dar diferite față de cele

axiale. În pozițiile axiale, orbitalii au caracter dominant d care pot conduce la legături mai lungi deoarece aceștia difuzează mai mult în spațiul din jurul atomului central.

2) **(1p)** Perechile de electroni neparticipante din moleculele ClF_3 ocupă pozițiile ecuatoriale care au un caracter predominant s și p fiind mai apropiate de atomul central.

b) **(2p)** Energia legăturii $\text{O}=\text{O}$ este de aproximativ 3,5 ori mai mare, deci legătura este mai puternică decât legătura $\text{O}-\text{O}$, în timp ce legătura $\text{S}=\text{S}$ este doar de aproximativ 1,6 ori mai tare decât legătura $\text{S}-\text{S}$. Legătura $\text{S}=\text{S}$ este mai slabă din cauza volumului atomic mai mare al sulfurii față de cel al oxigenului; este dificil ca atomii de sulf să se apropie suficient astfel încât orbitalii $3p$ puri să se suprapună (cu ambii lobi) pentru formarea legăturilor π . Două legături $\text{S}-\text{S}$ au energie mai mare decât legătura $\text{S}=\text{S}$, deci tendința de catenare a sulfurii este mai pronunțată.

c) **(2p)** Legătura $\text{Si}-\text{C}$ este relativ tare datorită diferenței de electronegativitate dintre Si și C (0,65) și valorilor energetice apropiate ale orbitalilor atomilor de Si și C. Polaritatea redusă și tăria legăturii $\text{Si}-\text{C}$ determină o stabilitate bună a organosilanilor, de exemplu a tetrametilsilanului, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, mai mare decât a silanului, SiH_4 , dar mai mică decât a hidrocarburilor similare.