

Chimie Anorganică - Probă Teoretică

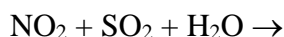
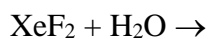
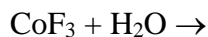
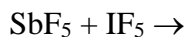
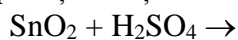
Subiectul 1 (10p)

Termenul spectral fundamental pentru cationul A^{3+} al unui element A din perioada a 4-a este: $4^4F_{3/2}$.
Stabiliți:

- configurațiile electronice pentru cationul A^{3+} și pentru elementul A
- numerele cuantice ale electronului distinctiv pentru elementul A.
- energia de ionizare primară pentru elementul A ($E_0 = -13,6$ eV).

Subiectul 2 (10p)

Completați ecuațiile reacțiilor chimice:



Subiectul 3 (10p)

Substanța A este un compus binar al sulfurului cu fluorul, polar, care reacționează cu pentaoxidul de iod cu formarea a doi compuși B și C

- Știind că C în reacție cu sulfurul la 200°C formează compusul A, să se identifice compușii A, B și C și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.
- Scrieți reacția chimică dintre compusul C și anhidrida cromică.
- Explicați comportarea compusului A față de BF_3 , respectiv BCl_3 .

Subiectul 4 (10p)

Clorura de sulfură reacționează cu NH_3 gazos și formează doi compuși B și C. Substanța B nu conține clor și la încălzire formează compusul C și NH_3 . Toți atomii de hidrogen din substanța C se pot înlocui cu ioni de Ag^+ . Dacă peste 0,3 g sare de argint a compusului C se adaugă HCl se reface compusul C și rezultă 0,231 g AgCl .

- Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.
- Desenați structura compusului C
- Determinați conținutul procentual de argint al sării de argint al compusului C.

Se dau: $A_{\text{Ag}}=108$; $A_{\text{S}}=32$; $A_{\text{Cl}}=35,5$; $A_{\text{O}}=16$; $A_{\text{N}}=14$; $A_{\text{H}}=1$.

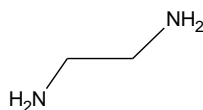
Subiectul 5 (10p)

Se dau următorii ioni complecși și momentele magnetice experimentale:

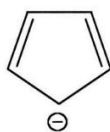
Ion complex	Moment magnetic experimental (magnetoni Bohr)	Observații
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{x+}$	$4,85 \mu_B$	en - etilendiamină
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{q+}$	$0 \mu_B$	
$[\text{V}(\text{Cp})_2]^{y+}$	$3,78 \mu_B$	Cp - ciclopentadienil
$[\text{Co}(\text{1-nor})_4]^{z+}$	$1,7 \mu_B$	1-nor – 1-norbornenă, ligand monodentat

Se cere:

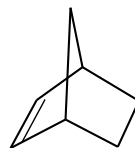
- sarcina ionului complex și configurația electronică a ionului metalic
- să se explice comportarea etilendiaminei ca ligand
- energia de stabilizare în câmp cristalin pentru ionii complecși ai cromului și cobaltului ($\Delta_o=10 Dq$; $\Delta_T=0,45\Delta_o$).



etilendiamină



ciclopentadienil



1-norbornenă

Subiectul 6 (10p)

Pentru studiul absorbției CO_2 se utilizează o instalație formată dintr-o coloană de absorbție de 2 m înălțime și 4 cm diametru interior conectată la o butelie cu volum 1 L ce conține CO_2 gazos la 2,63 atm. În coloana de absorbție se introduce o soluție obținută din 2,24 g CaO și 2 L apă, iar gazul se injectează treptat la baza coloanei de lichid până când încetează barbotarea, astfel încât lichidul să rămână la aceeași temperatură cu cea ambientală. Experimentul are loc la $T = 27^\circ\text{C}$ și presiunea $p_0 = 1 \text{ atm}$ (101,3 kPa). Se consideră constante pe tot parcursul experimentului T , p_0 și ρ .

- Calculați numărul de moli de CO_2 absorbit și masa de precipitat format dacă randamentul absorbției este de 80%.
- Explicați dacă această metodă poate fi considerată o metodă fezabilă pentru „sechestrarea” CO_2 în vederea reducerii emisiilor de gaze cu efecte de seră.

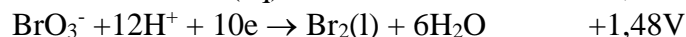
Se dau: $A_{\text{Ca}}=40$; $A_{\text{O}}=16$; $A_{\text{H}}=1$ și $A_{\text{C}}=12$, accelerația gravitațională, $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ și densitatea soluției din colană, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$.

Subiectul 7 (10p)

Se știe despre o soluție apoasă din laborator că este un amestec de iodură de potasiu și bromură de potasiu. Aceasta se tratează cu soluție apoasă de sulfat feric în exces, iar apoi halogenul rezultat se extrage în tetraclorură de carbon (CCl_4). Frația apoasă rămasă se tratează cu exces de soluție apoasă de bromat de potasiu în mediu de H_2SO_4 și apoi se extrage în CCl_4 . Se consideră randamentul de extracție în ambele etape 100%.

- Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.
- Știind că soluția de iod în CCl_4 se titrează în prezență de amidon cu 20 mL soluție $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1M, iar soluția de brom în CCl_4 se titrează tot iodometric cu 16 mL soluție $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1M, să se determine compoziția în moli a soluției apoase inițiale.

Se dau următoarele potențiale standard de reducere:



Subiectul 8 (10p)

- Oxidul de calciu cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate de tip NaCl. Prin analiza de difracție de raze X s-a obținut pentru o probă de CaO o densitate a rețelei cristaline de $3,18 \text{ g/cm}^3$. Știind că raza ionică a Ca^{2+} este 114 pm, iar cea a ionului oxid de 125 pm, explicați diferența dintre valoarea teoretică și cea experimentală.
- Se dă seria de compuși ionici: BaS, GaP, BaO, CdS, NaCl. Știind că NaCl, BaO, BaS formează același tip de rețea cristalină, iar CdS și GaP cristalizează în rețea cubică de tip zinc blendă, să se aranjeze substanțele ionice date în ordinea creșterii energiei de rețea.
- Se dau speciile: Mg^{2+} , Al^{3+} , K, Cl^- , P^{3-} , Ga, Cl, S. Să se aranjeze speciile în ordinea creșterii volumului acestora.

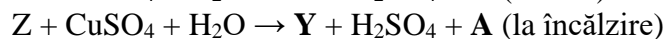
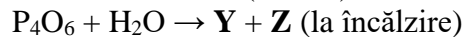
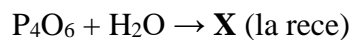
Se dau: $N_A=6,023 \cdot 10^{23}$; $A_{\text{Ca}}=40$; $A_{\text{O}}=16$. Constanta Madelung (M) ce depinde de tipul rețelei cristaline este $M=\pm 1,75$ (rețea de tip NaCl) și $M=\pm 3,27$ (rețea de tip zinc blendă).

Subiectul 9 (10p)

Recent s-a detectat prezența fosfinei în atmosfera planetei Venus în concentrații suficient de mari pentru a susține ipoteza existenței unor forme de viață în atmosfera venusiană.

a) Explicați de ce fosfina poate fi considerată un biomarker pentru viața extraterestră în general și pentru Venus, în mod particular. Atmosfera venusiană prezintă un strat dens de CO_2 cu temperaturi de $\sim 470^\circ\text{C}$ și presiune ~ 90 atm și straturi superioare cu nori de acid sulfuric și temperaturi de $30-80^\circ\text{C}$.

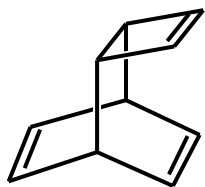
b) Se dă următoarea schemă de reacții:



Identificați substanțele **A**, **X**, **Y** și **Z**, egalați ecuațiile reacțiilor chimice și specificați hibridizarea atomului de P în compușii **X**, **Y** și **Z**.

Subiectul 10 (10p)

Stabiliți tipul orbitalilor moleculari, succesiunea lor energetică și popularea acestora cu electroni pentru următoarele molecule: XeOF_4 , BF_3 și NO_2 .



CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE

“C.D. NENIȚESCU”

Ediția a XXVIII-a - București, 28 Noiembrie 2020

Chimie Anorganică - Probă Teoretică

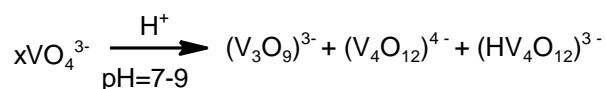
REZOLVĂRI

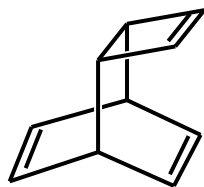
Subiectul 1 (10p)**a) 4p****3p** $2S+1=4 \Rightarrow S=3/2$ – 3 electroni necuplați

Simbol F L=3 J=3/2=L-S

 $\text{Cr}^{3+} [\text{Ar}]3d^3$ **1p** $\text{Cr} [\text{Ar}]3d^5 4s^1$ **b) 2p** $n=3; l=2; m=-1; s=1/2$ **c) (3p)** $\sigma_{4s}=13 \cdot 0.85 + 10 \cdot 1 = 21,05 \quad Z=24; Z_{\text{ef}}=24-21,05=2,95$

$$E_i = \frac{2,95^2}{3,7^2} \cdot 13,6 = 8,645 \text{ eV}$$

Subiectul 2 (10p)**(1p)** $\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ **(1p)** $2\text{SbF}_5 + \text{IF}_5 \rightarrow (\text{IF}_4)^+(\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-$ $\text{SbF}_5 + \text{IF}_5 \rightarrow (\text{IF}_4)^+(\text{SbF}_6)^-$ **(1p)** $\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{pH}>13)$ **(1p)** $3\text{SO}_3 + \text{TiCl}_4 \rightarrow 2\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{TiOSO}_4$ $\text{TiCl}_4 + 6\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ **(1p)** $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$ **(1p)** $\text{S} + 4\text{CoF}_3 \rightarrow \text{SF}_4 + 4\text{CoF}_2$ **(1p)** $2\text{CoF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CoF}_2 + 2\text{HF} + 1/2\text{O}_2$ **(1p)** $\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Xe} + 2\text{HF} + 1/2\text{O}_2$ **(1p)** $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ **Subiectul 3 (10p)****a) (1p)** A=SF₄**(1p)** $5\text{SF}_4 + 2\text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow 5\text{SO}_2 + 4\text{IF}_5$ **(1p)** $\text{IF}_5 + \text{S} \rightarrow \text{SF}_4 + \text{IF} (200^\circ\text{C})$ **(1p)** B=SO₂; C=IF₅**b) (1p)** $\text{IF}_5 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{CrO}_2\text{F}_2 + \text{IOF}_3$ **c) (1p)** $\text{SF}_4 + \text{BF}_3 \rightarrow (\text{SF}_3)^+ (\text{BF}_4)^-$ **(1p)** $3\text{SF}_4 + 4\text{BCl}_3 \rightarrow 4\text{BF}_3 + 3\text{SCl}_2 + 3\text{Cl}_2$



CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE

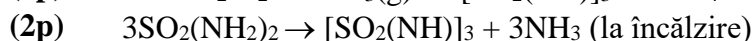
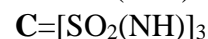
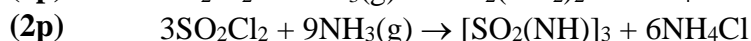
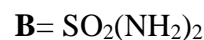
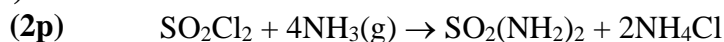
“C.D. NENIȚESCU”

Ediția a XXVIII-a - București, 28 Noiembrie 2020

(2p) BF_3 este un acid Lewis mai puternic decât BCl_3 , molecula BF_3 fiind stabilizată prin formarea unui orbital π extins. SF_4 acționează ca agent de fluorurare față de BCl_3 .

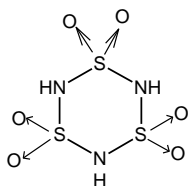
Subiectul 4 (10p)

a)



b)

(1p)



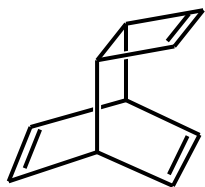
c) (2p) 0,3 g sare de Ag 0,231 g AgCl
 (237-x)-108x g 143,5x g AgCl
 x=3

~ 58% Ag în sarea de Ag a compusului C

Subiectul 5 (10p)

a)	Ion complex	Moment magnetic experimental (magnetoni Bohr)	Observații
(1p)	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{x+}$	$\mu = 4,85 \mu_B$	$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ $\mu = [n(n+2)]^{0.5} \mu_B$; $n \approx 4$ ($\mu = 4.9 \mu_B$) 4 electroni neîmperecheați; ion complex de spin maxim $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$; $\text{Cr}^{2+} [\text{Ar}]3d^4$; $t_{2g}^3 e_g^1$
(1p)	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{q+}$	$0 \mu_B$	Nu are electroni neîmperecheați; ion complex de spin minim; $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ $\text{Co}^{3+} [\text{Ar}]3d^6$; $t_{2g}^6 e_g^0$
(1p)	$[\text{V}(\text{Cp})_2]^{y+}$	$3,78 \mu_B$	Vanadocen conține ionul V^{2+} $\mu = 3.78 \mu_B$ corespunde cu 3 electroni necuplați; $[\text{V}(\text{Cp})_2]^{2+}$ $\text{V}^{2+} [\text{Ar}]3d^3$
(1p)	$[\text{Co}(\text{1-nor})_4]^{z+}$	$1,7 \mu_B$	1 electron neîmperecheat $[\text{Co}(\text{1-nor})_4]^{4+}$ - ion complex de spin minim $\text{Co}^{4+} [\text{Ar}]3d^5$; $e^4 t^1$

b) (2p) Etilendiamina poate funcționa atât ca ligand generator de câmp tare, cât și de câmp slab. Cr^{2+} este un acid Lewis slab, deci va favoriza formarea unei combinații complexe de spin maxim, în timp ce Co^{3+} este un acid Lewis tare, ce va favoriza formarea combinației complexe de spin minim.

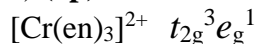


CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE

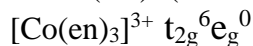
“C.D. NENIȚESCU”

Ediția a XXVIII-a - București, 28 Noiembrie 2020

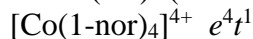
c) (3p)



$$\text{ESCC}(\text{Oh}) = (-2/5 \cdot 3 + 3/5 \cdot 1) \Delta_o = -0,6 \cdot 10Dq = -6 Dq$$



$$\text{ESCC}(\text{Oh}) = (-2/5 \cdot 6) \Delta_o + 2P = -2,4 \cdot 10Dq + 2P = -24 Dq + 2P$$

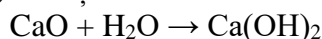


$$\text{ESCC}(\text{Td}) = (-3/5 \cdot 4 + 2/5 \cdot 1) \Delta_T + 2P = -2\Delta_T + 2P = 2 \cdot 0,45 \cdot 10Dq + 2P = -9Dq + 2P$$

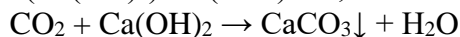
Subiectul 6 (10p)

a) (7p)

(2p) Reacțiile chimice care au loc sunt:



$$v(\text{Ca}(\text{OH})_2) = v(\text{CaO}) = 2,24/56 = 0,04 \text{ moli}$$



$$(2p) v(\text{CO}_2)_{\text{barbotat}} = v(\text{CO}_2)_{\text{inițial}} - v(\text{CO}_2)_{\text{rămas}} = (p_i - p_f) V_b / (RT) = \frac{p_i - (p_0 + p_h) x V}{RT}$$

$$p_h = \rho g h; p_0 = 1 \text{ atm}$$

unde h este înălțimea coloanei de lichid, $h = V_{\text{soluție}} / S_{\text{coloană}}$

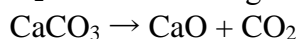
$$p_h = \frac{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 9,8 \text{ m/s}^2 \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{\pi \times 0,02^2} = 15605 \text{ kg/m}^2 \text{s} = 15605 \text{ Pa} = \frac{15600}{101300} = 0,154 \text{ atm}$$

$$v(\text{CO}_2)_{\text{barbotat}} = (2,63 - 1,154) \text{ atm} \times 1 \text{ L} / (0,082 \text{ L} \times \text{atm/K} \times 300\text{K}) = 0,06 \text{ moli}$$

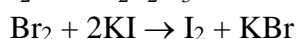
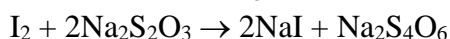
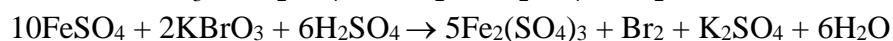
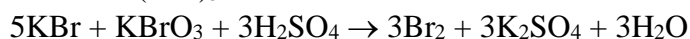
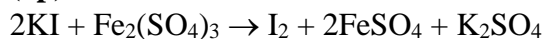
$$v(\text{CO}_2)_{\text{reacționat}} = \frac{80}{100} \times 0,06 \text{ moli} = 0,048 \text{ moli} = 2,112 \text{ g}$$

$$(3p) v(\text{CaCO}_3)_{\text{rezultat}} = v(\text{CaCO}_3)_{\text{format}} - v(\text{CaCO}_3)_{\text{reacționat}} = 0,04 - 0,008 = 0,032 \text{ moli} = 3,2 \text{ g}$$

b) (2p) Varul nestins, CaO din care se formează apa de var se obține la temperaturi ridicate (~1000 °C) din piatră de var cu consum energetic mare și eliberează în atmosferă o cantitate de CO₂ mai mare sau egală cu cea absorbită.

**Subiectul 7 (10p)**

a) (4p)



b) (5p)

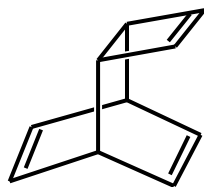
$$20 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 1M} \Rightarrow 0,02 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \Rightarrow 0,01 \text{ mol I}_2$$

$$2 \text{ mol KI} \dots\dots\dots 1 \text{ mol I}_2$$

$$x \dots\dots\dots 0,01 \text{ mol I}_2 \Rightarrow x = 0,02 \text{ mol KI}$$

$$1 \text{ mol Br}_2 \dots\dots\dots 2 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$16 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 1M} \Rightarrow 0,016 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \Rightarrow 0,008 \text{ mol Br}_2 \text{ extras în CCl}_4$$



CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE

"C.D. NENIȚESCU"

Ediția a XXVIII-a - București, 28 Noiembrie 2020

10 mol FeSO₄ 1 mol Br₂
 0,02 mol FeSO₄ y=0,002 mol Br₂
 5 mol KBr 3 mol Br₂
 z 0,006 mol Br₂ ⇒ z=0,01 mol KBr

Subiectul 8 (10p)

a) (3p) CaO cristalizează în rețea cubică cu fețe centrate de tip NaCl

a – parametrul celulei elementare; d – densitatea rețelei cristaline

$$a = 2r(\text{O}^{2-}) + 2r(\text{Ca}^{+2}) = 125 \cdot 2 + 114 \cdot 2 = 480 \text{ pm} = 4,78 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$d = \frac{Z \cdot M}{a^3 \cdot N_A} = \frac{4 \cdot 56}{4,78^3 \times 10^{-24} \times 6,023 \times 10^{23}} = 3,37 \text{ g/cm}^3$$

Densitatea calculată din celula elementară este cea teoretică, corespunzătoare cristalului perfect. Cristalele reale au în general defecte care conduc la densități mai mici.

b) (3p) Energia de rețea este mai mare dacă ionii au un volum (rază ionică) mai mic și sarcină electrică mai mare.

$$U = k \frac{q_c \times q_a}{r}$$

unde q_c și q_a – sarcina cationului, respectiv a anionului; r – distanța internucleară dintre ionii cei mai apropiați; k – o constantă în care este inclusă și constanta Madelung (M, k~M) ce depinde de tipul rețelei cristaline (rețea de tip NaCl – M=±1,75; rețea de tip ZnS – M=±3,27)

c) (3p) Al³⁺ < Mg²⁺ < Cl < S < Ga < K < Cl < P³⁻

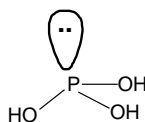
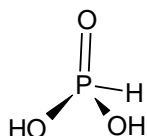
Subiectul 9 (10p)

a) (3p) Starea de oxidare cea mai stabilă a fosforului este +5. Abiotic, PH₃ se poate obține doar în condiții energice (temperatură și presiune), în prezență de reducători (așa cum se întâmplă în atmosfera gigantului gazos Jupiter). Pentru planetele telurice, cu condiții de temperatură și presiune moderate (Pământ), sau medii (Venus) pentru a fi detectată, fosfina trebuie să fie produsă continuu (de microorganisme) pentru a compensa descompunerea în prezența radiației UV și/sau oxidarea acesteia, fosfina fiind un reducător puternic.

b) (4p)

(1p)	P ₄ O ₆ + 6H ₂ O → 4H ₃ PO ₃ (la rece)	X = H ₃ PO ₃
(1p)	P ₄ O ₆ + 6H ₂ O → 3H ₃ PO ₄ + PH ₃ (la încălzire)	Y = H ₃ PO ₄ și Z = PH ₃
(1p)	PH ₃ + 3CuSO ₄ + 3H ₂ O → H ₃ PO ₃ + 3H ₂ SO ₄ + 3Cu	A=Cu
(1p)	PH ₃ + 4CuSO ₄ + 4H ₂ O → H ₃ PO ₄ + 4H ₂ SO ₄ + 4Cu (la încălzire)	

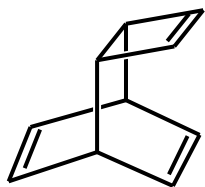
(2p)

H₃PO₄ – P sp³; PH₃ – legăturile se formează cu orbitali puri

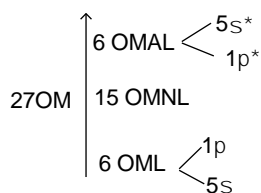
CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE

"C.D. NENIȚESCU"

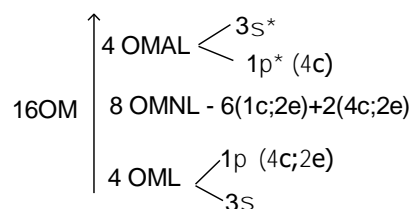
Ediția a XXVIII-a - București, 28 Noiembrie 2020

-2 structuri posibile; P – sp^3 **Subiectul 10 (10p)****(3p)** XeOF₄

$$pe = \frac{8+6+4 \times 7}{2} = 21 \quad OM = (6 sp^3 d^2 + 1)(Xe) + 5 \times 4 = 27$$

**(3p)** BF₃

$$pe = \frac{3+3 \times 7}{2} = 12 \quad OM = 4 \times 4 = 16$$

**(3p)** NO₂

$$pe = \frac{5+2 \times 6}{2} = 9 \quad OM = 4 \times 3 = 12$$

