

FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA
MATERIALELOR

CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE
“C.D. NENIȚESCU”

Ediția a XXIX-a - București, 27 Noiembrie 2021

Chimie Anorganică

Subiectul 1. Se dă compusul AB_3 . Dacă A este un metal tranzițional al cărui electron distinctiv are numerele cuantice: $n=3$, $l=2$, $m=1$, $s=-1/2$ (electron cuplat), iar B se găsește în grupa a 17-a, perioada a 2-a, se cere:

- Să se scrie configurațiile electronice ale elementelor A și B, precum și a ionilor ce formează compusul AB_3 .
- Să se stabilească termenul spectral fundamental pentru ionul A^{3+} .
- Să se precizeze ce transformare poate să sufere compusul AB_3 la încălzire la o temperatură de peste 350°C .
- Deși compusul AB_3 reacționează la contactul cu apa, acesta are un cristalohidrat cu formula $AB_3 \cdot 3,5H_2O$. Să se explice stabilitatea acestuia.

Subiectul 2. Se dau următoarele amestecurile de reactanți:

- $TeO_2 + KF + HF_{\text{exces}} \rightarrow$
- $TiCl_4(s) + NaI(aq) \rightarrow$
- $(CH_3)_2SAI_2 + GaBr_3 \rightarrow$
- $(CH_3)_3NGaCl_2 + GaF_3 \rightarrow$
- $LiBH_4 + BF_3 \rightarrow$
- $KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

Pentru fiecare reacție chimică, indicați dacă este posibilă și explicați de ce, iar pentru reacțiile posibile completați ecuațiile acestora.

Subiectul 3. a) Determinați energia de cristalizare pentru Al_2O_3 știind valorile: $Ae_1(O) = -142$ kJ/mol; $Ae_2(O) = 844$ kJ/mol; $\Delta H_{\text{disociere}}(O_2) = 498$ kJ/mol; $E_{II}(Al) = 577.5$ kJ/mol; $E_{III}(Al) = 1816.7$ kJ/mol; $E_{IV}(Al) = 2744.8$ kJ/mol; $\Delta H_{\text{sublimare}}(Al) = 326$ kJ/mol; $\Delta H_f(Al_2O_3) = -1669.8$ kJ/mol.

b) Aranjați în ordinea creșterii energiei de rețea (definită ca energia de desfacere a rețelei cristaline) următorii compuși ionici care au rețeaua cristalină de tip clorură de sodiu: LiF, CaO, RbCl, AlN, NiO, CsI. Explicați ordinea aleasă.

c) Explicați care dintre substanțele CaO și AlN are punctul de topire mai ridicat.

(Ae - afinitatea pentru electroni, E_i - energia de ionizare, ΔH_f - energia de formare)

Subiectul 4. În aer uscat $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ pierde apă de cristalizare prin eflorescență, transformându-se treptat într-o pulbere albă, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Dacă din 100 g carbonat de sodiu parțial deshidratat dizolvat în 1000 g apă s-a obținut o soluție de concentrație 0,7 M, cu densitate $1,06$ g/cm³, să se determine raportul molar $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O/Na_2CO_3 \cdot H_2O$.

Se dau: $A_{Na}=23$; $A_C=12$; $A_O=16$; $A_H=1$).

Subiectul 5. a) Aranjați următoarele elemente: Sr, Ba, Sn, As, P și Cl în ordinea scăderii energiei de ionizare primară. Explicați alegerile făcute.

b) Aranjați următoarele elemente: Sr, Ti, Zr, Cl, Ga și S în ordinea creșterii razei atomice. Explicați alegerile făcute.

c) Comparați volumul atomic sau ionic pentru perechile de specii: K și K^+ ; P și P^{3-} ; Pb^{2+} și Pb^{4+} ; Ba^{2+} (NC=6) și Ba^{2+} (NC=12), unde NC este număr de coordinare.

d) Discutați proprietățile acido-bazice ale următorilor oxizi: P_4O_6 , VO_2 , SeO_2 , Sb_2O_3 și NiO . Demonstrați caracterul acestora prin reacții chimice.

Subiectul 6. Din reacția chimică dintre soluția apoasă de azotat de cobalt și soluția apoasă de carbonat de amoniu în prezență de amoniac concentrat și apă oxigenată rezultă o combinație complexă **A** de culoare roz. Dacă se adaugă HCl peste soluția apoasă a combinației complexe **A** se observă degajarea unui gaz. Prin încălzire sub agitare energetică la $80^\circ C$, în amestecul de reacție se formează o combinație complexă **B**, sub formă de cristale verzi. Dacă după degajarea gazului, amestecul de reacție este încălzit doar ușor se formează o soluție violet, iar după evaporarea completă a apei se formează combinația complexă **C**, sub formă de cristale violet. Se cere:

a) Să se identifice cele trei combinații complexe ale cobaltului, să se denumească și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice ce au loc.

b) Se dau următorii ioni complecși: $[V(en)_3]^{3+}$, $[FeCl_4]^-$, $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, $[Fe(SCN)_4]^{2-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$. Să se aranjeze ionii complecși în ordinea creșterii momentului magnetic.

Subiectul 7. Prin reacția chimică dintre un oxid al sulfului și triclorura de fosfor, în mediu anhidru, în raport molar 1:1 se formează compușii **X** și **Y**, iar din reacția aceluiași oxid al sulfului cu pentaclorură de fosfor se formează compușii **Z** și **Y**.

a) Identificați compușii **X**, **Y** și **Z** și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Stabiliți tipul orbitalilor moleculari, succesiunea lor energetică și popularea acestora cu electroni pentru compusul **Z** și PCl_3 .

Subiectul 8. a) La o soluție de azotat de crom se adaugă o soluție de KI și NH_3 cu formarea unei combinații complexe mononucleare **A**. Să se stabilească formula chimică a compusului **A** dacă:

- 2 mmol compus **A** conțin o cantitate de NH_3 care s-ar obține prin descompunerea termică totală a 7,5 mmol amidură de zinc;
- aceeași cantitate de compus **A** reacționează cu soluție apoasă de $AgNO_3$ cu formarea a 0,94 g precipitat galben. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

b) Deși cromul formează ușor CrS și Cr_2S_3 , CrS_2 a fost obținută pentru prima dată în 2019, în condiții speciale, în timp ce MoS_2 și WS_2 sunt compuși naturali, stabili. Explicați această deosebire.

Se dau: $A_{Cr}=52$; $A_I=127$; $A_{Ag}=108$; $A_N=14$; $A_O=16$; $A_H=1$.

Subiectul 9

a) Carbonilii metalelor tranziționale au diverse utilizări, printre care și cea de catalizatori. Carbonilii osmiului au fost primii clusteri în care s-a identificat o interacțiune agostică (cei doi electroni implicați în legătura C–H intră în orbitalul *d* vacant al metalului tranzițional cu nesaturare coordinativă, cu formare de legături tricentrice-dielectronice). Propuneți o metodă de obținere a $[Os_3(CO)_{12}]$ și apoi o transformare a acestuia în $[H_2Os_3(CO)_{10}]$. Datorită

deficitului de electroni, clusterul $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ este utilizat la hidrogenarea unor alchene. Explicați stabilitatea acestora și precizați tipul de cluster pe care-l formează.

- b) Dacă clusterul $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ este utilizat drept catalizator în reacția de hidrogenare a $CH_2=CH_2$, ce intermediari se formează în timpul reacției catalitice?
- c) Pot forma structuri de tip cluster, denumite faze Zintl, câteva metale și semimetale din blocul P, în timp ce elementele cu electronegativitate mai mare pot forma policaioni. Pe baza regulilor lui Wade, determinați structurile pe care le pot adopta anionii: Ge_9^{2-} și Bi_4^{2-}
- d) Completați ecuațiile reacțiilor chimice și explicați de ce sunt posibile:
 $S_8 + SbF_5$ (în SO_2 lichid) \rightarrow
 $S_8 + S_2O_6F_2$ (în acid H_2SO_3F) \rightarrow

Subiectul 10

Un recipient cu oxid de lantan se află în laborator de mai mult timp și în repetate rânduri a fost expus la aer observându-se o schimbare în proprietăți. De aceea, o probă din oxidul de lantan a fost supusă unei analize termogravimetrice (Fig. 1) în vederea determinării purității acesteia.

- a) Precizați ce impuritate se formează și atribuiți pierderile de masă ce au loc.
 b) Calculați puritatea oxidului de lantan.
 c) Explicați de ce are loc impurificarea oxidului de lantan în timp.

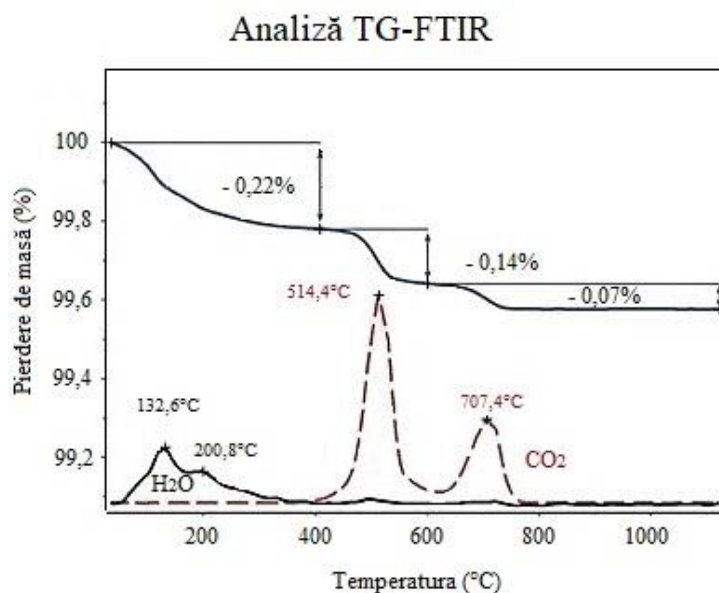


Fig. 1. Analiza termogravimetrică cuplată cu analiza în infraroșu pentru proba de oxid de lantan

Notă: Toate subiectele sunt notate cu 10 puncte, din care 1 din oficiu. Succes!