

# OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

## Proba de baraj

17 aprilie

### Chimie anorganică

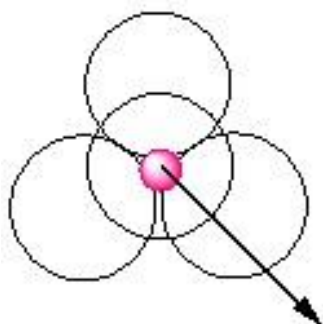
Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

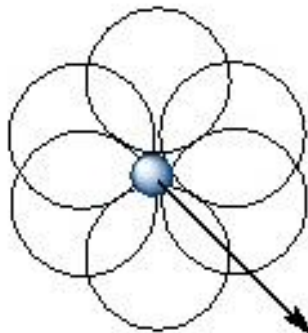
#### Subiectul I

(15 puncte)

1. Formarea golurilor octaedrice ( $O_h$ ) și tetraedrice ( $T_d$ ):



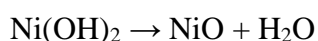
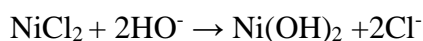
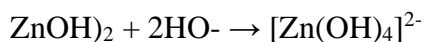
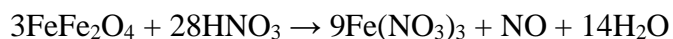
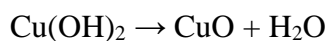
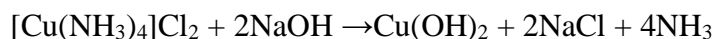
Gol  $T_d$



Gol  $O_h$

2.  $2n/4n = 0,5$  (50%) goluri  $O_h$  ocupate și  $n/8n = 0,125$  (12,5%) goluri  $T_d$  ocupate.  
In spinelii inversi: 12,5% goluri  $T_d$  (B) și 50% goluri  $O_h$  (A + B).
3. Se calculează masă atomică a fiecărui metal, știind că raportul molar al celor două metale este 1:2 și că în 0,015 mol X se găsesc 0,015 mol A și 0,03 mol B.  
 $0,9531/0,015 = 63,54$  (Cu);  $0,9531/0,03 = 31,77$  – nu există metal cu această masă atomică.  
 $1,5597/0,015 = 103,98$  (nu există metal 3d cu această masă atomică);  $1,5597/0,03 = 51,99$  (Cr)  
**X** =  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .  
**Y** =  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . (0,015 mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , **O2**, și 0,015 mol  $\text{CuO}$ ).  
**Z** =  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ .  
**U** =  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .  
**V** =  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .





4. Se calculează energia de stabilizare în câmp cristalin ( $T_d$  și  $O_h$ ) pentru fiecare ion A(II) și B(III).  
5.

Ion	Energie de stabilizare		Preferință
	$O_h$	$T_d$	
Cr(III)	-12Dq	-8Dq' = -3,56Dq	$O_h$
Fe(III) (spin S = 5/2)	0	0	fără
Fe(II) (S = 2)	-4Dq	-6Dq' = -2,67Dq	$O_h$
Ni(II)	-12Dq	-8Dq' = -3,56Dq	$O_h$
Cu(II)	-6Dq	-4Dq' = -1,78Dq	$O_h$
Zn(II)	0	0	fără

$$Dq' = (4/9)Dq$$

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$  – spinel normal

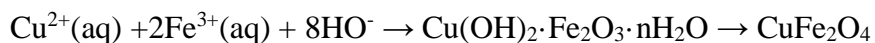
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  – spinel invers

$\text{FeFe}_2\text{O}_4$  – spinel invers

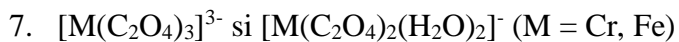
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  – nu se poate preciza prin astfel de calcule (este spinel normal).

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  – spinel invers

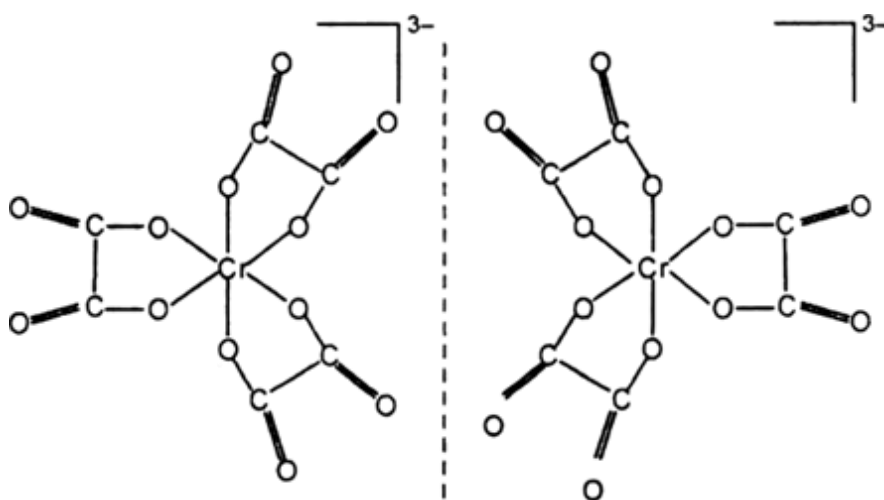
6. Cea de a doua, prin coprecipitare și calcinare, întrucât se asigură un amestec intim al celor două tipuri de cationi. De exemplu:



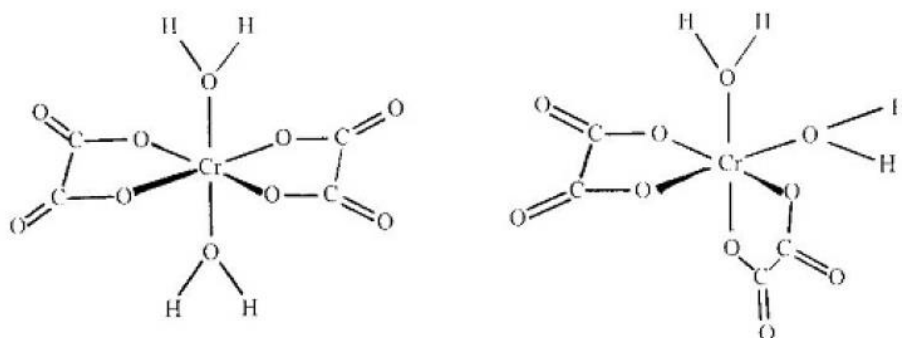
Difuzia celor doua tipuri de cationi din oxizii inițiali pentru a forma rețeaua oxidului mixt decurge mai greu.



$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  prezinta izomeri optici:



$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  prezinta izomeri geometrici, izomerul *cis* fiind chiral:



Cel mai ușor izomerizează complexii fierului(III), pentru care energia de stabilizare în câmp cristalin de simetrie octaedrică este zero (trecerea la un alt număr de coordinare sau la o altă stereochimie decurge ușor).

8. Amestec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; pentru separare, într-o prima etapă, unul din oxizi trebuie adus în soluție (prin formarea unui compus solubil) și separare, prin filtrare. de celălalt oxid, rămas nereacționat:



*Barem elaborat de:*

Acad. Marius Andruh, Universitatea din București