

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021
Proba de baraj
17 aprilie
Chimie anorganică

Subiectul I

(15 puncte)

Spinelii sunt oxizi micști cu formula generală $A^{II}B^{III}_2O_4$. Structura acestora se poate descrie simplu considerând o împachetare cubica compacta a anionilor, cationii ocupând goluri tetraedrice sau octaedrice (pentru n anioni, se formează n goluri octaedrice și $2n$ goluri tetraedrice).

1. *Desenați modul de formare al golurilor tetraedrice (T_d) și octaedrice (O_h).* **1 p**

In spinelii “normali” cationii A^{II} ocupa golurile T_d , iar cationii B^{III} ocupa golurile O_h . In spinelii “inverși”, jumătate din cationi B^{III} sunt dispuși in goluri T_d , iar cationii A^{II} ocupa goluri O_h .

2. *Ce procente din golurile O_h și T_d sunt ocupate de cationi in spineli?* **1 p**

Un chimist analizează cinci spineli, **X, Y, Z, U, V**.

- 0,015 mol spinel **X** conțin 1,5597 g dintr-un metal și 0,9531 g din celălalt metal.
- 0,015 mol spinel **Y** se dizolva la cald in soluție de acid clorhidric, apoi se adaugă exces de soluție de amoniac. Precipitatul este filtrat și calcinat, rezultând în final 2,3953 g oxid **O2**. La adăugarea de soluție de NaOH în exces peste filtrat și la încălzire se formează un precipitat, care, după filtrare și calcinare, conduce la 1,1925 g compus binar (se consideră că reacțiile decurg cantitativ).
- 0,015 mol din spinelul **Z** reacționează cu soluție de acid azotic. Soluția rezultată este tratată apoi cu soluție de hidroxid de sodiu. Precipitatul rezultat este spălat, filtrat și calcinat, rezultând 3,5930 g oxid **O2**.
- 0,015 mol spinel **U** se dizolva in soluție de acid clorhidric, la cald, iar soluția rezultată este tratată cu soluție de hidroxid de sodiu in exces. Precipitatul rezultat este spălat, filtrat, uscat și calcinat, rezultând 2,3953 g oxid **O2**.
- Intr-un ultim experiment, 0,015 mol spinel **V** este dizolvat în soluție de acid clorhidric la cald iar soluția rezultată este tratată cu soluție de hidroxid de sodiu. Precipitatul rezultat este spălat, filtrat, uscat și calcinat, rezultând 3,5157 g amestec oxizi **O2** și **O3**. Prin încălzire îndelungată în cuptor, la 900 °C, se reformează spinelul **V**.

Pentru calcul, utilizați masele atomice cu doua zecimale.

3. *Identificați prin calcul cei cinci spineli, știind ca A și B sunt metale 3d. Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor descrise.* **3 p**

4. *Ce fel de spinel (normal sau invers) este fiecare din seria **X, Y, Z, U** și **V**? Justificați răspunsurile prin calcul.* **5 p**

5. *Ce cale de sinteză este mai convenabilă pentru spineli: (a) pornind de la oxizii metalelor respective și calcinarea amestecului lor, sau (b) pornind de la soluțiile apoase ale sărurilor celor două metale? Argumentați răspunsul și particularizați pentru spinelii **Y** - **V**.* **1 p**

6. Ionii metalelor trivalente din spinelii analizați formează cu anionul oxalat tris-oxalato și di-aqua-bis-oxalato complecși.

Ce tipuri de izomerie prezintă aceștia? Desenați-le structurile. Care dintre ei dau mai ușor reacții de izomerizare?

3 p

7. Un amestec este format din oxizii **O1** și **O2** (oxidul **O1** conține metalul trivalent din spinelul **X**). Pentru separarea lor, într-o primă etapă, amestecul este calcinat cu carbonat de sodiu în prezența oxigenului.

Scrieți ecuația reacției și explicați necesitatea acestei etape.

1 p

Subiectul a fost propus de:

Acad. Marius Andruh, Universitatea din București