

CONCURSUL STUDENTESC DE CHIMIE ANALITICĂ ȘI CHIMIE COORDINATIVĂ "PETRU SPACU"

9 mai 2015

FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI



Subiecte

1. 15p Băutura atât de îndrăgită, Coca-Cola, este mai acidă decât sucul de lămâie sau oțetul. Aciditatea Coca-Cola este responsabilă pentru proprietățile sale anticorozive, fiind dată de adaosul de acid fosforic. Acidul fosforic este folosit în calitate de conservant alimentar (E338) cu rol de a inhiba dezvoltarea micro-organismelor (bacteriilor și a mușcăiurilor), conferind gustul specific al băuturii Coca-Cola. Însă, acidul fosforic este asociat cu o densitate osoasă scăzută, conducând la apariția hipocalcemiei la nivel osos. De aceea, dozarea acidului fosforic din Coca-Cola devine foarte importantă în vederea stabilirii unei diete adecvate.



În vederea determinării acidului fosforic din probele de Coca-Cola, acestea, mai întâi, se decarbonatează. Ulterior, aceste probe se titrează cu o soluție de NaOH 0,2N.

Soluția de NaOH 0,2N folosită la titrarea probei de Coca-Cola a fost standardizată prin titrare cu acid oxalic. Astfel, o probă de 0,1126 g acid oxalic solid s-a titrat cu 8,9 mL din soluția NaOH 0,2N.

- 1p** O soluție sintetică de Coca-Cola a fost preparată prin diluarea într-un balon cotat de 250 mL a unui volum de acid fosforic 85% cu densitatea 1,15 g/cm³. Dacă se obține o soluție de H₃PO₄ având concentrația 0,1N, să se determine ce volum de acid fosforic 85% s-a utilizat?
- 7p** Să se calculeze curba de titrare pentru cazul titrării a 25 mL din soluția preparată anterior, H₃PO₄ 0,1N, cu soluția de NaOH 0,2N. (Indicație: se determină valoarea pH-ului la momentele principale ale titrării corespunzătoare neutralizării acidului fosforic).
- 3p** Trasați curba de titrare pentru neutralizarea H₃PO₄ folosindu-se datele obținute la punctul b).
- 4p** Cunoscând datele din tabelul de mai jos:

Nr.	Indicator	Domeniu de viraj	pK _a
1.	Rosu de crezol	0,6 - 1,7	1,2
2.	Metil Oranj	3,1 - 4,4	3,7
3.	Rosu de metil	4,2 - 6,3	5,1
4.	Albastru de brom timol	6,2 - 7,6	6,9
5.	Fenolftaleina	8,2 - 10,0	9,3
6.	Timolftaleina	9,3 - 10,5	9,9
7.	Galben de alizarina	10,1 - 12,0	11,0

menționați care dintre indicatori pot fi folosiți în această titrare (individual sau în amestec) pentru vizualizarea punctelor de echivalență dacă eroarea de titrare admisă este de 0,1%.

(Indicație: Se calculează eroarea de titrare.)

Se dau constantele de aciditate ale acidului fosforic: $K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ și $K_{a3} = 1,3 \times 10^{-12}$; masa moleculară a acidului oxalic $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126,066 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, și masa moleculară a acidului fosforic $M_{H_3PO_4} = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. 15p În biologie și biochimie există numeroase sisteme redox. Un exemplu excelent al acestor sisteme este *citocromul c*. Citocromii sunt proteine fier-heme, în care nucleul porfirinic se leagă coordinativ de atomii de fier prin



intermediul atomilor de azot. Aceștia suferă un proces redox de schimb al unui electron. Funcția fiziologică a citocromilor este de a facilita transportul electronilor, după cum se poate urmări în schema ce redă procesele ce au loc în timpul respirației (vezi anexa 1). *Citocromul c* se poate doza prin titrare redox cu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ când se generează Fe^{2+} în prezența mediatorilor redox p-benzochinonă și p-fenilendiamină la pH=6,5. Soluția obținută se acidulează cu acid sulfuric și se titrează apoi cu permanganat de potasiu, KMnO_4 . 10 cm³ din soluția obținută în urma titrării unei probe de *citocrom c* cu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ având

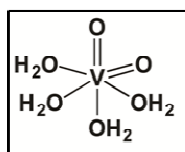
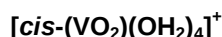
concentrația 1×10^{-2} M se titrează cu o soluție de KMnO_4 de aceeași concentrație.

Să se traseze curba de titrare, cunoscând $\varepsilon_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 = 1,510\text{V}$ și $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771\text{V}$.

Notă: Soluția 1×10^{-2} M de *citocrom c*, preparată conform procedurii recomandate în Farmacopee.

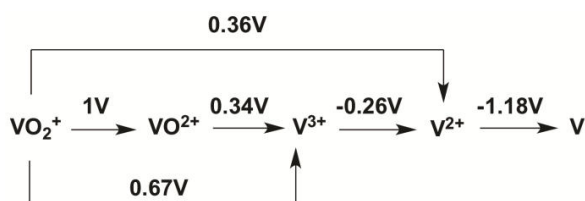
(Indicație: Se iau în considerare momentele principale ale titrării.)

3. 12p Chimia în soluții apoase a vanadiului este caracterizată de prezența unui număr mare de specii diferite, stabile în anumite condiții de pH și concentrație. În soluție acidă, metavanadatul de amoniu (NH_4VO_3) formează specia pervanadil, VO_2^+ :



a) **6p** Scrieți reacțiile care au loc la tratarea unei soluții de NH_4VO_3 (mediu acid), succesiv, cu $\text{FeSO}_{4\text{aq}}$ (etapa I) și cu $\text{KMnO}_{4\text{aq}}$ (etapa II). Se cunosc potențialele redox standard $E^0_{\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}} = 1\text{V}$, $E^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0.77\text{V}$, $E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1.51\text{V}$.

b) **6p** Cunoscând valorile potențialelor standard de reducere în mediu acid pentru speciile vanadiului (diagrama Latimer) și potențialul $E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0.76\text{V}$, arătați până la ce stare de oxidare poate fi redus vanadiul (din speciile sale) cu zinc. Diagrama Latimer (mediu acid) pentru speciile vanadiului:



4. 18p a) 9p Identificați valoarea lui x pentru fiecare dintre combinațiile complexe următoare cunoscând valorile experimentale ale μ_{eff} (exprimate ca magnetoni Bohr, se consideră doar contribuția de spin):

- 1) $[\text{VCl}_x(\text{bipy})]$ 1.77 MB
 - 2) $\text{K}_x[\text{V}(\text{ox})_3]$ 2.80 MB
 - 3) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{x-}$ 3.94 MB
- bipy = 2,2'-bipiridine; ox = $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; en = etilendiamina

b) 9p Stabiliți structurile și tipurile izomerilor posibili pentru următoarele combinații complexe octaedrice:

- 1) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]^+$
- 2) $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$
- 3) $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$

5. 30p Formula generală a unor compuși coordinativi este $[\text{CoL}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_{n+3}$, unde n (0, -1) este sarcina ligandului, L . $\{L = \text{NH}_3$ (ammin), H_2O (aqua), Cl^- (cloro), NO_2^- (nitro), ONO^- (nitrito)}.

Pentru determinarea Cl^- din sfera exterioară de coordinare (*metoda Volhard – determinare indirectă a Cl^-*):

- o probă $a = 2.51 \cdot 10^{-2}$ g de $[\text{CoL}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_{n+3}$ este dizolvată în ≈ 25 mL apă distilată și peste soluție se adaugă AgNO_3 0.1N (**exces**, 20 mL, $F_1 = 1.0252$).

- soluția este titrată cu o soluție de NH_4SCN 0.1N ($V_2=18$ mL, $F_2=1.028$) în prezența $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_{2\text{aq}}$ 10% (4mL).

a) **15p** Scrieți reacțiile care au loc la titrare și stabiliți formula moleculară a complexului.

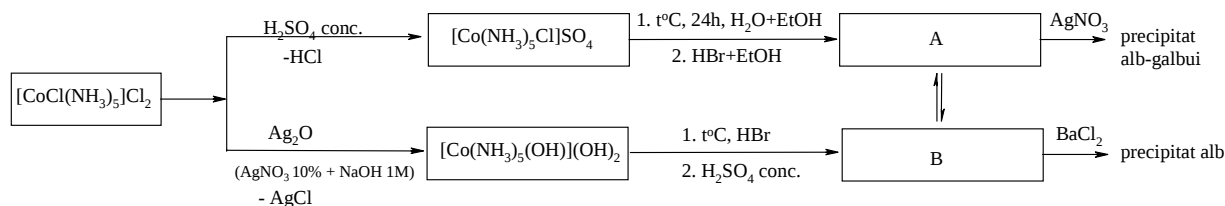
b) **6p** Forma spațială și configurația electronică a ionului central în camp octaedric (O_h) tare.

c) **4p** Culorile complexelor din seria $[\text{CoL}(\text{NH}_3)_5]^{n+3}$, ($L = \text{Cl}^-$, H_2O , ONO^- , NO_2^- , NH_3) variază de la roșu-purpuriu ($L = \text{Cl}^-$, **1**, $\lambda_{\text{max}} = 522$ nm), roșu (ONO^- , **3**, $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm), roșu (H_2O , **2**, $\lambda_{\text{max}} = 487$ nm), la galben ($L = \text{NH}_3$, **5**, $\lambda_{\text{max}} = 472$ nm și NO_2^- , **4**, $\lambda_{\text{max}} = 456$ nm).

Determinați seria spectrochimică a liganzilor $L = \text{Cl}^-$, H_2O , ONO^- , NO_2^- , NH_3 .

Pentru combinațiile complexe sintetizate, cu formula generală $[\text{CoL}(\text{NH}_3)_5]^{n+3}$ se pot ordona liganzii L după valoarea parametrului de scindare și se construiește astfel seria spectrochimică.

d) 5p Combinația complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ este utilizată pentru sinteza combinațiilor complexe de cobalt **A** și **B** conform etapelor:



Identificați combinațiile complexe **A** și **B** și tipul de izomerie.

Anexa 1. Secvența proceselor redox implicate în procesul respirator pentru complexul citocrom c - fier.

