

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

07 Mai 2016

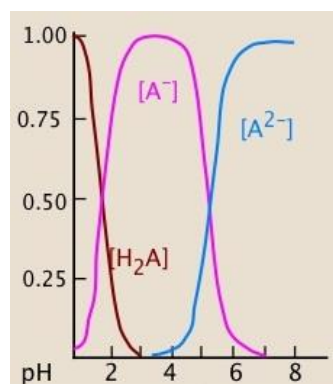
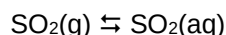
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI



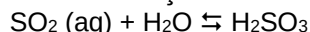
Subiecte

I. 15 p Sulfiții sunt utilizați pe scară largă în industria viticolă în vederea conservării și protejării vinurilor împotriva degradării oxidative și microbiene. Totuși, folosirea acestora pentru producerea vinurilor este contestată ca urmare a sensibilității unor persoane la sulfiți. De aceea, a fost impusă etichetarea băuturilor ce conțin o concentrație mai mare de 10 ppm.

Dioxidul de sulf este un gaz ce se poate dizolva în apă:



Ulterior, se stabilește un echilibru chimic între dioxidul de sulf și acidul sulfuros conform reacției:



Acidul sulfuros prezintă două constante de aciditate ce descriu cantitativ echilibrul său chimic, și anume: $K_{a1} = 1,7 \times 10^{-2}$ și $K_{a2} = 6,4 \times 10^{-8}$. Pentru vizualizarea echilibrului chimic se folosesc diagramele de variație a gradului de conversie în funcție de pH. Acestea permit determinarea speciilor dominante pe un anumit interval de pH.

În vederea determinării conținutului în acid sulfuros dintr-o probă de 40 cm³ soluție de concentrație de 0,1M se efectuează o titrare de neutralizare folosind o soluție de 0,15 M KOH. Soluția de KOH 0,15 M a fost standardizată față de o soluție preparată din acid oxalic dihidrat solid. Pentru standardizare, o probă de 0,0945 g acid oxalic solid dizolvată în apă distilată s-a titrat cu 10 cm³ din soluția KOH 0,15 M ($M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,066 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

I.1. 1p Menționați echilibrele chimice implicate în procesul de titrare.

I.2. 7p Calculați curba de titrare pentru titrarea probei de acid sulfuros folosind soluția de KOH 0,15 M standardizată. Menționați pentru fiecare moment al titrării speciile chimice implicate. (Indicație: se calculează pH-ul în funcție de gradul de neutralizare pentru fiecare moment al titrării de neutralizare)

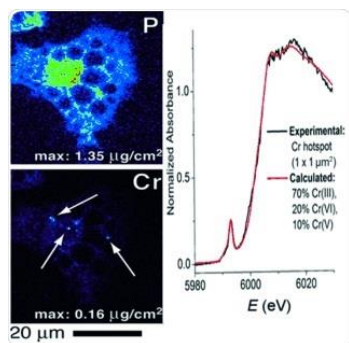
I.3. 3p Trasați curba de titrare pentru neutralizarea H_2SO_3 folosindu-se datele obținute la punctul I.2) (Indicație: se reprezintă variația pH-ului în funcție de gradul de neutralizare - $\text{pH} = f(n\%)$).

I.4. 4p Folosind datele prezentate în tabelul alăturat alegeți indicatorii de pH ce pot fi utilizați pentru vizualizarea punctelor de echivalență.

Nr.	Indicator	Domeniu de viraj	pK _a
1.	Rosu de crezol	0,6 - 1,7	1,2
2	Albastru de timol	1,2 - 2,8	1,7
3	Metil Oranj	3,1 - 4,4	3,7
4.	Rosu Congo	3,0 - 5,2	4.1
5.	Rosu de metil	4,2 - 6,3	5,1
6.	Albastru de brom timol	6,2 - 7,6	6,9
7.	Fenolftaleina	8,2 - 10,0	9,6
8.	Timolftaleina	9,3 - 10,5	9,9
9.	Galben de alizarina	10,1 - 12,0	11,0
10.	Albastru alcalin	9,4 - 14,0	11.7

Argumentați alegerea indicatorilor prin calcularea erorilor de titrare. Eroarea de titrare admisă este de 1%.

II. 15p Cromul este un element redox dinamic cu utilizări industriale foarte diverse. În consecință, acesta ajunge în concentrații ridicate în mediul înconjurător - sol și apă, ca rezultat al activității umane. Dacă în starea sa trivalentă nu prezintă risc biologic ridicat, în schimb, în starea de oxidare (VI) este foarte toxic pentru organismele vii. Astfel, este foarte importantă stabilirea stării de oxidare a cromului într-un anumit sistem și determinarea posibilităților de modificare a stărilor sale de oxidare.



S-a demonstrat că există un număr de bacterii aerobe și anaerobe ce prezintă capacitatea enzimatică necesară reducerii Cr (VI) la Cr(III). Materiale reducătoare precum ionul feros sau hidrogenul sulfurat pot concura cu aceste soluții biologice pentru reducerea Cr(VI). Astfel, pentru a evalua corect procesul de conversie a Cr(VI) în Cr (III) sub acțiunea bacteriilor, se ia în considerare procesul de titrare al unei probe de Fe^{2+} cu Cr^{6+} folosit sub formă de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Considerând că, se folosește o soluție standardizată de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,5 N în mediu acid (H_2SO_4) pentru titrarea unei probe de 5 cm^3 de FeSO_4 0,5 N se cere:

II.1. 1p Să se scrie reacția redox implicată.

II.2. 11p Să se calculeze curba de titrare, cunoscând:

$$\varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33\text{V} \text{ (în prezența } \text{H}_2\text{SO}_4\text{)} \text{ și } \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771\text{V}.$$

II.3. 4p Să se traseze curba de titrare folosind datele obținute la punctul 2 cu menționarea principalelor puncte ale titrării.

III. 15p ^{79}Au , cu o chimie care pentru mult timp a fost insuficient cunoscută, a devenit în prezent unul dintre cele mai interesante elemente din Sistemul Periodic. Folosit din antichitate în scopuri economice, pentru baterea monedelor, constituie și în prezent etalon monetar de garanție și este depozitat sub formă de bare sau lingouri în tezaurele statelor. Alte utilizări: confecționarea bijuteriilor, în electronică și industria aerospațială, în tehnica dentară, în medicină.

III.1. 5p Ionii halogenură ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) coordonează Au(I) în soluție apoasă și, pentru echilibrele corespunzătoare: $[\text{Au}(\text{OH}_2)_2]^+ + 2\text{X}^- \rightleftharpoons [\text{AuX}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$, constantele de echilibru au valorile:

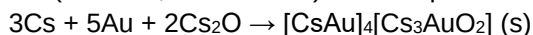
X^-	$\log K_{\text{ech}}$
Cl^-	11
Br^-	15
I^-	21

Explicați aceste valori (sensul desfășurării reacțiilor) în funcție de natura lui X^- .

III.2. 10p Compusul CsAu are energia benzii interzise (golul de bandă) 2.6 eV și la dizolvare în NH_3 lichid se obțin soluții cu conductibilitate electrică mare.

a) **6p** Arătați care este natura compusului CsAu (2p), configurația electronică a fiecărei specii din compus (2p), reprezentați celula elementară a acestui solid cristalin (2p).

b) **4p** La tratarea acestui compus cu Cs_2O , se formează Cs_3AuO , un oxid cu structura perovskitică: $\text{Cs}_2\text{O} + \text{CsAu} \rightarrow \text{Cs}_3\text{AuO}$ (~ 300°C, Cs în exces). Dacă raportul Au:Cs este mai mic decât 1:3 atunci se formează:



Pentru această ecuație chimică, identificați stările de oxidare ale elementelor (1p), tipul reacției redox (1p) și, folosindu-vă de asemănarea Au ~ halogeni, scrieți o reacție **redox** similară pentru Cl_2 sau Br_2 (2p).

Comparație între Cs_3AuO și Cs_3BrO :

Compus	O-Cs (pm) [NC]	E-Cs (E=Au, Br) (pm) [NC]	Cs-Cs (pm) [NC]	Volum molar (cm^3/mol)
Cs_3AuO	280 [6]	408 [12]	403 [12]	112.9
Cs_3BrO	277 [6]	409 [12]	407 [12]	112.8

IV. 15p

a) (3x4p) Desenați toți izomerii posibili ai ionilor complecși $[\text{CoCl}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{en})_2]^+$.

b) (2x1.5p) Desenați formulele structurale pentru complecșii de tipul MA_4B_2 și MA_3B_3 și arătați cum se pot distinge pe baza momentelor de dipol izomerii geometrici: *cis* și *trans* pentru MA_4B_2 , *fac* și *mer* pentru MA_3B_3 .

V. 30p Nichel, ${}_{28}\text{Ni}$, rezistă la coroziune și este utilizat pentru a proteja alte metale de coroziune prin nichelare. Principalele utilizări ale Ni sunt: aliaje cu Cr, Al, Ti - oțeluri inoxidabile (Nichrome), aliaje cu memoria formei (Nitinol), acumulatori Ni-MH (MH = hidruri metalice) pentru vehicule hibride, catalizator pentru hidrogenarea uleiurilor vegetale. Bateriile Ni-MH sunt, de exemplu, bateriile AA de 1.2V și reprezintă 75% din bateriile comercializate în ultimii ani. În bateriile Ni-MH au loc reacțiile:

Anod: $\text{H}_2\text{O} + \text{M} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{MH}$ (M= compus intermetalic XY_5 - X este La, Ce, Nd, Pr și Y este Ni, Co, Mn, Al)

Catod: $\text{A} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

unde **A** este un compus al nichelului care se formează în mediu bazic fiind un precursor pentru alți complecși:

Reactanți		Ecuatia chimică (stabiliți coeficienții)	Observații:
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ = $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ soluție verde	NaOH 3M	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{A}$	Se formează un precipitat gelatinos verde, A . Nu se dizolvă în exces de $\text{HO}^-(\text{aq})$.
$\text{NH}_{3\text{conc}}$	A	$\text{A} + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{B} + \text{HO}^-(\text{aq})$	Precipitatul A se dizolvă, soluția devine albastră → B
HCl_{conc}	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ [C , $\text{NC}_{\text{Ni}}=4$]	Soluția verde, $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, devine galbenă → C
en	B	$\text{B} + \text{en} = \text{D} + \text{NH}_3(\text{aq})$	Soluția albastră, B , devine violet → D
dmg	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + \text{dmg} + \text{HO}^- = \text{E} + \text{H}_2\text{O}$ [E , $\text{NC}_{\text{Ni}}=4$]	Se formează un precipitat roșu, E .
NaCN	E	$\text{E} + \text{CN}^-(\text{aq}) = \text{F} + \text{dmg}$	Precipitatul E se redizolvă → F galben

V.1. 12p Identificați compușii **A-F** și completați tabelul referitor la reactivitatea chimică a compușilor:

V.2. 8p Pentru cuplurile redox:

a) **F**/ $\text{Ni}(\text{s})$ și **C**/ $\text{Ni}(\text{s})$

b) **D**/ $\text{Ni}(\text{s})$ și **B**/ $\text{Ni}(\text{s})$

Scrieți semireacțiile de reducere (4x1p) și arătați pentru fiecare pereche care specie (**B**, **C**, **D** sau **F**) are potențialul de reducere mai mare (a) 2p, b) 2p).

V.3. 6p Explicați de ce compușii **C**, **E** și **F** au proprietăți magnetice diferite (4p): **C** este paramagnetic iar **E** și **F** sunt diamagnetici (folosiți criteriul magnetic din teoria legăturii de valență-MLV). Desenați formulele structurale pentru **C** și **F** (2x1p).

V.4. 4p Compusul $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ există sub forma a doi izomeri: Ni_a - galben, diamagnetic, care formează un precipitat la tratare cu AgNO_3 și Ni_b - albastru, paramagnetic, care nu precipită la tratare cu AgNO_3 . Stabiliți structurile celor doi izomeri. (folosiți criteriul magnetic din MLV).

en = etilendiamina	dmg (coordinare prin N)	dmg ⁻ (coordinare prin N)
