

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

06 Mai 2017

FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

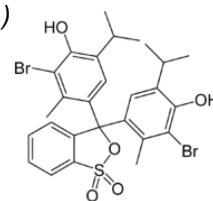


Subiecte

1. 15 p

Conținutul în proteină dintr-o probă de brânză se determină aplicând analiza Kjeldahl pentru determinarea azotului. După digestia unei probe de 0,9814 g de brânză, azotul este oxidat la NH_4^+ , și apoi este distilat într-un vas de colectare conținând 50,00 mL de soluție HCl având concentrația exactă de 0,1047 M. Excesul de HCl se titrează cu o soluție de NaOH având o concentrație aproximativă de 0,1142 M, folosindu-se 22,84 mL până la punctul de echivalență pus în evidență cu ajutorul indicatorului albastru de bromtimol (soluție 0,1% în etanol, având viraj de la galben la albastru). Soluția de NaOH folosită a fost standardizată față de 0,1234 g acid oxalic pentru a cărei titrare în prezență de fenolftaleină s-au utilizat 18,70 mL de NaOH 0,1142 M. Se dau: $M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g/mol}$; $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$; $M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g/mol}$; $A_{\text{N}} = 14 \text{ g/mol}$; $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,066 \text{ g/mol}$.

- 2p** Determinați concentrația exactă a soluției de NaOH folosită la titrarea excesului de HCl.
- 6p** Calculați curba de titrare pentru titrarea soluției de HCl 0,1047 M cu soluția de NaOH pentru care s-a determinat concentrația exactă la punctul 1. (Se recomandă utilizarea gradului de titrare.)
- 2p** Trasați curba de titrare calculată anterior.
- 3p** Calculați eroarea de titrare în cazul folosirii indicatorului albastru de bromtimol pentru evidențierea momentului de echivalență, dacă exponentul indicatorului este 6,8 iar domeniul său de viraj este cuprins între $\text{pH}=6,0$ și $\text{pH}=7,6$.
- 2p** Determinați conținutul masic de proteină (%) din brânză presupunând că fiecare gram de azot se regăsește în 6,38 g proteină (în majoritatea produselor lactate).



Albastru de bromtimol

2. 15p

Pentru determinarea stibiului dintr-un compus emetic, tartratul bazic de stibiu și potasiu, având formula $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, acesta se titrează în mediu acid cu o soluție de bromat de potasiu. Într-un vas Erlenmeyer se introduce un volum dintr-o soluție 0,1 N de emetic ce se diluează cu 25 mL H_2O distilată, apoi se adaugă 15 mL HCl concentrat (mediul de reacție) și 1,5 mL de roșu de metil ca indicator, soluția obținută titrându-se cu 11,1 mL soluție standardizată 0,1 N de bromat de potasiu până la decolorarea soluției.

Reacția implicată în procesul de titrare este:



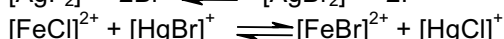
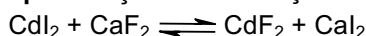
Se dau: $A_{\text{Sb}} = 121,76 \text{ g/mol}$; $A_{\text{Br}} = 79,91 \text{ g/mol}$; $E_{\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}}^0 = 0,746 \text{ V}$, $E_{\text{Br}^{5+}/\text{Br}^{-1}}^0 = 1,440 \text{ V}$ la $\text{pH} = 1$.

Se cere:

- 2p** Stabilirea coeficienților redox pentru reacția (1).
- 2p** Determinarea cantității de emetic prezentă în proba de analizat.
- 8p** Calcularea curbei de titrare pentru titrarea a 10 mL dintr-o soluție 0,1 N de emetic, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, în mediu de HCl cu soluția standardizată de KBrO_3 0,1 N.
- 3p** Trasarea curbei de titrare calculate anterior și marcarea principalelor momente ale titrării.

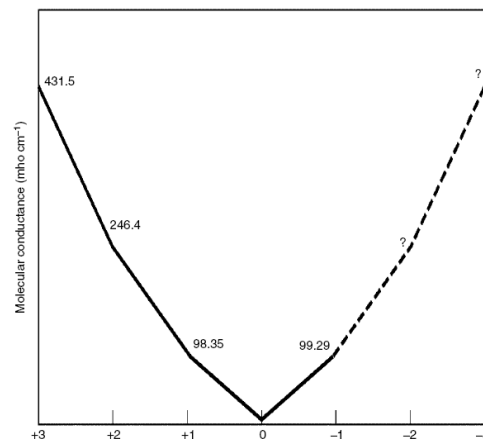
3. 15p Folosind conceptele HSAB (Hard and Soft (Lewis) Acids and Bases sau teoria Pearson):

- 6p** Stabiliți sensul desfășurării reacțiilor și explicați alegerea:



- b) **6p** Explicați în termenii HSAB preferința de coordonare a ligandului ambidentat SCN^- (notat *CNS* aici) prin atomul de S (M-SCN, tiocianato) sau prin atomul de N (M-NCS, izotiocianato) în următorii ioni complecși: $[\text{Co}(\text{CNS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Rh}(\text{CNS})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_3(\text{OH}_2)_3]^{2+}$ (*Întrucât în enunț există o greșeală în privința sarcinii complexului $[\text{Fe}(\text{CNS})_3(\text{OH}_2)_3]^{2+}$ în loc de $[\text{Fe}(\text{CNS})_3(\text{OH}_2)_3]$ aceste 2p vor fi acordate indiferent de modul de rezolvare a subiectului).
- c) **3p** În combinațiile complexe $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$ și $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]$, ligandul ambidentat SCN^- este coordonat la Cu^{2+} prin atomul de S (M-SCN, tiocianato) în $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$ și prin atomul de N (M-NCS, izotiocianato) în $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]$. Știind că ligandul py (piridina) este σ -donor, π -acceptor iar $:\text{NH}_3$ σ -donor, explicați această comportare. (Un ligand acceptor π are orbitali π sau π^* (antilegătură) vacanți (orbitali LUMO), a căror energie este apropiată de energia orbitalilor d (t_{2g} sau e_g) ai ionului metalic central)

4. 15p Prin substituția succesivă a liganzilor neutri ($:\text{NH}_3$) din $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ cu liganzi anionici (NO_2^- , din NaNO_2) se obțin combinațiile complexe cu conductibilitățile electrice molare reprezentate în diagramă (pe abscisă - sarcina ionului complex).



a) **3p** Formulați pentru fiecare valoare de pe abscisă combinația complexă corespunzătoare.

b) **12p** Pentru fiecare combinație complexă, arătați ce izomeri sunt posibili și schițați formulele structurale pentru acești izomeri.

5. 30p Combinația complexă $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ se formează la tratarea $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu NaNO_2 în prezența CH_3COOH și este folosită ca reactiv analitic pentru identificarea ionilor: K^+ , NH_4^+ , Ti^+ , Cs^+ . Pentru $\text{NC}=6$, $r_i(\text{Na}^+) = 1.02\text{\AA}$, $r_i(\text{K}^+) = 1.38\text{\AA}$, $r_i(\text{NH}_4^+) = 1.48\text{\AA}$, $r_i(\text{Ti}^+) = 1.50\text{\AA}$, $r_i(\text{Cs}^+) = 1.67\text{\AA}$. Solubilitatea în apă (20°C) a $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ este 720 g/L .

5.1. 3p Scrieți ecuația chimică pentru formarea $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

5.2. 3p Stabiliți starea de oxidare și hibridizarea ionului metalic central în $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (complex diamagnetic).

5.3.

- a) **1p** combinația complexă analoagă, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, are produsul de solubilitate $4.3 \cdot 10^{-10}$. Apreciați (pe baza razelor ionice) dacă ionul de K^+ poate fi identificat în prezența celorlalți cationi.
- b) **3p** estimați solubilitatea $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (g/L) și calculați concentrația (mol/L) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ în echilibru cu $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6](\text{s})$ ($K_s = 4.3 \cdot 10^{-10}$).
- $$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6](\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{K}^+(\text{aq}) + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}(\text{aq})$$

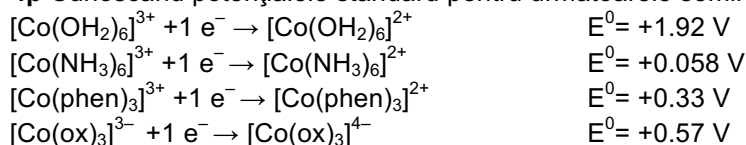
5.4.

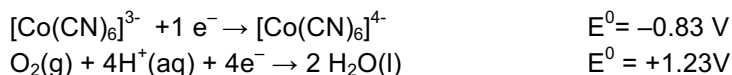
- a) **6p** Pe baza diagramelor Latimer* pentru cobalt, calculați valorile $n \cdot E^0$ pentru fiecare stare de oxidare a Co în mediu acid sau bazic și construiți diagrama Frost** complementară pentru Co în cele două situații.

pH = 0		pH = 14
$\begin{array}{ccccccc} +4 & & +3 & & +2 & & 0 \\ \text{CoO}_2 & \xrightarrow{+1.4V} & \text{Co}^{3+} & \xrightarrow{+1.92V} & \text{Co}^{2+} & \xrightarrow{-0.282V} & \text{Co} \end{array}$		$\begin{array}{ccccccc} +4 & & +3 & & +2 & & 0 \\ \text{CoO}_2 & \xrightarrow{+0.7V} & \text{CoO}(\text{OH}) & \xrightarrow{-0.22V} & \text{Co}(\text{OH})_2 & \xrightarrow{-0.873V} & \text{Co} \end{array}$

- b) **2p** Folosind informația din diagrama Latimer (pH=0), calculați potențialul pentru disproporționarea Co^{3+} .
- $$2\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CoO}_2(\text{s}) + \text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$$

- c) **4p** Cunoscând potențialele standard pentru următoarele semireacții de reducere:

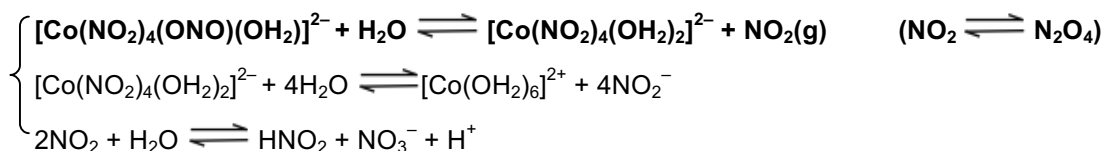
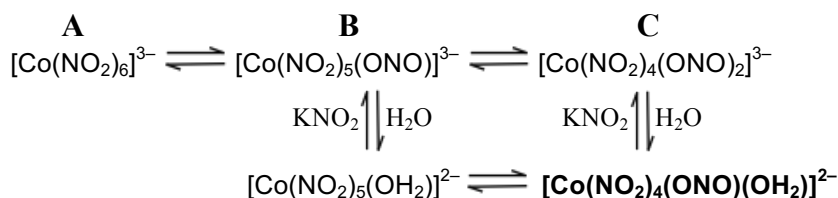




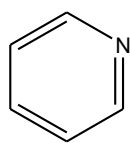
indicați:

- 1.5p ionii complecși care se reduc în $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - 1.5p ionii complecși care se oxidează cu $\text{O}_2(\text{g})$ atmosferic.
 - 1p apreciați stabilitatea $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ în condițiile coordinării cu acești liganzi.
- $$4\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$$

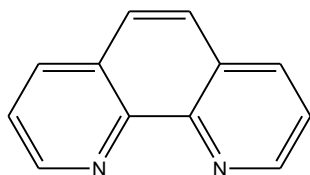
5.5. 8p În soluții diluate ionul $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ nu este stabil (din acest motiv soluțiile apoase nu pot fi păstrate pe perioade lungi), suferă reacții de substituție de ligand și reacții de izomerizare intramoleculară, conducând la reducerea Co^{3+} la Co^{2+} .



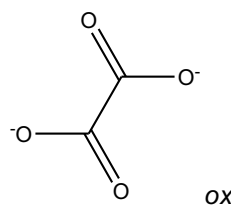
- 4p Indicați pentru ionii complecși **A-C** tipul de izomerie prezentat.
- 4p Pe baza diagramelor Frost, arătați ce reacții au loc la tratarea $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ cu acizi și baze tari.



piridina, py



phen



ox

Se dau: $A_{\text{Co}} = 59$, $A_{\text{K}} = 39$, $A_{\text{O}} = 16$

***Diagrama Latimer** = Într-o diagramă Latimer, pentru un element, valoarea potențialului standard (în Volți) este scrisă pe o linie orizontală care leagă specii chimice ale aceluiași element în stări diferite de oxidare, în ordine descrescătoare.

****Diagrama Frost** pentru un element X descrie grafic variația termenilor $n \cdot E^0$ (ce corespund unor sisteme redox diferite, pentru semi-reacția $\text{X}(\text{N})/\text{X}(\text{O})$) în funcție de stările de oxidare (N, pe abscisă) pentru elementul X, în mediu acid sau bazic.