

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

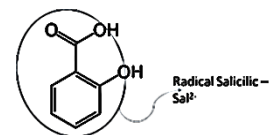
11 Mai 2019

FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI



Subiecte

15p 1. În vederea producției de acid acetilsalicilic (aspirina) a fost primit un transport de acid salicilic, $C_7H_6O_3$ (H_2Sal – vezi figura). Această livrare de acid salicilic poate fi acceptată dacă puritatea acidului salicilic este mai mare de 99%. În vederea evaluării purității transportului de acid salicilic, s-a dizolvat o probă de 0,4208 g în apă distilată și a fost titrată cu o soluție NaOH având concentrația aproximativ 0,14 mol/L.



- 2p Calculați concentrația exactă a soluției de NaOH folosite pentru titrarea acidului salicilic cunoscând că o probă de 0,1792 g de acid oxalic a fost titrată cu 21 mL soluție NaOH aproximativ 0,14 mol/L.
- 2p Știind că proba de acid salicilic a fost titrată la punctul de echivalență cu 21,92 mL soluție de NaOH aproximativ 0,14 mol/L să se calculeze puritatea acidului salicilic exprimată în procente masice.
- 5p Calculați curba de titrare pentru titrarea probei de acid salicilic cu soluția de hidroxid de sodiu.
- 2p Trasați curba de titrare calculată anterior.
- 4p În tabelul alăturat sunt prezentați cei mai uzuali indicatori acido-bazici folosiți în titrările de neutralizare. Indicați care dintre aceștia pot fi folosiți pentru titrarea acidului salicilic cu NaOH considerând ca acceptabilă o eroare de titrare de 1%.

Nr. crt.	Indicator	pK _{ai}
1	Metiloranj	3,7
2	Roșu de metil	5,1
3	Roșu fenol	7,9
4	Fenolftaleina	9,4

- Se cunosc:
- pentru acidul salicilic (acid diprotic): $pK_{a1} = 2,97$ și $pK_{a2} = 13,74$; $M_c = 12$ g/mol; $M_H = 1$ g/mol; $M_O = 16$ g/mol

15p 2.

- 10p Calculați curba de titrare pentru 50,00 mL soluție Fe^{3+} de concentrație de 0,100 mol/L cu o soluție de Ce^{4+} având concentrația 0,200 mol/L în prezență de $HClO_4$ 1 mol/L.

Se cunosc:

- potențialele formale pentru cuplurile redox: $Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0,767$ V, iar pentru $Ce^{4+}/Ce^{3+} + 1,700$ V;
- constanta de echilibru pentru reacția implicată este 6×10^{15} .

- 5p Trasați curba de titrare calculată anterior.

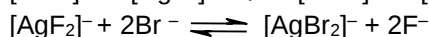
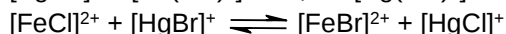
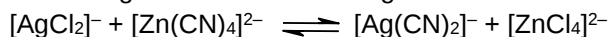
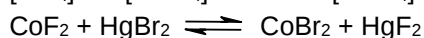
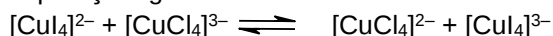
15p 3. A. Stabiliți izomerii posibili pentru următorii complecși:

- 2p $[Cr(OH_2)_5(NO_2)]I$
- 5p $[Co(phen)_2(NH_3)(SCN)]Cl$
- 5p $[Fe(en)(C_2O_4)Br_2]^-$

B. Stabiliți valorile momentelor magnetice (ca magnetoni Bohr, se consideră doar contribuția de spin) pentru următoarele combinații complexe octaedrice:

- 1.5p Anionul diaquadioxalatomanganat(II)
- 1.5p $[Mn(CN)_6]^{4-}$

15p 4. 10p A. Folosind conceptele HSAB referitoare la aciditate-bazicitate, stabiliți sensul desfășurării reacțiilor și explicați alegerea:



- 5p 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: $[Co(CNS)(NH_3)_5]^{2+}$, $[Rh(CNS)_6]^{3-}$, $[Fe(CNS)_3(OH_2)_3]$.

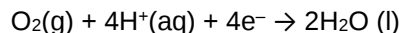
5. 30p *Verdigris patina* este rezultatul unui proces de coroziune a obiectelor/artefactelor din cupru sub acțiunea factorilor atmosferici.

Compușii cuprului identificați în *verdigris patina* sunt: CuCl (nantokită), $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (atacamită), $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (malachit), $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (azurit), $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (brochantit).

Statuia Libertății din portul orașului New York este plasată în proximitatea unei ape cu salinitate ridicată și atacamita este compusul majoritar identificat în stratul de *verdigris patina*.



5p a) Știind că ecuația Nernst pentru semireacția $\text{O}_2, 2\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}$ este:



$$E = +1.23\text{V} - (0.059\text{V}) \cdot \text{pH}$$

și potențialul standard de reducere pentru cuplul redox $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}^0(\text{s})$ $E^0 = +0.34\text{V}$

arătați dacă la un $\text{pH} = 7.87$, corespunzător unei salinități de 35%, reacția de oxidare a Cu^0 se produce. Scrieți reacția globală.

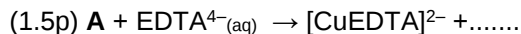
4p b) pentru $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (atacamită), $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (malachit) scrieți echilibrele de formare pornind de la CuO .



7p c) pentru concentrații mari de ioni $\text{Cl}^- (>1\text{M})$, ionii de Cu^{2+} formează combinații complexe solubile: $[\text{CuCl}]^+(\text{aq})$, $[\text{CuCl}_2]^0(\text{aq})$, $[\text{CuCl}_3]^{-}(\text{aq})$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}(\text{aq})$. Știind că ionul $[\text{CuCl}_4]^{2-}(\text{aq})$ are geometrie tetraedrică în soluție dar geometrie tetraedrică deformată în $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4](\text{s})$ și plan-pătrată în $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4](\text{s})$, reprezentați diagramele energetice de scindare în câmp cristalin de simetrie tetraedrică (3p) și plan-pătrată (3p) pentru orbitalii ionului Cu^{2+} . (Simetria plan-pătrată poate fi reprezentată pornind de la simetria octaedrică deformată, fără contribuția interacțiilor de pe axa Oz). (1p) Explicați diferența de culoare: $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4](\text{s})$ portocaliu și $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4](\text{s})$ galben.

14p d) Un caz de intoxicare prin ingerarea de agrișe tratate cu *Verdigris*, pentru intensificarea culorii verzi, a fost rezolvat prin reacția sucului de agrișe cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. În urma reacției se obține un precipitat roșu-brun, **A**, care conține 37.65% Cu, 16.47% Fe, 21.18% C și 24.7% N. (1.5p) Identificați compusul **A**.

Completați și egalați reacțiile:



(4p) Pentru complexul $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ indicați numărul de coordinație și desenați formula structurală.

Din produsul de solubilitate al lui **A** ($P_s = 1.3 \cdot 10^{-6}$) calculați:

(1.5p) solubilitatea molară și solubilitatea în g/L a lui **A**

(1.5p) concentrația $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ în 0.10 mM CuSO_4 saturată cu **A**. (ipoteză: **A** este o sursă neglijabilă de Cu^{2+}).

(1p) Ce concentrație de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ trebuie să fie într-o suspensie **A**(s)/ H_2O pentru a avea concentrația $[\text{Cu}^{2+}] = 5.0 \cdot 10^{-7}\text{M}$?



EDTA = acid EtilenDiaminTetraAcetic	Phen	en