

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

25 Aprilie 2026

Subiecte

I. CHIMIE ANALITICĂ (20p)

În industria alimentară, controlul acidității băuturilor răcoritoare este esențial pentru stabilitatea gustului, siguranța microbiologică, stabilitatea culorii și conformitatea cu rețeta. Aciditatea influențează atât acceptabilitatea senzorială (gustul „acid/înțepător”), cât și potențialul de eroziune dentară, deoarece băuturile cu aciditate ridicată pot accelera demineralizarea smalțului. Diferit de pH, care arată doar „cât de acidă este soluția într-un moment dat”, aciditatea titrabilă (ATT) exprimă cantitatea totală de acizi care poate fi neutralizată și, prin urmare, este un indicator mai relevant pentru efectele în timp ale băuturii asupra mediului oral și asupra proceselor tehnologice.



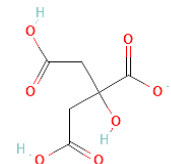
FANTA & COCA COLA CANI ICONS

Coca-Cola conține preponderent acid fosforic (și CO₂ dizolvat), iar Fanta conține de regulă acid citric (și CO₂), ceea ce duce la diferențe în capacitatea de tamponare și în volumul de bază necesar neutralizării.

Determinarea acidității totale se realizează prin titrarea unei probe degazate cu o soluție standardizată de hidroxid de sodiu (NaOH) până la atingerea punctului de echivalență, indicat de un indicator de pH ales în mod corect.

Pentru acidul fosforic (H₃PO₄ – triprotic) și acidul citric (H₃Cit; C₆H₈O₇ – triprotic, *vezi structura din imagine*), neutralizarea completă se produce etapizat, însă în practică ATT se raportează convențional la punctul neutralizării acidității titrabile.

Aciditatea se exprimă fie ca mEq acid citric/L, fie ca g acid citric/L (echivalent), o formă standardizată care permite compararea băuturilor cu acizi diferiți. Masa moleculară a acidului citric este 192,120 g/mol.



Pentru analiza în laborator, se pipetează 10,00 mL de băutură într-un vas Erlenmeyer de 250 mL. Băuturile fiind carbogazoase se realizează degazarea (agitare 5–10 minute) înainte de analiză, pentru a elimina interferența CO₂. Se adaugă 50 mL apă distilată și 2–3 picături de indicator. Se titrează cu o soluție standardizată de NaOH 0,1000 mol/L. Se notează volumul la echivalență și se calculează aciditatea.

Înainte de utilizare, soluția de NaOH 0,1000 mol/L se standardizează față de o soluție preparată dintr-o probă solidă de acid oxalic, H₂C₂O₄·2H₂O. Masa moleculară a acidului oxalic este 126,066 g/mol.

Determinați:

I.1. 2p Factorul soluției de NaOH 0,1000 mol/L, știind că pentru titrarea unei soluții obținute prin cântărirea a 0,0620g H₂C₂O₄·2H₂O s-au utilizat 9,92 mL soluție de NaOH 0,1000 mol/L.

I.2. 8p Calculați și trasați curba de titrare pentru neutralizarea a 10,00 mL de acid citric 0,1000 mol/L utilizând soluție standardizată de NaOH 0,1000 mol/L, cunoscând valorile constantelor de aciditate specifice pentru acidul citric: K_{a1} = 10^{-2,63}, K_{a2} = 10^{-4,11} și K_{a3} = 10^{-6,55}. *Indicație: Se iau în considerare momentele principale ale titrării.*

I.3. 5p ATT pentru Coca-Cola și Fanta dacă se titrează câte 10,00 mL din fiecare probă, înregistrându-se pentru Coca-Cola un volum de echivalență de 8,60 mL, iar pentru Fanta un volum de echivalență de 6,50 mL. Exprimați ATT pentru fiecare băutură în mEq/L și apoi în g acid citric /L (echivalent). Comparați cele două rezultate, arătând care băutură are ATT mai mare și cu câte procente.

Formule utile:

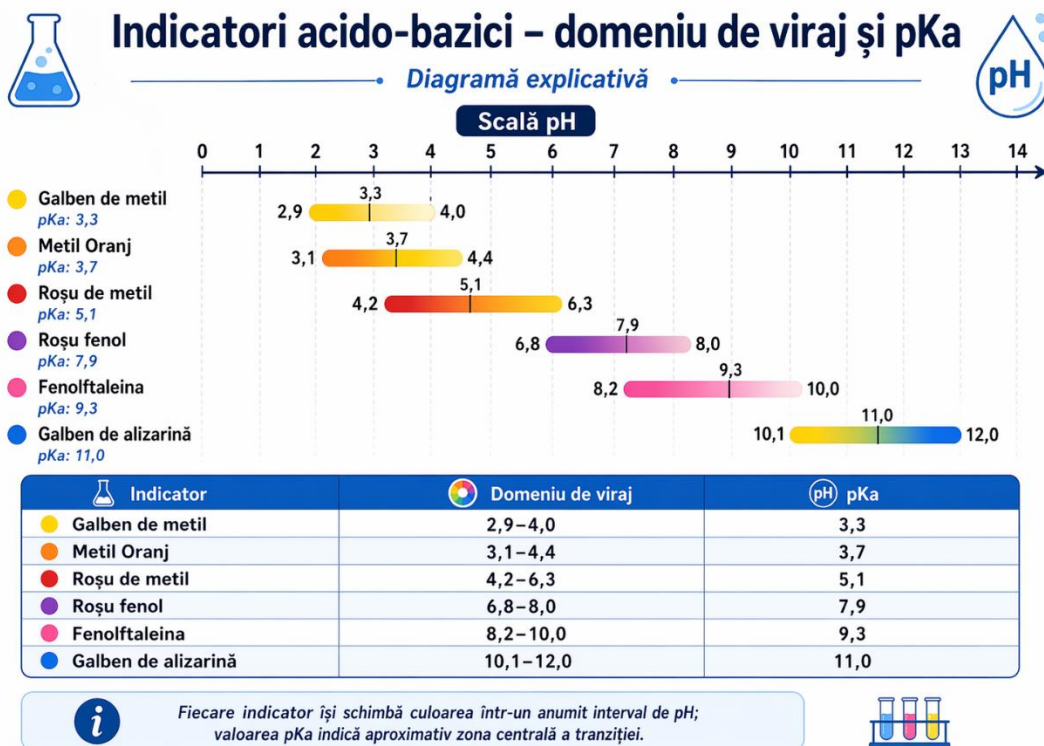
- Aciditatea în mEq/L

$$m_{\text{Eq/L}} = \frac{c_{\text{NaOH}} (\text{mol/L}) \cdot V_{\text{NaOH}} (\text{mL}) \cdot 1000}{V_{\text{proba}} (\text{mL})}$$

- Aciditatea în g acid citric/L (echivalent)

$$g_{\text{acid citric/L}} = \frac{c_{\text{NaOH}} (\text{mol/L}) \cdot V_{\text{NaOH}} (\text{L}) \cdot E_{g_{\text{acid citric}}} (\text{g/eq})}{V_{\text{proba}} (\text{mL})}$$

I.4. 5p Folosind datele din tabelul alăturat, 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.*



II. CHIMIE ANALITICĂ (15p)



Peroxidul de hidrogen dintr-o soluție antiseptică farmaceutică se poate doza prin titrare redox cu permanganat de potasiu, KMnO_4 , în mediu acid (H_2SO_4). În urma preparării unei soluții de probă 2×10^{-2} N conform procedurii recomandate în Farmacopee, se prelevează 20 cm^3 din soluția ce conține H_2O_2 și se titrează cu o soluție de KMnO_4 de concentrație 2×10^{-2} N.

Să se traseze curba de titrare, cunoscând potențialele standard de oxidoreducere ale cuplurilor redox implicate, și să se determine variația potențialului în funcție de volumul de titrant adăugat, respectiv al gradului de titrare, n . Se cunosc:

$$\varepsilon_{\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ V}; \quad \varepsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0,68 \text{ V}.$$



Indicație: Se iau în considerare momentele principale ale titrării. Se scriu ecuațiile reacțiilor de oxidare și reducere. (2p) Se scrie ecuația reacției globale de titrare. (1p) Se calculează potențialele la fiecare moment al titrării. (7p) Se trasează curba de titrare, $\varepsilon = f(n)$, unde n este gradul de titrare. (5p)

III. CHIMIE COORDINATIVĂ (15p)

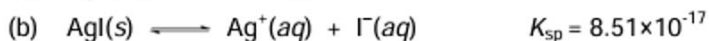
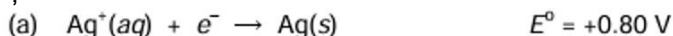
III.1. 1p AgI este un precipitat fin, de culoare galben-deschis care în prezența luminii devine cenușiu. Ce transformare are loc?

III.2. 2p Folosind conceptele HSAB (*Hard and Soft (Lewis) Acids and Bases sau teoria Pearson*) arătați cum variază caracterul covalent al legăturii Ag-halogen (AgF , AgCl , AgBr , AgI) și ce halogenură este cea mai stabilă.

III.3. 4p Denumiți și desenați structura compusului rezultat în urma reacției dintre AgCl și KSCN în exces. Reprezentați structurile Lewis posibile pentru ionul SCN^- și indicați structura mai stabilă.

III.4. 3p Tehnicile fotografice vechi implicau, în timpul procesului de *fixare*, tratarea filmului fotografic ce conținea AgBr nereacționată cu tiosulfat de sodiu, cunoscut ca *photographic hypo*. Denumiți și desenați formula structurală a complexului rezultat.

III.5. 5p Știind că:



Calculați potențialul standard pentru semireacția de reducere $[\text{AgI}_3]^{2-}/\text{Ag}^0$.

Indicație: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ și $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$

n = numărul de moli de electroni implicați în procesul redox

F = 96485 C/mol (constanta Faraday)

R = 8.314 J/mol K (constanta universală a gazelor)

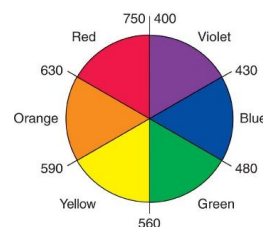
T = 298 K (condiții standard)

IV. CHIMIE COORDINATIVĂ (20p)

IV.1. 6p Arătați, folosind structurile Lewis, care dintre următoarele specii: NCO^- , N_3^- , CN^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} reprezintă liganzi ambidentanți.

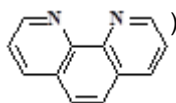
IV.2. 3p Ionii complecși $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ și $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ sunt izomeri de legătură și sunt colorați: $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ în violet și $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ în portocaliu.

Determinați care dintre liganzi, *tiocianato* ($-\text{SCN}$) sau *izotiocianato* ($-\text{NCS}$), exercită un câmp cristalin mai puternic în jurul ionului metallic.



IV.3. 7p Complexul $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ prezintă un fenomen de modificare a momentului magnetic cu temperatura. La temperaturi ridicate, complexul $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ prezintă un moment magnetic corespunzător la 4 electroni neîmperecheați, dar la răcire sub 175K, momentul magnetic descrește brusc și se apropie de zero. Desenați diagramele de scindare a orbitalilor *d* ai ionului metallic și ocuparea acestora cu electroni pentru ambele cazuri.

(phen = fenantrolina

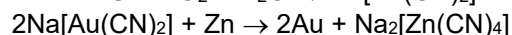
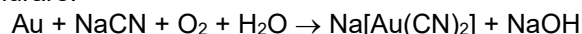


IV.4. 4p Pentru complexul $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$, desenați izomerii posibili și identificați tipul de izomerie.

V. CHIMIE ANALITICĂ (10p) și CHIMIE COORDINATIVĂ (10p)

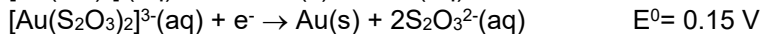
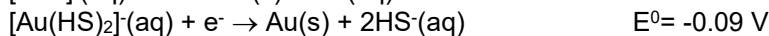
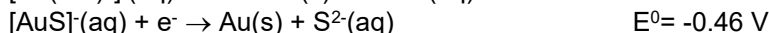
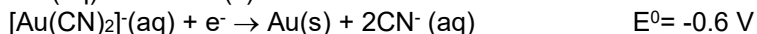
România are o rezervă de aur la Roșia Montană estimată la 314 tone și prin exploatare minieră timp de 15 ani (durata medie de viață a unei mine) s-ar putea obține o producție anuală de ~15 t de aur.

Principala problemă a acestei exploatare miniere o reprezintă utilizarea a 13 mil. kg CN⁻/an în procesul de extracție a aurului prin cianurare:



Sterilul încărcat cu cianuri și metale grele, depozitat în iazuri de decantare, constituie o sursă de amenințare pentru ecosistem (*i.e.* dezastrul ecologic de la exploatarea auriferă de la Baia Mare, 2000).

Cunoscând potențialele standard pentru următoarele specii:



V.1. 2p calculati constanta de echilibru pentru reacția $Au^+(aq) + 2CN^-(aq) \rightarrow [Au(CN)_2]^-(aq)$ și apreciați tăria acidului $H[Au(CN)_2]$.

Indicație: $\Delta G^0 = -RT \ln K$ și $\Delta G^0 = -nFE^0_{cell}$

V.2. 2p Stabiliți o ordine a tăriei (HSAB) anionilor CN^- , S^{2-} , HS^- , $S_2O_3^{2-}$ și apreciați dacă și în ce condiții acești anioni pot fi folosiți ca alternativă mai « verde » la procesul de cianurare. *Indicație:* calculați constantele de echilibru, comparați stabilitatea speciilor complexe și stabilitatea anionilor în mediu apos.

V.3. 2p stabiliți starea de oxidare și numărul de coordinație pentru aur în următorii complecși: $[AuCl(Ph_3P)]$, $[Au(piridină)_2][AuCl_2]$, $[AuXe_4](Sb_2F_{11})_2$

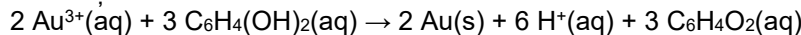
Indicație: Xe^0 și contraionul din complexul $[AuXe_4](Sb_2F_{11})_2$ se obține prin reacția dintre acidul fluorhidric și pentafluorura de stibiu în exces: $2 HF + SbF_5 \rightleftharpoons [H_2F]^+ [SbF_6]^-$; $SbF_5 + [SbF_6]^- \rightleftharpoons \dots$
(piridină = C_5H_5N , Ph = C_6H_5 , fenil)

V.4. 4p Procesul tehnologic de rafinare electrolitică Wohlwill, 1874, este folosit pentru a obține aur de puritate 99.999%. Electrolitul este soluția apoasă a ionului complex obținut la dizolvarea Au^0 în *aqua regia*.

V.4.1. 2p scrieți ecuația reacției chimice pentru dizolvarea aurului (și semireacțiile redox)

V.4.2. 2p arătați ce hibridizare are ionul metalic central din ionul complex rezultat și stabiliți geometria corespunzătoare, știind că ionul complex este diamagnetic.

V.5. 10p Una dintre metodele analitice utilizate pentru determinarea conținutului de aur dintr-un minereu prin titrare redox se bazează pe cerimetrie și a fost dezvoltată de profesorul Ion Atanasiu în 1928. Aurul este oxidat cu 1:3 v/v $HNO_3:HCl$ și apoi este precipitat sub forma Au^0 folosind o soluție care conține hidrochinonă ($C_6H_4(OH)_2$), în exces, conform ecuației chimice:



Excesul de hidrochinonă este titrat cu sulfat de ceriu(IV) (*titrare indirectă*) în mediu acid (H_2SO_4) în prezența feroiniei ($[Fe(phen)_3]SO_4$) ca indicator.

V.4.1. 2p scrieți ecuația reacției chimice $Ce^{4+}(aq) + [Fe(phen)_3]^{2+}(aq) = \dots$

4p desenați formula structurală a ionului complex $[Fe(phen)_3]^{2+}$ și izomerii posibili.

V.4.2. 4p Calculați masa de Au din 0,4685 g minereu dacă după titrarea indirectă se știe că a fost necesar un volum de 35,68 mL de soluție de hidrochinonă ($C_6H_4(OH)_2$) 0,0250 M pentru a precipita întreaga cantitate de Au^{3+} din soluție.

IUPAC Periodic Table of the Elements

| IUPAC Periodic Table of the Elements | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|---|--|--|---|--|--|---|--|--|--|---|--|--|--------------------------------|
| 1 H hydrogen 1.008 ± 0.0002 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He helium 4.0026 ± 0.0001 | |
| 3 Li lithium 6.94 ± 0.04 | 4 Be beryllium 9.0122 ± 0.0001 | | | | | | | | | | | 5 B boron 10.81 ± 0.02 | 6 C carbon 12.011 ± 0.002 | 7 N nitrogen 14.007 ± 0.001 | 8 O oxygen 15.999 ± 0.001 | 9 F fluorine 18.998 ± 0.001 | 10 Ne neon 20.180 ± 0.001 | |
| 11 Na sodium 22.990 ± 0.001 | 12 Mg magnesium 24.305 ± 0.002 | | | | | | | | | | | 13 Al aluminium 26.982 ± 0.001 | 14 Si silicon 28.086 ± 0.001 | 15 P phosphorus 30.974 ± 0.001 | 16 S sulfur 32.06 ± 0.02 | 17 Cl chlorine 35.45 ± 0.01 | 18 Ar argon 39.95 ± 0.05 | |
| 19 K potassium 39.098 ± 0.001 | 20 Ca calcium 40.078 ± 0.001 | 21 Sc scandium 44.956 ± 0.001 | 22 Ti titanium 47.887 ± 0.002 | 23 V vanadium 50.942 ± 0.001 | 24 Cr chromium 51.996 ± 0.001 | 25 Mn manganese 54.938 ± 0.001 | 26 Fe iron 55.845 ± 0.001 | 27 Co cobalt 58.933 ± 0.001 | 28 Ni nickel 58.693 ± 0.001 | 29 Cu copper 63.546 ± 0.001 | 30 Zn zinc 65.38 ± 0.02 | 31 Ga gallium 69.723 ± 0.001 | 32 Ge germanium 72.630 ± 0.001 | 33 As arsenic 74.922 ± 0.001 | 34 Se selenium 78.971 ± 0.001 | 35 Br bromine 79.904 ± 0.001 | 36 Kr krypton 83.798 ± 0.001 | |
| 37 Rb rubidium 85.468 ± 0.001 | 38 Sr strontium 87.62 ± 0.01 | 39 Y yttrium 88.906 ± 0.001 | 40 Zr zirconium 91.224 ± 0.001 | 41 Nb niobium 92.906 ± 0.001 | 42 Mo molybdenum 95.94 ± 0.01 | 43 Tc technetium [98] | 44 Ru ruthenium 101.07 ± 0.02 | 45 Rh rhodium 101.07 ± 0.01 | 46 Pd palladium 106.42 ± 0.01 | 47 Ag silver 107.87 ± 0.01 | 48 Cd cadmium 112.41 ± 0.01 | 49 In indium 114.82 ± 0.01 | 50 Sn tin 118.71 ± 0.01 | 51 Sb antimony 121.76 ± 0.01 | 52 Te tellurium 127.60 ± 0.01 | 53 I iodine 126.91 ± 0.01 | 54 Xe xenon 131.29 ± 0.01 | |
| 55 Cs caesium 132.91 ± 0.01 | 56 Ba barium 137.33 ± 0.01 | 57-71 lanthanoids | | 72 Hf hafnium 178.49 ± 0.01 | 73 Ta tantalum 180.95 ± 0.01 | 74 W tungsten 183.84 ± 0.01 | 75 Re rhenium 186.21 ± 0.01 | 76 Os osmium 190.23 ± 0.01 | 77 Ir iridium 192.22 ± 0.01 | 78 Pt platinum 195.08 ± 0.02 | 79 Au gold 196.97 ± 0.01 | 80 Hg mercury 200.59 ± 0.01 | 81 Tl thallium 204.38 ± 0.01 | 82 Pb lead 207.2 ± 0.01 | 83 Bi bismuth 208.98 ± 0.01 | 84 Po polonium [209] | 85 At astatine [210] | 86 Rn radon [222] |
| 87 Fr francium [223] | 88 Ra radium [226] | 89-103 actinoids | | 104 Rf rutherfordium [261] | 105 Db dubnium [262] | 106 Sg seaborgium [266] | 107 Bh bohrium [264] | 108 Hs hassium [265] | 109 Mt meitnerium [268] | 110 Ds darmstadtium [271] | 111 Rg roentgenium [272] | 112 Cn copernicium [285] | 113 Nh nihonium [284] | 114 Fl flerovium [289] | 115 Mc moscovium [288] | 116 Lv livermorium [293] | 117 Ts tennessine [294] | 118 Og oganeson [294] |
| 57 La lanthanum 138.91 ± 0.01 | 58 Ce cerium 140.12 ± 0.01 | 59 Pr praseodymium 140.91 ± 0.01 | 60 Nd neodymium 144.24 ± 0.01 | 61 Pm promethium [145] | 62 Sm samarium 150.36 ± 0.02 | 63 Eu europium 151.96 ± 0.03 | 64 Gd gadolinium 157.25 ± 0.01 | 65 Tb terbium 158.93 ± 0.01 | 66 Dy dysprosium 162.50 ± 0.01 | 67 Ho holmium 164.93 ± 0.01 | 68 Er erbium 167.26 ± 0.01 | 69 Tm thulium 168.93 ± 0.01 | 70 Yb ytterbium 173.05 ± 0.01 | 71 Lu lutetium 174.967 ± 0.01 | | | | |
| 89 Ac actinium [227] | 90 Th thorium 232.04 ± 0.01 | 91 Pa protactinium 231.04 ± 0.01 | 92 U uranium 238.03 ± 0.02 | 93 Np neptunium [237] | 94 Pu plutonium [244] | 95 Am americium [243] | 96 Cm curium [247] | 97 Bk berkelium [247] | 98 Cf californium [251] | 99 Es einsteinium [252] | 100 Fm fermium [257] | 101 Md mendelevium [258] | 102 No nobelium [259] | 103 Lr lawrencium [262] | | | | |

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 4 May 2022. Copyright © 2022 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

REZOLVĂRI ȘI BAREM

I. CHIMIE ANALITICĂ (20p)

I.1. 2p

$$F_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{H_2C_2O_4}}{E_{g_{H_2C_2O_4}} \cdot V_{e_{NaOH}} \cdot 0,10}$$

$$F_{NaOH} = \frac{1000 \cdot 0,0620}{63,033 \cdot 9,92 \cdot 0,10} = 0,9915$$

$$c_{r_{NaOH}} = 0,10 \cdot F_{NaOH} = 0,10 \cdot 0,9915 = 0,0992 \text{ mol/L}$$

I.2. 8p

La dizolvarea acidului citric, acesta se comportă ca un amestec de acizi de țării diferite și în concentrații egale. Poliacidul disociază în trei trepte:

1. Formarea anionului dihidrocitrat:
 $H_3C_6H_5O_7 + H_2O \rightleftharpoons H_2C_6H_5O_7^- + H_3O^+$ $pK_{a1} = -\log(10^{-2,63}) = 2,63$
2. Formarea anionului hidrocitrat:
 $H_2C_6H_5O_7^- + H_2O \rightleftharpoons HC_6H_5O_7^{2-} + H_3O^+$ $pK_{a2} = -\log(10^{-4,11}) = 4,11$
3. Formarea anionului citrat:
 $HC_6H_5O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O_7^{3-} + H_3O^+$ $pK_{a3} = -\log(10^{-6,55}) = 6,55$

Pentru simplificare, vom nota H_3Cit - acidul citric, H_2Cit^- - anionul dihidrocitrat, $HCit^{2-}$ - anionul hidrocitrat și Cit^{3-} - anionul citrat.

Momentele titrării:

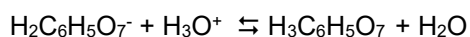
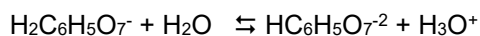
1. **1 p** Înainte de începerea titrării: $pH = \frac{pK_{a1}}{2} - \frac{1}{2} \lg c = 1,815$, unde c = concentrația inițială

2. **1 p** Pe parcursul titrării primei trepte de disociere: considerând gradul de titrare $n\%$, în soluție va exista la un anumit moment $(100-n)\%$ H_3Cit netitrat și $n\%$ H_2Cit^- format.

$$\text{Aplicând relația Henderson-Hasselbalch: } pH = pK_{a1} + \log \frac{[H_2Cit^-]}{[H_3Cit]} = pK_{a1} + \log \frac{n}{100-n}$$

Pentru $n=50\%$, se înregistrează primul punct de semi-echivalență: $pH = pK_{a1} = 2,63$

3. **1 p** La prima echivalență: H_2Cit^- format se comportă ca un amfolit, generând un sistem tampon:



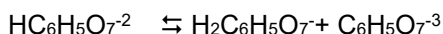
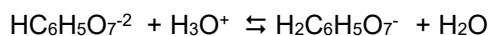
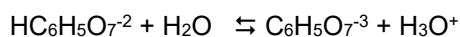
$$\text{Prin urmare: } pH_{e1} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 3,37$$

4. **1 p** Pe parcursul titrării celei de a doua trepte de disociere, titrarea pentru H_2Cit^- :
 n' % - gradul de neutralizare (titrare), când în sistem se vor afla: $(100-n')\%$ H_2Cit^- și $n'\%$ $HCit^{2-}$.

$$\text{Aplicând relația Henderson-Hasselbalch: } pH = pK_{a2} + \log \frac{[HCit^{2-}]}{[H_2Cit^-]} = pK_{a2} + \log \frac{n'}{100-n'}$$

Pentru $n'=50\%$, se înregistrează al doilea punct de semi-echivalență: $pH = pK_{a2} = 4,11$

5. **0,5 p** La a doua echivalență: $HCit^{2-}$ format se comportă ca un amfolit, generând un nou sistem tampon:



$$\text{Prin urmare: } pH_{e2} = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2} = 5,33$$

6. **0,5p** Pe parcursul titrării celei de a treia trepte de disociere, titrarea pentru HCit^{2-} :
 $n\%$ - gradul de neutralizare (titrare), când în sistem se vor afla: $(100-n)\%$ HCit^{2-} și $n\%$ Cit^{3-} .

Aplicând relația Henderson-Hasselbalch: $\text{pH} = \text{p}K_{a3} + \log \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]} = \text{p}K_{a3} + \log \frac{n}{100-n}$

Pentru $n=50\%$, se înregistrează al doilea punct de semi-echivalență: $\text{pH} = \text{p}K_{a3} = 6,55$

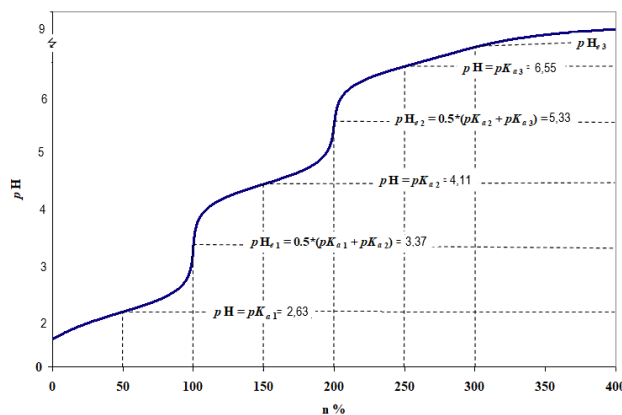
7. **1 p** La cea de a treia echivalență: Cit^{3-} format se comportă ca o bază slabă, prin urmare, în acord cu relația Henderson-Hasselbalch specifică și ținând cont de faptul că, concentrația inițială, c , s-a diluat de 4 ori pe parcursul titrării, adică: $c_{\text{Cit}^{3-}} = \frac{c}{4}$, vom avea:

$$\text{pH}_{e3} = 7 + \frac{\text{p}K_{a3}}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{c}{4} = 7 + 3,28 - 0,803 = 9,48$$

8. **1 p** După cea de a treia echivalență, pH-ul se va determina în prezența unui exces de bază, NaOH.
 n'' = excesul de bază tare

Aplicând relația Henderson-Hasselbalch: $\text{pH} = 14 + \log c + \log \frac{n''}{100-n''}$

1 p Trasarea curbei de titrare:



Comentarii privind caracteristicile curbei de titrare:

- pentru fiecare etapă de neutralizare se înregistrează un salt de pH egal cu $(\text{p}K_{an} - \text{p}K_{an-1})$;
- a treia echivalență prezintă o creștere neglijabilă a pH-ului;
- punctele de semi-echivalență depind doar de valorile constantelor de aciditate corespunzătoare;
- după a treia echivalență, pH-ul depinde doar excesul de bază;
- punctele de echivalență pentru etapele dintre $n = 1$ și $n = N - 1$ depind doar de valorile constantelor de aciditate;
- concentrația acidului citric influențează doar pH-ul inițial și valorile ultimului punct de echivalență.

I.3. – 5p

- Aciditatea în mEq/L

$$m_{\text{Eg/L}} = \frac{c_{\text{NaOH}} (\text{mol/L}) \cdot V_{\text{NaOH}} (\text{mL}) \cdot 1000}{V_{\text{proba}} (\text{mL})}$$

- Aciditatea în g acid citric/L (echivalent)

$$g_{\text{acid citric/L}} = \frac{c_{\text{NaOH}} (\text{mol/L}) \cdot V_{\text{NaOH}} (\text{L}) \cdot E_{\text{g acid citric}} (\text{g/eq})}{V_{\text{proba}} (\text{mL})}$$

$$E_{\text{g acid citric}} = (192,120 \text{ g/mol})/3 = 64,04 \text{ g}$$

2p - Coca-Cola

- Aciditatea în mEq/L = $(0.0992 \times 8.60 \times 1000)/10 = 85,31 \text{ mEq/L}$
- Aciditatea în g acid citric/L (echivalent) = $(0.0992 \times 0.0086 \times 64.04)/(10) = 0.00546 \text{ g/mL}$

2p - Fanta

- Aciditatea în mEq/L $= (0.0992 \times 6.50 \times 1000) / 10 = 64,48 \text{ mEq/L}$
- Aciditatea în g acid citric/L (echivalent) $= (0.0992 \times 0.00650 \times 64.04) / (10) = 0.00412 \text{ g/mL}$

1p - Comparație

Coca-Cola are ATT mai mare decât Fanta.

Diferența procentuală raportată la Fanta este:

$$\frac{85,312 - 64,480}{64,480} \times 100 = 32,31\%$$

Adică, Coca-Cola are o aciditate totală titrabilă cu 32,31% mai mare decât Fanta.

Diferența absolută este:

- în mEq/L:
 $85,31 - 64,48 = 20,83 \text{ mEq/L}$
- în g acid citric/L:
 $5,46 - 4,13 = 1,33 \text{ g/mL}$

I.4. – 5p

$$pT < pHe \quad ET\% = - \frac{[H_3Cit]_{nereactionat}}{[H_3Cit]_{initial}} \cdot 100 = - \frac{10^{-pT}}{10^{-pT} + K_a} \cdot 100$$

$$pT > pHe \quad ET\% = \frac{[NaOH]_{in\ exces}}{[H_3Cit]_{initial}} \cdot 100 = \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c} \cdot 100$$

unde:

V_1 = volumul initial al acidului de concentrație 0,100 M

V_2 = volumul soluției la pH=pT (când nu se mai adaugă bază); la prima echivalență, $V_2=20$ mL; la a doua echivalență, $V_2=30$ mL; la a treia echivalență, $V_2=40$ mL

$$[H_3Cit]_{nereactionat} = V_2 \cdot 10^{-pT}$$

$$[H_3Cit]_{initial} = V_1 \cdot c = 10 \cdot 0,1 = 1$$

$$[NaOH]_{in\ exces} = V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}$$

2p - Eroarea de titrare – prima echivalență – $pH_{e1}=3,37$

1. Galben de metil, $pT=3,3 \rightarrow pT < pH_{e1}$

$$ET\% = - \frac{10^{-pT}}{10^{-pT} + K_{a1}} \cdot 100 = -17,6\%$$

2. Metil oranj, $pT=3,7 \rightarrow pT > pH_{e1}$

$$ET\% = + \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c} \cdot 100 = 1,0 \cdot 10^{-7}\%$$

3. Fenolftaleina, $pT=9,3 \rightarrow pT > pH_{e1}$

$$ET\% = + \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c} \cdot 100 = 3,9 \cdot 10^{-2}\%$$

2p- Eroarea de titrare – a doua echivalență – $pH_{e2}=5,33$

1. Roșu de metil, $pT = 5,1 \rightarrow pT < pH_{e2}$

$$ET\% = - \frac{10^{-pT}}{10^{-pT} + K_{a2}} \cdot 100 = -9,2\%$$

2. Roșu de fenol, $pT=7,9 \rightarrow pT > pH_{e2}$

$$ET\% = + \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c} \cdot 100 = 2,38 \cdot 10^{-3}\%$$

3. Fenolftaleina, $pT=9,3 \rightarrow pT > pH_{e2}$

$$ET\% = + \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c} \cdot 100 = 5,9 \cdot 10^{-2}\%$$

2p - Eroarea de titrare – a treia echivalență – $pH_{e3}=9,48$

1. Fenolftaleina, $pT=9,3 \rightarrow pT < pH_{e3}$

$$ET\% = - \frac{10^{-pT}}{10^{-pT} + K_{a3}} \cdot 100 = -0,1\%$$

2. Galben de alizarină, $pT=11,0 \rightarrow pT > pH_{e3}$

$$ET\% = + \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c} \cdot 100 = 4,0\%$$

1p – Alegerea indicatorului – Pentru fiecare treaptă de echivalență se pot identifica indicatori care să prezinte o valoare minimă a erorii de titrare:

- Prima echivalență – metiloranj $ET\% = 1,0 \cdot 10^{-7}\%$
- A doua echivalență – roșu de fenol $ET\% = 2,38 \cdot 10^{-3}\%$
- A treia echivalență – fenolftaleina $ET\% = -0,1\%$

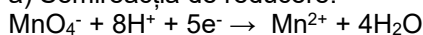
Însă, se observă că, fenolftaleina prezintă $ET\%$ care se încadrează în condiția impusă de 0,1% $ET\%$ pentru toate cele trei puncte de echivalență: $3,9 \cdot 10^{-2}\%$; $5,9 \cdot 10^{-2}\%$ și $-0,1\%$.

Prin urmare, se recomandă folosirea fenolftaleinei pentru efectuarea titrării acidului citric cu NaOH.

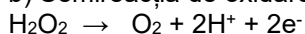
II. CHIMIE ANALITICĂ (15p)

1. 3p - Reacțiile redox

a) Semireacția de reducere:



b) Semireacția de oxidare:



c) Reacția globală



2. 7p - Calculul curbei de titrare

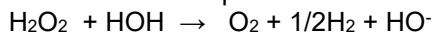
a) **1p** - Înainte de adăugarea agentului de titrare

$$[MnO_4^-] = 0$$

$$\downarrow \quad E = E_{O_2/H_2O_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[O_2]}{[H_2O_2]} \rightarrow E \rightarrow \infty$$

$$[O_2] = 0 \text{ și } [H_2O_2] = c$$

Se manifestă comportamentul redox al apei.



b) **2p** - Înainte de echivalență, pe parcursul titrării

Se consideră n = grad de oxidare

Potențialul este determinat de cuplul: O_2/H_2O_2

Ecuția lui Nernst:

$$E = E_{O_2/H_2O_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[O_2][H^+]^2}{[H_2O_2]} \rightarrow E = 0,68 + \frac{0,059}{2} \log \frac{n}{100 - n}$$

$$\text{Pentru } n=50\% \rightarrow E = E_{O_2/H_2O_2}^0 = 0,68 \text{ V}$$

În această zonă, potențialul crește lent, deoarece concentrația peroxidului scade progresiv.

c) **2p** - La echivalență

$$E = \frac{2 \cdot E_{O_2/H_2O_2}^0 + 5 \cdot E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0}{2+5} = \frac{1,36+7,55}{7} = 1,27 \text{ V}$$

b) 2p - După echivalență

Se consideră $n' =$ excesul de oxidant

Potențialul este determinat de cuplul: $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

Ecuția lui Nernst:

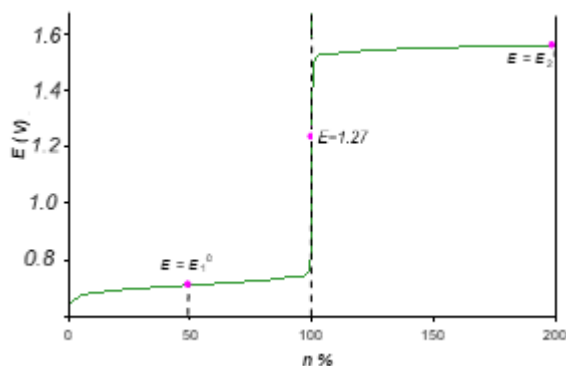
$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \rightarrow E = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{n'}{100}$$

În această zonă, potențialul are valori mai mari și crește în funcție de excesul de permanganat.

Pentru un exces $n'=100\%$, potențialul va deveni: $E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1.51 \text{ V}$

3. 5p - Aspectul curbei de titrare

Curba de titrare $E = f(n)$ are următorul aspect:



- la început, potențialul este apropiat de valoarea caracteristică sistemului ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$), adică în jurul valorii de (0,68V);
- înainte de echivalență, potențialul crește lent;
- în apropierea punctului de echivalență, la $V_e = 20\text{cm}^3$, $n=100\%$, apare un salt brusc de potențial;
- valoarea potențialului la echivalență depinde de valoarea potențialelor standard ale cuplurilor redox implicate;
- după echivalență, potențialul este controlat de cuplul $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ și se stabilizează la valori mai ridicate.

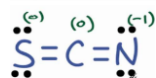
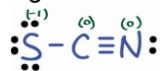
I. CHIMIE COORDINATIVĂ (15p)

III.1. 1p AgI este un compus fotosensibil care se descompune la lumină în Ag și I₂.

III.2. 2p Ionul Ag^+ este un acid Lewis slab și, conform teoriei Pearson, preferă să formeze compuși cu baze Lewis slabe. Dintre ionii halogenură, I⁻ este baza Lewis cea mai slabă. În consecință, AgI este cea mai stabilă halogenură din seria (AgF, AgCl, AgBr, AgI). Caracterul covalent al legăturii Ag-halogen crește de la AgF < AgCl < AgBr < AgI.

III.3. 4p

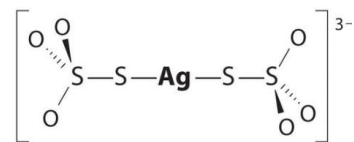
$\text{AgCl} + \text{KSCN}_{\text{exces}} = \text{K}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ ditiocianatoargenta(I) de potasiu



- structura mai stabilă pentru că sarcina (formală) negativă este atribuită atomului cu cel mai pronunțat caracter electronegativ

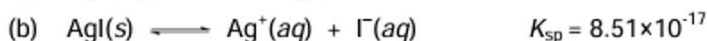
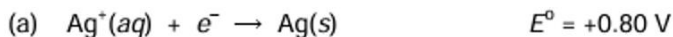
III.4. 3p

$\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{\text{exces}} = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$



ditosulfatoargenta(I) de sodiu

III.5. 5p



Potențialul standard pentru semireacția de reducere $[\text{AgI}_3]^{2-}/\text{Ag}^0$.

Pentru (a): $\Delta G^0 = -nFE^0$

$$\Delta G_a^0 = -nFE^0 = (-1)(96485)(0.8) = -77188 \text{ J/mol}$$

Pentru (c): $\Delta G^0 = -RT \ln K$

$$\Delta G_c^0 = -RT \ln K = -(8.314)(298)(\ln 10^{14}) = -79867 \text{ J/mol}$$

Pentru semireacția de reducere:



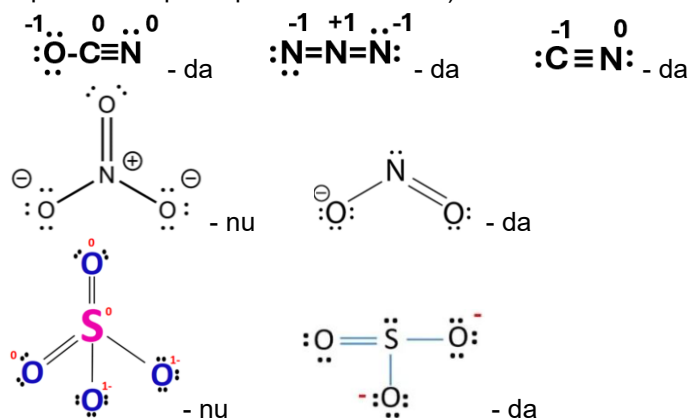
$$\Delta G^0 = \Delta G_a^0 - \Delta G_c^0 = 2679 \text{ J/mol}$$

$$E^0 = -\Delta G^0/(nF) = -2679/96485 = 0.028 \text{ V}$$

II. CHIMIE COORDINATIVĂ (20p)

IV.1. 6p

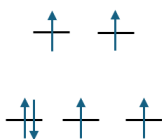
Pentru a funcționa ca liganzi ambidentați, este necesară existența a 2 atomi donori diferiți (care să conțină cel puțin o pereche neparticipantă de electroni).



IV.2. 3p

Liganzii *izotiocianato* exercită un câmp cristalin mai puternic în jurul ionului metalic. Complexul absoarbe la lungimi de undă mai mici (este portocaliu – absoarbe în albastru, între 430-480 nm), deci energii mai mari, corelate cu parametrul de scindare în câmp cristalin.

IV.3. 7p $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2] =$ geometrie octaedrică; configurație electronică Fe^{2+} , d^6 .



Paramagnetic

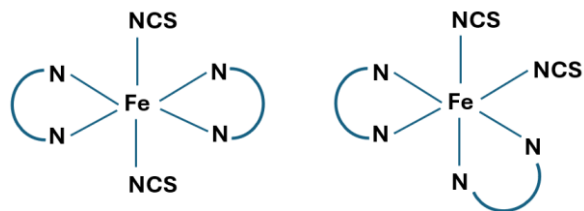
Moment magnetic generat de 4 electroni



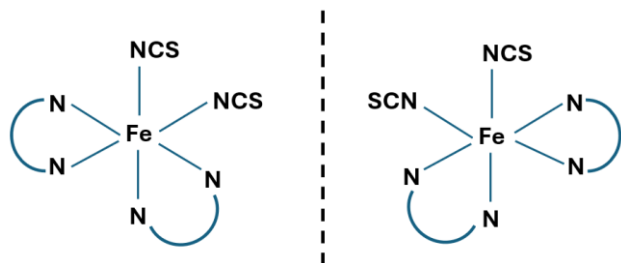
Diamagnetic

Moment magnetic = 0

IV.4. 4p Pentru complexul $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$, desenați izomerii posibili și identificați tipul de izomerie. Izomeri geometrici *cis-trans*:



Izomeri optici pentru izomerul *cis*:



Izomeri de legatura:

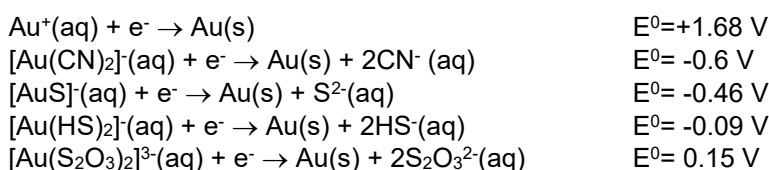
Fe-NCS

Fe-SCN

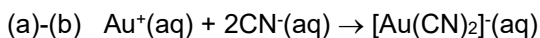
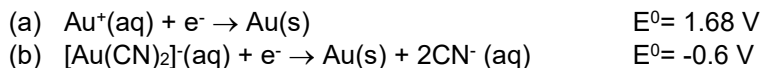
Izotiocianato

tiocianato

III. CHIMIE ANALITICĂ (10p) și CHIMIE COORDINATIVĂ (10p)



V.1. 2p Calculați constanta de echilibru pentru reacția $\text{Au}^+(\text{aq}) + 2\text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}(\text{aq})$ și apreciați tăria acidului $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.



$$\Delta G^0 = \Delta G_a^0 - \Delta G_b^0$$

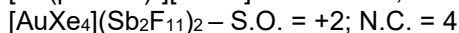
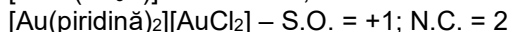
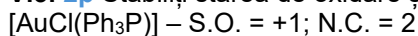
$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$E^0 = E_a^0 - E_b^0 = 1.68 - (-0.6) = 2.28 \text{ V}$$

Baza conjugată, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$, este stabilă pe baza potențialului favorabil (corelat cu constanta de formare) de obținere a acestui ion complex

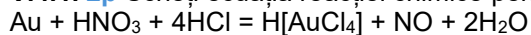
V.2. 2p $\text{CN}^{-} > \text{S}^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{HS}^{-}$

V.3. 2p Stabiliți starea de oxidare și numărul de coordinație pentru aur în următorii complecși:

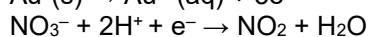
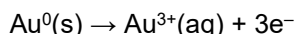


V.4. 4p

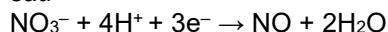
V.4.1. 2p Scrieți ecuația reacției chimice pentru dizolvarea aurului (și semireacțiile redox)



sau

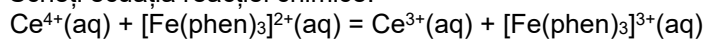


sau

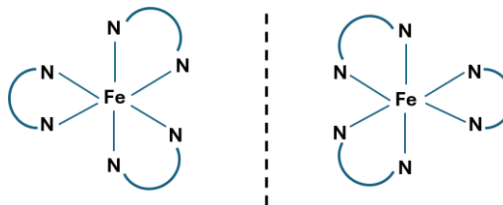


V.4.2. 2p Determinați hibridizarea ionului metalic central din ionul complex rezultat și stabiliți geometria corespunzătoare, știind că ionul complex este diamagnetic.

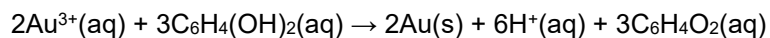
dsp^2 – plan pătrată (pentru o configurație d^8)

V.5. 10p**V.4.1. 2p** Scrieți ecuația reacției chimice:**4p** Desenați formula structurală a ionului complex $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ și izomerii posibili.

Izomeri optici :

**V.4.2. 4p** Calculați masa de Au din 0.4685 g minereu dacă după titrarea indirectă se știe că a fost necesar un volum de 35.68 mL de soluție de hidrochinonă ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) 0.0250 M pentru a precipita întreaga cantitate de Au^{3+} din soluție.

Număr de moli de hidrochinonă = 0.000892

Raportul molar Au^{3+} :hidrochinonă este de 2:3, deci numărul de moli de Au^{3+} , respectiv de Au, este 0.000594.

Masa de aur este 0.1171 g.