

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021
Proba de baraj
17 aprilie
Chimie analitică II
Barem de evaluare și de notare

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor!

Subiectul I _____ (10 puncte)

a. _____ (5 puncte)

$C = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ – concentrația analitică a cationului Sn^{2+}

$$\text{pH} = 4,5$$

$$[\text{HO}^-] = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$$

$$C = [\text{Sn}^{2+}] + [\text{SnOH}^+] + [\text{Sn}(\text{OH})_2] + [\text{SnCl}^+] + [\text{SnCl}_2] + [\text{SnCl}_3^-] + [\text{SnCl}_4^{2-}]$$

Se calculează constantele globale de formare ale speciilor complexe:

$$\beta_i = \prod_{j=1}^i K_j; \beta_1 = 10^{-4}, \beta_2 = 10^{-5}, \beta_3 = 10^{-6}, \beta_4 = 10^{-7};$$

$$\beta'_i = \prod_{j=1}^i K'_j; \beta'_1 = 10^2, \beta'_2 = 3,16 \cdot 10^3, \beta'_3 = 3,16 \cdot 10^4, \beta'_4 = 10^5;$$

$$[\text{SnOH}_i^{2-i}] = [\text{Sn}^{2+}] \cdot \beta_i \cdot [\text{HO}^-]^i$$

$$[\text{SnCl}_i^{2-i}] = [\text{Sn}^{2+}] \cdot \beta'_i \cdot [\text{Cl}^-]^i$$

$$C = [\text{Sn}^{2+}] \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^2 \beta_i \cdot [\text{HO}^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta'_i \cdot [\text{Cl}^-]^i \right)$$

Notam :

$$\left(1 + \sum_{i=1}^2 \beta_i \cdot [\text{HO}^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta'_i \cdot [\text{Cl}^-]^i \right) = N$$

$$N = 1,35 \cdot 10^5;$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ M};$$

$$\text{P.I.} = [\text{Sn}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 5,78 \cdot 10^{-27} < K_s$$

Precipitarea nu are loc!

b. _____ (3 puncte)

Din condiția $\text{P.I.} \leq K_s$ se determină C_{\max}

C_{\max} – concentrația analitică maxim admisă pentru cationul Sn^{2+} , în condițiile problemei

$$\alpha_{\text{Sn}^{2+}} \cdot C_{\max} \cdot [\text{HO}^-]^2 = K_s$$

$$\alpha_{\text{Sn}^{2+}} = 1/N$$

$$C_{\max} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$m_{\max} = 0,7695 \text{ g}$$

$$\Delta m = 0,7695 - 0,7410 = 0,0285 \text{ g}$$

eroarea maxim admisă este de **3,85%**

C. _____ (2 puncte)

Pentru echilibrul:



Avem constanta:

$$K^{0,059} \cong 1,66 \cdot 10^{73} \gg \gg 1$$

în condiții standard (pH = 0, concentrații ale formelor oxidate egale cu ale formelor reduse, 298K, etc).
Prin urmare echilibrul este complet deplasat în sensul formării produșilor de reacție!

Din ecuațiile lui Nernst

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \text{potențialul cuplului ce conține reducătorul};$$

$$E_2^0 = E_2^0 - 0,059\text{pH} - \text{potențialul normal condiționat de pH pentru cuplul ce conține oxidantul};$$

putem trage câteva concluzii:

- Creșterea pH-ului, în anumite limite, pentru a nu modifica natura echilibrelor din sistem, conduce la scăderea potențialului cuplului ce conține oxidantul;
- Scăderea concentrației cationului Sn^{2+} , prin implicarea acestuia în echilibrele de complexare, conduce la creșterea potențialului cuplului ce conține reducătorul;

Ca urmare a micșorării diferenței de potențial, constanta de echilibru scade și echilibrul se deplasează spre dreapta!

Prin urmare putem afirma cu certitudine că soluția preparată conform rețetei este mai stabilă la oxidarea cu oxigen atmosferic decât o soluție preparată, clasic, prin dizolvarea de sare (SnCl_2) în apă.

*Barem elaborat de:
Vlad Chiriac*