

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021
Proba de baraj
17 aprilie
Chimie analitică II

Subiectul I

(10 puncte)

Una dintre cele mai dificile sarcini, în laboratorul de chimie analitică calitativă, este prepararea soluțiilor sintetice care conțin ioni Sn^{2+} . Aceste soluții se obțin prin dizolvarea unei sări a staniului divalent, de obicei SnCl_2 . Dificultatea obținerii unei soluții se datorează tendinței accentuate de hidroliză a acvocomplexul cationului Sn^{2+} . Producții de hidroliză sunt greu solubili ceea ce are drept rezultat obținerea unui sistem eterogen și nu a unei soluții. Un alt aspect delicat, este dat de caracterul reducător extrem de pronunțat al cationului Sn^{2+} . Trebuie evitată oxidarea acestuia cu oxigenul atmosferic, motiv pentru care soluțiile care conțin cation Sn^{2+} se prepară pe loc și se utilizează imediat deoarece în timp se degradează (de exemplu: soluțiile de Sn^{2+} sau soluția de $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ utilizată la identificarea cationului Bi^{3+}).

Pentru a prepara o soluție sintetică care să conțină cationi Sn^{2+} se utilizează următoarea rețetă:

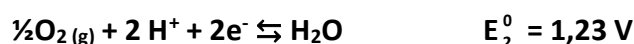
- se cântărește o masă de **0,7410 g** clorură de staniu (II) anhidră ($\mu_{\text{SnCl}_2} = 190 \text{ g/mol}$);
- se transvazează într-un balon cotat de **500 mL**;
- se adaugă, prin pipetare, **1,58 mL HCl** de concentrație **10^{-2} M** ;
- se aduce la semn utilizând o soluție de **NaCl** de concentrație **1 M**.

Neglijând pierderile, tăria ionică a soluției obținute (activitatea este considerată egală cu concentrația speciei), precum și implicarea cationilor în alte echilibre decât cele de complexare și de solubilitate:

- a. Demonstrează prin calcul că respectând rețeta se obține o soluție (nu are loc formarea de precipitat).
- b. Calculează care este eroarea maximă de cântărire admisă, în procente de masă, astfel încât să nu se formeze precipitat.
- c. Justifică, prin calcul, de ce trebuie preparate soluții „proaspete” de cationi Sn^{2+} . Soluția preparată după rețeta dată poate fi considerată mai stabilă decât o soluție preparată, clasic, prin dizolvarea de sare în apă?

Se dau:

- Sn^{2+} formează cu ionii HO^- complecși cu cifra de coordinare maximă $n = 4$ pentru care se dau constantele de formare în trepte: $K_1 = 10^{-4}$, $K_2 = 10^{-5}$, $K_3 = 10^{-6}$, $K_4 = 10^{-7}$;
- Sn^{2+} formează cu ionii Cl^- complecși cu cifra de coordinare maximă $n = 4$ pentru care se dau constantele de formare în trepte: $K'_1 = 10^2$, $K'_2 = 31,6$, $K'_3 = 10$, $K'_4 = 3,16$;
- Produsul de solubilitate pentru $\text{Sn}(\text{OH})_2$ este $K_s = 6 \cdot 10^{-27}$;
- Potențiale normale standard pentru cuplurile:



Subiectele au fost propuse de:

Conf.dr. Vlad Chiriac, Universitatea de Vest din Timișoara

Notă:

Problema propusă are ca sursă de inspirație articolul „Spectrophotometric determination of the stability of tin(II) chloride complexes in aqueous solution up to 300°C” autori Müller, B. și Seward, T.M., „Geochimica et Cosmochimica Acta”, Vol. 65, No. 22, pp. 4187–4199, 200.

Constantele de formare în trepte au fost adaptate după valorile publicate în „Predicted formation constants using the unified theory of metal ion complexation” autori Brown, P.L. și Wanner, H., OECD – NEA, Paris, 1987.

Valorile potențialelor normale standard au fost preluate din „CRC Handbook of Chemistry and Physics” W. M. Haynes, W.M., David R. Lide, Thomas J. Bruno, CRC Press (2016) -97th online edition.