



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

Proba de baraj

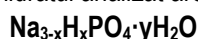
Chimie analitică 2 - Barem

Subiect

(10 de puncte)

Cristalohidratul analizat are formula generală

2 puncte



Notăm masa moleculară a cristalohidratului cu „ μ ”.

Notăm cu „ a ” numărul de mmoli de cristalohidrat ce este titrat

Deci:

$$a = \frac{m_s \cdot 10^3}{\mu} \cdot \frac{V_p}{V_s} = \frac{1 \cdot 10^3}{\mu} \cdot \frac{10}{100} = \frac{100}{\mu} \text{ mmol}$$

Numărul de mmoli de NaOH utilizați la titrarea probei este:

$$V_{\text{NaOH}} = V_m \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot F_{\text{NaOH}}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 10 \cdot 10^{-1} \cdot 1,005$$

$$V_{\text{NaOH}} = 1,005 \text{ mmol}$$

Soluția rezultată după titrare are $\text{pH}_m = 10$

3 puncte

În această soluție

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}$$

Speciile ce provin din echilibrele de deprotonare ale acidului ortofosforic au următoarea distribuție (au următoarele fracții molare):

$$C = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$\alpha_3 = \alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} + K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [\text{H}^+] + K_{1a} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C}$$

$$\alpha_2 = \alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{K_{1a} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} + K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [\text{H}^+] + K_{1a} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C}$$

$$\alpha_1 = \alpha_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [\text{H}^+]}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} + K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [\text{H}^+] + K_{1a} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C}$$

$$\alpha_0 = \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a}}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} + K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot [\text{H}^+] + K_{1a} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C}$$

Pentru $[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}$ obținem:

$$\alpha_3 = 0$$

$$\alpha_2 = 0,0010$$

$$\alpha_1 = 0,9891$$

$$\alpha_0 = 0,0099$$

3 puncte

Ținând cont de valoarea pH-ului din soluția ce rezultă după titrare și din valorile K_{ia} titrarea se realizează neutralizând complet acidul sulfuric și HPO_4^{2-} .
Prin urmare numărul de mmoli de ioni hidroniu titrați este

$$v_{\text{H}^+} = 2 \cdot \frac{V_1 \cdot V_p}{V_s} \cdot C_a + (x - \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2) \cdot a$$

$$v_{\text{H}^+} = 1 + (x - 0,9891 - 2 \cdot 0,0010) \cdot \frac{100}{\mu}$$

având în vedere egalitatea

$$v_{\text{NaOH}} = v_{\text{H}^+}$$

obținem ecuația

$$1,005 = 1 + (x - 0,9891 - 2 \cdot 0,0010) \cdot \frac{100}{\mu}$$

$$\mu = \frac{x - 0,9911}{5 \cdot 10^{-5}}, \text{ unde } x \text{ poate lua valorile } 0,1 \text{ sau } 2$$

Se observa rapid ca valoarea $x = 0$ și $x = 2$ nu corespund. Prin urmare singura valoare posibilă este:

2 puncte

$$x = 1$$

Pentru $x = 1$ obținem

$$\mu = 178$$

Ținând cont de valoarea lui μ obținem $y = 2$

Deci recipientul conține:

