



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

IAȘI, 23-27 aprilie 2025

Ediția a LVIII-a

Proba de baraj

Chimie analitică 2 _____ (10 puncte)

Barem de corectare și notare

!!! Orice variantă corectă de rezolvare este punctată !!!

Acidul clorhidric este un acid non oxidant și non complexant. Prin urmare ionii vor fi implicați exclusiv în echilibre acido-bazice.

Avem o soluție de **HCl 1M**, deci $[H_3O^+] = 1\text{ M}$, deci ionii S^{2-} se vor protona integral.

Pentru ionul S^{2-} fracția molară este:

$$x_{S^{2-}} = \frac{K_{1a} \cdot K_{2a}}{K_{1a} \cdot K_{2a} + K_{1a} \cdot [H_3O^+] + [H_3O^+]^2}$$

Ținând cont de solubilitatea în apă a H_2S , avem $C_{H_2S} = 10^{-1}\text{ M}$.

$$[S^{2-}] = x_{S^{2-}} \cdot C_{H_2S}$$

$$[S^{2-}] \approx 10^{-27}\text{ M}$$

În aceste condiții:

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{S_{CuS}}}{[S^{2-}]}$$

$$[Cu^{2+}] \leq 10^{-8}\text{ M}$$

Concluzie:

Dizolvarea CuS prin acidulare (protonarea anionului precipitant) nu este posibilă!

3 puncte

Acidul azotic este un acid oxidant. Pe lângă protonarea anionilor S^{2-} va avea loc și oxidarea acestora.



$$\frac{[S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{K_{1a} \cdot K_{2a}}{[H_3O^+]^2}$$

$$K = \frac{[NO]^2}{[NO_3^-]^2 \cdot [H_3O^+]^2 \cdot [H_2S]^3}$$

Pentru echilibrul (2) avem:

$$K = 10^{\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot \Delta E^0}{0,06}}$$

$$K = 10^{80}$$

Din expresia constantei de echilibru pentru echilibrul (2) avem:

$$[H_2S] = \sqrt[3]{\frac{[NO]^2}{[NO_3^-]^2 \cdot [H_3O^+]^2 \cdot K}} \quad (3)$$

În expresia (3) înlocuim ținând cont de solubilitatea în apă a **NO**:

$$[\text{NO}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$$

Obținem:

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1,8 \cdot 10^{-28} \text{ M}$$

Putem calcula concentrația ionilor S^{2-} ținând cont de relația ce definește echilibrul (1)

$$[\text{S}^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}] \cdot \frac{K_{1a} \cdot K_{2a}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{S}^{2-}] \approx 10^{-54} \text{ M}$$

$$\text{P.I.}_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-55} < K_s_{\text{CuS}}$$

Concluzie:

Putem dizolva CuS prin oxidarea anionului precipitant în mediu acid (oxidare sub acțiunea HNO_3)!!!!

7 puncte