



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
DEVA, 2-7 aprilie 2023
Ediția a LVI-a

Proba de baraj
Barem - Chimie analitică 2

Subiectul I _____ **10 puncte**

a. _____ **3,5 puncte**

Se ține cont de ecuațiile reacțiilor chimice și entalpiile libere ale acestor:

Ecuția	potențialul	Entalpia liberă
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$	$E_1^0 = 0,792 \text{ V}$	ΔG_1
$2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	$E_2^0 = 0,908 \text{ V}$	ΔG_2
$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	$E_3^0 = ?$	ΔG_3

Conform ecuațiilor rezultă că:

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

Din relația

$$\Delta E_i^0 = - \frac{\Delta G_i}{z \cdot F}$$

rezultă

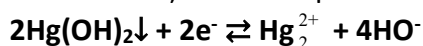
$$-2 \cdot F \cdot E_3^0 = -1 \cdot F \cdot E_1^0 + (-1 \cdot F \cdot E_2^0)$$

Și deci :

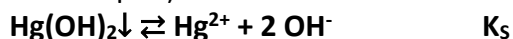
$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0,850 \text{ V}$$

b. _____ **3,5 puncte**

În mediu bazic funcționează cuplul:



Pentru acest cuplu ținem seama de influența echilibrului de solubilitate:



Ecuția Nernst:

$$E_{2,r}^0 = E_2^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg[\text{Hg}^{2+}]$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$E_2^{0,r} = E_2^0 + 0,059 \cdot \lg K_s + 0,118 \cdot \text{pOH}$$

Pentru reacția de disproporționare condiția este :

$$E_1^0 - E_2^{0,r} > 0$$

Din rezolvare $\Rightarrow \text{pH} \leq 2,23$

c. _____ 3 puncte

Se calculează rapoartele

$$r_j = \frac{K_i}{K_{i+1}}, \quad j = 1, 2, 3; i = 1, 2, 3, 4;$$

$r_1 > 1$, $r_2 > 1$ și $r_3 < 1$, deci specia HgCl_3^- nu are domeniu de existență.

Punctele caracteristice de pe diagrama liniara, respectiv valorile pCl^- ce se extrag din relațiile:

$\alpha_0 = \alpha_1$, $\alpha_1 = \alpha_2$ și $\alpha_2 = \alpha_4$, unde α_i este fracția molară a speciei „i”

