

Ministerul Educației, Cercetării și Tineretului

SANDA FĂTU

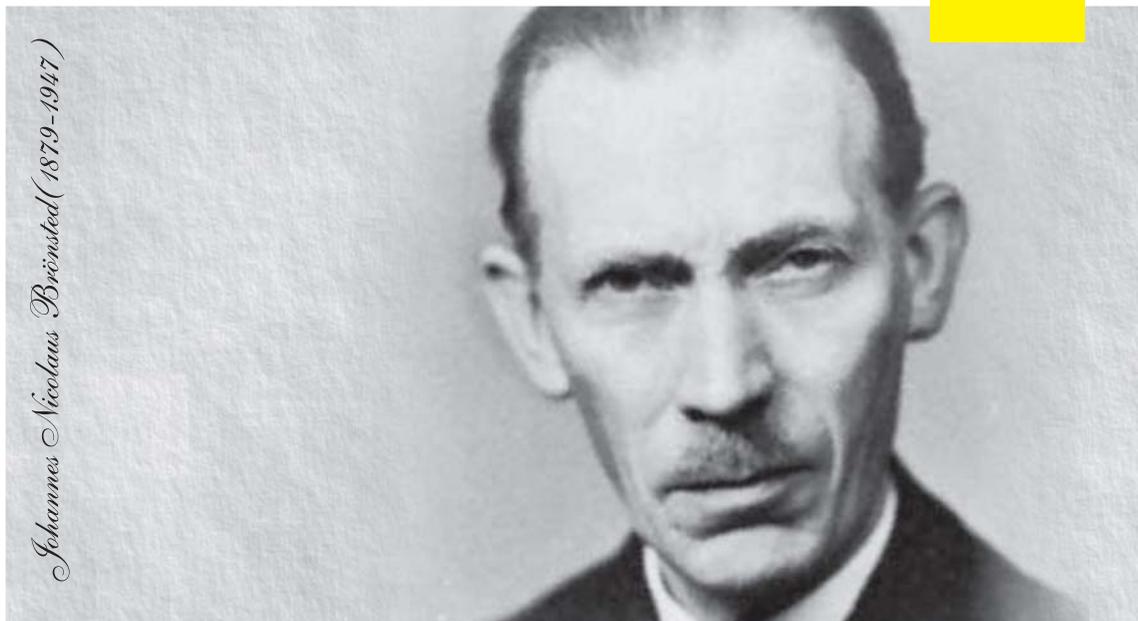
VERONICA DAVID

CORNELIA GRECESCU

LIA COJOCARU

Manual pentru clasa a 12-a

*Johannes Nicolaus Brinsted (1879-1947)*

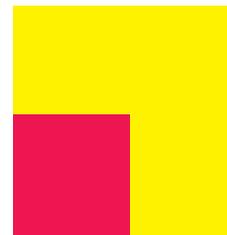


# CHIMIE

C3

*Editura*  
**ALL**





SANDA FĂTU  
VERONICA DAVID  
CORNELIA GRECESCU  
LIA COJOCARU

# CHIMIE

## C3

Manual pentru clasa a 12-a

**filierea vocațională / profil MApN /  
specializarea: matematică-informatică;  
filierea tehnologică / calificări profesionale**





Această carte în format digital (e-book) intră sub incidența drepturilor de autor și a fost creată exclusiv pentru a fi citită utilizând dispozitivul personal pe care a fost descărcată. Oricare alte metode de utilizare, dintre care fac parte împrumutul sau schimbul, reproducerea integrală sau parțială a textului, punerea acestuia la dispoziția publicului, inclusiv prin intermediul Internetului sau a rețelelor de calculatoare, stocarea permanentă sau temporară pe dispozitive sau sisteme – altele decât cele pe care a fost descărcată – care permit recuperarea informațiilor, revânzarea sau comercializarea sub orice formă a acestui text, precum și alte fapte similare, săvârșite fără acordul scris al persoanei care deține drepturile de autor, sunt o încălcare a legislației referitoare la proprietatea intelectuală și vor fi pedepsite penal și/sau civil în conformitate cu legile în vigoare.

---

### **CHIMIE C3: Manual pentru clasa a 12-a**

**Sanda FĂTU, Veronica DAVID, Cornelia GRECESCU, Lia COJOCARU**

Copyright © 2007, 2012 ALL EDUCATIONAL

ISBN 978-973-684-800-1

**Manualul a fost aprobat prin Ordinul ministrului Educației, Cercetării și Tineretului nr. 1262/49 din 6.06.2007 în urma evaluării calitative și este realizat în conformitate cu programa analitică aprobată prin Ordin al ministrului Educației și Cercetării nr. 5959 din 22.12.2006.**

---

Referenți: **prof. gr. I Vasile Griogre**  
**prof. gr. I Constantin Cioinică**

Coperta colecției: **Alexandru Novac**

Redactor: **Mariana Cărbunar**

Tehnoredactare: **Florian Bulmez**

---

#### **Editura ALL**

Bd. Constructorilor nr. 20A, et. 3,  
sector 6, cod 060512, București  
Tel.: 021 402 26 00  
Fax: 021 402 26 10

#### **Distribuție:**

021 402 26 30; 021 402 26 33

#### **Comenzi:**

comenzi@all.ro

**www.all.ro**

---

---

## Cuvânt înainte

Chimia, alături de alte științe ale naturii, reprezintă „nucleul” dezvoltării tehnologiei moderne. Oamenii de știință folosesc cunoștințele de chimie în studiul biologiei, medicinei, tehnicii spațiale sau pentru a găsi soluții de combatere a poluării.

Importanța crescândă a chimiei în tehnica de vârf a secolului al XXI-lea plasează chimia într-o poziție cheie pentru viața oamenilor.

Pe tot parcursul manualului, cunoștințele teoretice sunt însoțite de activități experimentale, ale căror rezolvări sunt puse în evidență prin ilustrații colorate, care urmăresc demonstrarea autenticității fenomenelor chimice.

Exercițiile și problemele, numeroase și variate, însoțesc fiecare temă. Pentru rezolvarea lor, la sfârșitul manualului sunt date indicații și răspunsuri. Testele, care se regăsesc la sfârșitul fiecărui capitol, permit verificarea cunoștințelor acumulate în contexte noi.

# Cuprins

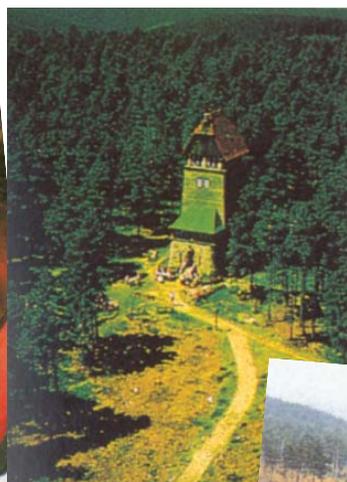
<b>1. Clasificarea sistemelor reactante</b> .....	<b>5</b>
Reacții chimice .....	6
<i>Exerciții și probleme</i> .....	11
<i>Test</i> .....	12
<b>2. Energia și reacțiile chimice</b> .....	<b>13</b>
2.1. Schimburi energetice în reacțiile chimice .....	14
2.2. Procese exoterme și procese endoterme .....	15
2.3. Căldura de reacție .....	17
2.4. Variația de entalpie în reacțiile chimice .....	18
2.5. Legea lui Hess .....	20
2.6. Căldura de dizolvare .....	22
2.7. Căldura de neutralizare .....	23
2.8. Căldura de combustie. Arderea hidrocarburilor .....	24
<i>Exerciții și probleme</i> .....	26
<i>Test</i> .....	28
<b>3. Viteza de reacție</b> .....	<b>29</b>
3.1. Factorul timp în desfășurarea reacțiilor chimice. Reacții rapide. Reacții lente .....	30
3.2. Viteza de reacție .....	32
Legea vitezei .....	35
Rolul catalizatorilor în reacțiile chimice .....	36
<i>Exerciții și probleme</i> .....	38
<i>Test</i> .....	40
<b>4. Echilibre în reacțiile chimice</b> .....	<b>41</b>
4.1. Echilibre acido-bazice .....	42
Reacții acido-bazice .....	43
Constante de echilibru în soluții acido-bazice .....	45
Măsurarea pH-ului soluțiilor apoase de acizi și baze tari .....	47
Măsurarea pH-ului soluțiilor apoase de acizi și baze slabe; $pK_a$ și $pK_b$ .....	48
Titrare acido-bazică .....	51
Soluții tampon .....	53
Soluții tampon în sisteme biologice .....	54
<i>Exerciții și probleme</i> .....	56
<i>Test</i> .....	58
4.2. Echilibre în sisteme redox .....	59
Electroliza, proces redox .....	61
<i>Exerciții și probleme</i> .....	68
<i>Test</i> .....	69
4.3. Reacții cu formare de precipitate .....	70
Identificarea cationilor .....	70
Identificarea anionilor .....	72
Solubilitatea .....	73
<i>Exerciții și probleme</i> .....	74
4.4. Reacții cu formare de combinații complexe .....	75
<i>Exerciții și probleme</i> .....	79
<i>Test</i> .....	81
Aplicații ale principiilor chimiei în tehnologia chimică .....	82
Anexe .....	85
Răspunsuri .....	87

# 1 Clasificarea sistemelor reactante

„Orice cunoștințe din domeniul științelor naturii decurg din nevoile vieții practice.“



Natura trebuie să fie respectată, iubită și protejată.



S. Arrhenius



## Obiective

- Să clasifici reacțiile în funcție de diferite criterii
- Să dai exemple de reacții din fiecare clasă menționată
- Să rezolvi exerciții și probleme care au la bază diferite tipuri de reacții chimice
- Să explici fenomene întâlnite în natură și în viața cotidiană

Simpla contemplare a fenomenelor care au loc în natură, de la încolțirea semințelor și dezvoltarea plantelor, până la înflorirea pomilor și căderea frunzelor, toamna, nu face decât să ne uimească prin diversitatea formelor de manifestare. De-a lungul anilor, oamenii de știință au învățat să observe toate aceste fenomene, studiindu-le în laborator și trăgând importante concluzii formulate în principii și legi.

De ce îngălbenesc frunzele? De ce ard substanțele? De ce se oțetește vinul? De ce alimentele trebuie păstrate la rece? Ce medicamente trebuie luate contra gripei? Cum se poate lupta contra tuberculozei sau a virusului SIDA? Iată numai câteva întrebări la care, pentru a răspunde, chimiștii trebuie să cunoască produși care se pot obține din plante, compoziția aerului, a vinului și a aspirinei, a substanțelor utilizate la fabricarea medicamentelor.

# Reacții chimice

Chimia, ca știință a naturii, studiază structura și proprietățile substanțelor sub aspectul schimbărilor de compoziție, a transformărilor profunde calitative pe care acestea le suferă permanent.



■ Sub acțiunea luminii solare absorbite de clorofilă, plantele verzi sintetizează substanțe organice din dioxid de carbon și apă și eliberează oxigen.

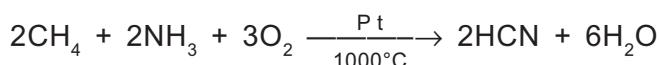
Procesele în care una sau mai multe substanțe chimice, în anumite condiții de temperatură, presiune și concentrație, se transformă în alte substanțe se numesc reacții chimice.

Reacțiile chimice sunt reprezentate prin *ecuații chimice*.

O ecuație chimică indică transformarea:

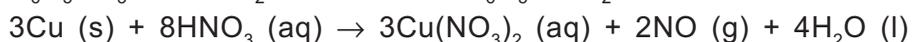
REACTANȚI → PRODUȘI DE REACȚIE

și numărul de moli al substanțelor care participă la transformarea chimică. De exemplu:



Pe lângă numărul de moli (legea conservării masei) pot fi introduse și alte informații referitoare la desfășurarea reacției:

- stările de agregare ale reactanților și ale produșilor de reacție:

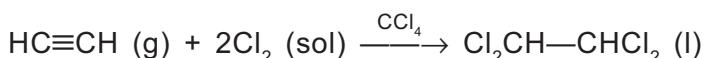


- condițiile de reacție: temperatură, presiune, solvent.

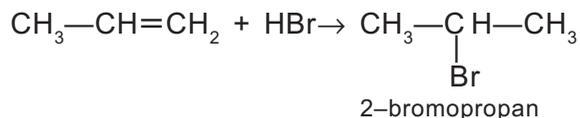
Astfel, reacția acetilenei cu clorul conduce la produși de reacție diferiți, în funcție de mediul în care se desfășoară. Când reactanții sunt în stare gazoasă, reacția este violentă, cu explozie:



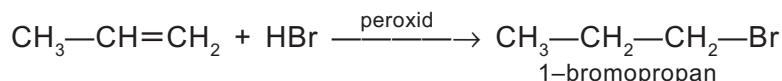
Dacă reactanții sunt dizolvați în  $\text{CCl}_4$ , reacția se desfășoară ca o reacție de adiție:



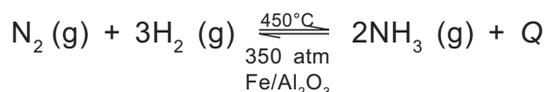
Adiția  $\text{HBr}$  la propenă se face direct, cu respectarea regulii lui Markovnikov:



În prezența unui peroxid, reacția decurge contrar acestei reguli:



- efectul termic care însoțește reacțiile chimice:



■ Din reacția cuprului cu acidul azotic rezultă  $\text{NO}$  care trece ușor în  $\text{NO}_2$  (vapori bruni de hipozotidă).

## Clasificarea reacțiilor chimice

Reacțiile chimice au loc la nivelul atomilor și moleculelor, la nivel microscopic, și sunt influențate de factorii macroscopici care le însoțesc.

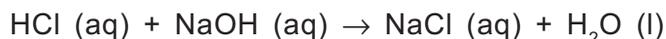
Datorită numărului extrem de mare de reacții chimice s-au abordat diferite criterii de clasificare ale acestora.

### Număr de oxidare

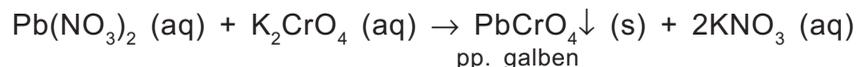
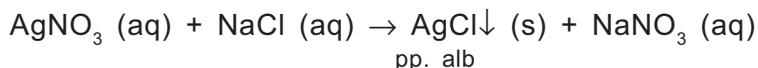
În funcție de numărul de oxidare (N.O.), reacțiile chimice se împart în:

#### • Reacții fără modificarea N.O.:

– Reacții de neutralizare:



– Reacții de schimb sau dublă înlocuire, reacțiile în care două substanțe compuse schimbă între ele unele particule:

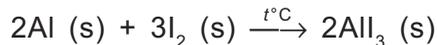


– Reacții de descompunere a carbonaților, reacțiile în care un reactant se transformă în doi sau mai mulți produși de reacție:

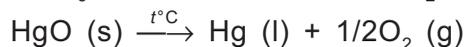


#### • Reacții cu modificarea N.O.:

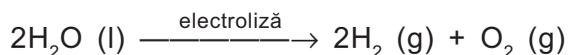
– Reacții de combinare, reacțiile în care doi sau mai mulți reactanți se unesc pentru a forma un singur produs de reacție:



– Reacții de descompunere:



– Electroliza:



– Reacții de ardere:



– Reacții de înlocuire sau substituție, reacțiile în care o substanță simplă înlocuiește un element dintr-o substanță compusă:



■ Dă trei exemple de reacții fără modificarea N.O. și trei exemple de reacții cu modificarea N.O., și realizează-le în laborator.

■ Scrie ecuațiile reacțiilor pentru câte două transformări cu și fără modificarea N.O., folosind ca reactant  $\text{HNO}_3$  cu o bază, cu două săruri și cu un metal inactiv.

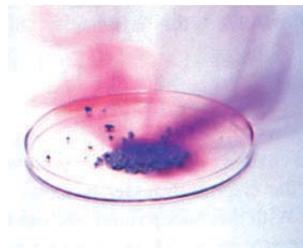
## Aminteste-ți!

■ N.O. reprezintă sarcini reale pentru ioni și sarcini formale pentru atomii dintr-o moleculă.

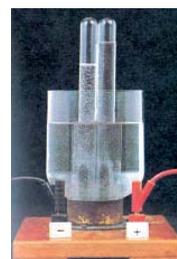
N.O. este egal cu numărul de electroni proprii implicați în formarea legăturilor chimice.



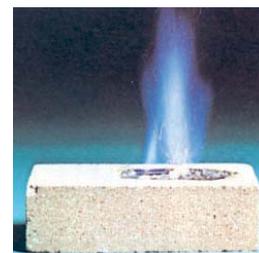
■ Precipitarea AgCl.



■ Reacția Al cu  $\text{I}_2$ .



■ Electroliza apei.



■ Aluminotermie.

## Factori macroscopici

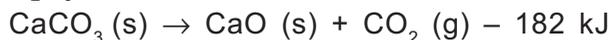
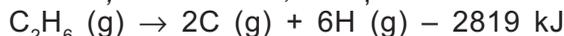
Criteriile de clasificare ale reacțiilor chimice în funcție de factorii macroscopici sunt:

### • **Efectul termic:**

– *Reacții exoterme*, reacțiile care au loc cu degajare de căldură:



– *Reacții endoterme*, reacțiile care au loc cu absorbție de căldură:



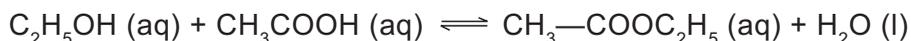
### • **Viteza de reacție:**

– *Reacții lente:*

– ruginirea fierului:

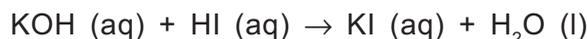


– esterificarea necatalizată a alcoolului etilic cu acid acetic:

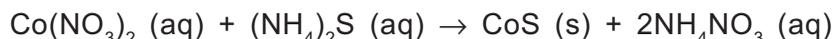


– *Reacții rapide* (ionice):

– reacțiile acizilor cu bazele (reacții de neutralizare):

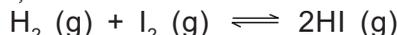


– reacțiile cu formare de precipitat:

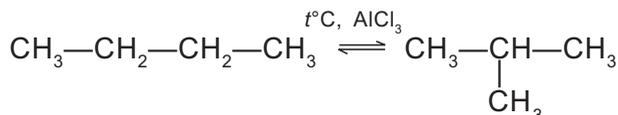


### • **Echilibrul chimic:**

– *Reacții reversibile:*

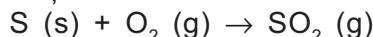


– izomerizarea alcanilor:

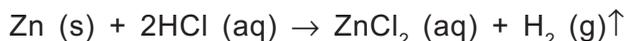


– *Reacții ireversibile:*

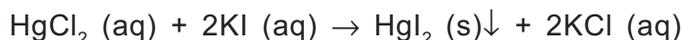
– reacții de ardere:



– reacții cu degajare de gaze:



– reacții cu formare de precipitat:



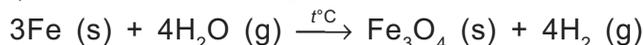
### • **Fazele sistemului**

*Faza* este porțiunea omogenă dintr-un sistem separată de restul sistemului prin suprafețe de separare.

– *Reacții în sisteme omogene* (monofazice):



– *Reacții în sisteme eterogene* (polifazice):



■ Arderea cărbunilor este o reacție exotermă.



■ Pentru solurile acide se folosesc îngrășăminte bazice.



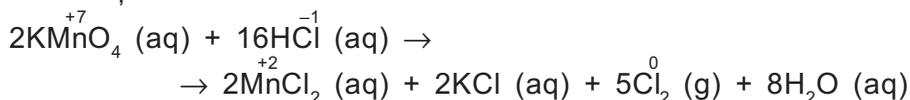
■ Reacția dintre  $\text{NH}_3$  (aq) și  $\text{FeCl}_3$  (aq) conduce la precipitarea  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

## Factori microscopici

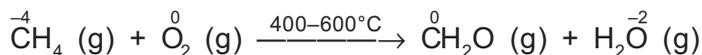
Această clasificare ține cont de particulele implicate în reacțiile chimice: electroni, protoni, ioni, molecule.

– *Reacții de oxido-reducere* (reacții redox), reacțiile cu transfer de electroni, care au loc cu modificarea numărului de oxidare, N.O.:

– obținerea clorului în laborator:

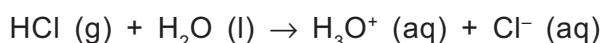


– oxidarea metanului în prezența oxizilor de azot, metodă de obținere a aldehidei formice:

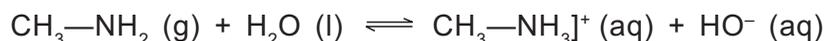


– *Reacții acido-bazice*, reacțiile cu transfer de protoni:

– ionizarea acizilor în apă:

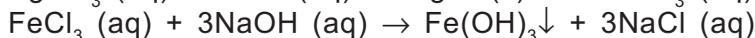
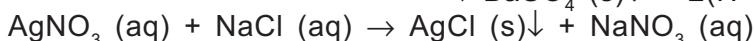
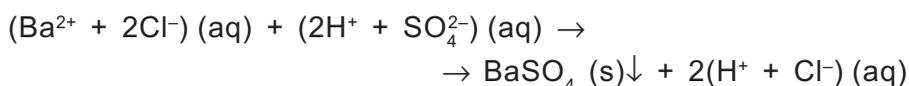


– reacția aminelor cu apa:

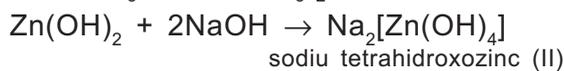


– *Reacții de precipitare*, reacțiile ionice:

– identificarea ionilor:



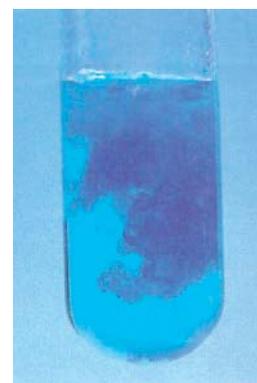
– *Reacții de complexare*, reacțiile cu formare de combinații complexe:



■ Scrie corect ecuațiile următoarelor reacții și completează tabelul de mai jos:



■ Dintre două lame metalice, una de Zn și alta de Cu, în soluție de HCl, doar Zn reacționează.



■ Hidroxidul de cupru (bază insolubilă) se obține prin adăugarea de NaOH într-o soluție de  $\text{CuSO}_4$ .

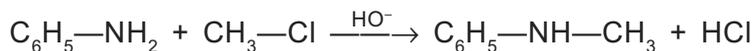
Nr. crt.	Reacții	Factori macroscopici			Factori microscopici		Importanță
		Efect termic	Viteză de reacție	Echilibru	Reacții cu modificarea N.O.	Reacții fără modificarea N.O.	
1.	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$						
2.	$\text{HCl}(\text{aq}) + \text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{KCl}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$						
3.	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{rC} \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) - Q$						obținerea fontei
4.	$\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$						
5.	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \text{HONO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$						

## Aminteste-ți!

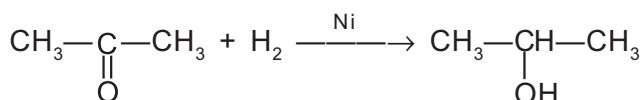
■ Reacțiile substanțelor organice sunt procese complexe, în decursul cărora se desfac legăturile covalente din moleculele reactanților și se refac covalențe în moleculele produșilor de reacție.

Reacțiile la care participă substanțele organice se pot clasifica în funcție de natura legăturilor scindate în procesele chimice. Astfel, ele pot fi:

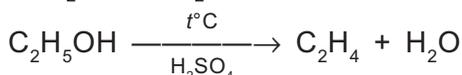
– *Reacții de substituție*, reacțiile în care se scindează legăturile  $\sigma$  din substrat:



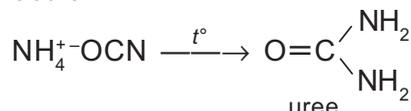
– *Reacții de adiție*, reacțiile în care sunt implicate legăturile  $\pi$  din substrat:



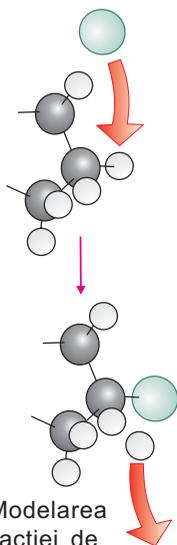
– *Reacții de eliminare*, reacțiile care decurg cu formarea unor legături multiple, prin eliminarea intramoleculară a unor molecule mici ( $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc.):



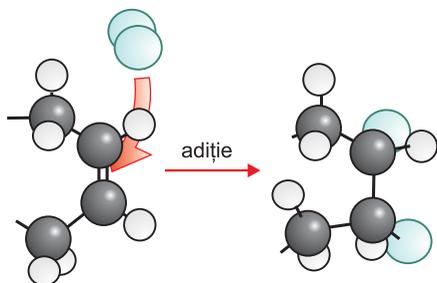
– *Reacții de transpoziție*, reacțiile care se desfășoară prin schimbarea poziției unor atomi sau a unei grupe de atomi într-o moleculă:



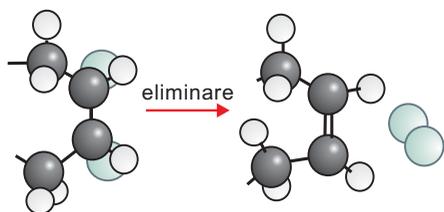
În chimia organică, reacțiile se clasifică și în funcție de natura fragmentului introdus: acilare ( $\text{R—C}(=\text{O})$ ), alchilare ( $\text{R—}$ ), hidrogenare ( $\text{—H}$ ), nitrare ( $\text{—NO}_2$ ) etc.



■ Modelarea reacției de substituție.



■ Modelarea reacției de adiție.



■ Modelarea reacției de eliminare.

## Exerciții și probleme

I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Combustia metanului este o reacție de .....
2. Sublimarea naftalinei este un proces .....
3. Descompunerea pietrei de var este o reacție... după efectul termic și se folosește pentru obținerea ...
4. În reacția de izomerizare, pentanul se transformă în ..... sau .....
5. Hidroxidul de cupru este o bază ... și se obține în urma unei reacții de ... dintre ... și o bază tare.
6. Aldehida formică are caracter ... care se pune în evidență cu reactivul Tollens.

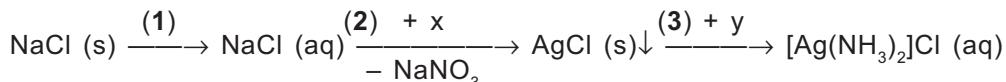
II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F(fals):

1. Alumiul este un metal amfoter care se dizolvă atât în acizi, cât și în baze tari.
2. Reacția benzenului cu clorura de propil este o reacție de acilare.
3. Numerele de oxidare (N.O.) sunt sarcini formale prin care se apreciază modificarea distribuției sarcinilor la atomii implicați într-un proces redox.
4. Fermentația alcoolică a glucozei este un proces reversibil.

- Soluția obținută prin amestecarea a 200 mL HCl 0,1M cu 100 mL KOH 0,1M nu conduce curentul electric.
- Azotatul de amoniu, sare folosită ca îngrășământ, conține în structura sa un ion complex.

### III. Alege răspunsul corect.

- Referitor la șirul de transformări de mai jos:



- procesul 1 este un proces  $\frac{\text{chimic}}{\text{fizic}}$  și se numește  $\frac{\text{dizolvare}}{\text{hidroliză}}$ ;
  - procesul 2 este un proces  $\frac{\text{fizic}}{\text{chimic}}$  și se numește  $\frac{\text{dizolvare}}{\text{precipitare}}$ ;
  - procesul 3 este un proces de  $\frac{\text{neutralizare}}{\text{complexare}}$  și este o reacție  $\frac{\text{redox}}{\text{fără modificarea N.O.}}$ .
- Prin arderea a 162 g cauciuc polibutadienic, atmosfera se poluează cu un volum (c.n.) de:
    - 26,88 L CO<sub>2</sub>; b) 268,8 L CO<sub>2</sub>; c) nu se poluează; d) 300 L CO<sub>2</sub>.
  - La adăugarea unei cantități de acid în apă:
    - concentrația ionilor hidroxid crește; b) concentrația ionilor hidroxid scade; c) concentrația ionilor hidroniu crește și concentrația ionilor hidroxid crește; d) concentrația ionilor hidroniu devine egală cu concentrația ionilor hidroxid.
  - Prezența acetilenei în gazele rezultate la piroliza metanului se pune în evidență cu:
    - reactiv Tollens; b) reactiv Fehling; c) [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl; d) apă de brom.

### IV. Rezolvă.

- Folosind următorii reactanți HCl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Zn, CuSO<sub>4</sub>, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>O, scrie paisprezece ecuații corespunzătoare reacțiilor posibile și indică tipul acestora.  
*Indicație:* Zincul este un metal amfoter.
- Acidul sulfuric se poate obține prin reacția dintre iodură de potasiu și acid sulfuric:  

$$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$$
 Stabilește coeficienții ecuației reacției și calculează volumul de H<sub>2</sub>S (g) (c.n.) care se va obține prin tratarea a 166 g KI cu 300 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentrație 6 M. Care dintre reactivi este în exces?
- Realizează practic reacția dintre cupru și acid azotic.
  - Determină natura substanțelor notate cu litere și indică tipul reacțiilor respective:  

$$\text{Cu (s)} + \text{HNO}_3 \text{ (aq)} \rightarrow \text{a (aq)} + \text{NO (g)} + \text{H}_2\text{O (l)}$$

$$\text{a} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{b (s)} \downarrow + \text{NaNO}_3 \text{ (aq)}$$

$$\text{b} + 4\text{NH}_3 \text{ (aq)} \rightarrow \text{d (aq)}$$
  - Calculează numărul de moli de substanță d obținută, dacă în reacție participă 6,4 g metal la un randament total de 80%.
- \* Calculează pH-ul soluției obținute prin amestecarea a 600 mL soluție NaOH 0,05M cu 400 mL soluție HCl 0,05M. Determină volumul soluției de reactant de concentrație 0,01M care trebuie adăugat pentru ca soluția obținută să fie neutră.

### V. Scrie ecuațiile următoarelor transformări chimice întâlnite și explică tipul acestora:

- Neutralizarea acidului stomacal cu bicarbonat de sodiu.
- Acțiunea anestezică a chelenui (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl), p.f. = 13°C.
- Spălarea unei răni cu soluție diluată de apă oxigenată.
- Reacția care are loc în etilometru pe baza căreia se determină alcoolemia conducătorilor auto.
- Caracterul de agent conservant al oțetului.
- Folosirea țipirigului (NH<sub>4</sub>Cl) pentru decaparea metalelor (curățarea de oxizi).

\* Exerciții cu grad mai ridicat de dificultate.

## Test

I. Alege cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Trecerea sulfului la 95,5°C de la sulf rombic la sulf monoclinic stabil între 95,5°C – 119,2°C este un proces ... (fizic/chimic).
2. Atomul de crom din dicromatul de potasiu prezintă N.O. egal cu ... (+3 / +6).
3. Arderea cărbunelui este un proces... (fizic /chimic).
4. Reacția propenei cu clorul la temperatura de 500°C este o reacție de ... (adiție/substituție).
5. La barbotarea amoniacului în apă ( $S = 1150 \text{ L}$ ) are loc și un proces chimic de formare a ionului ... ( $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{HO}^-$ ). 5 x 0,25 = 1,25 p

II. Alege răspunsul corect.

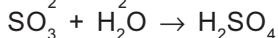
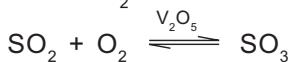
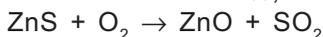
1. Anionul clorură formează un precipitat alb în reacție cu:
  - a) soda de rufo; b) cationul  $\text{Ag}^+$ ; c) azotatul de sodiu (salpetru); d) sulfatul de sodiu.
2. În ecuația reacției de ardere a patru moli de pirită, coeficientul oxidantului este:
  - a) 8; b) 4; c) 5; d) 11.
3. Hidrocarbura care conține 90% carbon și formează un precipitat în reacție cu reactivul Tollens este:
  - a) etena; b) propadiena; c) propina; d) etina.
4. Referitor la reacția dintre un cui de fier și soluție de  $\text{CuSO}_4$ :  
 $\text{Fe (s)} + \text{CuSO}_4 \text{ (aq)} \rightarrow \text{Cu (s)} + \text{FeSO}_4 \text{ (aq)}$  nu este corectă afirmația:
  - a) este o reacție redox; b) soluția albastră se decolorează; c) masa cuiului de Fe crește; d) nu are loc conservarea electronilor.
5. Transformarea bicarbonatului de sodiu în carbonat de sodiu:
  - a) este o reacție redox; b) este un proces monofazic; c) se realizează la temperatura de 25°C; d) decurge cu formare și de substanță gazoasă. 5 x 0,25 p = 1,25 p

III. Dacă soluția de acid sulfuric reacționează cu reactanții din coloana A, tipurile de reacție corespunzătoare din coloana B sunt:

A.	B
1. carbon ( $t^\circ$ )	a. ionizare
2. $\text{BaCl}_2 \text{ (aq)}$	b. precipitare
3. $\text{H}_2\text{O (l)}$	c. redox
4. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (s)}$	d. dezlocuire
5. etenă	e. adiție

5 x 0,25 p = 1,25 p

IV\*. O tonă de acid sulfuric de concentrație 98% se obține din sulfură de zinc (blendă) de puritate 50%, cu randamentul 80%, conform următoarelor procese chimice:

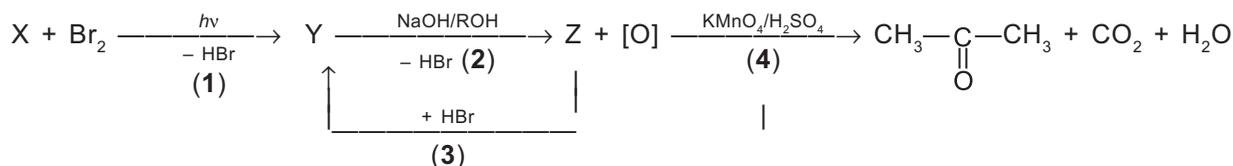


Determină:

- a) coeficienții stoichiometrici pentru fiecare ecuație;
- b) tipul fiecărei reacții;
- c) masa de blendă introdusă în procesul tehnologic.

3 p

V\*. Se dă șirul de transformări:



- a) Identifică natura substanțelor X, Y, Z.
- b) Specifică tipul reacțiilor 1, 2, 3.
- c\*) Explică de ce compusul Y se obține în proporție de 99% în amestec cu izomerul său Y'.
- d) Calculează volumul de soluție de  $\text{KMnO}_4$  2M necesar oxidării a 0,1 moli substanță Z.

2,25 p

9 p + 1p din oficiu = 10 p

# 2 Energia și reacțiile chimice

„Căldura și frigul sunt cele două brațe ale naturii cu care ea îmbrățișează lumea materială.“

Francis Bacon (1627)



O reacție poate distruge o pădure sau poate lansa o rachetă în spațiu.

## Obiective

- Să stabilești experimental efectul termic al unor fenomene fizice și chimice
- Să clasifici reacțiile în funcție de efectul lor termic
- Să definești entalpia ca funcție de stare
- Să calculezi variația de entalpie într-o reacție chimică
- Să stabilești bilanțul energetic al unui proces chimic pe baza legii lui Hess
- Să prezinți rolul combustibililor ca sursă de energie

## Termeni și concepte

- Reacții exoterme
- Reacții endoterme
- Căldură de reacție
- Căldură de formare
- Bilanț termic
- Combustibili
- Efect de seră

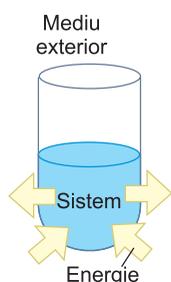
Una dintre marile probleme ale prezentului și viitorului o constituie producerea și stocarea energiei. Până nu demult, unica sursă de energie care a alimentat civilizația noastră a fost energia solară înmagazinată sub formă de energie chimică, prin procesul de fotosinteză, în surse regenerative (lemn, ape, vânt) sau în combustibili fosili (petrol, cărbuni, gaze naturale), a căror durată de formare este de ordinul milioanei de ani.

Sub aspect energetic am putea spune că până în secolul nostru am fost „sclavii Soarelui“ și poate de aceea popoarele din Antichitate au făcut din Soare unul dintre principalii zei la care se închinau.

## 2.1. Schimburi energetice în reacțiile chimice



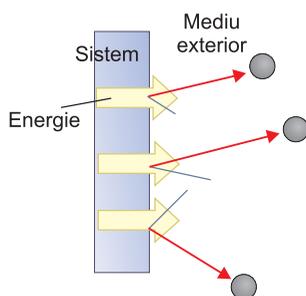
■ Energia solară este motorul dezvoltării plantelor.



■ Un sistem este o parte a materiei despărțită de restul materiei prin suprafețe de separare.

### Reține!

- Ansamblul format dintre un sistem și mediul înconjurător este definit ca *Univers*.
- Agitația moleculară întâmplătoare se numește *agitație termică*.



■ Transfer de energie între un sistem și mediul exterior.

Cea mai mare parte a energiei pe care omul o folosește pe Pământ provine de la Soare.

În părțile înalte ale atmosferei au loc reacții generatoare de căldură. Acestea provoacă la rândul lor fenomenele chimice care au loc la suprafața pământului, în particular, fotosinteza plantelor. O bună parte din energia provenită de la Soare se stochează sub formă de hrană sau de combustibili. În acest fel, energia se conservă un timp foarte îndelungat.

A fost o vreme când necesarul de energie al oamenilor era satisfăcut de soare și de *biomasă* – plantele și arborii pe care ei îi puteau arde. Cum biomasa se refăcea în fiecare an și populația era puțin numeroasă, sursele de energie erau abundente. Civilizația modernă însă nu poate supraviețui fără o cantitate mare de combustibili. Cei mai utilizați sunt cărbunii fosili, gazele naturale și produsele derivate din petrol: benzine, motorină, păcură. Dar combustibilii fosili nu se pot refăce în timpul unei generații; ei provin din materia organică descompusă și depozitată pe pământ de-a lungul multor milioane de ani. Pentru a putea obține noi surse de energie, este necesar să se studieze relația dintre reacțiile chimice și energia care le însoțește, modul în care este eliberată sau consumată de acestea.

Termenul de *energie*, utilizat în mod curent în viața cotidiană, se definește științific prin capacitatea unui sistem de a efectua lucru mecanic sau de a schimba căldură cu mediul exterior.

Sistemul este un ansamblu de corpuri care în timpul evoluției se comportă ca un întreg; tot ceea ce nu este inclus în sistem reprezintă mediul înconjurător.

Conform legii conservării energiei, energia unui sistem izolat are aceeași valoare în orice stare a sistemului, deci ea nu poate fi nici creată, nici distrusă.

Un sistem poate schimba energie sub formă de căldură, datorită diferenței de temperatură dintre sistem și mediul exterior.

Când atingi un obiect cald, energia trece în corpul tău sub formă de căldură, tot așa cum tu poți transfera energie sub formă de căldură când atingi un obiect rece.

La scară moleculară, transferul de energie se produce prin ciocniri intermoleculare. Transferul de energie între molecule este rezultatul agitației termice a acestora.

Ați învățat la fizică definiția lucrului mecanic; este o formă a schimbului de energie dintre sistem și mediul exterior. Este o mărime fizică de proces, la fel ca și căldura. Căldura reprezintă cealaltă formă a schimbului energetic menționat.

Acea parte a chimiei care se ocupă cu studiul căldurii degajate sau absorbite în reacțiile chimice se numește *termochimie*.

## 2.2. Procese exoterme și procese endoterme

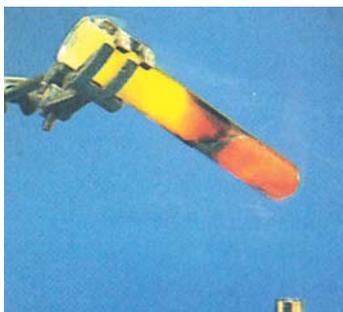
Majoritatea reacțiilor chimice studiate au o caracteristică comună: implică schimburi energetice.



A. Introdu într-o eprubetă fier și sulf în cantități stoechiometrice și încălzește eprubeta până la declanșarea reacției.

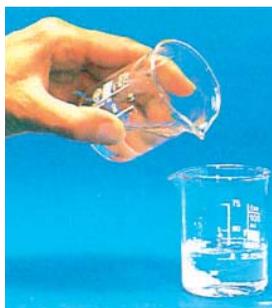
B. Într-un pahar Berzelius introdu 15 mL soluție de clorură de sodiu și măsoară temperatura, apoi adaugă soluție de azotat de argint până la precipitare completă.

C. Introdu într-o capsulă de porțelan un vârf de spatulă de dicromat de amoniu și încălzește până la declanșarea reacției. Vei observa formarea unui vulcan miniatural. În timpul reacției de descompunere, produșii de reacție se încălzesc până la incandescență.



A.

În timpul reacției fierului cu sulful se constată o degajare de energie.



B.

În urma reacției dintre azotatul de argint și clorura de sodiu se obține un precipitat alb.



C.

Descompunerea dicromatului de amoniu.

Care este forma de energie care se manifestă în reacțiile studiate?

Reacțiile care au loc cu degajare de căldură se numesc reacții exoterme sau exoenergetice.

Următoarele reacții au loc cu degajare de căldură – sunt reacții exoterme:

- neutralizarea unui acid cu o bază;
- oxidarea metalelor;
- arderea combustibililor;
- respirația în celulele corpului; aceasta furnizează energia necesară mișcării, funcționării inimii și a plămânilor, precum și producerii căldurii corpului;
- reacții de adiție și polimerizare;
- fisiunea unui mol de  $^{235}_{92}\text{U}$  produce energie de 26 milioane de ori mai mare decât combustia unui mol de  $\text{CH}_4$ .

### Reține!

- Valoarea căldurii de reacție depinde atât de starea de agregare a reactanților, cât și de cea a produșilor de reacție. La scrierea reacțiilor chimice în care au loc schimburi energetice trebuie indicate stările de agregare ale participanților la reacție.
- Temperatura este măsura agitației moleculare.
- Căldura crește agitația moleculară.



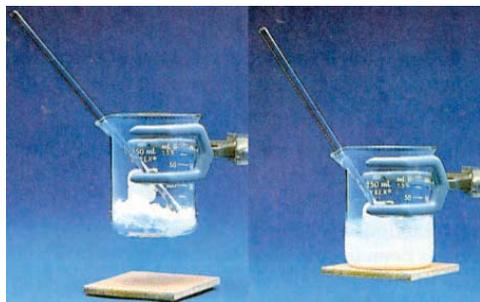
- Într-o reacție exotermă, în soluție apoasă, căldura cedată soluției de reactant face ca temperatura acesteia să crească.



A. Într-un pahar Berzelius introdu 15 mL soluție de hidroxid de bariu și măsoară temperatura. Adaugă 5 mL soluție de sulfocianură de amoniu. Ecuația reacției chimice este:



B. Într-un pahar Berzelius în care se găsesc 50 mL apă, a cărei temperatură ai măsurat-o în prealabil, introdu un amestec de acid citric și carbonat acid de sodiu și urmărește temperatura.



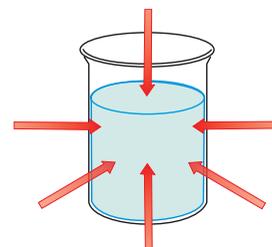
A.

În timpul reacției dintre sulfocianura de amoniu și hidroxidul de bariu se absoarbe o cantitate mare de energie sub formă de căldură. Paharul așezat pe o plăcuță de lemn umezită produce înghețarea apei de pe plăcuță.



B.

Amestecul de acid citric și carbonat acid de sodiu introdus în apă reacționează cu degajare de  $\text{CO}_2$  și temperatura sistemului scade.



■ Într-o reacție endotermă, în soluție apoasă, căldura este cedată reactanților din apă și temperatura soluției scade.



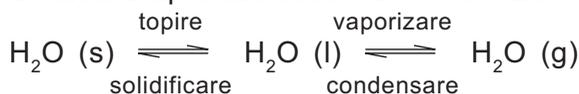
■ James Joule (1818–1889), fizician englez. Cercetările sale au dus la descoperirea primei legi a termodinamicii.

Reacțiile care au loc cu absorbție de căldură se numesc reacții endoterme sau endoenergetice.

Următoarele reacții au loc cu absorbție de căldură – sunt reacții endoterme: reacția de obținere a acidului iodhidric, descompunerea carbonatului de calciu, a azotatului de argint, piroliza hidrocarburilor.

La rândul lor, fenomenele fizice sunt însoțite de schimburi de căldură. Dizolvarea azotatului de amoniu este un exemplu de proces endoterm, în timp ce amestecarea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat cu apă este un proces exoterm. **De ce pentru obținerea unei soluții diluate de acid se introduce acidul sulfuric în apă?**

Transformările de stare pot fi, de asemenea, exoterme sau endoterme (călduri latente). Toate procesele de vaporizare și topire sunt endoterme. Condensarea și congelarea, în schimb, sunt fenomene exoterme: un congelator trebuie să preia căldura apei din cutia cu forme cubice pentru a forma gheață.



Unitatea de măsură pentru energie și căldură este 1 Joule (J).

$$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ J.}$$

Unitatea de energie tolerată este *caloria* (cal.). O calorie este cantitatea de energie necesară pentru a crește temperatura unui gram de apă cu un grad, între 19,5 și 20,5°C.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J și } 1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal.}$$

Unitatea de energie care caracterizează procesele ce au loc în atomi se numește electron-volt:

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J/atom} = 96,4 \text{ kJ/mol.}$$

## 2.3. Căldura de reacție

Sistemele care suferă transformări chimice se încălzesc sau se răcesc. Pentru a fi menținute la temperatură constantă acestea trebuie să cedeze, respectiv să preia căldură de la mediul exterior.

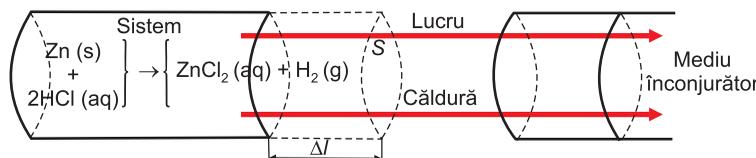


### Experiment demonstrativ

Într-o eprubetă se introduce o granulă de zinc. Se adaugă soluție diluată de acid clorhidric. Se constată că eprubeta se încălzește, cedând căldură mediului exterior, și că se degajă hidrogen.

Pe lângă efectul termic al reacției se constată că se modifică și volumul.

Variația energiei sistemului se datorează schimbului de căldură și lucrului mecanic de expansiune. Interacțiunea sistemului cu mediul înconjurător este modelată în figura următoare.



Variația energiei sistemului (denumită energie internă) se notează cu  $\Delta U$  și se obține prin însumarea lucrului de expansiune,  $W$ , și a căldurii,  $Q$ :  $\Delta U = W + Q$ , sau, ținând seama de expresia lucrului de expansiune:

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V.$$

Dacă reacțiile au loc la *volum constant* (transformare izocoră), variația de volum va fi egală cu zero ( $\Delta V = 0$ ), deci lucrul mecanic de expansiune va fi nul:  $W = -p \cdot \Delta V = 0$ . Ca urmare, variația energiei interne este egală cu căldura de reacție:  $\Delta U = Q_v$ .

La volum constant, căldura absorbită de sistem servește exclusiv creșterii energiei sale interne. Energia internă este o funcție de stare dependentă de temperatură și volum:  $U = U(T, V)$ .

Marea majoritate a reacțiilor chimice are loc însă la *presiune constantă*.

În condiții izobare ( $p = \text{constant}$ ), expresia variației energiei interne,  $\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V$ , se poate scrie:

$$\Delta U = Q_p - \Delta(p \cdot V),$$

de unde:

$$Q_p = \Delta U + \Delta(pV) \text{ sau } Q_p = \Delta(U + p \cdot V).$$

$U + pV$  reprezintă suma energiei interne și a lucrului necesar ocupării de către sistem a volumului său propriu la presiune constantă și se numește *entalpie*; se notează cu  $H$  și este o funcție dependentă de temperatură și presiune:  $H = H(T, p)$ . Deci, prin definiție:

$$H = U + pV.$$

Expresia căldurii de reacție la presiune constantă devine:

$$Q_p = \Delta H.$$

Căldura,  $Q$ , degajată sau absorbită într-o reacție la presiune constantă se numește căldură de reacție și reprezintă variația de entalpie,  $\Delta H_T$ , în cursul unei reacții chimice.

La presiune constantă, căldura de reacție este egală cu diferența dintre entalpia finală și entalpia inițială a sistemului:

$$\Delta H_T = \sum_{\text{reactanți}} \nu_p H_p - \sum_{\text{produși de reacție}} \nu_r H_r,$$

unde  $\nu$  reprezintă numărul de moli stoechiometrici.

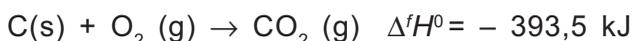
## 2.4. Variația de entalpie în reacțiile chimice

Substanță	Entalpie de formare, kJ/mol ( $\Delta^f H_{298}^0$ )
H <sub>2</sub> O (g)	- 241,50
H <sub>2</sub> O (l)	- 285, 5
CH <sub>4</sub> (g)	- 74,8
NO (g)	+ 90,29
CS <sub>2</sub> (l)	+ 87,79
CO <sub>2</sub> (g)	- 393,5
CO (g)	-110,5
HI (g)	+ 25,9
NH <sub>3</sub> (g)	-46,11
HCl (g)	- 92,31
NaCl (s)	- 411,15

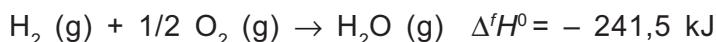
Reacția de sinteză a unui mol de substanță direct din elementele componente este însoțită de o variație de entalpie.

Căldura de formare (sau entalpia de formare,  $\Delta^f H_T^0$ ) reprezintă variația de entalpie la formarea unui mol de substanță din elementele componente, în condiții standard.

Căldura de formare a dioxidului de carbon, CO<sub>2</sub>, este variația de entalpie la combinarea elementului carbon cu elementul oxigen.



Entalpia de formare a unui mol de apă, conform reacției, este:



Entalpia de formare a unei substanțe se determină în condiții standard, adică la presiunea de o atmosferă și temperatura de 298 K.

Convențional, se consideră entalpiile tuturor elementelor, în stare standard, egale cu zero. Entalpiile de formare standard sunt tabelate, se notează  $\Delta^f H^0$  și se măsoară în kJ/mol.

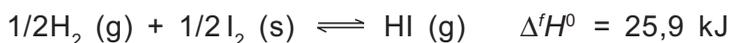
Când o substanță există în mai multe forme alotropice, se alege ca stare standard forma cea mai stabilă. Astfel, carbonul sub forma grafitului are  $\Delta^f H^0 = 0$ , în timp ce pentru diamant,  $\Delta^f H^0 = 1,897 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Din cauza alegerii unei stări standard arbitrare, entalpiile pot fi pozitive sau negative. Semnul efectului termic se stabilește în raport cu mediul exterior: când mediul primește căldură de la sistemul de reacție, efectul termic se consideră pozitiv (+Q), iar când mediul exterior cedează energie sistemului, efectul termic este negativ (-Q).

În situația în care efectul termic se raportează la sistem, convenția științifică, rațională consideră cedarea de căldură negativă (-ΔH) și absorbția de căldură pozitivă (+ΔH).

În funcție de valoarea căldurii de formare a diferitelor substanțe se poate aprecia stabilitatea lor. Astfel, în reacția de sinteză a apei se degajă căldură, ceea ce înseamnă că energia potențială a sistemului scade și, conform principiului minimului de energie, sistemul trece într-o stare mai stabilă,  $\Delta^f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 < 0$ .

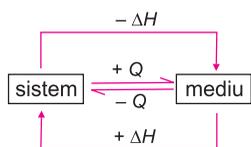
În reacția de sinteză a acidului iodhidric:



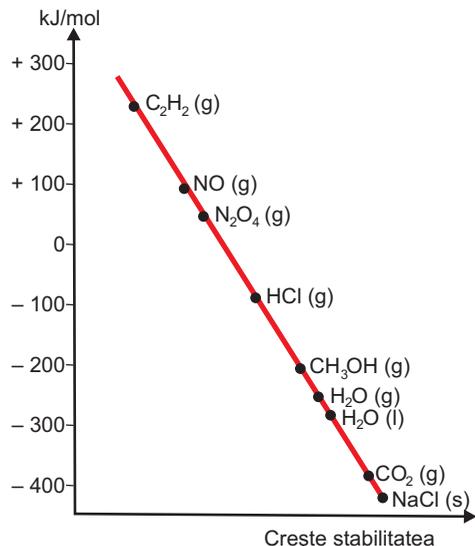
se absoarbe căldură, deci,  $\Delta^f H_{\text{HI}(\text{g})}^0 = 25,9 \text{ kJ/mol}$ .

Reacția de formare a acidului iodhidric este endotermă și deci entalpia acidului iodhidric este mai mare ca a elementelor din care se formează. Sistemul este mai puțin stabil, deoarece HI s-a obținut cu absorbție de căldură din mediul înconjurător.

În concluzie, o substanță este cu atât mai stabilă cu cât entalpia ei de formare este mai mică (algebric).



■ Q se definește în raport de mediu; ΔH se definește în raport de sistem.



■ Stabilitatea unor substanțe în funcție de căldura de formare.

■ Comparând entalpiile de formare standard din Anexa 1, aranjează următorii oxizi:  $\text{H}_2\text{O}$  (g),  $\text{SO}_2$  (g),  $\text{NO}$  (g),  $\text{CO}_2$  (g) în ordinea descrescătoare a stabilității.

■ Explică de ce entalpia de formare a  $\text{H}_2\text{O}$  (l) (– 285,5 kJ) este mai mare în sens algebric decât entalpia de formare a  $\text{H}_2\text{O}$  (g) (– 241,5 kJ).

### Variația de entalpie în reacțiile exoterme

În reacția de ardere a monoxidului de carbon se degajă o cantitate mare de căldură: 282,57 kJ.



Variația de entalpie a sistemului este:

$$\Delta^r H_{298}^0 = \Delta^f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 - (\Delta^f H_{298}^0 \text{CO}(\text{g}) + 1/2 \Delta^f H_{298}^0 \text{O}_2(\text{g})) = - 282,57 \text{ kJ},$$

de unde rezultă:

$$\Delta^f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 < \Delta^f H_{\text{CO}(\text{g})}^0 + 1/2 \Delta^f H_{\text{O}_2(\text{g})}^0.$$

Deci, reacțiile exoterme sunt reacțiile în care entalpia totală a reactanților este mai mare decât entalpia totală a produșilor de reacție, variația de entalpie fiind mai mică decât zero.

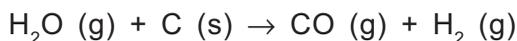
$$\Delta^r H_{298}^0 < 0.$$

Diferența de entalpie este căldura de reacție cedată mediului înconjurător.

Toate sistemele în care au loc transformări, deci și reacții chimice, au tendința de a trece într-o stare cu energie minimă. În consecință, cele mai multe reacții chimice care se produc spontan sunt reacții exoterme, în care  $\Delta^r H_{298}^0 < 0$ .

### Variația de entalpie în reacțiile endoterme

În reacția de obținere a gazului de sinteză, prin trecerea vaporilor de apă peste cărbune la  $600^\circ\text{C}$ , se absoarbe continuu căldură. Experimental s-a măsurat că pentru obținerea unui mol de oxid de carbon și a unui mol de hidrogen sunt absorbiți 131,25 kJ.



Variația de entalpie a sistemului este:

$$\Delta^r H^0 = + (\Delta^f H_{\text{CO}(\text{g})}^0 + \Delta^f H_{\text{H}_2(\text{g})}^0) - (\Delta^f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^0 + \Delta^f H_{\text{C}(\text{s})}^0) = 131,25 \text{ kJ},$$

de unde rezultă:

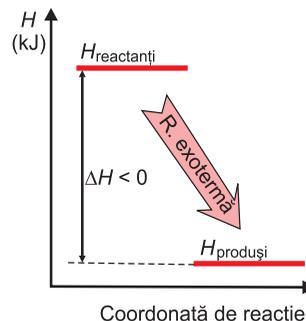
$$\Delta^f H_{\text{CO}(\text{g})}^0 + \Delta^f H_{\text{H}_2(\text{g})}^0 > \Delta^f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^0 + \Delta^f H_{\text{C}(\text{s})}^0.$$

Prin urmare, reacțiile endoterme sunt reacțiile în care entalpia totală a reactanților este mai mică decât cea a produșilor de reacție, variația de entalpie fiind mai mare decât zero.

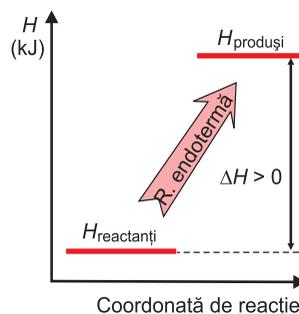
$$\Delta^r H_{298}^0 > 0.$$

În aceste reacții, entalpia totală a sistemului crește. Diferența de entalpie corespunde căldurii absorbite din mediul înconjurător, sub formă de căldură de reacție.

■ Calculează variația de entalpie a reacției de stingere a varului și reprezintă grafic această variație (utilizează datele din Anexa 1).



■ Variația entalpiei de reacție în procesele exoterme.



■ Variația entalpiei de reacție în procesele endoterme.

## Reține!

- Într-o reacție exotermă un sistem trece de la o stare mai bogată în energie la o stare mai săracă în energie.
- Într-o reacție endotermă un sistem trece de la o stare mai săracă în energie la o stare mai bogată în energie.



## 2.5. Legea lui Hess

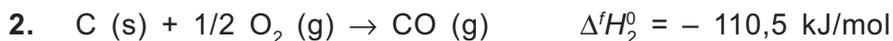
### Legea însumării energetice a căldurilor de reacție

Schimbările energetice care însoțesc fenomenele fizice și chimice au loc cu respectarea legii conservării energiei.

Examinând reacția de ardere a grafitului, se constată că pentru un mol de substanță se degajă o cantitate de căldură de 393,5 kJ.



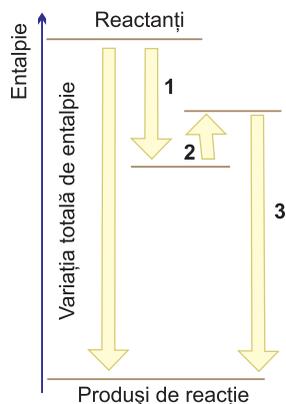
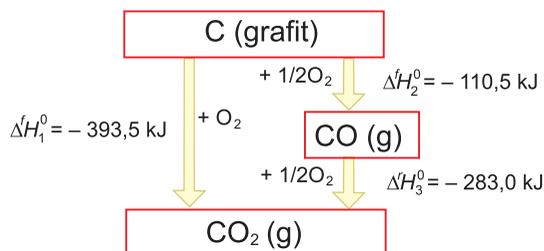
Un mol de grafit poate fi oxidat incomplet până la CO:



Monoxidul de carbon format se poate oxida la CO<sub>2</sub>:



Cele trei reacții pot fi reprezentate grafic sub forma:



■ Dacă o reacție poate fi considerată ca rezultatul altor trei reacții, entalpia sa este suma entalpiilor celor trei reacții.

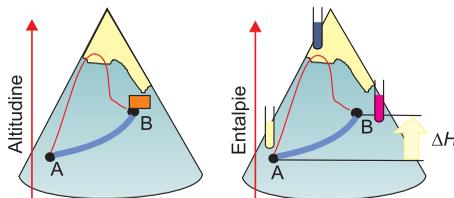
Prin însumarea ecuațiilor reacțiilor **2** și **3**, precum și din examinarea schemei se constată că entalpia necesară obținerii CO<sub>2</sub> în reacția **1** se poate determina prin însumarea entalpiilor reacțiilor **2** și **3**.

$$\Delta^f H_1^0 = \Delta^f H_2^0 + \Delta^f H_3^0.$$

În anul 1840, fizicianul rus Hermann Heinrich Hess a enunțat legea care îi poartă numele.

Căldura absorbită sau degajată într-o reacție chimică este constantă și depinde numai de stările inițială și finală ale sistemului, indiferent de calea urmată de reactanți pentru a ajunge la produși de reacție.

Legea lui Hess poate fi, deci, considerată o consecință a legii conservării energiei și are avantajul de a permite calcularea căldurilor de formare ale unor substanțe care nu pot fi obținute prin sinteză directă.



■ Analogie între entalpie, ca funcție de stare, și diferența de altitudine pe un munte. Indiferent de drumul urmat între două puncte A și B, variația de altitudine rezultată este aceeași; dacă un sistem trece de la starea A la starea B, variația de entalpie este aceeași, indiferent de stările intermediare prin care a trecut.

Ținând cont că reacția constituie starea inițială și produșii starea finală, se poate scrie relația generală care redă legea lui Hess:

$$\Delta^r H_{298}^0 = (\sum v_i \Delta^f H_{298}^0)_{\text{produși}} - (\sum v_i \Delta^f H_{298}^0)_{\text{reactanți}}$$

în care  $v_i$  reprezintă numărul de moli stoechiometrici de componenți.

Entalpiile, ca funcții de stare, sunt aditive ca și reacțiile pe care le însoțesc.

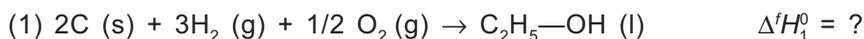
Ecuatia termochimică a reacției globale este rezultatul însumării ecuațiilor termochimice ale diferitelor etape ale secvențelor de reacție.

Legea lui Hess poate fi utilizată pentru:

- determinarea energiilor de rețea;
- calcularea  $\Delta^f H_a^0$  a perechilor de ioni pentru soluțiile ionice (ioni hidratați);
- determinarea căldurilor de formare pentru anumite substanțe din căldurile de reacție.

### Problemă rezolvată

Determină entalpia de formare standard la 25°C (căldura de reacție) a etanolului,  $C_2H_5-OH$ , care corespunde următoarei ecuații chimice:



**Rezolvare:**

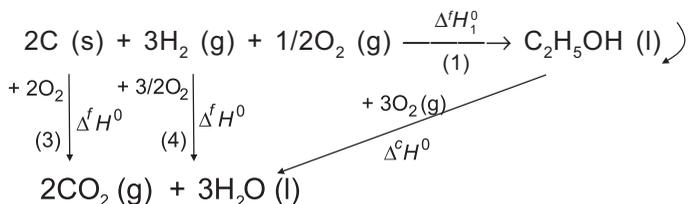
Reacția nu poate fi efectuată direct, dar se pot determina căldurile de ardere ale reactanților și ale produșilor de reacție cu ajutorul bombei calorimetrice.



Se înmulțește ecuația (3) cu 2 și ecuația (4) cu 3; din suma lor se scade ecuația (2) și se obține ecuația (1).

$$\Delta^f H_1^0 = 2\Delta^f H_3^0 + 3\Delta^f H_4^0 - \Delta^r H_2^0; \quad \Delta^f H_1^0 = -278,5 \text{ kJ/mol.}$$

Ecuatiile termodinamice pot fi reprezentate prin ciclul lui Hess.



$$\Delta^f H_1^0 + \Delta^c H^0 - 3\Delta^f H_{H_2O}^0 - 2\Delta^f H_{CO_2}^0 = 0.$$

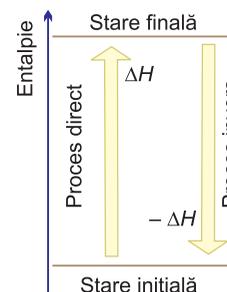
Se observă că într-un ciclu termodinamic suma efectelor termice este zero.

Valoarea entalpiei de formare a alcoolului etilic exprimă stabilitatea termodinamică a acestuia datorită legăturilor de tip  $\sigma$ .

Se poate calcula  $\Delta^f H^0$  pentru etanol din reacția de fermentație a glucozei, care se determină calorimetric, obținându-se astfel valoarea căldurii de reacție.

## Reține!

- Variația de entalpie într-o reacție chimică este suma entalpiilor reacțiilor intermediare.
- Căldura de reacție depinde numai de stările inițială și finală ale sistemului care se transformă și nu de stările intermediare prin care acesta trece.
- Când o reacție are loc în mai multe etape, suma algebrică a căldurilor de reacție ale etapelor intermediare reprezintă căldura totală de reacție:  $\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$ .



- Într-o reacție reversibilă, entalpia reacției directe este egală și de semn contrar cu entalpia reacției inverse (legea Lavoisier-Laplace).
- În cazul exploziilor, efectul termic se determină ca variație a energiei interne,  $\Delta^i U$ , și nu ca variație a entalpiei,  $\Delta^f H^0$ .

## 2.6. Căldura de dizolvare

Experimental s-a arătat că o serie de fenomene fizice și chimice sunt însoțite de absorbție sau degajare de căldură.

La dizolvarea unei substanțe într-un solvent apare un efect termic.

Căldura degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate foarte mare de solvent se numește căldură molară de dizolvare.



Pentru determinarea *căldurii de dizolvare* a NaOH (g) măsoară exact 200 mL apă distilată; introdu-o într-un calorimetru sau într-un pahar cu pereți termoizolatori. Agită cu termometrul, până la temperatură constantă, și măsoară cât mai exact temperatura ( $t_0$ ).

Cântărește la balanță, cu precizie de două zecimale, 2 g NaOH, într-o fiolă de cântărire. Pune hidroxidul de sodiu în calorimetru și agită până la dizolvarea completă. Măsoară temperatura, notând cea mai ridicată temperatură atinsă ( $t_1$ ).

*Calculul efectului termic la dizolvare:*

a) Diferența de temperatură a soluției:

$$\Delta t = t_1 - t_0 = \dots$$

b) Căldura absorbită de soluție:

$$Q = m_{\text{soluție}} \cdot c \cdot \Delta t,$$

$c = 4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C}$  și  $\rho_{\text{sol}} \approx 1 \text{ g/cm}^3$ .

c) Masa de NaOH cântărită:  $m_{\text{NaOH}} = \dots$

$$m_{\text{soluție}} = m_{\text{NaOH}} + 200 \cdot \rho = \dots$$

d) Numărul de moli de NaOH:

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M} = \frac{2}{40}.$$

e) Căldura degajată la dizolvarea unui mol de NaOH:

$$\Delta^d H^0 = \frac{Q}{n_{\text{NaOH}}}.$$

Compară valoarea căldurii de dizolvare obținută practic cu valoarea teoretică de mai jos (valoarea  $\Delta^d H^0$  pentru NaOH); explică această diferență.

Dizolvarea este *exotermă*, dacă entalpia de hidratare  $\Delta^h H^0$  a ionilor este mai mare decât energia de rețea ( $U_{\text{rețea}}$  – energia degajată la formarea unui mol de compus ionic cristalin din ioni gazoși).

$$\Delta^h H^0 > U_{\text{rețea}}.$$

Exemple pentru  $\Delta^d H^0$ :

NaOH:  $-42,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{CuSO}_4$ :  $-73,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

KOH:  $-55,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; LiCl:  $-37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

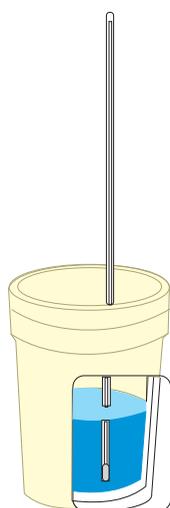
Dizolvarea este *endotermă*, dacă  $\Delta^h H^0 < U_{\text{rețea}}$ .

De exemplu:

NaCl:  $+4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $+16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

KCl:  $+17,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :  $+11,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**De ce cristalohidrații se dizolvă endoterm? Cum explicați valorile entalpiei  $\Delta^d H$  pentru NaCl și LiCl?**



■ Vas calorimetric.

*Aminteste-ți!*

■ Ecuația calorimetrului este:

$$Q = mc\Delta t,$$

în care:

$m$  este masa soluției diluate;

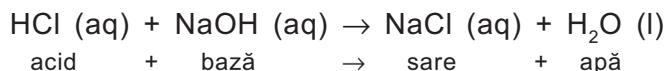
$c$  – căldura specifică,

egală cu  $4,18 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ;

$\Delta t$  – diferența de temperatură.

## 2.7. Căldura de neutralizare

Neutralizarea unui acid de către o bază este un exemplu de reacție exotermă. Să presupunem că adăugăm acid clorhidric într-o soluție de hidroxid de sodiu. Ecuația reacției de neutralizare este:



În soluție HCl și NaOH sunt total ionizați astfel încât reacția se desfășoară între ionii hidroniu și hidroxil:



*Reține!*

■ Variația de entalpie raportată la numărul de moli de bază într-o reacție de neutralizare se numește căldură de neutralizare:

$$\Delta H = \frac{Q}{n}$$

$$\Delta^{\circ}H^{\circ} = -57,27 \text{ kJ/mol H}^+ (\text{aq})$$

Căldura degajată prin reacția dintre 1 mol de ioni  $\text{H}^+$  (aq) și un mol de ioni  $\text{HO}^-$  în soluție diluată reprezintă căldura de neutralizare.



Măsoară 50 cm<sup>3</sup> soluție de hidroxid de sodiu 0,2M și 50 cm<sup>3</sup> soluție de acid clorhidric 0,2M.

Toarnă soluția de NaOH în vasul calorimetric; măsoară temperatura soluției cu un termometru de laborator.

Adaugă acidul, agită soluția obținută, observă modificarea temperaturii și notează temperatura maximă atinsă.

Rezultatele obținute ar putea arăta astfel: temperatura inițială: 18°C; temperatura maximă atinsă: 19,3°C; variația (creșterea) de temperatură,  $\Delta t = 1,3^{\circ}\text{C}$ .

Pentru efectuarea calculelor ai nevoie de următoarele informații:

1 cm<sup>3</sup> de apă are masa 1 g ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3$ ).

Soluția nu este apă pură, dar se poate presupune că este. Astfel, o creștere de 1°C la 1 g de apă necesită 4,18 J. Deci, o creștere de 1,3°C la 100 g soluție necesită:

$$100 \cdot 1,3 \cdot 4,18 \text{ J} = 543,4 \text{ J}$$

În reacția de neutralizare au fost cedați 543,4 J.

În reacția efectuată în calorimetru ai utilizat 50 cm<sup>3</sup> soluție de HCl (0,05 L) de concentrație 0,2M.

Numărul de moli de ioni  $\text{H}^+$  (aq) neutralizați este:

$$0,05 \cdot 0,2 = 0,10 \text{ moli H}^+ (\text{aq}) \text{ proces, care a avut loc cu consumarea a } 0,543 \text{ kJ}$$

Pentru 1 mol de  $\text{H}^+$  (aq), căldura de neutralizare este o constantă egală cu 54,3 kJ/mol  $\text{H}^+$  (aq) (pentru acizi tari și baze tari). În condiții foarte exacte și la diluție infinită valoarea este 57,27 kJ/mol  $\text{H}^+$  (aq).

Pentru a determina entalpia standard de formare a ionului  $\text{HO}^-$  (aq) se consideră că entalpia  $\Delta^{\circ}H^{\circ}_{\text{H}_3\text{O}^+} (\text{aq}) = 0$ .

$$-57,27 = -285,5 - (\Delta^{\circ}H^{\circ}_{\text{HO}^-}); \Delta^{\circ}H^{\circ}_{\text{HO}^-} = -228,23 \text{ kJ/mol}$$



■ Într-un balon cotat cu volumul de 500 mL se introduc 42 mL soluție HCl 37% cu  $\rho = 1,19 \text{ g/mL}$ . La neutralizarea a 250 mL din această soluție cu o soluție diluată de KOH se degajă 4,51 kJ.

Dacă se neutralizează 250 mL soluție NaOH 2M cu o soluție diluată de HBr, cantitatea de căldură degajată este 28,63 kJ.

Calculează valorile entalpiilor de neutralizare pentru fiecare dintre cele două reacții și explică rezultatul.

$$\text{R. } \Delta^{\circ}H^{\circ} = -57,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 2.8. Căldura de combustie. Arderea hidrocarburilor

Reacțiile de oxidare energetică, arderile, sunt în etapa actuală principala cale de obținere a energiei atât de necesară civilizației moderne.

Arderile combustibililor (cărbuni, petrol, gaze naturale) cu oxigenul în sobe, cuptoare sau motoare sunt combustii controlate. Energia degajată în aceste reacții asigură confortul locuințelor, transportul, obținerea de electricitate etc.

Combustibilii sunt, în general, materiale de origine organică naturale, artificiale sau sintetice, solide, lichide sau gazoase, care prin ardere produc căldură utilizabilă. Combustibilii constituie sursa de energie pentru industrie și pentru viața de toate zilele. Prin arderea lor se degajă căldură, în funcție de natura combustibilului.



■ Combustia controlată a metanului.

### Activități de evaluare

1. *Proiect.* Alcătuieste un proiect cu tema: „Combustibilii – sursă de energie”.
2. *Dezbateri.* Discuții privind efectul de seră și probleme referitoare la poluarea aerului prin arderea combustibililor.

Benzina Premium cu cifra octanică C.O. = 98 se comportă termodinamic asemănător unui amestec de 98% izooctan cu C.O. = 100 și 2% *n*-heptan cu C.O. = 0.

Căldura care se degajă la arderea unității de masă sau de volum a unui combustibil se numește căldură de ardere sau de combustie.

Pentru combustibilii solizi, căldura de ardere se raportează la un kilogram, pentru cei lichizi la un kilogram sau uneori la un litru, iar pentru cei gazoși se obișnuiește raportarea la un metru cub (considerat în condiții normale de temperatură și presiune, adică la 273 K și 0 atmosferă – se notează cu N).

Puterea calorică,  $Q$ , este căldura de ardere a unității de masă sau de volum a combustibililor.

Prin arderea combustibililor rezultă dioxid de carbon și apă: dioxidul de carbon sub formă de gaz, iar apa sub formă gazoasă, la temperaturi ridicate, sau sub formă lichidă, la temperaturi joase. Acest fapt diferențiază puterea calorică superioară, respectiv, puterea calorică inferioară.

*Puterea calorică superioară*,  $Q_s$ , este căldura degajată la arderea unui kilogram (sau metru cub) de combustibil, cu formare de apă lichidă.

*Puterea calorică inferioară*,  $Q_p$ , este căldura degajată la arderea unui kilogram (sau metru cub) de combustibil, cu formare de vapori de apă.

**De ce  $Q_s > Q_p$ ? Ce reprezintă diferența dintre cele două valori?**

Unitățile de măsură pentru puterea calorică sunt: megajoule/kilogram (MJ/kg) și megajoule/metru cub (MJ/m<sup>3</sup>N), în condiții normale de temperatură și presiune.

Puterea calorică a combustibililor gazoși se determină din relația:

$$Q = \frac{1000}{22,4} \cdot \Delta^c H_i^0 \text{ (g)}, \text{ unde } \Delta^c H_i^0 \text{ reprezintă entalpia de combustie;}$$

$$\text{pentru combustibili lichizi: } Q = \frac{1000}{M} \cdot \Delta^c H_i^0 \text{ (} M \text{ este masa molară).}$$

În cărbuni și în lemn principalul component combustibil este carbonul, în timp ce în petrol și în gazele naturale componentii combustibili sunt hidrocarburile.

În funcție de compoziția lor, combustibilii au întrebuințări specifice: la prepararea alimentelor, pentru asigurarea forței de tracțiune a automobilelor, vapoarelor, avioanelor sau a navetelor spațiale. Combustibilii formați din hidrocarburi produc prin ardere  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ , precum și diferite cantități de  $\text{CO}$  și  $\text{C}$ , ca rezultat al oxidării incomplete a acestora.

În tabelul de mai jos este indicată puterea calorică a unor substanțe și materiale combustibile:

### Puterea calorică a unor substanțe și materiale combustibile

Combustibil	$Q_s$		$Q_i$		
	MJ/kg	MJ/m <sup>3</sup> N	MJ/kg	MJ/m <sup>3</sup> N	
GAZE	Hidrogen	142,92	12,75	120,91	10,79
	Metan	55,51	39,75	50,02	35,79
	Acetilenă	49,91	57,98	48,22	56,02
LICHIDE	Benzină	46,02		43,10	30,70
	Motorină	45,61		43,10	37,82
	Metanol	22,30		19,37	15,34
SOLIDE	Huilă (masă combustibilă)	36,50		35,55	
	Lignit (masă combustibilă)	26,87		25,70	
	Lemn (masă combustibilă)	18,11		16,51	

Hidrogenul degajă cea mai mare căldură, raportată la kilogram; de aici, interesul pentru găsirea unor surse neconvenționale de hidrogen și de perfecționare a alternativelor de transport și stocare a acestuia.

Prezența hidrogenului în moleculele unui combustibil determină o creștere a puterii calorice a acestuia.

Prezența oxigenului în moleculele combustibililor determină puteri calorice mai mici ale acestora. Astfel, metanolul ( $\text{CH}_3\text{—OH}$ ) are puterea calorică ceva mai puțin de jumătate din cea a benzinelor.

Totuși, dacă s-ar găsi o sursă ieftină de metanol și automobilele l-ar folosi în loc de benzină, ar fi necesar să se dubleze atât capacitatea rezervorului de carburant, cât și capacitatea sau numărul stațiilor de alimentare.

Dintre gaze, cel mai ușor se transportă metanul. De aceea, se pune problema obținerii metanului din cărbune, cu scopul de a înlocui gazele naturale ale căror rezerve sunt limitate.

Căldura de ardere pentru amestecuri de substanțe se calculează astfel:

$$Q_t = \sum x_i Q_i,$$

în care  $x_i$  reprezintă fracția molară a componentului  $i$  și  $Q_i$  – căldura de ardere a componentului  $i$ .

În cazul cărbunilor trebuie să se țină seama atât de arderea carbonului și a hidrogenului, cât și de a sulfului.

■ Calculează puterea calorică a huilei care conține 80% carbon, 2% sulf, 6% hidrogen și restul substanțe care nu ard. **R.**  $\approx$  35 MJ/kg.



■ Extracția petrolului din mare.

### Aminteste-ți!

- Petrolul este un produs natural lichid constituit în principal dintr-un amestec de hidrocarburi gazoase și solide dizolvate în hidrocarburi lichide.
- În compoziția petrolului au fost identificate o serie de hidrocarburi care deși au proprietăți asemănătoare au proprietăți fizice foarte diferite (moleculele mici sunt gaze, cele de mărime medie,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ — $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ , sunt lichide, iar moleculele mari sunt solide).
- Izoctanul este hidrocarbura cu denumirea: 2,2,4-trimetilpentan.
- Cumenul este hidrocarbura cu denumirea: 2-fenilpropan și C.O. = 125.



## Repetă și învață

■ Termochimia este ramura chimiei care se ocupă cu studiul efectelor calorice care însoțesc reacțiile chimice.

■ Energia care se degajă sau se absoarbe într-o reacție chimică se numește căldură de reacție; măsurată la presiune constantă, căldura de reacție reprezintă entalpia de reacție și se notează cu  $\Delta H$ .

■ Semnul efectului termic a fost stabilit convențional:

• în raport cu mediul exterior: dacă mediul exterior primește căldură de la sistemul de reacție, efectul termic,  $Q$ , se consideră pozitiv; dacă mediul exterior cedează energie sistemului, efectul termic,  $Q$ , este negativ;

• în raport cu sistemul, efectul termic se raportează la variația de entalpie: dacă sistemul cedează energie, entalpia se notează cu minus ( $-\Delta H$ ), dacă sistemul absoarbe energie, entalpia se notează cu plus ( $+\Delta H$ ).

■ Energia acceptată sau degajată de un sistem depinde numai de stările inițială și finală ale sistemului; astfel pentru o reacție chimică: Reactanți  $\rightarrow$  Produși de reacție variația de entalpie este:  $\Delta^{\circ}H^{\circ} = \sum_{\text{p}} H_{\text{p}}^{\circ} - \sum_{\text{r}} H_{\text{r}}^{\circ}$ .

■ Variația de entalpie a unui sistem în reacția de sinteză a unui mol de substanță direct din elementele componente se numește entalpie de formare ( $\Delta^{\circ}H^{\circ}$ ) sau căldură de formare și se determină în condiții standard de presiune și temperatură. Convențional, entalpia de formare a unui element este considerată zero.

■ Legea lui Hess – entalpia unei reacții este suma entalpiilor de reacții a tuturor etapelor în care se poate descompune o reacție, chiar dacă aceste etape sunt numai teoretice.

■ Efectul termic care se produce la dizolvarea unei substanțe într-un solvent reprezintă căldura de dizolvare și se raportează la căldura absorbită sau degajată la dizolvarea unui mol de substanță.

■ Căldura de neutralizare reprezintă cantitatea de căldură care se degajă prin reacția unui mol de ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  și a unui mol de ioni  $\text{HO}^-$  în soluție diluată.

■ Căldura care se produce la arderea unității de masă sau volum a unui combustibil reprezintă căldură de ardere sau de combustie și se măsoară în MJ/kg, MJ/m<sup>3</sup>N.



### Exerciții și probleme

I. Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Căldura de vaporizare (latentă) a apei este mai (mare/mică) decât căldura de topire a gheții.
2. Entalpia de reacție are o valoare mai (mare/mică) decât entalpiile proceselor fizice.
3. În reacția dintre zinc și acid sulfuric entalpia de reacție este mai (mare/mică) decât energia internă a reacției respective.
4. Într-o reacție exotermă, conținutul caloric al produșilor este mai (mare/mic) decât conținutul caloric al reactanților.

II. Metanul este un compus termodinamic stabil care participă în transformările sale la obținerea unui număr mare de compuși indicați în coloana B. Specifică pentru fiecare proces din coloana B efectul termic corespunzător din coloana A.

- | A           | B                                       |
|-------------|---|
| 1. exoterm  | a. conversia în gaz de sinteză          |
|             | b. obținerea aldehidei formice          |
|             | c. piroliza pentru obținerea acetilenei |
|             | d. combustia                            |
| 2. endoterm | e. obținerea negrului de fum            |

**III.** La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

- Variațiile de energie care însoțesc reacțiile chimice:
  - respectă legea conservării energiei;
  - depind de natura, starea inițială și starea finală a sistemului chimic și nu depind de etapele intermediare ale procesului chimic;
  - se datorează ruperii legăturilor dintre atomii reactanților și formării de noi legături în produșii de reacție;
  - se pot determina prin metode calorimetrice;
  - pentru reacția de ardere totală a carbonului, energia internă și entalpia au valori identice.
- Căldura de formare a elementelor este considerată zero, iar dintre stările alotropice cea mai stabilă are, de asemenea, valoarea zero. În cazul carbonului, grafitul este considerat stare standard. Care este căldura reacției de transformare a diamantului în grafit:
  - $\Delta H^0 = - 1,89 \text{ kJ}$ ;
  - $\Delta H^0 = + 1,89 \text{ kJ}$ ;
  - $\Delta H^0 = - 3,6 \text{ kJ}$ .

Se dau căldurile de ardere ale grafitului ( $\Delta H^0 = - 393,5 \text{ kJ/mol}$ ) și ale diamantului ( $\Delta H^0 = - 395,39 \text{ kJ/mol}$ ).

**IV.** Rezolvă.

- Pe baza cunoștințelor acumulate completează următorul tabel:

Tipul procesului	Procesul	Ecuția posibilă	Aplicații
Endoterm	1. Evaporarea apei 2. Fotosinteză 3. Descompuneri termice	..... $n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{O}_2 +$ + substanță organică	1. Scăderea temperaturii aerului în jurul apelor 2. .... 3. Obținerea varului nestins
Exoterm	1. Arderi (combustii) 2. Dizolvarea și neutralizarea acizilor 3. Reacția termitului	..... ..... $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$	1. Se degajă $39,75 \text{ MJ/m}^3$ ( $Q_s$ ) 2. $\Delta^f H^0 = - 57,27 \text{ kJ/mol}$ $\text{H}_3\text{O}^+$ 3. ....

- Consideră sistemul  $\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ 
  - Calculează entalpiile de vaporizare și de sublimare pentru un mol de apă la  $T = 298 \text{ K}$ , cunoscând valorile entalpiilor standard de formare ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):  
$$\Delta^f H^0 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = - 285,5; \Delta^f H^0 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = - 241,5; \Delta^f H^0 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) = - 291,5.$$
  - Explică de ce căldura latentă de topire are o valoare mult mai mică decât căldura latentă de vaporizare.
  - Scrive ecuația termodinamică a reacției de formare a apei lichide și definește entalpia standard de reacție.
  - Calculează câte grame de gheață pot fi topite cu energia obținută prin condensarea a  $61,172 \text{ L}$  aburi de la  $100^\circ\text{C}$ , urmată de răcire la  $0^\circ\text{C}$ .
- În reacția dintre  $500 \text{ mL}$  soluție  $\text{HCl}$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  cu hidroxid de sodiu, în vasul calorimetric se degajă  $2,86 \text{ kJ}$ . Dacă în reacția de neutralizare a  $300 \text{ mL}$  soluție de  $\text{KOH}$   $0,2 \text{ M}$  cu soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se degajă  $3,436 \text{ kJ}$ , determină valorile entalpiei de neutralizare în cele două cazuri și explică rezultatul obținut. Care este entalpia de neutralizare pentru un mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
- Determină puterea calorică ( $\text{kJ/kg}$ ) a cărbunilor (care reprezintă  $35\%$  din necesarul mondial de energie), dacă se consideră că:
  - întreaga cantitate de carbon se găsește sub formă de grafit și prin ardere formează numai dioxid de carbon;
  - sulfur se găsește sub formă alotropică stabilă rombică și prin ardere formează dioxid de sulf;
  - hidrogenul formează apă.

## Test

I. Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

- Dioxidul de carbon este un compus (mai stabil/mai puțin stabil) decât monoxidul de carbon.
- La neutralizarea a 9,8 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se degajă (5,72 kJ/11,45 kJ).
- La arderea izomerului *cis* 2-butenă se degajă o căldură mai (mare/mică) decât în cazul izomerului *trans*.
- Căldura de dizolvare a HI (g) este mai (mare/mică) decât căldura de dizolvare a HCl(g).
- Efectul de seră se datorează ( $\text{CO}_2/\text{CO}$ ).

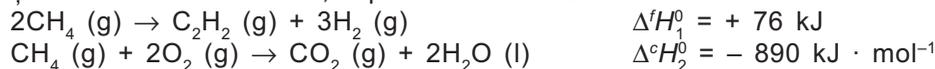
5×0,4 = 2 p

II. Alege răspunsul corect.

- Este un compus care se formează prin reacție endotermă:  
a)  $\text{CH}_4$ ; b) NO; c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; d)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .
- Este particula la formarea căreia se degajă cea mai multă căldură:  
a)  $\text{I}_2$  (s); b)  $\text{I}_2$  (g); c) I (g); d)  $\text{I}^-$  (g).
- Entalpia de formare standard a clorului gazos și a bromului lichid este:  
a)  $\Delta^f H^\circ \text{Cl}_2$  (g) >  $\Delta^f H^\circ \text{Br}_2$  (l); b)  $\Delta^f H^\circ \text{Cl}_2$  (g) =  $\Delta^f H^\circ \text{Br}_2$  (l); c)  $\Delta^f H^\circ \text{Cl}_2$  (g) <  $H_f^\circ \text{Br}_2$  (l).
- Care dintre următoarele perechi de reacții chimice au o variație totală de entalpie egală cu zero?  
a)  $\text{S}$  (s) +  $\text{O}_2$  (g) =  $\text{SO}_2$  (g)                       $\text{SO}_2$  (g) +  $1/2\text{O}_2$  (g) =  $\text{SO}_3$  (g)  
b)  $\text{N}_2$  (g) +  $\text{O}_2$  (g) =  $2\text{NO}$  (g)                       $2\text{NO}$  (g) +  $\text{O}_2$  (g) =  $2\text{NO}_2$  (g)  
c)  $\text{CO}$  (g) +  $1/2\text{O}_2$  (g) =  $\text{CO}_2$  (g)                       $\text{CO}_2$  (g) =  $\text{CO}$  (g) +  $1/2\text{O}_2$  (g)

4×0,5 = 2 p

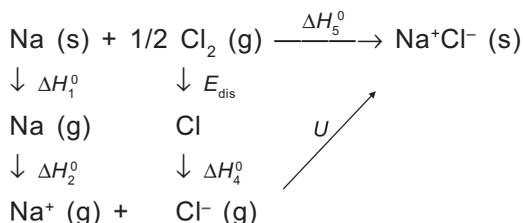
III\*. Pentru a obține acetilenă din metan, o parte din acesta se arde.



- Determină procentul de metan care trebuie oxidat pentru a nu fi necesară energie din exterior (proces autoterm).
- Aranjează toate substanțele din procesul autoterm în ordinea creșterii stabilității lor și explică cauza instabilității compusului respectiv, identificat.

2 p

IV\*. Temperatura de topire corespunde fenomenului de distrugere a rețelei cristaline datorită mișcărilor termice de vibrație a particulelor. O măsură a temperaturii de topire este valoarea energiei de rețea ( $U$ ). Energia de rețea a NaCl (s) se determină pe baza ciclului termodinamic, numit *ciclul Haber-Born*.



a) Notează pe schemă următoarele mărimi termodinamice:

- $-E_{\text{Cl}_2} = 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- entalpia de sublimare ( $\Delta^s H^\circ$ ) =  $108,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- afinitatea clorului ( $A$ ) =  $-348,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- entalpia de formare ( $\Delta^f H^\circ$ ) =  $-410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- energia de ionizare a metalului ( $I$ ) =  $5,145 \text{ eV}$ .

b) Determină valoarea energiei de rețea pentru NaCl ( $p.t. = 801^\circ\text{C}$ ).

c) Compară valoarea obținută cu valoarea energiei de rețea a KCl (dacă  $p.t. = 776^\circ\text{C}$ ) și explică diferența observată.

3 p

9p + 1 p din oficiu = 10 p

# 3 Viteza de reacție

„Toate le aduce timpul; timpul îndelungat știe să schimbe nume și înfățișare, natură și soartă.“

Lucrețiu



După 400 de ani în apa mării vasele de porțelan sunt nealterate, cele de metal sunt corodate. Ce rol joacă factorul timp în evoluția sistemelor chimice?



Catalizator pentru limitarea poluării produse de gazele de eșapament.

## Obiective

- Să clasifici reacțiile chimice în funcție de timpul în care se desfășoară
- Să definești conceptul de viteză de reacție
- Să stabilești expresia legii vitezei de reacție
- Să înregistrezi și să prelucrezi datele obținute în urma activităților experimentale
- Să indici rolul catalizatorilor și inhibitorilor într-o reacție chimică

## Termeni și concepte

- Reacții lente
- Reacții rapide
- Viteză de reacție
- Energie de activare
- Complex activat
- Catalizator
- Inhibitor

Cu toate că atmosfera pare fixă și neschimbată din punct de vedere chimic, ea este un imens vulcan în care se petrec numeroase reacții chimice. Viața pe Pământ depinde de echilibrul atmosferic, de grosimea stratului de ozon care variază cu fiecare anotimp, în funcție de viteza cu care se produc reacțiile în atmosferă. Viteza de reacție este importantă atât pentru procesele chimice, cât și pentru procesele biologice. Sănătatea atmosferei, a planetei sau a omului depinde de viteza reacțiilor chimice care au loc pe pământ sau în organismele vii.

Maladiile sunt adesea semnul modificării vitezei reacțiilor biologice importante. Corpul omului este un laborator complex unde se desfășoară mii de reacții chimice a căror viteză este controlată de o multitudine de catalizatori biologici – enzime. Factorul *timp* cu care suntem permanent confrunțați în viața cotidiană caracterizează evoluția sistemelor chimice.

### 3.1. Factorul timp în desfășurarea reacțiilor chimice. Reacții rapide. Reacții lente



■ Alimentele se pot conserva prin frig la  $-18^{\circ}\text{C}$  pentru a „bloca” procesele de degradare.

Se știe că atunci când temperatura corpului uman scade, viteza de desfășurare a multor reacții metabolice se reduce considerabil.

În zilele noastre, în unele intervenții chirurgicale se utilizează o tehnică bazată pe scăderea temperaturii corpului uman până la  $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ ; aceasta constituie „metoda hipotermică”. Operația trebuie să dureze maximum o oră, pentru a nu afecta celulele organismului lipsite de oxigen în această perioadă. Toate procesele metabolice în care este implicat oxigenul își reiau apoi activitatea cu viteză normală.

În timpul intervenției chirurgicale toate reacțiile au loc cu o viteză mult mai mică decât în mod obișnuit.

Controlul vitezei reacțiilor este important atât în medicină, cât și în industrie sau în laboratoarele de cercetare. Reacțiile chimice pot fi uneori accelerate sau încetinite.

Factorul timp este unul dintre parametrii care influențează evoluția sistemelor chimice.

*Cinetica chimică* este ramura chimiei care se ocupă cu studiul evoluției sistemelor chimice în timp.

Se cunosc două situații în care substanțele chimice care formează un sistem *nu reacționează*, și anume:

- sistemul este *stabil termodinamic*; de exemplu, reacția dintre cupru și acid clorhidric nu are loc, termodinamic este imposibilă;
- sistemul nu reacționează, deși reacția este posibilă din punct de vedere termodinamic; pentru că se desfășoară prea lent, reacția nu este perceptibilă. Se spune că sistemul este în stare de *blocaj cinetic* (inerție chimică). De exemplu, sistemul:

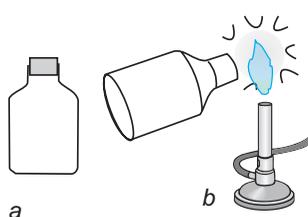


rămâne în blocaj cinetic timp de luni de zile, deși reacția este posibilă din punct de vedere termodinamic. În prezența unei flăcări reacția se declanșează rapid, chiar cu explozie.

În cele ce urmează ne vom referi la reacții termodinamic posibile. După felul în care evoluează se disting mai multe categorii de reacții; criteriul de clasificare al acestora poate fi *viteza* lor de desfășurare.

Pregătește o eprubetă, un pahar Erlenmeyer (250 mL), un pahar Berzelius (250 mL) și un balon, perfect curate. Introdu în eprubetă 4 mL soluție de  $\text{CuSO}_4$  și în paharul Erlenmeyer 10 mL soluție de  $\text{NaOH}$   $0,1\text{ M}$  și 30 mL apă distilată. În paharul Berzelius introdu 20 mL soluție silicat de sodiu și în balon 50 mL apă caldă.

Adaugă în eprubetă 1 mL soluție de  $\text{NaOH}$   $1\text{ M}$ , iar în paharul Erlenmeyer



■ Reacția de sinteză a apei: *a* – sistemul este în blocaj cinetic; *b* – în prezența unei flăcări reacția se declanșează și este rapidă (este termodinamic posibilă).



câteva picături de fenolftaleină și apoi cu ajutorul unei biurete soluție de HCl 0,1 M până la schimbarea culorii. În paharul Berzelius introdu câteva cristale de sulfat de cupru, clorură de cobalt, sulfat de magneziu și sulfat de fier (III), iar în balonul cu apă caldă 5 g drojdie de bere și 20 g glucoză.



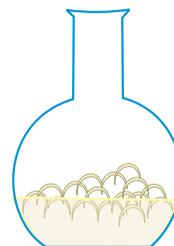
Precipitarea  $\text{Cu(OH)}_2$ .



Neutralizarea soluției de NaOH.

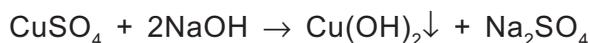


Grădina chimică.



■ Fermentația alcoolică.

În eprubetă vei constata apariția unui precipitat albastru de  $\text{Cu(OH)}_2$  care începe să se formeze de la prima picătură de NaOH adăugat.



În paharul Erlenmeyer vei observa apariția unei culori roșie-violet la adăugarea fenolftaleinei în soluția de NaOH și dispariția acesteia la adăugarea soluției de HCl.



Cele două reacții s-au produs instantaneu, în momentul în care reactanții au intrat în contact. Ele sunt *reacții rapide* ale căror etape de desfășurare nu pot fi observate direct cu ochiul liber.

Reacțiile cu formare de precipitate, reacțiile acido-bazice, reacțiile care se desfășoară cu explozie sunt *reacții rapide*.

În paharul Berzelius vei observa formarea unor cristale colorate și creșterea lor lentă (grădină chimică).

În balon, după 15 minute, vei constata o degajare de  $\text{CO}_2$  care persistă mai mult timp.

În aceste reacții formarea produșilor de reacție a putut fi urmărită cu ochiul liber. Ele sunt *reacții lente*, care pot dura de la câteva minute la câteva ore, zile sau ani.

Coroziunea metalelor, arderile din organism, fermentația alcoolică sunt numai câteva exemple de *reacții lente*.

Toate fenomenele care se petrec în timp se caracterizează prin *viteză*.

Din punctul de vedere al vitezei cu care se desfășoară, reacțiile chimice pot fi *rapide* sau *lente*.



Efectuează în laborator următoarele reacții chimice:



Observă fenomenele care au loc, scrie ecuațiile

reacțiilor chimice posibile și precizează dacă aceste reacții sunt lente sau rapide.



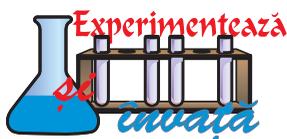
■ Depunerea argintului pe o placă de zinc (reacție lentă).

## Reține!

- La o reacție rapidă nu se poate observa o evoluție progresivă a fenomenului chimic; impresia vizuală este de reacție instantanee.
- Reacțiile rapide, puternic exoterme, se numesc „explozii”; au o mare putere distructivă datorită undei de șoc care se formează.
- Pentru o reacție lentă starea finală nu este atinsă odată cu punerea în contact a reactanților; produșii de reacție apar progresiv, formarea lor este vizibilă cu ochiul liber.

## 3.2. Viteza de reacție

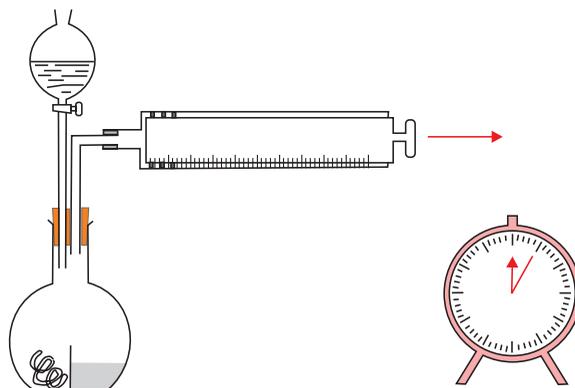
Reacțiile chimice sunt fenomene care se petrec în timp. Mărimea ce caracterizează fenomenele care se petrec în timp se numește viteză.



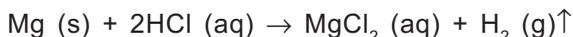
A. Într-un balon cu fund plat prevăzut cu un dop cu două orificii introdu o panglică de magneziu. Prin cele două orificii atașează la balon o pâlnie picurătoare, care conține o soluție de HCl 1 M, și o seringă, care permite măsurarea volumului de gaz degajat (se consideră că pistonul se mișcă fără frecare).



1.



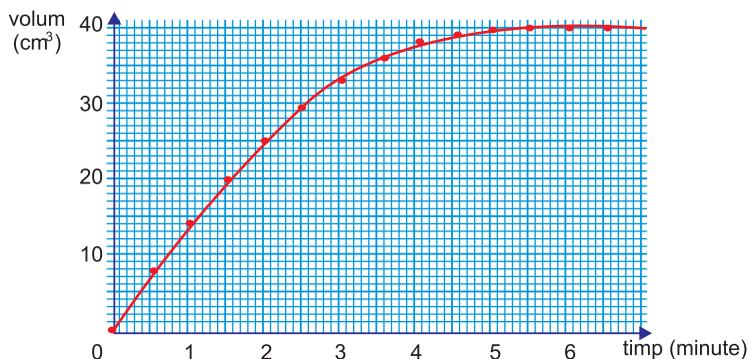
Deschide robinetul pâlniei și introdu 20 mL soluție de HCl. Ecuația reacției chimice este:



Timp (minute)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5
Volum H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> )	0	8	14	20	25	29	33	36	38	3,9	40	40	40	40

Aceste rezultate se folosesc pentru reprezentarea grafică a volumului de hidrogen degajat în raport cu timpul.

Construiește curba cinetică care corespunde graficului  $V_{\text{H}_2} = f(t)$ .



2.



■ Reacția  $\text{KMnO}_4$  cu  $\text{FeSO}_4$ .

B. Într-un pahar Berzelius care conține o soluție acidulată de permanganat de potasiu,  $\text{KMnO}_4$ , introdu un volum de soluție de sulfat de fier (II),  $\text{FeSO}_4$  (1.), cu aceeași concentrație. Măsoară timpul în care soluția se decolorează (2.). Repetă experiența cu o soluție de sulfat de fier (II) cu o concentrație de două ori mai mare. Măsoară timpul în care soluția s-a decolorat și compară această valoare cu timpul obținut anterior. La ce concluzie ai ajuns?

Toate observațiile experimentale efectuate anterior arată că transformarea reactanților în produși de reacție necesită un timp mai lung sau mai scurt. Pentru a evidenția evoluția unei reacții chimice în timp este necesară măsurarea concentrației unui reactant sau a unui produs de reacție pe parcursul desfășurării reacției.

Viteza de transformare chimică se notează cu  $v$  și reprezintă scăderea numărului de moli de reactanți în unitatea de timp,  $v = -\frac{\Delta n_r}{\Delta t}$ , sau creșterea numărului de moli de produși de reacție în unitatea de timp,  $v = \frac{\Delta n_p}{\Delta t}$ .

Mărimile care indică variația concentrației reactanților sau a produșilor de reacție în unitatea de timp se numesc viteze de reacție.

În reacțiile chimice în sisteme omogene (la volum constant) viteza de reacție se raportează la unitatea de volum ( $V$ ) a sistemului:

$$\bar{v} = -\frac{\Delta n_r}{V\Delta t}, \text{ deci } \bar{v} = -\frac{\Delta c_r}{\Delta t};$$

semnul (-) indică scăderea concentrației reactanților;

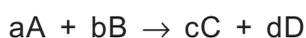
$$\bar{v} = +\frac{\Delta n_p}{V\Delta t}, \text{ deci } \bar{v} = +\frac{\Delta c_p}{\Delta t};$$

semnul (+) indică creșterea concentrației produșilor de reacție.

Raportul  $\Delta n/V$  reprezintă variația finită a concentrației reactanților sau a produșilor de reacție,  $\Delta c$ , care este o mărime intensivă.

Viteza de reacție exprimată prin raportul dintre variația concentrației,  $\Delta c$ , și  $\Delta t$ , reprezintă viteza medie și se notează cu  $\bar{v}$ .

În general, pentru o reacție oarecare:

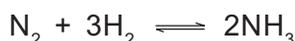


$$\text{viteza medie este: } \bar{v} = -\frac{\Delta c_A}{a\Delta t} = -\frac{\Delta c_B}{b\Delta t} = +\frac{\Delta c_C}{c\Delta t} = +\frac{\Delta c_D}{d\Delta t},$$

unde:  $c$  reprezintă concentrațiile;  $a, b, c, d$  – coeficienții stoechiometrici.

*Exemplu:*

În cazul sintezei amoniacului:



viteza de reacție se poate exprima prin relațiile:

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c_{N_2}}{\Delta t} = -\frac{\Delta c_{H_2}}{3\Delta t} = \frac{\Delta c_{NH_3}}{2\Delta t}.$$

Deoarece raportul dintre cantitatea de reactanți consumați și timp variază, se folosește valoarea sa limită, deci derivata în raport cu timpul a concentrației unuia dintre reactanți, în condiții izoterme:

$$v = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ sau } v = -\frac{dc_A}{dt} \text{ sau } v = \frac{dc_C}{dt}$$

pentru un proces chimic omogen unilateral.

## Aminteste-ți!

- Concentrația molară a unei soluții reprezintă raportul dintre numărul de moli de substanță dizolvată și volumul soluției exprimat în litri:

$$c = \frac{n \text{ (nr. moli dizolvat)}}{V(L)}.$$

- Deplasarea unui corp în spațiu se definește prin spațiul parcurs în unitatea de timp:

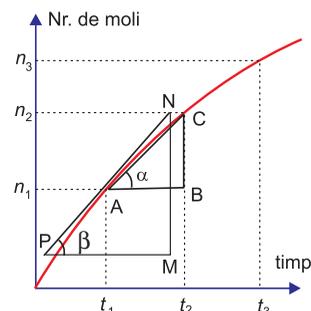
$$v = \frac{\Delta s}{\Delta t} \rightarrow \text{viteza.}$$

- Curgerea lichidelor se caracterizează prin masa scursă în unitatea de timp:

$$q = \frac{\Delta m}{\Delta t} \rightarrow \text{debit.}$$

## Reține!

- $\langle v \rangle \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$  (sisteme omogene);
- $\langle v \rangle \text{ mol} \cdot S^{-2} \cdot s^{-1}$  (sisteme eterogene);
- $S$  – reprezintă unități de suprafață.



- Determinarea vitezei de reacție prin metoda grafică. Viteza medie în intervalul  $t_2 - t_1$  este:

$$\bar{v} = \text{tg } \alpha; \quad \text{tg } \alpha = \frac{\overline{BC}}{\overline{AB}};$$

viteza momentană ( $t_1$ ) este:

$$v = \text{tg } \beta; \quad \text{tg } \beta = \frac{\overline{NM}}{\overline{PM}}, \text{ când } \Delta t \rightarrow 0 \text{ și } \bar{v} \rightarrow v.$$

În cursul unei reacții chimice, viteza de reacție se modifică, deoarece ea depinde de diverși factori: concentrația reactanților, temperatură, suprafață de contact, catalizatori.

Experimental s-a stabilit că, viteza de reacție depinde de concentrația reactanților:

$$v = f(c).$$

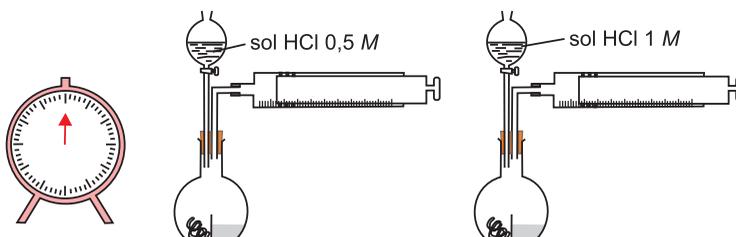
## Reține!

- Factorii care influențează viteza de reacție se numesc factori cinetici.
- Presiunea este un factor cinetic care influențează sistemele gazoase; concentrația poate fi înlocuită cu presiunile parțiale.

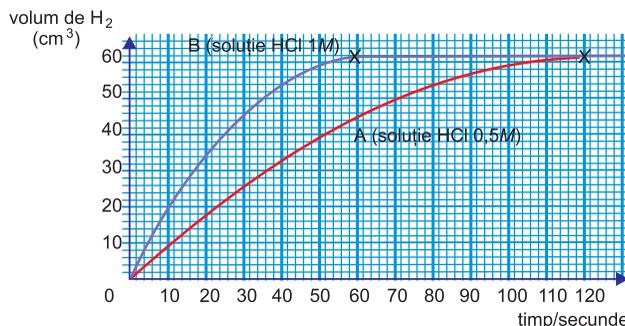


Pregătește două baloane cu fund plat, A și B, prevăzute cu dopuri de cauciuc, fiecare având câte două orificii. Introdu în fiecare balon o panglică de magneziu cu masa de 0,05 g. La fiecare balon atașează câte o pâlnie picurătoare și câte o seringă.

În balonul A introdu cu ajutorul pâlniei picurătoare 50 cm<sup>3</sup> soluție HCl 0,5 M, iar în balonul B, 50 cm<sup>3</sup> soluție HCl 1 M. Măsoară cu un cronometru timpul necesar degajării a câte 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>.



Se constată că în balonul A reacția are loc în 120 s, în timp ce în balonul B, în 60 s.



## Reține!

- Viteza de formare a unui produs de reacție crește cu concentrația inițială a reactanților.

Din reprezentarea grafică a curbelor cinetice stabilește timpul de obținere a 60 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> în cazurile A și B.

Curba B este mai *abruptă* decât curba A; se poate deduce că reacția a fost mai *rapidă* în cazul B decât în cazul A.

În ambele reacții s-au obținut 60 cm<sup>3</sup> hidrogen.

Viteza medie a procesului în cazul B a fost de 1 cm<sup>3</sup> de hidrogen

pe secundă ( $\bar{v} = \frac{60 \text{ cm}^3}{60 \text{ s}} = 1 \text{ cm}^3 / \text{s}$ ). În cazul A, viteza medie a fost

de 0,5 cm<sup>3</sup> de hidrogen pe secundă ( $\bar{v} = \frac{60 \text{ cm}^3}{120 \text{ s}} = 0,5 \text{ cm}^3 / \text{s}$ ).

Rezultatele experimentale demonstrează că o reacție se desfășoară cu o viteză cu atât mai mare cu cât concentrația unui reactant este mai mare.

## Legea vitezei

Să considerăm o reacție de tipul:  $aA + bB \rightarrow \text{Produși}$ , în care  $a$  și  $b$  sunt coeficienții stoichiometrici ai reactanților A și B. Pentru acest tip de reacție viteza va depinde de concentrațiile lui A și B la anumite puteri și de o serie de alți factori cum ar fi: temperatura, presiunea, catalizatorii etc. Acțiunea tuturor acestor factori se înglobează într-o constantă  $k$ , numită constantă de viteză. În aceste condiții viteza de reacție se va exprima prin relația:

$$v = k \cdot [A]^{n_A} [B]^{n_B},$$

care reprezintă *legea vitezei*.

Puterile la care apar concentrațiile reactanților în ecuația de viteză,  $n_A$  și  $n_B$ , sunt definite ca ordine parțiale de reacție. Ordinul total de reacție se obține însumând ordinele parțiale:

$$n_A + n_B = n.$$

Ordinele parțiale de reacție  $n_A$  și  $n_B$ , diferă uneori de coeficienții stoichiometrici  $a$ , respectiv  $b$ . Suma coeficienților,  $a + b = m$ , reprezintă molecularitatea reacției care coincide cu ordinul de reacție numai pentru reacțiile elementare simple.

Din punct de vedere cinetic, reacțiile se pot clasifica în funcție de ordinul de reacție:

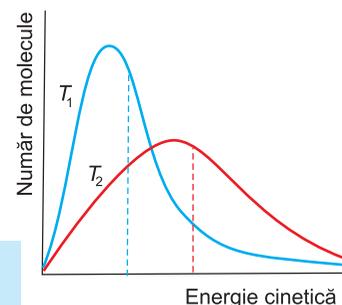
- reacții de ordinul 1:  $A \rightarrow \text{Produși}$ , de exemplu,  $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$ ;
- reacții de ordinul 2:  $A + B \rightarrow \text{Produși}$ , de exemplu,  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ .

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție apare implicit în constanta de viteză,  $k$ . Dependența constantei de viteză de temperatură este dată de ecuația lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

unde:  $T$  este temperatura absolută;  $R$  – constanta gazelor ideale;  $A$  – constantă caracteristică fiecărei reacții ( $A$  este un factor de frecvență ce ține cont de numărul ciocnirilor specifice, cu respectarea condiției sterice);  $E_a$  – energia de activare.

Energia de activare reprezintă diferența dintre energia medie a moleculelor din sistem și energia necesară producerii unei reacții chimice.

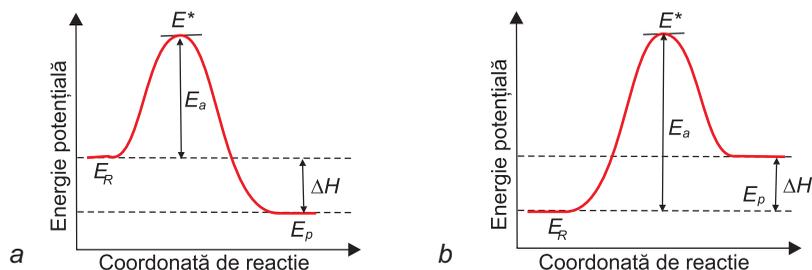


■ Distribuția energiei cinetice a moleculelor la două temperaturi diferite  $T_2 > T_1$ . La o temperatură  $T$  proporția de ciocniri care se produc cu o energie cel puțin egală cu  $E_a$  este proporțională cu  $e^{-E_a/RT}$ .

Prin ciocnirea moleculelor reactante, se formează o asociație temporară bogată în energie, denumită *complex activat*.

Complexul activat are proprietățile unei molecule obișnuite, este bogat în energie și în consecință are o viață scurtă.

Pentru toate reacțiile chimice, exoterme și endoterme, complexul activat este starea cu energia cea mai ridicată, atât față de reactanți, cât și față de produși.



■ Variația energiei potențiale în reacțiile chimice:  $a$  – cazul:  $\Delta'H = E_p - E_R < 0$ ;  $b$  – cazul:  $\Delta'H = E_p - E_R > 0$ . Căldura de reacție  $\Delta'H$ , atât pentru reacțiile exoterme, cât și pentru reacțiile endoterme este independentă de viteza de reacție și de energia de activare.

## Reține!

- După valoarea  $E_a$ , reacțiile pot avea loc:
  - cu viteză foarte mare:  $E_a < 40 \text{ kJ/mol}$ ;
  - cu viteză medie:  $80 < E_a < 125 \text{ kJ/mol}$ ;
  - cu viteză mică:  $E_a > 170 \text{ kJ/mol}$ .

## Rolul catalizatorilor în reacțiile chimice

Numeroase reacții lente pot fi accelerate, dacă în mediul de reacție se adaugă *catalizatori*.

- „Catalizator: substanță care determină producerea unei reacții care nu are loc în absența ei”.

Berzelius – 1826

- „Catalizator: substanță care mărește viteza unei reacții care în absența ei are loc cu viteză foarte mică”.

Ostwald – 1894

Catalizatorul este o substanță care mărește viteza de reacție, fără ca el să sufere, în final, nici o modificare chimică.

Un mare număr dintre reacțiile chimice cunoscute se desfășoară în prezența catalizatorilor. Mulți dintre catalizatorii cunoscuți sunt în general metale tranzitionale sau compuși ai acestora: Pt, Pd,  $V_2O_5$ , Fe,  $FeCl_3$ , Ni, Rh.



Introdu în patru eprubete câte 5 mL apă oxigenată. Adaugă în eprubetele 2, 3, 4 substanțele indicate în tabelul următor:

Nr. crt.	Sistemul studiat	Observații viteză proces	Număr faze sistem	Tip de cataliză
1	$H_2O_2$			
2	$H_2O_2$ și $MnO_2$			
3	$H_2O_2$ și o bucățiță de ficat crud			
4	$H_2O_2$ și sol. $FeCl_3$ sau $CuCl_2$			

Apreciază, calitativ, viteza de reacție în funcție de viteza de formare a bulelor de oxigen.

Vei constata că, la temperatura camerei, apa oxigenată se descompune cu o viteză  $v$  (eprubeta 1). Viteza de reacție se menține aceeași sau se modifică în cazul adăosului unor substanțe. Notează observațiile în tabel și stabilește concluziile.

Cataliza este acțiunea unui catalizator asupra unei reacții chimice.

În funcție de natura sistemului format din mediul de reacție și catalizator, cataliza poate fi:

- *omogenă*, catalizatorul și sistemul reactant alcătuiesc împreună o singură fază, de exemplu, descompunerea apei oxigenate în prezența ionilor  $Fe^{3+}$ ;

- *eterogenă*, catalizatorul și sistemul reactant există în faze diferite, de exemplu, descompunerea apei oxigenate în prezența  $MnO_2$  ( $H_2O_2$ , fază lichidă,  $MnO_2$ , fază solidă);

- *enzimatică* este un caz particular al catalizei omogene în care catalizatorul este o enzimă (descompunerea  $H_2O_2$  în contact cu sângele). Hemul din sânge conține ioni  $Fe^{2+}$ , care catalizează descompunerea apei oxigenate. În felul acesta se explică degajarea abundentă de oxigen la dezinfectarea unei răni sângerânde cu apă oxigenată.

Cataliza are o importanță deosebită și este prezentă în majoritatea reacțiilor realizate la scară industrială, în laborator și în reacțiile biochimice.

### Activități de evaluare

- Proiect.** Catalizatori metalici și oxizi metalici utilizați în procese chimice.
- Dezbatere.** Utilizând cunoștințele dobândite în lecțiile de biologie și chimie, demonștrați rolul biocatalizatorilor în procese biologice.

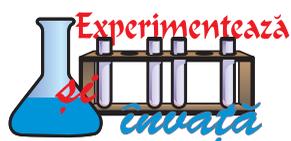


- Automobilele moderne folosesc catalizatori pe bază de rodiu, care determină oxidarea gazelor de eșapament și transformarea lor în produși mai puțin poluanți.

Orice catalizator este caracterizat prin *activitatea catalitică*. Aceasta reprezintă raportul dintre viteza reacției catalizate și a celei necatalizate. Deoarece, frecvent, viteza procesului în absența catalizatorului este prea mică pentru a putea fi măsurată, activitatea catalizatorului se exprimă în funcție de numărul de moli de produs obținut pe unitatea de suprafață a catalizatorului, în unitatea de timp. Activitatea catalizatorilor scade treptat în timp – se dezactivează. De aceea, din timp în timp, catalizatorii trebuie reactivați.

O clasă de substanțe, denumite *promotori*, măresc considerabil activitatea catalizatorilor. Promotorii, în absența catalizatorilor, nu modifică viteza de reacție. Astfel, alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nu catalizează sinteza amoniacului, în schimb fierul obținut prin reducerea oxidului  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  are proprietăți catalitice în această sinteză. Se constată că în prezența aluminei, acțiunea catalitică a fierului crește considerabil, deci alumina întrunește calitățile unui promotor.

Anumite substanțe au capacitatea de a reduce sau, în unele cazuri, de a anula activitatea catalizatorilor. Ele se numesc *otrăvuri*. Astfel, catalizatorii de fier folosiți în sinteza amoniacului sunt otrăviți cu urme de oxigen, oxid de carbon și compuși cu sulf. *Inhibitorii* micșorează viteza reacțiilor chimice, acționează asupra reactanților și nu asupra catalizatorului.



Unele fructe și legume ca: merele, piersicile, cartofii se înnegresc când sunt tăiate și expuse în aer.

Mojarează o tabletă de vitamina C (acid ascorbic) și dizolv-o în 50 mL apă; agită soluția. Taie două felii subțiri de cartof și înmoaie una dintre ele în soluție de acid ascorbic, iar alta în apă și lasă-le în aer pe o hârtie. După 20 min. se observă că felia tratată cu vitamina C nu s-a înnegrit, pe când cea introdusă în apă se închide la culoare.

Înnegrirea fructelor sau legumelor se datorează unei reacții de oxidare în aer care se produce sub acțiunea unei enzime numită tirozinază. Acidul ascorbic (vitamina C) împiedică reacția de oxidare, acționând ca inhibitor prin grupele enolice.

Acetanilida ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ ) este inhibitor al reacției de descompunere a apei oxigenate.

De asemenea, tetraetilplumbul ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) este un inhibitor al reacției de oxidare spontană a hidrocarburilor, înainte de a se produce aprinderea prin scânteie în cilindrii motoarelor cu eardere internă; tetraetilplumbul este numit și antidetonant, deoarece înlătură fenomenul de detonație, formând radicali liberi.

O caracteristică importantă a catalizatorilor este *selectivitatea*, manifestată prin aceea că favorizează numai una dintre mai multe reacții posibile. .

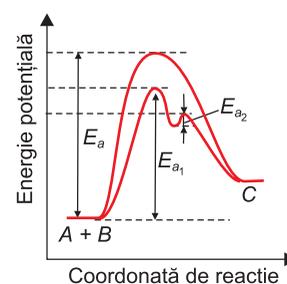


■ Scrie ecuațiile reacțiilor care ilustrează proprietățile chimice ale alcoolului etilic, indicând catalizatorii utilizați.

*Catalizatorul micșorează energia de activare a procesului și aceasta conduce la o mărire a vitezei de reacție. Catalizatorul nu modifică valoarea căldurii de reacție ( $\Delta H$ ), măbind viteza reacțiilor chimice numai în cazul în care acestea sunt posibile din punct de vedere termodinamic și nu influențează echilibrul.*



Catalizatorii influențează în aceeași măsură reacția directă și cea indirectă, accelerând stabilirea echilibrului. Catalizatorii nu deplasează echilibrul chimic. Creșterea vitezei reacțiilor chimice sub acțiunea catalizatorilor se datorează *modificării mecanismului reacțiilor* și scăderii în general a energiei de activare a procesului.



■ Diagrama variației energiei potențiale pentru reacțiile care au loc în absența sau în prezența catalizatorului.

## Repetă și învață

■ Reacțiile chimice, fenomene care se petrec în timp, se caracterizează, din punct de vedere cinetic, prin *viteză de reacție*.

■ Reacțiile în care produșii de reacție se formează instantaneu în momentul când reactanții sunt puși în contact se numesc reacții rapide, în timp ce reacțiile în care produșii de reacție se formează progresiv astfel încât fenomenul să poată fi urmărit în timp se numesc reacții lente.

■ Într-o reacție chimică de tipul:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  viteza de reacție reprezintă variația concentrației reactanților sau a produșilor de reacție în unitatea de timp:

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c_A}{a\Delta t} = -\frac{\Delta c_B}{b\Delta t} = +\frac{\Delta c_C}{c\Delta t} = +\frac{\Delta c_D}{d\Delta t}$$

Semnul „-“ indică scăderea concentrației reactanților în timpul reacției, în timp ce semnul „+“ arată creșterea concentrației produșilor de reacție.

Viteza de reacție poate fi determinată grafic prin reprezentarea dependenței numărului de moli în funcție de timp.

■ Experimental, viteza de reacție nu poate fi determinată în fiecare moment. Viteza momentană se determină grafic.

■ Factorii cinetici sunt factori susceptibili să modifice viteza de formare a unui produs (de consumare a unui reactant). Ei sunt: concentrația reactanților, temperatura, suprafața de contact și catalizatorii.

■ Catalizatorul este o substanță care mărește viteza unei reacții. El participă la reacții, dar nu apare în ecuația bilanț (nu se consumă).

## Exerciții și probleme

I. Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Viteza de reacție pentru un reactant (scade/crește) în timp.
2. La creșterea concentrației unui reactant, viteza de reacție (crește/scade).
3. Rolul unui catalizator este să (mărească/micșoreze) energia de activare.
4. Reacția dintre iod și tiosulfatul de sodiu caracterizată prin  $E_a = 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  este o reacție (lentă/rapidă).
5. Reacția de neutralizare se caracterizează prin energie de activare (mică/mare).

II. Alege răspunsurile corecte.

1. a) Reacția de sinteză a acidului iodhidric  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$  se caracterizează prin decolorarea amestecului de reacție final.  
b) Pentru sinteza acidului iodhidric, caracterizată prin ecuația de viteză  $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ , constanta de viteză are dimensiunile  $\text{mol/L} \cdot \text{timp}$ .  
c) La creșterea temperaturii se modifică energia de activare.  
d) Dacă viteza de consumare a iodului este  $2,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , viteza de formare a hidracidului este  $2,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
2. Energia de activare ( $E_a$ ):
  - a) corespunde energiei reactanților;
  - b) corespunde efectului termic al reacției;
  - c) este energia corespunzătoare complexului activat;
  - d) este mai mare în cazul reacțiilor ionice decât în cazul ruperii covalențelor.

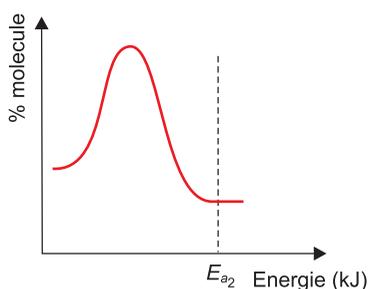
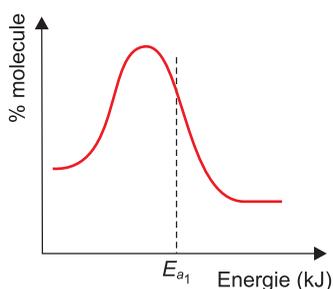
3. Viteza reacției de hidroliză a zaharozei în glucoză și fructoză depinde numai de concentrația zaharozei (ordin I).
- constantă de viteză se dimensionează în  $<h^{+1}>$ ;
  - catalizatorul acid folosit micșorează constanta de viteză;
  - enzima – hidrolază – mărește viteza de reacție mult mai mult decât soluția de acid clorhidric 10%;
  - se numește invertirea zaharozei deoarece glucoza trece în fructoză.
4. Pentru reacția de sinteză a amoniacului din elemente se folosește catalizator de fier, la 450°C și presiune medie de 300 atm. Este incorectă afirmația:
- catalizatorul va forma un intermediar cu  $H_2$ ;
  - catalizatorul de Fe conține promotori de  $Al_2O_3$  și  $K_2O$  (1,6%) și astfel viteza de reacție se mărește de patru ori față de cazul în care se folosește catalizator fără promotori;
  - catalizatorul de Fe este inhibat de moleculele de oxigen pentru că formează compuși foarte stabili;
  - este o cataliză heterogenă.

### III. Rezolvă.

1. Reacția de descompunere a clorurii de etil (chelen – anesteziac) în etenă, are o cinetică de ordinul I și la 500°C constanta de viteză,  $k_1$  are valoarea  $4,15 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .
- Scris ecuația reacției chimice corespunzătoare.
  - Notează ecuația vitezei de reacție.
  - Calculează după cât timp se descompune 50% din reactant și 75% din reactant, dacă timpul de înjumătățire ( $t_{1/2}$ ) se determină din relația.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

2. Constanta de viteză a unei reacții de ordinul 2,  $2A \rightarrow P$ , este  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  și concentrația inițială  $c_A^0 = 0,2 \text{ mol/L}$ . Calculează:
- viteza de reacție inițială;
  - valoarea vitezei de reacție în  $\text{mol/L} \cdot \text{min}$ .
- Exemplifică o reacție de ordinul 2 și explică de ce acestea sunt cele mai frecvente.
3. Pentru două reacții diferite care au loc la aceeași temperatură, curbele distribuției energiei cinetice și valorile energiilor de activare sunt redată mai jos:



- Care reacție are viteză de reacție mai mare?
  - Explică semnificația energiei de activare.
  - Cum modifică un catalizator valoarea energiei de activare?
  - Compară energiile de activare pentru reacția de neutralizare a HCl și a adității HCl la etenă.
4. Pentru 90% dintre procesele din industria chimică se folosesc catalizatori.
- Scris câte două reacții chimice studiate, folosind următorii catalizatori:  $AlCl_3$ ,  $V_2O_5$ , Ni, enzime.
  - Specifică catalizatorul pentru următoarele transformări și tipul acestuia:
    - obținerea margarinei din uleiuri vegetale (trioleina);
    - fermentația alcoolică;
    - purificarea gazelor de eșapament prin îndepărtarea CO și NO.

## Test

I. Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Două reacții se compară prin valoarea absolută a (vitezelor/constantelor de viteză).
2. Reacția de descompunere a pietrei de var în sistem deschis are viteza de reacție exprimată prin ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
3. Reacția la care nu se poate observa o evoluție progresivă în timp este (o reacție rapidă/o reacție lentă).
4. Catalizatorii sunt substanțe care (participă/nu participă) la reacția chimică, dar se regăsesc (schimbați/neschimbați) la sfârșitul acesteia.
5. Sistemul în care catalizatorul este în aceeași fază cu sistemul reactant este (omogen/eterogen).

0,2 p × 5 = 1 p

II. Stabilește corespondența dintre cele două coloane. Scrie în fața numerelor din coloana A litera care corespunde caracteristicii sistemului indicată în coloana B. Justifică alegerea făcută.

A	B
..... 1 reacție exotermă	a A + B + Q → produși
..... 2 viteza de reacție într-un sistem reactant gazos	b $\Delta^{\circ}H^{\circ} = 0$
..... 3 reacție endotermă	c într-o reacție reversibilă căldurile de reacție sunt egale și de semn contrar
..... 4 $\text{Cl}_2$ (g); $\text{Br}_2$ (l)	d crește la creșterea presiunii
..... 5 $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ; $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$	e A + B - Q → produși
	f scade la creșterea presiunii
	g $\Delta^{\circ}H^{\circ} \text{Br}_2$ (l) > $\Delta^{\circ}H^{\circ} \text{Cl}_2$ (g)

0,2 p × 5 = 1 p.

III. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau F (fals):

1. Creșterea presiunii în cazul unei reacții care se desfășoară în fază gazoasă cu scăderea numărului de moli determină creșterea vitezei de reacție.
2. Reacția dintre clorura de sodiu și azotatul de argint este rapidă, dacă reactanții sunt în fază solidă.
3. Reacția de oțetire a vinului este o reacție lentă.
4. Creșterea temperaturii duce la creșterea vitezei de reacție, indiferent dacă aceasta este exotermă sau endotermă.
5. Viteza de reacție este influențată de concentrația produșilor de reacție.

0,2 p × 5 = 1 p

IV\*. Pentru reacția  $\text{Mg} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  s-au înregistrat următoarele date:

t, minute	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$v_{\text{H}_2}$ , mL	0	14	22	26	30	31,5	32,5	33	33,5
$n_{\text{H}_2} \cdot 10^3$	0	0,62	0,98	1,16	1,34	1,41	1,45	1,47	1,49

Trasează curba variației numărului de moli de  $\text{H}_2$  în funcție de timp. Calculează viteza medie de formare a  $\text{H}_2$  în intervalul  $t_1 = 2$  min,  $t_2 = 4$  min. și viteza de transformare a ionului  $\text{H}_3\text{O}^+$  în același interval de timp utilizând datele din tabel.

3 p

V. Reacția de obținere a acidului azotic se bazează pe reacția de oxidare a amoniacului:



La un moment dat viteza de formare a NO este  $v_{\text{NO}} = 0,3 \text{ moli} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- a) Stabilește coeficienții ecuației reacției de oxidare a amoniacului.
- b) Care este viteza de formare a apei la momentul dat?
- c) Care este viteza cu care se consumă amoniacul?

3 p

6 p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

# 4 Echilibre în reacțiile chimice

„Adu-ți aminte ca în împrejurări grele să-ți păstrezi echilibrul sufletului și al minții.”

*Horățiu*



Hală de electroliză.



„Peștii de aur” pot trăi numai într-un mediu cu un pH constant.



Maci, flori în flăcări de culoare.

## Obiective

- Să modelezi transferul de protoni în reacțiile acido-bazice
- Să stabilești cuplurile acid-bază conjugată și să faci aprecieri asupra tăriei acestora
- Să stabilești natura acido-bazică a unui mediu de reacție în funcție de valoarea pH-ului
- Să stabilești cuplurile redox și să faci aprecieri asupra tăriei oxido-reducătoare a acestora
- Să stabilești caracterul oxidant sau reducător al unor substanțe, funcție de potențialul redox
- Să indicii procesele care au loc la electrozi într-un proces de electroliză prin care se urmărește obținerea de metale sau de nemetale
- Să identifici ioni prin reacții cu formare de precipitate și combinații complexe
- Să stabilești utilizări ale reacțiilor cu formare de precipitate și combinații complexe

## Termeni și concepte

- Acid-bază conjugată
- Soluție tampon
- $pK_a$ ,  $pK_b$
- Titrare
- Potențial de electrod
- Electroliză
- Reacții de identificare a ionilor
- Combinații complexe

Structurile lumii în care trăim par fixe, în realitate sunt rezultatul unor transformări permanente, care duc la stabilirea unor stări de echilibru; corpul omenesc ilustrează în mod strălucit acest lucru.

Organismul uman funcționează pe baza unui număr enorm de reacții chimice care se influențează și ai căror produși pot trece reciproc unii în alții.

Starea de sănătate reprezintă un echilibru între toate procesele biochimice.

## 4.1. Echilibre acido-bazice

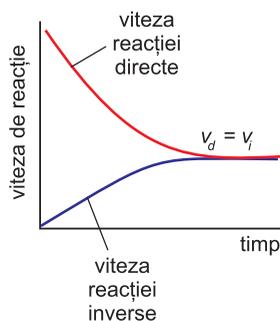
### Aminteste-ți!

■ Starea de echilibru chimic este rezultatul a două reacții care se produc simultan în ambele sensuri astfel încât în sistem sunt prezenți cantitativ atât reactanți, cât și produși de reacție.

■ Caracteristicile unui sistem în echilibru:

- starea de echilibru a unui sistem este *dinamică*: este rezultatul a două procese care se desfășoară cu viteze egale în sensuri opuse;
- echilibrul *este stabil*: nu se modifică dacă condițiile de reacție rămân neschimbate;
- echilibrul *este mobil*: se poate deplasa într-un sens sau altul dacă condițiile de reacție se modifică.

■ Un sistem este în echilibru atunci când vitezele reacțiilor opuse devin egale.



Pe baza observațiilor experimentale făcute asupra unui număr mare de reacții de echilibru s-a stabilit legea care guvernează sistemele în echilibru, *legea echilibrului chimic*. În anul 1864, chimiștii norvegieni Maximilian Guldberg și Peter Waage stabilesc legea echilibrului chimic (cunoscută și sub numele de legea acțiunii maselor). Pentru o reacție generală de tipul:



în care: A, B, C, D sunt specii chimice (A, B reactanți și C, D produși); a, b, c, d – coeficienți stoichiometrici, constanta de echilibru este:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b};$$

concentrația, în mol/L se simbolizează prin paranteze drepte.

La echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților ridicate la puteri egale cu coeficienții stoichiometrici este constant.

Această lege arată influența concentrației asupra sistemelor în echilibru. Când concentrațiile se exprimă în mol/L, constanta se notează cu  $K_c$ . Compoziția sistemului la echilibru se poate exprima nu numai în funcție de concentrație, ci și în funcție de presiune sau de fracțiile molare.

Valoarea constantei de echilibru este o măsură a gradului de transformare a reactanților în produși (randamentul reacției).

O valoare mare a constantei de echilibru arată că transformarea reactanților în produși este mare (numărătorul fracției este mai mare decât numitorul).

O valoare mică a  $K_c$  arată, dimpotrivă, că reactanții s-au transformat puțin în produși.

Un sistem în echilibru este stabil; nu se modifică atâta timp cât condițiile de reacție rămân neschimbate.

La variația unui parametru (temperatură, presiune, concentrație) are loc o variație a compoziției sistemului, deci o deplasare a echilibrului.

Pe baza unui număr mare de date experimentale, în anul 1888, chimistul francez Henry Louis Le Châtelier a emis un *principiu general* valabil pentru stările de echilibru supuse unor variații ale condițiilor de reacție (principiu care îi poartă numele).

Acest principiu ne ajută să precizăm dacă modificarea făcută va influența concentrațiile reactanților sau ale produșilor de reacție.

Dacă un sistem în echilibru este supus unei constrângeri (schimbări), echilibrul se deplasează astfel încât să se opună acestei schimbări, diminuând-o (principiul diminuării constrângerii).

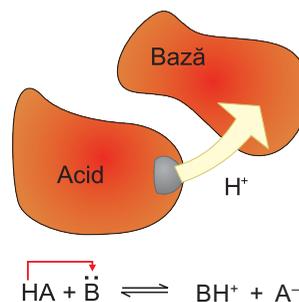
Cunoașterea modului în care se deplasează echilibrul chimic la variația unui parametru are o importanță practică deosebită, întrucât reacțiile chimice pot fi astfel controlate, adică pot fi alese condițiile optime de reacție în vederea obținerii de randamente maxime în produșii care interesează.

## Reacții acido-bazice

Reacțiile cu transfer de protoni sunt sisteme în echilibru acido-bazic.

### Aminteste-ți!

■ Conform teoriei protolitice (Brønsted și Lowry) un *acid* este specia chimică (moleculă sau ion) capabilă să cedeze protoni unei baze și o *bază* este specia chimică (moleculă sau ion) capabilă să accepte protoni de la un acid.

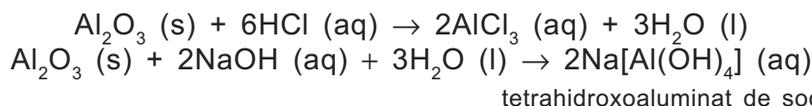


## Amfoliți

Substanțele care se comportă atât ca acizi, cât și ca baze, în funcție de condițiile de reacție, se numesc *substanțe amfotere* sau *amfoliți*.

Elementele care în tabelul periodic fac trecerea între metale și nemetale au caracter amfoter și formează oxizi și hidroxizi amfoteri.

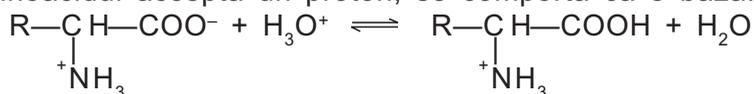
Un exemplu îl reprezintă oxidul de aluminiu, care reacționează atât cu acizii, cât și cu bazele. El este un oxid amfoter.



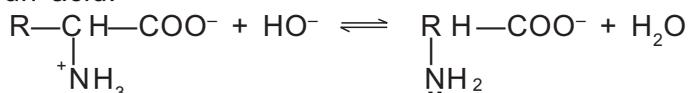
Oxizii de zinc, ZnO, și de crom, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au, de asemenea, caracter amfoter și sunt insolubili în apă.

Aminoacizii și proteinele manifestă în soluție apoasă caracter amfoter.

Dacă soluția apoasă a unui aminoacid se tratează cu un acid, aminoacidul acceptă un proton, se comportă ca o bază:

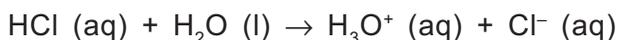


Prin tratare cu o bază, aminoacidul cedează un proton, se comportă ca un acid:



## Cupluri acido-bazice

Într-o reacție de echilibru acido-bazică (Brønsted), în mediul de reacție există două specii de acizi și două specii de baze.



HCl pierde un proton și formează ionul Cl<sup>-</sup>;

HCl / Cl<sup>-</sup> Cl<sup>-</sup> este bază conjugată pentru HCl;

H<sub>2</sub>O acceptă un proton și formează ionul H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

H<sub>2</sub>O / H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> este acidul conjugat pentru H<sub>2</sub>O.

Pentru apă există două cupluri acid-bază:

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O

apă cu rol de bază

H<sub>2</sub>O / HO<sup>-</sup>

apă cu rol de acid

## Reține!

■ Hidroxizi cu caracter amfoter sunt: Pb(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub>, Be(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>.

■ Toți hidroxizii amfoteri sunt solubili în acizi și baze și insolubili în apă.



■ Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se pune în evidență caracterul amfoter al Al și Al(OH)<sub>3</sub>.

### Acizi

*monoprotici*     *poliprotici*

HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S
CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

### Baze

*monoacide*     *poliacide*

NaOH	Ca(OH) <sub>2</sub>
KOH	Al(OH) <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub>	



## Constante de echilibru în soluții acido-bazice

În soluția apoasă a unui acid slab se stabilește o stare de echilibru între forma ionizată și cea neionizată.



La echilibru, sistemul conține fiecare specie într-o anumită concentrație.

Pentru acest sistem în echilibru constanta de echilibru se stabilește conform legii acțiunii maselor:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Concentrația apei  $[\text{H}_2\text{O}]$  este constantă și se introduce în constanta de echilibru, astfel se obține *constanta de aciditate*,  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Pentru un acid de tipul  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{A}^-$  constanta de aciditate este:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+ (\text{aq})][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$K_a$  este egală cu produsul concentrațiilor ionilor de hidroniu și ale anionilor raportat la concentrația acidului neionizat. La temperatură constantă  $K_a$  are valori constante (tabelul alăturat).

Acizi slabi

Acid	Formulă	$K_a$ (25°C)
azotos	$\text{HNO}_2$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
fluorhidric	$\text{HF}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
acetic	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
cianhidric	$\text{HCN}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$

### Problemă rezolvată

O soluție de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M la 25°C conține  $1,33 \cdot 10^{-3}$  moli  $[\text{H}^+]$ ; acidul acetic are gradul de ionizare ( $\alpha$ ) 1,33%. Determină valoarea  $K_a$ .

#### Rezolvare:

Inițial soluția conține 0,1 moli  $\text{CH}_3\text{COOH}$  într-un litru de soluție.

La echilibru, în soluție rămân:

0,1 – 0,00133 = 0,0987 mol/L acid nedisociat.

S-au format 1,33 moli  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

$$K_a = \frac{(1,33 \cdot 10^{-3})(1,33 \cdot 10^{-3})}{0,0987} = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

Acizii care au  $K_a \leq 10^{-5}$  sunt acizi slabi. Acidul acetic este un acid slab.

Asemănător constantei de aciditate se deduce expresia *constantei de bazicitate* pentru sistemul în echilibru:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

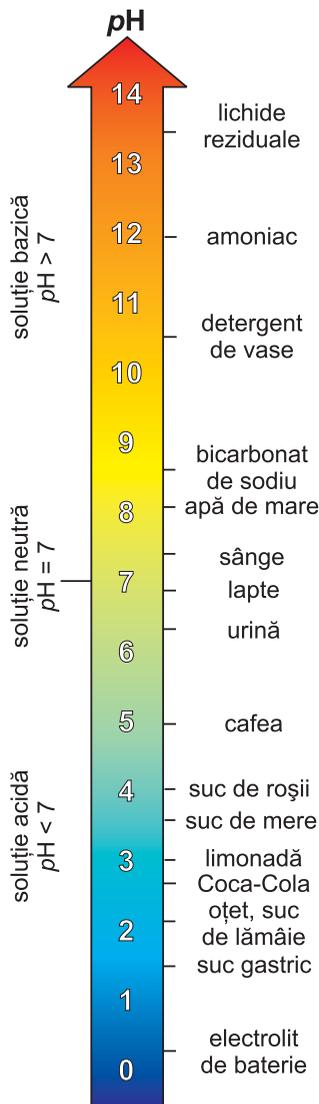
Pentru o soluție 0,1 M,  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Amoniacul este o bază slabă.

În cazul unei baze slabe, pentru echilibrul:  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{HO}^-$  constanta de bazicitate este:

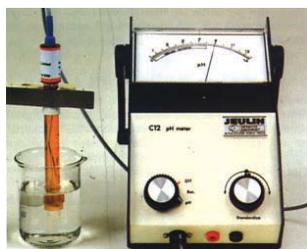
$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]}$$

## Reține!

- Un acid este cu atât mai tare cu cât constanta sa de aciditate,  $K_a$ , este mai mare. Un acid este cu atât mai slab cu cât  $K_a$  este mai mică.
- Legea echilibrului chimic se aplică acizilor și bazelor slabe care în soluție formează un sistem în echilibru.



■ Valori ale  $pH$ -ului unor soluții apoase la  $25^\circ C$ .



■  $pH$ -metru.



■ Scrie ecuațiile reacțiilor de ionizare pentru  $H_3PO_4$  (în trei trepte succesive). Stabilește relația de legătură dintre  $K_{a_1}$ ,  $K_{a_2}$ ,  $K_{a_3}$  și valoarea constantei de aciditate globală (Anexa 2).

## Aminteste-ți!

■ Reacția de ionizare a apei este un sistem în echilibru și se numește *reacție de autoprotoliză*.



Constanta de echilibru pentru reacția de autoprotoliză este:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]^2}$$

În apă și în soluții apoase diluate, concentrația apei este o constantă și poate fi inclusă în valoarea constantei de echilibru,  $K_c$ . Expresia rezultată se numește *constantă de autoprotoliză* sau *produsul ionic al apei*,  $K_w$ .

$$K_w = [H_3O^+][HO^-]$$

În apa pură, la  $25^\circ C$ ,  $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$  și în consecință:

$$K_w = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

■ Aciditatea unei soluții depinde de concentrația ionilor  $[H_3O^+]$ . Această concentrație variază adesea pentru diferite soluții de acizi și baze între  $10^{-1}$  și  $10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$pH$ -ul unei soluții apoase diluate este logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației molare a ionilor hidroniu,  $[H_3O^+]$ :  
 $pH = -\lg [H_3O^+]$ .

$pH$ -ul unei soluții este egal cu puterea cu semn schimbat a concentrației molare a ionilor  $H_3O^+$  din soluție:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol/L}$$

Pentru o soluție în care  $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-n}$ ,  $pH = n$ .

La o creștere a valorii  $pH$ -ului cu o unitate, concentrația molară a ionilor  $[H_3O^+]$  scade de 10 ori. De exemplu, într-o soluție cu  $pH = 2$ ,  $[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Analog scalei de  $pH$ , chimiștii folosesc deseori și scala  $pOH$ .

$pOH$ -ul unei soluții apoase diluate este logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației molare a ionilor hidroxid,  $[HO^-]$ :  
 $pOH = -\lg [HO^-]$ .

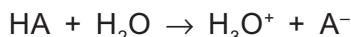
Pentru o soluție în care  $[HO^-] = 1,0 \cdot 10^{-n}$ ,  $pOH = n$ .

În apa pură  $[H_3O^+] = [HO^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , deci  $pH = 7$  și  $pOH = 7$ . Astfel, apa și toate soluțiile apoase satisfac relația:

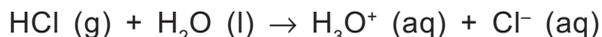
$$pH + pOH = 14.$$

## Măsurarea pH-ului soluțiilor apoase de acizi și baze tari

La dizolvarea unui acid tare, HA, în apă echilibrul reacției este deplasat total în sensul formei ionizate.



Astfel, la dizolvarea HCl (g) în apă, în soluție se găsesc ionii  $\text{H}_3\text{O}^+$  și  $\text{Cl}^-$ ; soluția nu conține molecule de HCl.



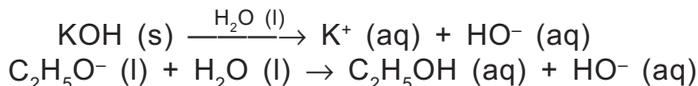
Pentru o soluție de acid clorhidric, concentrația molară este:  $c_M = n_{\text{HCl}}/V$  (L), în care  $n$  este numărul de moli de HCl și  $V$  – volumul soluției, exprimat în litri. Similar noțiunii de pH ( $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$ ) se poate folosi pentru concentrație o notație analogă:

$$pc = -\lg[c_M].$$

Dacă se măsoară pH-ul unor soluții diluate de HCl pentru diferite valori ale concentrației ( $c$  – concentrația inițială a soluției de HCl) și se trasează graficul  $\text{pH} = f(pc)$  se constată că pH-ul unei soluții diluate de HCl de concentrație molară  $c_M$  are valoarea  $\text{pH} = pc$ , pentru  $c$  cuprins între 1 și 6,5.

Reprezentarea grafică demonstrează că acidul clorhidric este total ionizat în soluție apoasă,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$ .

O bază tare este specia chimică care în soluție apoasă ionizează total și generează ioni  $\text{HO}^-$  (aq) (hidroxil). Cele mai importante baze tari sunt: KOH, NaOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  (etoxid).

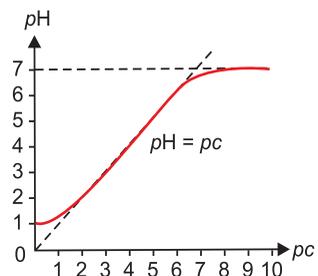


Pentru o soluție apoasă de NaOH de concentrație  $c_M = n_{\text{NaOH}}/V$  (L) reprezentarea dependenței  $\text{pH} = f(pc)$  are forma unei drepte.

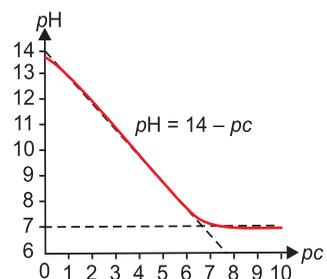
Pentru o soluție diluată de NaOH de concentrație molară  $c_M$  valoarea pH-ului este exprimată prin relația  $\text{pH} = 14 - pc$ , în care  $c$  reprezintă concentrația ionilor  $[\text{HO}^-]$ .

### Reține!

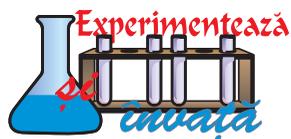
■ Toți acizii care în soluții diluate verifică relația  $\text{pH} = pc$  sunt acizi tari (HBr, HI,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).



■ Relația  $\text{pH} = pc$  se verifică pentru o soluție de HCl în domeniul  $1 < pc < 6,5$ .



■ Relația  $\text{pH} = 14 - pc$  se verifică pentru o soluție de NaOH în domeniul  $1 < pc < 6,5$ .



Măsoară pH-ul unor soluții apoase de HCl și NaOH de diferite concentrații.

Utilizând soluții de HCl ( $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) și de NaOH ( $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), obține soluții de diferite concentrații; determină  $pc$  și măsoară pH-ul soluțiilor cu ajutorul unui pH-metru. Notează rezultatele obținute într-un tabel cu următoarele rubrici și trasează graficul  $\text{pH} = f(pc)$ .

$V$ (mL)	$c_M$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$pc$	pH

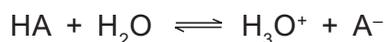
Măsurarea pH-ului soluțiilor se poate face:

- prin metode electrochimice (pH-metre);
- colorimetric (hârtie indicatoare);

## Măsurarea pH-ului soluțiilor apoase de acizi și baze slabe; $pK_a$ și $pK_b$

În cazul acizilor slabi valoarea concentrației ionului hidroniu  $[H_3O^+]$  și a pH-ului se află ținând seama de faptul că acidul este puțin ionizat și că în cea mai mare parte se găsește sub formă moleculară (neionizat).

Pentru cazul general al unui acid slab, HA:



constanta de aciditate este:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Notând cu  $c$  concentrația inițială a acidului, rezultă relația:

$$[HA] = c - [H_3O^+],$$

unde:  $[HA]$  este concentrația acidului rămas neionizat la echilibru.

Ținând seama că  $[A^-] = [H_3O^+]$  rezultă:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Rezolvând această ecuație în raport cu  $[H_3O^+]$  se obține:

$$[H_3O^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c}$$

Pentru acizii foarte slabi, când  $[H_3O^+]$  este mai mică decât 5% din  $c$ , se poate considera  $c - [H_3O^+] \approx c$  și expresia constantei de aciditate devine:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c},$$

din care se calculează:  $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$  sau prin logaritmare:

$$-\lg[H_3O^+] = -\frac{1}{2}(\lg K_a + \lg c).$$

Analog pH-ului se definește *exponentul de aciditate*:  $pK_a = -\lg K_a$ .

Înlocuind în relația de mai sus, pH-ul unei soluții de acid slab se determină astfel:

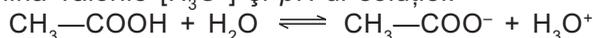
$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pc).$$

### Problemă rezolvată

Determină pH-ul unei soluții de acid acetic 0,1M, cunoscând valoarea constantei de aciditate,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

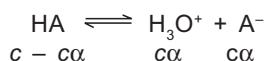
*Rezolvare:*

Se determină valorile  $[H_3O^+]$  și pH-ul soluției:



$$K_a = \frac{[CH_3-COO^-][H_3O^+]}{[CH_3-COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad pK_a = 4,75.$$

Deducerea relației între constanta de aciditate și gradul de disociere ( $\alpha$ ) se bazează pe legea echilibrului chimic:



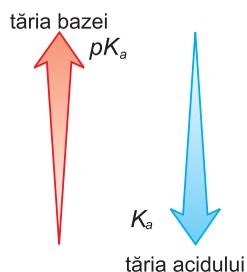
$$K_a = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Pentru acizii slabi:

$$K_a = c\alpha^2.$$

**Reține!**

- Cu cât valoarea  $K_a$  este mai mare cu atât valoarea  $pK_a$  este mai mică și acidul este mai tare.



- Mărimile  $K_a$  și  $pK_a$  variază în sens invers.

Admițând că valoarea  $[\text{CH}_3\text{—COOH}]$  este egală cu concentrația inițială,  $0,1\text{M}$ :

$$[\text{CH}_3\text{—COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \cdot 10^{-6}$$

și deoarece:

$$[\text{CH}_3\text{—COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+], [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1,8 \cdot 10^{-6},$$

se poate calcula:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}; \text{pH} = 2,88.$$

În mod analog, pentru bazele slabe se obține relația:

$$[\text{HO}^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b \cdot c}.$$

Dacă baza este foarte slabă, termenii  $\frac{K_b^2}{4}$  și  $\frac{K_b}{2}$  se pot neglija și relația devine:

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}.$$

Prin logaritmare se obține:

$$\lg[\text{HO}^-] = \frac{1}{2}(\lg K_b + \lg c).$$

Pentru soluții de baze se folosește relația:

$$\text{p}K_b = -\lg K_b.$$

Din relațiile:  $\text{pOH} = -\lg[\text{HO}^-]$ ,  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  se calculează pH-ul soluției unei baze slabe:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\lg K_b + \lg c).$$

### Problemă rezolvată

Determină pH-ul unei soluții apoase de  $\text{NH}_3$  de concentrație  $0,1\text{ M}$ , cunoscând valoarea constantei de bazicitate,  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

*Rezolvare:*

Concentrația ionului hidroxid se determină cu relația:  $[\text{HO}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$ ;

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L};$$

$$\text{pOH} = 2,87; \text{pH} = 14 - 2,87 = 11,13.$$

Valoarea  $\text{p}K_a$  a cuplului  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  se consideră egală cu 14; ionul hidroxid,  $\text{HO}^-$ , este baza cea mai tare care poate exista în soluție apoasă.

### Activități de evaluare

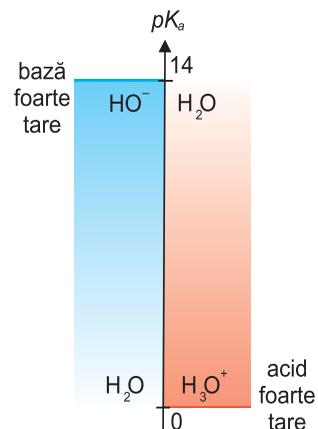
1. *Activitate experimentală.* Stabilește valoarea pH-ului pentru următoarele soluții: apă plată, apă minerală, băuturi dulci carbogazoase, suc de varză, șampon, lapte, suc de lămâie etc.

2. *Proiect.* Importanța menținerii pH-ului constant în lichidele biologice.

**Domeniul de existență acido-bazic** în soluții apoase permite stabilirea mediului în care se realizează sintezele compușilor chimici

## Reține!

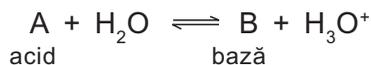
- $\text{p}K_a$  reprezintă exponentul de aciditate al unei soluții.
- $\text{p}K_b$  reprezintă exponentul de bazicitate al unei soluții.



- Variația  $\text{p}K_a$  pentru cuplurile acid/bază în soluții apoase.

și arată domeniul de pH în care o specie a sistemului conjugat se află în concentrație mai mare.

La ionizarea unui acid:



constanta de aciditate este:

$$K_a = \frac{[B][\text{H}_3\text{O}^+]}{[A]}, \text{ de unde: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[A]}{[B]}.$$

Prin logaritmare se obține:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[B]}{[A]}.$$

Această expresie permite definirea a trei domenii ale unor specii acido-bazice.

- La concentrații egale ale speciilor  $[A] = [B]$ ,  $\text{pH} = \text{p}K_a$ .
- Dacă  $[A] > [B]$ ,  $\text{pH} < \text{p}K_a$ ; soluția are caracter acid,  $\text{pH} \in [0, \text{p}K_a)$ .
- Dacă  $[A] < [B]$ ,  $\text{pH} > \text{p}K_a$ ; soluția are caracter bazic,  $\text{pH} \in (\text{p}K_a, 14]$ .

Cupluri acid/bază	Formule	$\text{p}K_a$	$K_a$
apă/ion hidroxid	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	14	$10^{-14}$
ion metilamoniu /metilamină	$\text{CH}_3\text{—NH}_3^+/\text{CH}_3\text{—NH}_2$	10,7	$1,9 \cdot 10^{-11}$
ion hidrogenocarbonat/ion carbonat	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,3	$4,8 \cdot 10^{-11}$
fenol/ion fenoxid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{—O}^-$	10	$1,0 \cdot 10^{-10}$
acid cianhidric/ion cianură	$\text{HCN}/\text{CN}^-$	9,21	$6,2 \cdot 10^{-10}$
ion amoniu/amoniac	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,20	$6,3 \cdot 10^{-10}$
acid hipocloros/ion hipoclorit	$\text{HClO}/\text{ClO}^-$	7,30	$5,0 \cdot 10^{-8}$
dioxid de carbon/ion hidrogenocarbonat	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$	6,35	$4,5 \cdot 10^{-7}$
acid etanoic/ion etanoat	$\text{CH}_3\text{—COOH}/\text{CH}_3\text{—COO}^-$	4,75	$1,8 \cdot 10^{-5}$
ion aniliniu/anilină	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$	4,62	$2,4 \cdot 10^{-5}$
acid benzoic/ion benzoat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-$	4,20	$6,3 \cdot 10^{-5}$
acid acetilsalicilic/ion acetilsalicilat	$\text{R—COOH}/\text{R—COO}^-$	3,60	$2,5 \cdot 10^{-4}$
acid metanoic/ion metanoat	$\text{H—COOH}/\text{H—COO}^-$	3,75	$1,8 \cdot 10^{-4}$
acid azotos/ion nitrit	$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	3,30	$5,0 \cdot 10^{-4}$
acid fluorhidric/ion fluorură	$\text{HF}/\text{F}^-$	3,17	$6,8 \cdot 10^{-4}$
acid cloroetanoic/ion cloroetanoat	$\text{CH}_2\text{Cl—COOH}/\text{CH}_2\text{Cl—COO}^-$	2,86	$1,4 \cdot 10^{-3}$
ion hidroniu/apă	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	0	1

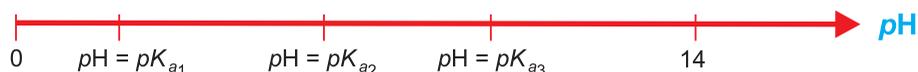
Tăria bazei

Tăria acidului

**Pragul de pH** se determină când  $\text{pH} = \text{p}K_a$  și reprezintă pH-ul care delimitează domeniile de existență ale celor două forme conjugate pentru un electrolit slab.



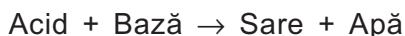
- Determină cele trei praguri de pH pentru acidul fosforic pe baza constantelor de aciditate (Anexa 2).
- Specifică domeniul de existență acido-bazică pentru sistemul fosfat monosodic/fosfat disodic.



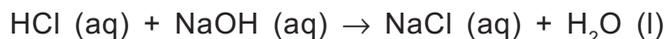
## Reacția dintre un acid tare și o bază tare.

### Reacția de neutralizare

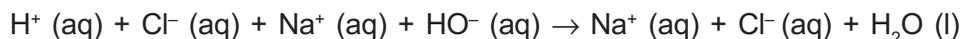
Reacția dintre un acid și o bază cu formare de sare și apă se numește reacție *de neutralizare*.



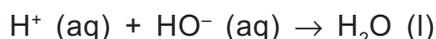
Considerăm reacția de neutralizare dintre un *acid tare* (HCl) și o *bază tare* (NaOH).



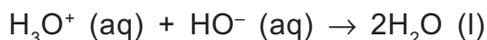
Acidul clorhidric, clorura de sodiu și hidroxidul de sodiu sunt total ionizați în soluție apoasă.



Ionii  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$  nu suferă nici o transformare, ei se numesc „ioni spectatori” sau „indiferenți”. Se observă că ecuația se reduce la:



În soluție apoasă ionul  $\text{H}^+$  (aq) se găsește sub forma ionului  $\text{H}_3\text{O}^+$  și ecuația reacției de neutralizare devine:



indiferent de natura acidului și bazei, cu condiția ca aceștia să fie tari.

La neutralizare, concentrația în ioni hidroniu este egală cu concentrația în ioni hidroxid:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ .

Între concentrațiile molare ale  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  și  $[\text{HO}^-]$  și volumele acestora există relația:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot V_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{HO}^-} \cdot V_{\text{HO}^-},$$

unde:  $V_{\text{H}_3\text{O}^+}$  și  $V_{\text{HO}^-}$  sunt volumele corespunzătoare acidului, respectiv, bazei.

### Titrare acido-bazică

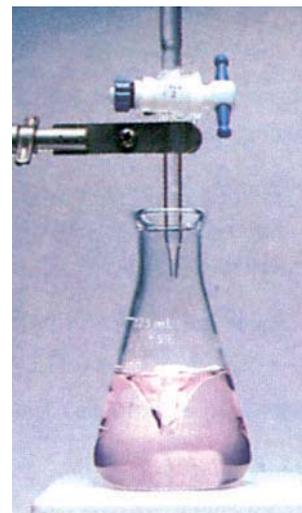
Cunoașterea proceselor care au loc la neutralizarea acizilor cu bazele are importanță deosebită mai ales în analiza chimică cantitativă care se bazează pe măsurarea volumelor de reactant, numită analiză volumetrică sau *titrimetrie*.

Principiul care stă la baza metodelor de analiză volumetrică constă în determinarea conținutului unui anumit component din substanța de analizat, prin măsurarea exactă a volumului de reactiv de concentrație cunoscută care reacționează cantitativ cu componentul căutat.

La baza multor metode de analiză volumetrică stau reacțiile de neutralizare.

În tehnica de laborator titrarea se realizează cu ajutorul unei biurete.

Într-o titrare acido-bazică tipică, soluția de titrat este baza și reactivul este acidul. Reacția se desfășoară în prezența unui indicator care-și modifică culoarea.



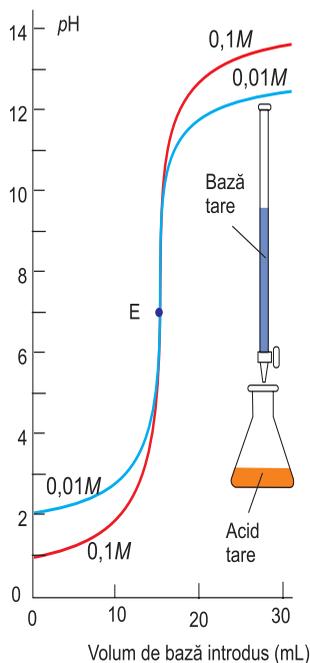
■ Titrare.

■ *Etapel* principale pentru realizarea practică a titrării sunt:

1. pregătirea biuretei (spălarea, eliminarea bulelor de aer);
2. pregătirea probelor (se aleg două probe, se introduc 1-2 picături din soluția de indicator);
3. titrarea (agitarea, punctul de echivalență, citirea volumului de titrant, culoarea indicatorului stabilă 10 secunde);
4. efectuarea calculelor.

■ Reacțiile utilizate în metodele volumetrică sunt:

- neutralizare;
- oxido-reducere;
- de precipitare;
- cu formare de complecși.



■ Curba de neutralizare. De ce la diluții mai mari saltul de pH se micșorează?

**De ce la diluții mai mari saltul de pH se micșorează?**

Acid neutralizat %	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] mol · L <sup>-1</sup>	pH
0,0	10 <sup>-1</sup>	1
90,0	10 <sup>-2</sup>	2
99,0	10 <sup>-3</sup>	3
99,9	10 <sup>-4</sup>	4
100,0	10 <sup>-7</sup>	7
Exces de bază		
0,1	10 <sup>-10</sup>	10
1,0	10 <sup>-11</sup>	11
10,0	10 <sup>-12</sup>	12

■ Produsele alimentare de origine animală au reacție chimică acidă, ca rezultat al acțiunii microbiene.

Într-o reacție de neutralizare se determină *punctul de echivalență*, adică momentul în care volumul de reactiv de titrare adăugat este exact volumul necesar impus de relația stoechiometrică între reactivul de titrare și substanța dizolvată în soluția de titrat.

Relația stoechiometrică între substanța dizolvată în soluția de titrat și reactivul de titrare (titrant) este:

$$c_a V_a = c_b V_b,$$

unde:  $c_a$  și  $c_b$  reprezintă concentrațiile molare ale acidului, respectiv, bazei, pentru acizi monoprotici tari și baze monoacide tari.

În practica de laborator pentru a determina molaritatea soluției de titrat se folosește reactiv de titrare de concentrație cunoscută.

În cele ce urmează se va exemplifica reacția de neutralizare a unei soluții apoase de acid tare (HCl) de concentrație 0,1 M cu o soluție apoasă de bază tare (NaOH, KOH) de concentrație 0,1M.

Acidul fiind tare, va fi total ionizat, deci concentrația în ioni de hidrogen va fi egală cu concentrația acidului:

$$[H_3O^+] = 10^{-1}, \text{ iar } pH = 1.$$

Dacă 50% din această soluție se neutralizează cu o bază tare, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] se va reduce la:

$$[H_3O^+] = \frac{50}{100} \cdot 10^{-1} = 0,5 \cdot 10^{-1}; \text{ } pH = 1,30.$$

Dacă se neutralizează 90% din acid:

$$[H_3O^+] = \frac{10}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-2}; \text{ } pH = 2.$$

Dacă se neutralizează 99% din acid:

$$[H_3O^+] = \frac{1}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-3}; \text{ } pH = 3.$$

Dacă se neutralizează 99,9% din cantitatea inițială de acid:

$$[H_3O^+] = \frac{1}{1000} \cdot 10^{-1} = 10^{-4}; \text{ } pH = 4.$$

La neutralizarea completă a acidului:

$$[H_3O^+] = 10^{-7}, \text{ } pH = 7.$$

La adăugarea de bază în exces de 0,1%:

$$[HO^-] = \frac{1}{1000} \cdot 10^{-1} = 10^{-4}; [H_3O^+] = 10^{-10} \text{ și } pH = 10.$$

Pentru exces de bază de 1%:

$$[HO^-] = \frac{1}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-3}; [H_3O^+] = 10^{-11} \text{ și } pH = 11.$$

Tabelul alăturat cuprinde datele privind neutralizarea unui acid tare de concentrație 0,1M cu o bază tare de concentrație 0,1M.

Aceste date se înscriu într-un grafic, unde pe ordonată se trec valorile pH-ului, iar pe abscisă cantitățile de acid și bază utilizate. Prin unirea punctelor figurate se obține *curba de neutralizare*.

Curbele de neutralizare servesc pentru determinarea punctului în care neutralizarea are loc complet, respectiv a punctului de echivalență.



Introdu într-o biuretă o soluție de HCl 0,1M. Într-un pahar Erlenmeyer introdu 10 mL soluție NaOH de concentrație necunoscută pe care vrei să o determini. În soluția de titrat adaugă 20 mL apă distilată și câteva picături de indicator acido-bazic (fenolftaleină). Cu ajutorul biuretei adaugă în soluția de titrat soluție de HCl în picătură până la punctul de echivalență, care va fi momentul în care se percepe modificarea culorii indicatorului. Citește la biuretă volumul de HCl consumat și calculează concentrația soluției de NaOH.

## Soluții tampon

Soluțiile care își modifică foarte puțin pH-ul la adăugarea unor cantități limitate de acizi sau baze se numesc *soluții tampon*.

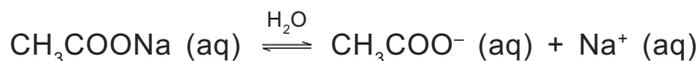
O soluție tampon este formată fie dintr-un acid slab și baza sa conjugată, fie dintr-o bază slabă și acidul său conjugat.

Acțiunea tampon se datorează faptului că soluția conține un acid și o bază aparținând aceleiași perechi.

De exemplu,  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ . În toate cazurile se neutralizează acidul sau baza adăugată în cantități limitate.

Pentru a înțelege cum funcționează un sistem tampon să considerăm soluții formate din acid acetic și acetat de sodiu în cantități egale (conc. 0,1 M).

Acidul acetic este un acid slab, puțin ionizat:



Majoritatea ionilor  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  provine din dizolvarea sării ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), iar pH-ul soluției este 4,74. Ionii  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  reacționează cu apa:

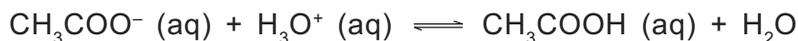


Dacă se adaugă o cantitate redusă de HCl (0,010 M) la 1 L de apă, pH-ul soluției se modifică drastic de la  $\text{pH} = 7$  la  $\text{pH} = 2$ .

Dacă se adaugă aceeași cantitate de HCl la soluția tampon acid acetic/acetat de sodiu, pH-ul se modifică foarte puțin de la 4,75 la 4,66.

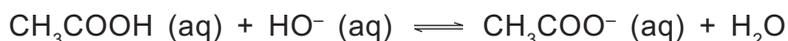
Explicația este următoarea:

– la adăugare de acid, ionii acetat se combină cu protonii eliberați de acid:



În această reacție se consumă protoni și pH-ul se menține aproximativ constant.

– la adăugare de hidroxid de sodiu, acidul acetic reacționează cu ionii  $\text{HO}^- (\text{aq})$  și formează ioni acetat:



În această reacție se consumă ionii  $\text{HO}^-$  și pH-ul se menține aproximativ constant.

- La neutralizarea: acid slab–bază tare punctul de echivalență este la  $\text{pH} > 7$  (indicator fenolftalină).
- La neutralizarea acid tare–bază slabă echivalența este la  $\text{pH} < 7$  (indicator roșu de metil).
- Aciditatea laptelui și a produselor lactate se exprimă în grade Thörner și reprezintă volumul de soluție (mL) NaOH 0,1 M care reacționează cu 100 mL.

## Reține!

- Acțiunea soluției de tamponare depinde de capacitatea moleculelor acidului slab de a ceda protoni în cazul în care se adaugă baze tari și de capacitatea bazei sale conjugate de a accepta protoni în cazul în care se adaugă acizi tari.
- Raportul de tamponare este:

$$\frac{[\text{sare}]}{[\text{acid}]}$$
 și are valori cuprinse între

0,1 și 10. Dacă raportul de tamponare este egal cu unitatea, capacitatea de tamponare este maximă.

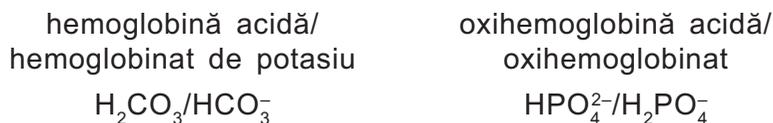
$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  este raportul de tamponare.

### Soluții tampon tipice

Acide	$\text{pK}_a$
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,75
$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	3,37
$\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$	2,00
Bazice	
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,25
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	7,21

## Soluții tampon în sisteme biologice

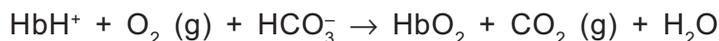
Sistemele tampon care contribuie la menținerea constantă a pH-ului în organism sunt orientate împotriva efectului acizilor, întrucât producții de metabolism pot determina uneori scăderea pH-ului sangvin. Organismul nu dispune de sisteme tampon care să acționeze împotriva bazelor, deoarece în cursul evoluției nu a existat pericolul alcalinizării excesive a sângelui. Cele mai importante sisteme tampon din organism sunt:



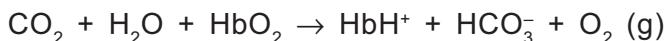
În sângele venos, conținutul în oxigen este mai scăzut, iar pH-ul are tendința de a scădea datorită unui raport  $H_2CO_3/HCO_3^-$  crescut. Scăderii pH-ului i se opune acțiunea eficientă a sistemului de tamponare a hemoglobinei. În sângele arterial, oxigenarea hemoglobinei,  $HbO_2$ ,

în plămâni, tinde să facă sângele mai acid. Acțiunea sistemelor tampon  $H_2CO_3/HCO_3^-$  și  $Hb/HbO_2$  se opune tendinței sângelui de a-și mări pH-ul atunci când  $CO_2$  este eliberat în plămâni.

Procesul de oxidare a hemoglobinei la nivelul plămânilor poate fi reprezentat prin reacția:



Eliberarea oxigenului în țesuturi are loc prin dezoxigenarea hemoglobinei la nivelul acestora, conform reacției:



Echilibrele dintre sistemele  $H_2CO_3/HCO_3^-$  și hemoglobină /oxihemoglobină fac ca diferența dintre valorile pH-ului în sângele arterial și cel venos să fie mai mică de 0,03 unități.

Sistemul  $H_2CO_3/HCO_3^-$  reprezintă tamponul extracelular principal din sânge și din fluidele interstițiale ale vertebratelor.

În mod normal, plasma conține  $1,65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ioni  $HCO_3^-$  și  $0,06 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $CO_2$  dizolvat. Rezultă:

$$\frac{[CO_2 (aq)]}{[HCO_3^-]} \approx 20 \text{ și deci: } pH_{\text{sânge}} = pK_a + \lg \frac{[CO_2 (aq)]}{[HCO_3^-]} \approx 7,4.$$

Menținerea constantă a acestei valori, cu variații de până la 0,05 unități asigură menținerea vieții.

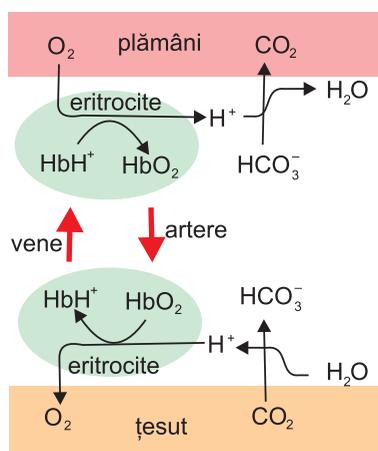
Un sistem tampon intercelular este constituit din perechea acid-bază conjugată,  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ , care menține pH-ul la valoarea 7,2 și acționează la nivelul rinichilor. Astfel:



Utilizând relația:  $pH = pK_a + \lg \frac{[\text{Bază}]}{[\text{Acid}]}$ ,

se obține:

$$pH = 7,2 + \lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}.$$



■ Modelarea acțiunii sistemelor tampon în organisme.

■ Limitele normale de pH ale sângelui uman sunt:  $7,35 \leq pH \leq 7,45$ .



■ Explică de ce în timpul efortului muscular crește ritmul respirator.

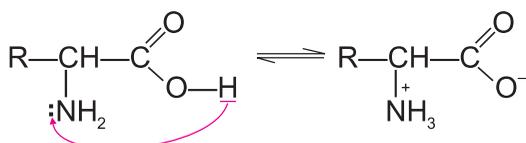
Aminoacizii și proteinele, substanțe importante care participă la chimia vieții, funcționează ca sisteme tampon.

## Aminteste-ți!

■ Aminoacizii conțin în molecula lor două grupe funcționale cu caracter acido-bazic diferit:

- grupa funcțională carboxil ( $-\text{COOH}$ ), grupă cu caracter acid, este donoare de protoni;
- grupa funcțională amino ( $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ) conține o pereche de electroni neparticipanți la atomul de azot la care se poate fixa un proton,  $\text{H}^+$  (aq) (caracter bazic).

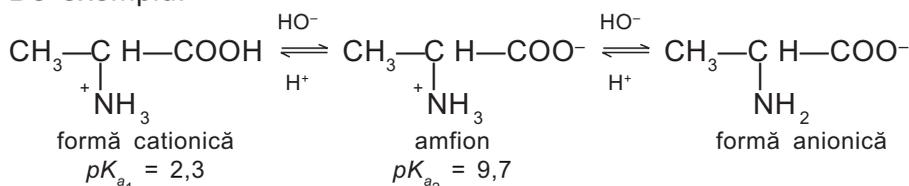
■ În soluția apoasă a unui aminoacid se stabilește un echilibru acido-bazic între molecula neutră și un ion dipolar format prin transferul unui proton de la grupa carboxil la grupa amino.



În soluție apoasă, la echilibru, există cei trei ioni ai aminoacidului, dintre care forma amfionică este în exces.

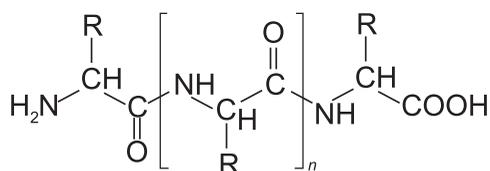
Specie predominantă		
cation	amfion	anion
$\text{R}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{R}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$	$\text{R}-\underset{\text{:NH}_2}{\text{CH}}-\text{COO}^-$
$\xrightarrow{\text{mediu acid} \quad \sim 7 \quad \text{mediu bazic}}$		

De exemplu:



Când valoarea  $pH$ -ului se apropie de 9,7 ( $pK_a$  amfionului), amfionul este pe jumătate transformat în forma anionică, iar atunci când valoarea  $pH$ -ului se apropie de 14, forma anionică este predominantă în soluție.

■ Proteinele sunt compuși macromoleculari naturali rezultați prin policondensarea moleculelor de  $\alpha$ -aminoacizi și acționează ca o soluție tampon, asemănător aminoacizilor.



aminoacid N-terminal

aminoacid C-terminal

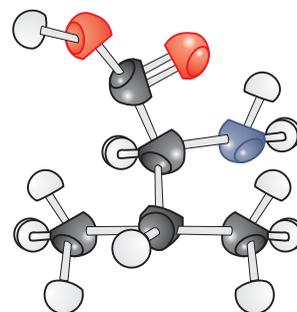
## Vrei să știi mai mult?

Valoarea  $pH$ -ului unei soluții de aminoacid, la care concentrația în anioni este egală cu concentrația în cationi și în care predomină forma amfionică, se numește *punct izoelectric*.

La punctul izoelectric, migrarea ionilor în câmp electric încetează și solubilitatea aminoacizilor este minimă.

$$pH_i = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}$$

Aminoacid	Punct izoelectric
lisină	9,7
alanină	6
serină	5,7
cisteină	5,1



■ Modelul moleculei acidului  $\alpha$ -aminoizopentanoic.

## Aminteste-ți!

■ Diversitatea proteinelor este foarte mare, datorită aranjamentelor posibile între cei 20 de  $\alpha$ -aminoacizi. De exemplu, pentru o polipeptidă formată prin condensarea a 10 aminoacizi diferiți, numărul aranjamentelor posibile este 3 628 800.

## Repetă și învață

- Prezența unui acid în soluții apoase determină creșterea concentrației ionilor hidroniu.
- Prezența unei baze în soluții apoase determină creșterea concentrației ionilor hidroxid.
- Acidul care cedează un proton generează baza sa conjugată; o bază care acceptă un proton generează acidul său conjugat. Se formează astfel perechi de acizi și baze conjugate.



Unui acid tare îi corespunde o bază conjugată slabă și unei baze tari îi corespunde un acid conjugat slab.

- Natura acido-bazică a unui mediu de reacție se apreciază cu ajutorul scalei de  $pH$ :  
 $pH = -\lg[H_3O^+]$ ;  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ;  $pOH = -\lg[HO^-]$ ;  $[HO^-] = 10^{-pOH}$ .  
Soluțiile cu  $pH < 7$  sunt acide, cu  $pH > 7$  sunt bazeice, cu  $pH = 7$  sunt neutre.

$$pH + pOH = 14.$$

- Valoarea constantei de aciditate,  $K_a$ , indică tăria unui acid; constanta de bazicitate,  $K_b$ , indică tăria unei baze.

- Exponentul de aciditate al unei soluții se exprimă prin  $pK_a = -\lg K_a$  și exponentul de bazicitate prin  $pK_b = -\lg K_b$ .

- Reacția de neutralizare se folosește în practica de laborator pentru determinarea concentrațiilor soluțiilor de acizi și baze prin titrare.

- Sistemele tampon au capacitatea de a menține constant (în anumite limite)  $pH$ -ul unei soluții. Acestea sunt formate dintr-un acid slab și baza sa conjugată sau o bază slabă și acidul său conjugat.

## Exerciții și probleme

I. Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

1. În soluție apoasă acidul cel mai tare este ... ( $H_3O^+/H_2SO_4$ ).
2. Alanina prezintă caracter ... (acid/amfoter).
3. O soluție 0,001M de hidroxid de potasiu se caracterizează prin  $pH$  ... (3/11).
4. În soluție apoasă la disocierea a 0,1 moli de clorură de calciu rezultă... ( $18,066 \cdot 10^{22}$  ioni/0,3 ioni).

II. Alege răspunsul corect.

1. Soluția apoasă de acid fluorhidric ( $K_a = 7 \cdot 10^{-4}$ ) se caracterizează prin:
  - a) conține numai ioni fluorură și hidroniu;
  - b) soluția de concentrație 0,02M are exponentul de aciditate egal cu 2,4;
  - c) la neutralizarea cu soluție de NaOH,  $pH$ -ul soluției obținute crește;
  - d) reacționează cu clorura de sodiu.
2. O soluție apoasă de amoniac de concentrație 0,1M ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) se caracterizează:
  - a) conține trei particule;
  - b) acidul conjugat al amoniacului are  $pK_a$  mai mare decât al apei;
  - c) prin  $pH = 11$ ;
  - d) concentrația procentuală ( $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ) este 1,7%.

III. Rezolvă.

1. Apa este un electrolit care ionizează conform reacției:  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

Explică modul în care este influențat echilibrul de ionizare prin adăugarea substanțelor din coloana A și asociază influența acestora cu răspunsul din coloana B.

- | A   | B                         |
|---|---------------------------|
| 1. soluție de NaOH de concentrație 1M                               | a. nu influențează        |
| 2. soluție de HCl de concentrație 1M                                | b. deplasare spre stânga  |
| 3. soluție de NaCl de concentrație 1M                               | c. deplasare spre dreapta |
| 4. soluție de NH <sub>4</sub> Cl de concentrație 10 <sup>-7</sup> M |                           |
| 5. soluție de CH <sub>3</sub> COONa de concentrație 1M              |                           |
2. Reacțiile protolitice (schimb de protoni) se prezintă prin echilibrul general  $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$ , care reflectă raportul acid-bază conjugată. Exemplifică tipuri de reacții protolitice în cazul când:
- |   |  |
|---|--|
| a) B <sub>1</sub> este ionul hidroniu;                    | d) A <sub>1</sub> este ionul bicarbonat și B <sub>2</sub> este ionul hidroxid; |
| b) A <sub>2</sub> este ionul dimetilamoniu;               | e) B <sub>2</sub> este ionul carbonat și A <sub>2</sub> este ionul hidroniu;   |
| c) B <sub>1</sub> și A <sub>2</sub> sunt molecule de apă; | f) A <sub>1</sub> este acidul acetic și A <sub>2</sub> este fenolul.           |
3. Scrie ecuațiile următoarelor reacții și completează un tabel de tipul celui de mai jos:
- a) HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → ; b) CaC<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → ; c) Al(OH)<sub>3</sub> + HCl → ; d) Al(OH)<sub>3</sub> + NaOH → ;  
 e) HCl + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub> → .

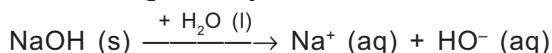
Ecuatia reacției	Acidul (A <sub>1</sub> )	Baza (B <sub>2</sub> )	Tipul reacției	Importanța reacției

### Problemă rezolvată

Reacționează 200 mL soluție de acid clorhidric 0,1M cu 200 mL soluție de hidroxid de sodiu 0,05M. Calculează pH-ul soluțiilor inițiale și finale și specifică indicatorii acido-bazici în fiecare caz.

#### Rezolvare:

Ecuatiile reacțiilor:  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$



Pentru a calcula pH-ul se determină concentrația molară.

- pH-ul soluției de HCl:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ mol/L}$ ;  $\text{pH} = 1$  (acid tare) → metiloranj (roșu)
- pH-ul soluției de NaOH:  $[\text{HO}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ;  $\text{pOH} = 2 - \lg 5 = 2 - 0,7 = 1,3$ ;  
 $\text{pH} = 14 - 1,3 = 12,7$  bazic → fenolftaleină (roșu).
- Pentru a calcula pH-ul soluției finale se identifică numărul de moli de ioni în exces:

$$n_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ moli}; \quad n_{\text{NaOH}} = 0,05 \cdot 0,2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ moli.}$$

În exces există  $1 \cdot 10^{-2}$  moli H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> și se raportează la 1 L soluție pentru a determina concentrația molară a soluției finale:

$$\frac{0,4}{1} = \frac{10^{-2}}{c_M}; \quad c_M = \frac{10^{-2}}{4 \cdot 10^{-1}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L};$$

$$\text{pH}_{\text{final}} = 2 - \lg 2,5 = 1,6 \rightarrow \text{pH acid.}$$

## Studiu de caz

Cecilia și Sofia, două colege, se îndreaptă spre liceu. Cecilia mănâncă un produs nou de patiserie, laudând calitățile acestuia. Sofia spune:

– Cecilia (Orb) tu îți meriți numele pentru că nu dorești să vezi un lucru esențial; ai învățat anul trecut că toate alaturile comercializate conțin acid propionic (E281) ca inhibitor al formării mucegaiurilor și bacteriilor.

– Sofia, dacă ești înțeleaptă, lămurește-mi rolul antifungic al acidului propionic ( $K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}$ ) și mai ales de ce este toxic pentru organismul uman.

Vreți să-i dați voi răspunsul Ceciliei?

## Test

I. Scrie cuvântul din paranteză, care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. HCl are o structură (moleculară/ionică) deosebindu-se de soluția sa apoasă care are o structură (moleculară/ionică).
2. În reacția dintre HCl și NaOH, ionii  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$  (participă la reacție/sunt ioni spectatori).
3. Apa poate forma (unul/două) cupluri acid-bază conjugată.
4. Anionul unui acid tare are afinitate (mare/mică) pentru protoni.
5. Acizii diprotici ionizează în două trepte de ionizare. În treapta a doua de ionizare un acid diprotic este (mai tare/mai slab) decât în prima treaptă de ionizare.

5 × 0,2 p = 1 p

II.

1. Aranjează în ordinea creșterii tăriei lor următoarele serii de acizi:

- a)  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HCN}$ ;
- b)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- c)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

Specifică acizii poliprotici și acidul cel mai slab din fiecare serie (v. Anexa 3).

1 p

2. Aranjează în ordinea creșterii  $pK_b$  următoarele serii de baze și specifică în fiecare caz acizii conjugate:

- a)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;
- b)  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- c)  $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ .

1 p

III. Determină caracterul chimic al soluției din coloana B în funcție de concentrația soluției din coloana A.

- | A   | B         |
|---|-----------|
| 1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ M}$            | a. acid   |
| 2. $[\text{HO}^-] = 2 \cdot 10^{-10} \text{ M}$         | b. bazic  |
| 3. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ | c. neutru |
| 4. $[\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ M}$                  |           |

1 p

IV. Rezolvă.

1\*. Calculează constanta de ionizare a unei soluții de acid acetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,1 M la 25°C, dacă în aceste condiții din acid ionizează 1,34%.

1 p

2. Ce volum de acid clorhidric gazos trebuie să se dizolve în 500 cm<sup>3</sup> apă distilată pentru a obține o soluție cu  $\text{pH} = 3$ ?

1 p

3. Un volum de 10 mL soluție acid clorhidric de concentrație 0,365% și  $\rho = 1 \text{ g/mL}$  se diluează cu apă distilată până la 200 mL.

- a) Scrie ecuația reacției de ionizare a acidului.
- b) Calculează  $pK_a$  al soluției inițiale și al soluției obținute după diluare.
- c) Determină volumul soluției de NaOH 0,2 M necesar pentru a modifica pH-ul soluției după diluare până la valoarea 9.

3 p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

## 4.2. Echilibre în sisteme redox

Procesul respirației și al fotosintezei, procesele metabolice din organismul uman, arderea lemnului, dezinfectarea apei cu clor sunt câteva dintre fenomenele des întâlnite în viața de toate zilele. Toate fenomenele amintite presupun reacții de oxido-reducere, reacții care se desfășoară cu transfer de electroni.

Reacțiile redox ne mențin în viață. Ele fac parte din categoria proceselor fundamentale care captează energia solară în procesul de fotosinteză și transmit această energie omului.

Reacțiile redox stau la baza conversiei energiei chimice în energie electrică și a acesteia în energie chimică.

Legătura dintre energia chimică și cea electrică, precum și transformările lor reciproce reprezintă domeniul *electrochimiei*.

### Aminteste-ți!

■ Toate reacțiile care au loc cu transfer de electroni sunt reacții de oxido-reducere.

■ Oxidarea se definește ca fenomenul în care o particulă cedează electroni.

■ Reducerea se definește ca fenomenul în care o particulă acceptă electroni.

■ Conversia energiei chimice în energie electrică se realizează în dispozitive numite *elemente galvanice* (pile electrice).

■ Elementul galvanic are în structura sa doi electrozi și o punte de sare; fiecare electrod este alcătuit dintr-un conductor electronic (metal) în contact cu soluția sa de electrolit (conductor ionic).

Elementul galvanic poate fi reprezentat astfel:

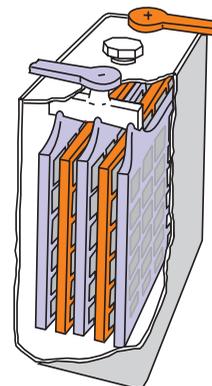
(-)Zn | Zn<sup>2+</sup> || Cu<sup>2+</sup> | Cu(+), unde linia simplă marchează electrodul definit ca interfață metal-electrolit, iar linia dublă, puntea de sare. Prin convenție, în simbolizarea unei pile electrice, se scrie mai întâi semicelula în care are loc oxidarea, apoi semicelula în care are loc reducerea.

La suprafața de contact dintre un conductor electronic (zinc sau cupru) și electrolitul său se stabilește o diferență de potențial numită *potențial de electrod* ( $\epsilon^0$ ).

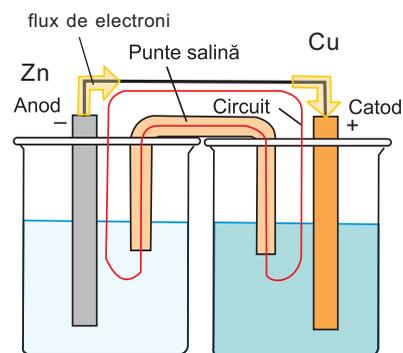
Într-o pilă electrică la interfața conductor electronic/conductor ionic se stabilește echilibrul:



care se poate deplasa în funcție de natura metalului (spre dreapta anod și spre stânga catod). Cele două procese ale sistemului în echilibru determină separarea sarcinilor electrice și formarea unui *strat dublu electric difuz* în care potențialul electric (potențialul de electrod  $\epsilon_{M/M^{n+}}$ ) are valori diferite.



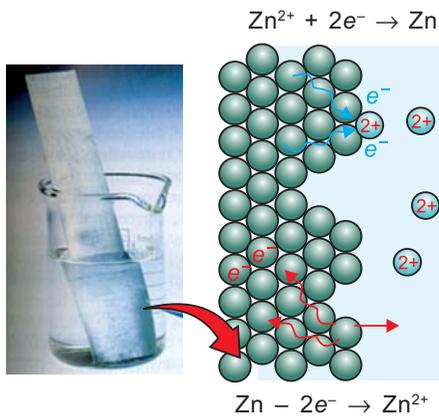
■ Acumulatorul cu Pb este o sursă de curent continuu:  
 $Pb + PbO_2 + 4H^+ (aq) + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$   
 descărcare  
 încărcare



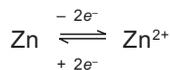
■ Pila Daniell.

### Reține!

- Electrodul este definit ca interfața metal-electrolit.
- Totdeauna electrodul la nivelul căruia are loc oxidarea se numește *anod*, iar electrodul la nivelul căruia are loc reducerea se numește *catod*.
- Ionii din puntea de sare migrează în soluțiile semicelulelor, asigurând neutralitatea lor electrică.

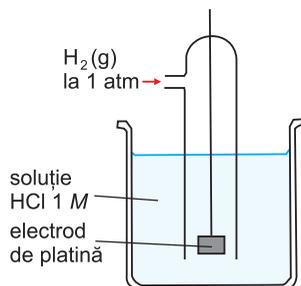


■ Electroful de zinc în soluția ce conține ioni  $Zn^{2+}$ . La nivelul interfeței electrod-soluție se stabilește un echilibru:

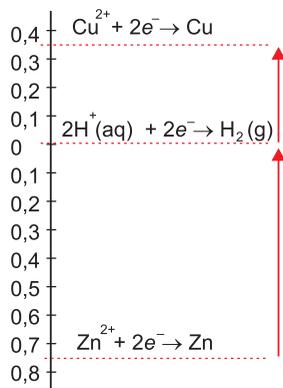


**Reține!**

■ Pilele electrice sunt surse de curent continuu.



■ Electroful normal de hidrogen.



■ O reacție redox este spontană, dacă t.e.m. a elementului galvanic care îl formează este mai mare ca zero, deci favorabilă termodinamic.

Potențialul de electrod are următoarele caracteristici:

- Echilibrul redox se stabilește când vitezele proceselor de oxidare și reducere sunt egale, iar potențialele de oxidare și reducere sunt egale și de semn contrar:

$$\varepsilon_{ox} = -\varepsilon_{red}$$

- Semnul și valoarea potențialului de electrod depind de natura metalului, de concentrația ionilor din soluție și de temperatură. Experimental s-a constatat, cu ajutorul unui voltmetru, că în momentul în care circuitul este închis se înregistrează trecerea curentului electric de la electrodul cu potențial mai ridicat la electrodul cu potențial mai scăzut. Diferența dintre potențialele de electrod ale catodului (+) și anodului (-) se numește tensiune electromotoare ( $E$ ).

Tensiunea electromotoare (t.e.m.) pentru pila



este:

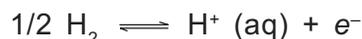
$$E = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0$$

sau în general:

$$E = \varepsilon(+)-\varepsilon(-).$$

Prin cuplarea diferitelor semicelule redox două câte două se poate obține un număr foarte mare de celule galvanice caracterizate de anumite forțe electromotoare.

Pentru a stabili valoarea potențialului standard al unei semicelule este necesară utilizarea unui electrod de referință al cărui potențial standard este considerat zero (prin convenție). În acest scop se utilizează *electrodul normal de hidrogen* ( $\varepsilon_{H_2}^0 = 0,00$  V). Acesta constă dintr-o plăcuță de platină platinată introdusă într-o soluție de acid 1M. În sistem este barbotat hidrogen la presiunea de 1 atm.



Frecvent, în calcule, se utilizează *potențiale de reducere*; astfel potențialul standard coincide ca mărime și semn cu potențialul electric al semicelulei cuplate cu electrodul normal de hidrogen. (IUPAC recomandă utilizarea potențialelor de reducere.)

Potențialele standard de oxido-reducere pentru diferiți ioni în soluții de concentrație 1M, la temperatura de 25°C, sunt tabelate (anexa 3).

Considerăm celula galvanică:



și reprezentăm printr-o diagramă potențialele standard redox ale celor două cupluri. Se consideră că diferența de potențial este de 1,10 V, valoare găsită și experimental.

Deci, tensiunea electromotoare standard a unei celule galvanice se poate calcula cu ajutorul relației:

$$E = \varepsilon_{ox}^0 + \varepsilon_{red}^0$$

Dacă se folosesc potențialele de reducere:

$$E = \varepsilon_{catod}^0 - \varepsilon_{anod}^0$$

## Electroliza, proces redox

Reacțiile redox care se produc în elementele galvanice (pile) sunt procese *spontane*. Pilele electrice sunt surse de curent continuu.

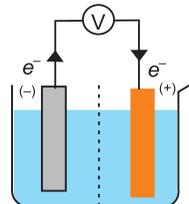
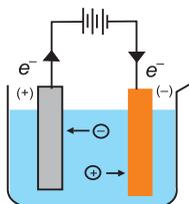
Dacă electrozii celulei galvanice se conectează la o sursă de curent continuu, în celulă au loc procese redox *provocate* (impuse) de prezența curentului electric.

Totalitatea proceselor care au loc la trecerea curentului electric prin soluția sau topitura unui electrolit se numește electroliză.

Fenomenul este complex și constă atât în migrarea ionilor pozitivi către catod (electrod negativ) și a ionilor negativi către anod (electrod pozitiv), cât și în neutralizarea acestora.

La electrozi au loc reacții cu transfer de electroni – procese redox.

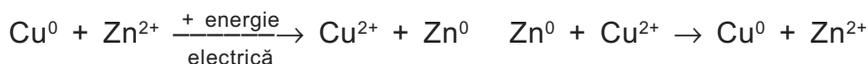
Celulă de electroliză (consumă energie electrică)      Celulă galvanică (generează energie electrică)



	Anod	Catod	Anod	Catod
Semnul	+	-	-	+
Circuitul electronilor	ies	intră	ies	intră
Procese la electrod	oxidare	reducere	oxidare	reducere

■ Comparație între o celulă de electroliză și o celulă galvanică.

Dacă electrozii sunt cupru și zinc, au loc reacțiile:



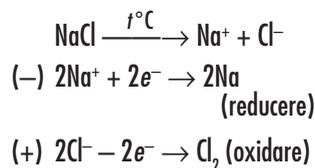
Primele cercetări în domeniul electrochimiei datează de la începutul secolului al XIX-lea. Cantități mari de produse chimice importante, cum sunt: hidrogenul, oxigenul, metalele, halogenii, hidroxizii alcalini, peroxizii, oxiclorurile etc., se obțin industrial prin procedee electrochimice. O altă aplicație a metodelor electrochimice o constituie purificarea metalelor, de exemplu: cuprul, nichelul, argintul, aurul. Procedeele electrochimice se folosesc cu succes în unele procese de sinteză organică și la reducerea nitroderivaților.

Pentru combaterea coroziunii se folosesc cu eficiență acoperirile metalice (cromare, nichelare, cositorire), care se efectuează tot în băi de electroliză.



■ Michael Faraday (1791 – 1867), fizician și chimist englez. A elaborat lucrări importante în electromagnetism și a enunțat legile electrolizei (1834).

Electroliza NaCl în topitură



## Electroliza, efect chimic al curentului electric

În soluția unui electrolit există mai mulți componenți rezultați prin fenomenul de disociație electrolitică și prin fenomenul de ionizare a solventului, de obicei, apa. La electroliza unei astfel de soluții existența mai multor componenți care pot participa la același fel de reacție (reducere, oxidare) generează produși de reacție diferiți.

În soluții apoase intervin ionii  $H^+$  (aq) și  $HO^-$  (aq) în competiție cu ionii substanței dizolvate.

Ordinea depunerii diferitelor specii prin oxidare sau reducere se stabilește în funcție de potențialele de oxido-reducere standard ale acestora.

### Electroliza apei

Descompunerile electrolitice care au loc cu formarea unor produși gazoși se efectuează frecvent în aparate numite voltmetre Hoffman cu electrozi de platină sau de oțel inoxidabil.



Alcătuiește un montaj ca în figura alăturată, în cazul în care în laborator nu aveți un voltmetru Hoffman.

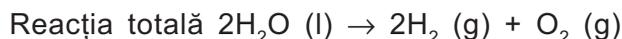
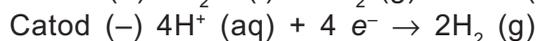
Vei efectua electroliza apei acidulate cu acid sulfuric diluat pe care o vei introduce în electrolizor.

*Apa pură nu conduce curentul electric.*

În timpul desfășurării procesului de electroliză gazele formate dezlocuiesc apa din cele două eprubete.

După puțin timp vei constata degajare de gaze la cei doi electrozi: oxigenul la nivelul anodului și hidrogenul la nivelul catodului (volumul ocupat de hidrogen este de două ori mai mare).

La anod are loc un proces de oxidare, iar la catod are loc reducerea.



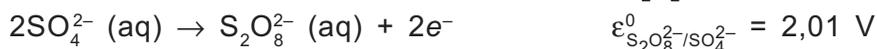
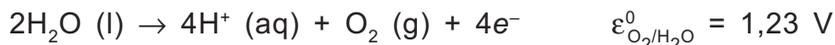
În soluția supusă electrolizei există următoarele specii:

– molecule de apă,  $H_2O$ ;

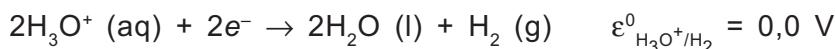
– ioni  $H_3O^+$  și  $SO_4^{2-}$  proveniți din ionizarea  $H_2SO_4$ .

Reacțiile posibile la electrozi sunt:

• la *anod*:



• la *catod*:



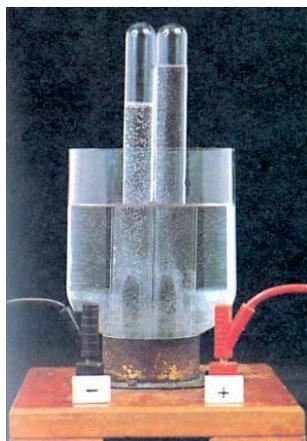
Reducerea ionilor  $SO_4^{2-}$  este un fenomen foarte lent și nu se observă în acest tip de electroliză.

Atât pe baza potențialelor redox, cât și a observațiilor experimentului se constată că la electroliza apei acidulate, la anod se oxidează moleculele de apă și la catod se reduc ionii hidroniu.

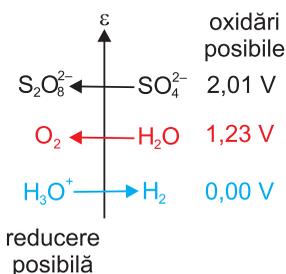
## Reține!

■ Reacțiile care se produc la electrozi depind de:

- natura componentilor soluției;
- natura electrozilor;
- tensiunea aplicată;
- supratensiunea care caracterizează polarizarea electrozilor.



■ Electroliza apei acidulate sau alcalinizate.



## Reține!

■ Dintre cele două oxidări posibile la anod are loc oxidarea cuplului cu potențialul cel mai scăzut.

## Electroliza soluției de clorură de sodiu



Într-un cristalizor (celulă de electroliză) toarnă soluție de clorură de sodiu. Introdu două creuzete cu masă filtrantă în care se află câte un electrod de cărbune. Deasupra fiecărui electrod fixează o eprubetă umplută cu o soluție de clorură de sodiu. Toarnă în soluție câteva picături de fenolftaleină și realizează legătura la sursa de curent.

După cinci minute de la închiderea circuitului în spațiul catodic apare o culoare roșie-violetă care indică prezența mediului bazic. Dacă în spațiul anodic vei turna câteva picături de turnesol, vei constata prezența unui mediu acid.

Speciile existente în soluția supusă electrolizei sunt:

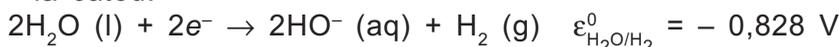
- molecule de apă;
- ioni  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$ .

Reacțiile posibile la electrozi sunt:

• la *anod*:



• la *catod*:

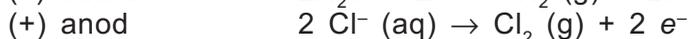


Conform valorilor potențialelor, la anod ar trebui să se producă oxidarea apei. Experimental s-a constatat că la anod se formează clorul, întrucât oxidarea apei necesită practic un potențial de oxidare mai mare, de aproximativ 2,02 V. Această valoare se datorează:

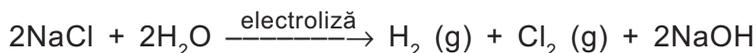
– potențialelor de oxido-reducere care în acest caz nu au fost măsurate în condiții standard (concentrația 1M);

– fenomenului de supratensiune, notat cu  $\eta$ , care reprezintă diferența dintre tensiunea aplicată la electrozi pentru a se produce descompunerea electrolitului și t.e.m. ( $E$ ) a pilei corespunzătoare reacției inverse electrolizei.

Reacțiile care au loc la electrozi sunt:



Reacția totală:

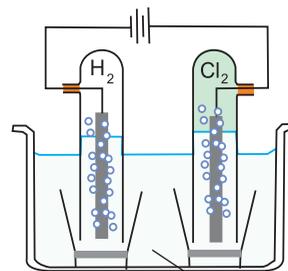


Această reacție stă la baza *industrii produselor clorosodice*.

Mediul acid identificat în spațiul anodic se datorează reacției clorului cu apa:



În instalația utilizată, spațiul catodic a fost separat de spațiul anodic prin intermediul maselor filtrante ale paharelor. Fără aceste precauții, între produșii de electroliză s-ar produce o serie de reacții nedorite.

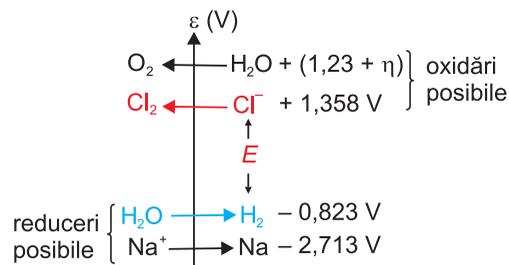


NaCl (aq)

- Electroliza soluției de NaCl.

## Reține!

- În cazul electrolizei soluțiilor apoase care conțin ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase, la catod are loc reducerea apei cu formare de  $\text{H}_2$ , deoarece ionii  $\text{M}^+$  și  $\text{M}^{2+}$  au potențiale de depunere mult mai mici decât potențialul hidrogenului.



- La electroliza soluțiilor apoase neutre de săruri la catod se vor depune metalele ale căror  $\varepsilon_{\text{red}}^0$  este mai pozitiv decât  $-0,413 \text{ V}$ , ce reprezintă  $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$  la  $\text{pH} = 7$ .



- Scrie reacțiile posibile între  $\text{Cl}_2$  și  $\text{NaOH}$ , în funcție de temperatură.

În industrie, spațiul catodic este separat de spațiul anodic printr-un perete poros denumit diafragmă. Procedul industrial folosit pentru obținerea hidroxidului de sodiu în care sunt utilizate celule de electroliză cu diafragmă se numește procedul cu diafragmă. Produsele obținute sunt: hidrogenul, clorul și leșia, formată din soluție de hidroxid de sodiu.

Pentru a evita reacțiile secundare, în industrie se folosește și procedul cu catod de mercur. În acest caz, pe catodul de mercur se depune sodiu care formează cu mercurul un amalgam,  $\text{Na}_x\text{Hg}$ . Amalgamul rezultat este trecut, la sfârșitul procesului, într-o baie de descompunere în care este tratat cu apă:  $\text{Na}_x\text{Hg} + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + 1/2x\text{H}_2\uparrow + \text{Hg}$

Rezultă astfel soluție de hidroxid de sodiu și hidrogen.

Cele două procedee continuă să fie aplicate în prezent. Pe plan mondial, se observă utilizarea cu prioritate a celulelor cu diafragmă, care evită poluarea mediului înconjurător cu mercur.

Produsele de bază ale industriei clorosodice sunt: clorul, hidrogenul, hidroxidul de sodiu și carbonatul de sodiu. Menționăm câteva utilizări ale acestora:

*Clorul*, gaz galben-verzui (otrăvitor); se utilizează pentru obținerea:

- policlorurii de vinil (PVC);
- produselor farmaceutice;
- acidului clorhidric și a acidului hipocloros.

*Hidroxidul de sodiu:*

- fabricarea săpunului;
- obținerea mătăsii artificiale;
- rafinarea uleiurilor vegetale comestibile;
- industria coloranților și a medicamentelor.

*Hidrogenul*, gaz fără culoare, inflamabil; se utilizează pentru:

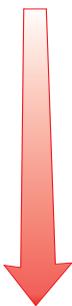
- obținerea fibrei nailon;
- obținerea amoniacului;
- obținerea margarinei prin hidrogenare;
- combustibil.

*Carbonatul de sodiu:*

- industria sticlei;
- industria textilă;
- industria detergenților.

## Ordinea de descărcare a ionilor

se descarcă mai ușor



Prin electroliza  
soluției de:

Bromură de potasiu,  
 $\text{KBr}$  (aq)

Iodură de sodiu,  
 $\text{NaI}$  (aq)

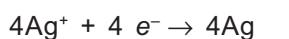
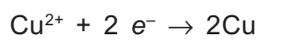
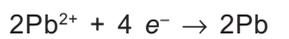
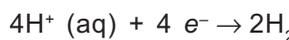
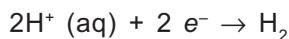
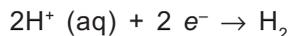
Sulfat de magneziu,  
 $\text{MgSO}_4$  (aq)

Azotat de plumb (II),  
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (aq)

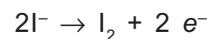
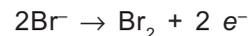
Clorură de cupru,  
 $\text{CuCl}_2$  (aq)

Azotat de argint,  
 $\text{AgNO}_3$  (aq)

Proces catodic:



Proces anodic:



**Reține!**

- În soluțiile apoase ale sărurilor oxiacizilor se oxidează ionii  $\text{HO}^-$  cu degajare de oxigen și nu anionii sării.

Analizând exemplele de mai sus se constată că ionii metalelor mai puțin active, cu potențial de reducere mai mare, în sens algebric, se reduc mai ușor.

Anionii se descarcă într-o anumită ordine în funcție de potențialele de oxidare, dar și de supratensiunea electrodului de oxigen.

## Electroliza unei soluții de sulfat de cupru



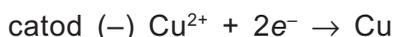
Într-un tub de sticlă în formă de U introdu soluție de sulfat de cupru 0,5 M. În fiecare braț al tubului fixează câte un electrod de cărbune conectat la o sursă de curent electric. Închide circuitul cu ajutorul întrerupătorului și observă fenomenele care se petrec la electrozi. După un timp vei observa depunerea unui strat de cupru la catod și degajarea unui gaz la anod.

la electrozi. După un timp vei observa depunerea unui strat de cupru la catod și degajarea unui gaz la anod.

Soluția din vasul de electroliză conține ionii  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  proveniți din ionizarea  $\text{CuSO}_4$  și ionii  $\text{H}^+$  și  $\text{HO}^-$  rezultați din ionizarea apei.

La trecerea curentului electric are loc migrarea ionilor și descărcarea lor la electrozi. La catod, ionii  $\text{Cu}^{2+}$  (+ 0,34V) se reduc, deoarece au potențialul de reducere mai mic decât al ionilor  $\text{H}_3\text{O}^+$  (zero), iar la anod se oxidează molecula de apă cu potențial de oxidare mai mic decât al ionilor  $\text{SO}_4^{2-}$  (2,01 V).

Reacțiile de la electrozi sunt:

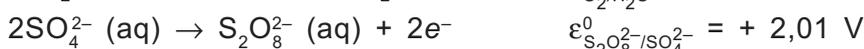
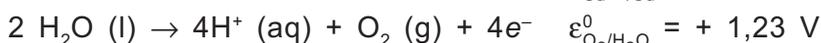


Reacția totală care are loc la electroliza unei soluții de sulfat de cupru cu electrozi de grafit este:

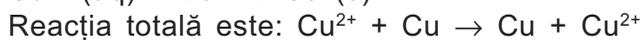


La electroliza unei soluții de sulfat de cupru într-o celulă de electroliză în care anodul este format dintr-o bară de cupru impur, iar catodul dintr-o foiță de cupru foarte pur, în soluție există ioni  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  și molecule de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La anod pot avea loc procesele:



Anodul de cupru se va „dizolva” și ionii formați se vor descărca la catod:



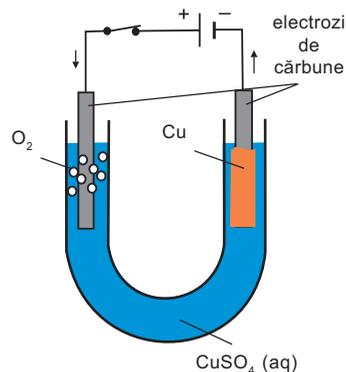
Această reacție indică deplasarea cuprului de la anod la catod și depunerea acestuia la catod. Concentrația soluției de sulfat de cupru nu se modifică.

Electroliza cu anozii activi (de sacrificiu) are largi aplicații la purificarea metalelor (rafinare electrochimică) și în combaterea coroziunii.



■ Pentru a arginta o lingură se folosește montajul din figura alăturată. Indică elementele care stau la baza construcției celulei electrolitice și substanțele utilizate. Scrie ecuațiile semireacțiilor

și indică polaritatea electrozilor.



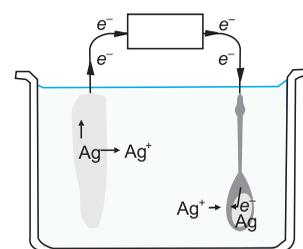
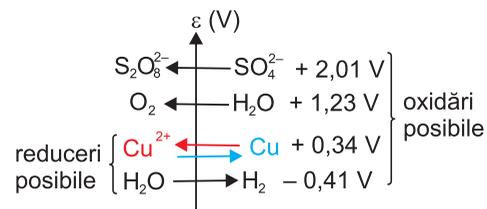
■ Electroliza soluției de  $\text{CuSO}_4$ .



■ Rafinarea cuprului.

■ Rafinarea electrolitică este un procedeu utilizat și pentru purificarea aurului, argintului și plumbului.

Construcția celulelor se bazează pe același principiu; metalul brut constituie anodul, iar catodul este format din bare de metal foarte pur. Acest procedeu este utilizat pentru obținerea metalelor de înaltă puritate (puritate electrochimică).



■ Argintarea.

## Electroliza, metoda de obținere a metalelor și nemetalelor

Numeroase elemente și produse de bază ale industriei chimice se obțin electrolitic.

Metalele din grupele 1, 2 și 3 se obțin industrial prin electroliza topiturilor. În tabelul următor sunt indicate substanțele prin a căror electroliză se obțin metale, natura electrozilor, precum și procesele care au loc la electroliză.

Metalul	Electrolitul utilizat	Electrozi: catod (-) anod (+)	Reacții la electroliză	Prođuși obținuți	Observații
Na	NaOH – topit	(+) fier	$2\text{Na}^+ + 2 e^- \rightarrow 2\text{Na}$	Na	Apa formată se evaporă aproape în întregime.
		(-) cilindru de nichel pur	$2\text{HO}^- - 2 e^- \rightarrow 2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{O}_2$	
	NaCl + CaCl <sub>2</sub> topitură	(-) oțel	$2\text{Na}^+ + 2 e^- \rightarrow 2\text{Na}$	Na	Se adaugă CaCl <sub>2</sub> pentru a micșora temperatura de topire a NaCl.
		(+) grafit	$2\text{Cl}^- - 2 e^- \rightarrow \text{Cl}_2$	Cl <sub>2</sub>	
Mg	MgCl <sub>2</sub> + NaCl	(-) fier	$\text{Mg}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mg}$	Mg	Industrial, magneziul se obține și prin reducerea MgO cu diferiți reducători.
		(+) grafit	$2\text{Cl}^- - 2 e^- \rightarrow \text{Cl}_2$	Cl <sub>2</sub>	
Ca	CaCl <sub>2</sub> anhidru topitură	(-) fier	$\text{Ca}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ca}$	Ca	Calciul se mai poate obține prin electroliza unor soluții de săruri folosind un catod de mercur.
		(+) grafit	$2\text{Cl}^- - 2 e^- \rightarrow \text{Cl}_2$	Cl <sub>2</sub>	
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>3</sub> [AlF <sub>6</sub> ] criolit	(-) grafit	$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Al}$	Al	Procesele care au loc la electrozi și influența anumitor compuși asupra desfășurării electrolizei sunt deosebit de complexe.
		(+) cărbune amorf	Se formează oxigen care reacționează cu carbonul din anod formându-se CO și CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> CO CO <sub>2</sub>	

Beriliul metalic se obține prin electroliza unui amestec topit de BeF<sub>2</sub> și o fluorură alcalină, iar stronțitul se obține similar cu calciul, prin electroliza clorurii topite.

Cu toate că prin aceste procedee electrochimice se consumă cantități însemnate de energie electrică, ele sunt utilizate pe scară largă întrucât permit obținerea metalelor pure necesare în tehnică, laboratoare și industrie. Procedeele electrochimice sunt singurele prin care se obțin metale cu potențial de oxidare mare.

Sodiul și litiul sunt utilizate pentru obținerea aliajelor, deoarece în adaosuri mici îmbunătățesc mult calitățile acestora.

Extracția titanului, metal cu multiple utilizări, se realizează cu ajutorul sodiului, deoarece acesta este mai reactiv și se topește mai ușor.

Sodiul metalic este utilizat în reactoarele nucleare ca agent de răcire, deoarece este un bun conductor termic; se topește la 98°C și astfel metalul topit curge prin conducte.

Magneziul este utilizat în cantități mari în industrie și tehnică: obținerea de redresoare, în pirotehnie și în sinteze organice.

Obținerea aluminiului este un proces tehnologic complex, care

### Reține!

- **Aluminiul, proprietăți:**
  - metal albăstrui-argintiu, strălucitor;
  - are densitate mică, este un metal ușor;
  - este bun conducător de căldură și electricitate;
  - este maleabil și ductil;
  - nu este toxic.
- **Aluminiul, utilizări:**
  - în industria electrotehnică (conductori electrici);
  - la obținerea unor metale (aluminotermie);
  - la obținerea aliajelor;
  - la obținerea CD-urilor.

cuprinde două etape distincte: obținerea aluminei ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) din bauxită și electroliza oxidului de aluminiu.

Bauxita este un minereu de aluminiu cu o compoziție complexă, alcătuit din oxid de aluminiu hidratat, oxizi de fier, titan, magneziu și siliciu.

Metalele tranziționale Sc, Y, Ti, Zr, Cr și Mo se obțin prin electroliza unor halogenuri topite.

Nemetalul care se obține numai pe cale electrolitică este fluorul. Pentru electroliză se utilizează un amestec de fluorură de potasiu și acid fluorhidric. Temperatura la care se efectuează electroliza se stabilește în funcție de compoziția electrolitului.

Clorul se obține industrial prin electroliza clorurilor în soluție și în topitură.

Iodul se poate obține prin electroliza soluțiilor de iodură de potasiu și acid iodhidric.

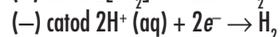
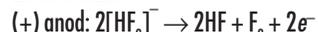
Oxigenul și hidrogenul pot fi obținute prin electroliza apei acidulate sau alcalinizate.

Hidrogenul se obține industrial prin electroliza soluției de NaCl alături de hidroxidul de sodiu și clor.

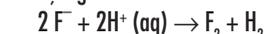
Oxigenul se poate obține și prin electroliza soluțiilor sărurilor oxiacizilor (azotați, sulfați etc.).

■ Soluția de KF în HF anhidru conține ionul  $[\text{HF}_2]^-$ .

La electroliză:



Reacția globală:



Fluorul anhidru se păstrează și se transportă în cilindri de oțel.

## Repetă și învață

- Orice reacție de oxido-reducere este formată din două semireacții.
  - *Semireacția de oxidare*: electronii sunt transferați de la reducător spre specia chimică care se reduce.
  - *Semireacția de reducere*: electronii sunt transferați de la specia care este oxidată spre oxidant.
- La interfața metal-soluție care conține ioni metalici (electrod) apare o diferență de potențial, numită potențial de electrod ( $\varepsilon^0$ ).
- Într-o celulă galvanică (pilă) are loc o reacție chimică spontană în care electronii sunt atrași la catod, unde are loc reacția de reducere, și sunt eliberați de anod, unde are loc reacția de oxidare.
- Potențialul standard de electrod reprezintă forța electromotoare a unei pile în care cel de-al doilea electrod este electrodul normal de hidrogen.
- Metalele care au potențiale standard negative au tendința de a reduce ioni  $\text{H}^+(\text{aq})$  din soluție. Metalele care au potențiale standard pozitive au tendința de a fi reduse de  $\text{H}_2$ .
- La electrozii celulei galvanice și a celulei electrolitice au loc procese redox.
- Electroliza este un proces ce determină desfășurarea unei reacții care nu este spontană și se produce sub acțiunea curentului electric.
- La electroliza unei soluții de electrolit care conține mai mulți ioni de aceeași polaritate, aceștia se descarcă în ordinea potențialelor de depunere.
- Aplicațiile electrolizei sunt numeroase. Ele sunt rezumate astfel:
  - Obținere*: aluminiu, crom, magneziu, sodiu, titan, zinc.
  - Purificare*: aluminiu, cupru.
  - Acoperiri protectoare*: argintare, cromare, nichelare, zincare.
  - Protecție anticorozivă*: eloxarea aluminiului (acoperire cu strat de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
  - Obținerea altor compuși*: hidrogen, oxigen, clor, hidroxid de sodiu, fluor.

## Exerciții și probleme

- I. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):
1. La electroliza saramurii, la catod se formează  $\text{Cl}_2$  și la anod ioni hidroxid.
  2. Metalele de tip s se obțin prin electroliza în topitură a halogenurilor respective.
  3. Reacțiile redox din pilele electrice sunt spontane, iar cele din celula de electroliză sunt impuse.
  4. Polaritatea electrozilor unei pile electrice și ai unei celule de electroliză este identică.
- II. Alege răspunsul corect.
1. Conductibilitatea electronică (1) se deosebește de cea electrolitică (2) prin natura purtătorilor de sarcină și a influenței curentului electric asupra materialului, astfel:
    - a) (1) purtătorii de sarcină sunt electroni și materialul se modifică la trecerea curentului electric; (2) purtătorii de sarcină sunt ioni și materialul nu se modifică;
    - b) (1) purtătorii de sarcină sunt electroni și materialul nu se modifică la trecerea curentului; (2) purtătorii de sarcină sunt ioni și materialul se modifică în urma reacțiilor redox de la electrozi;
    - c) (1) purtătorii de sarcină sunt ioni și materialul se modifică la trecerea curentului electric; (2) purtătorii de sarcină sunt electroni și materialul se modifică în urma reacțiilor de la electrozi.
  2. La electroliza unei soluții de  $\text{AgNO}_3$  la care anodul este confecționat dintr-un fir de argint:
    - a) masa anodului crește;
    - b) concentrația soluției de electrolit nu se modifică;
    - c) masa catodului crește.
  3. Se efectuează electroliza unei soluții de  $\text{AgNO}_3$ , folosind electrozi de grafit. În timpul procesului, numărul ionilor din soluție:
    - a) crește; b) scade; c) rămâne același.

### Problemă rezolvată

Într-un voltmetru Hoffmann se introduce apă acidulată cu acid sulfuric.

Ne propunem să studiem dependența cantității de gaze obținute:

- a) de timpul  $t$ , când intensitatea  $I$  este constantă;
- b) de intensitatea curentului  $I$ , când se aleg intervale de timp la fel de mari.

S-au obținut următoarele date:

$t(\text{min})$	0	6,3	11,3	13	15	17	19
$V_{\text{O}_2} (\text{cm}^3)$	0	2,5	4,6	5,4	6,2	6,8	7,8
$m_{\text{O}_2} \cdot 10^{-3} (\text{g})$		3,25					
$V_{\text{H}_2} (\text{cm}^3)$	0	5,4	9,7	11,0	12,6	14,1	15,7
$m_{\text{H}_2} \cdot 10^{-3} (\text{g})$							

Pentru calculul maselor, volumele trebuie aduse la stare normală. Măsurările au fost făcute la  $t = 22^\circ\text{C}$  și la  $p = 748 \text{ mm col Hg}$ . Prin această experiență ai verificat prima lege a electrolizei (M. Faraday, 1833).

Cantitatea de substanță  $m$  separată dintr-un electrolit este proporțională cu sarcina electrică  $Q$  transportată. Factorul de proporționalitate  $k$  se numește *echivalent electrochimic* al substanței separate:  $k = m/Q$ .

Echivalentul electrochimic reprezintă masa de substanță depusă la electrod atunci când prin soluție trece o sarcină electrică egală cu unitatea (1 Coulomb, C).

Experimental s-a stabilit că pentru depunerea unui echivalent-gram din orice metal este necesară o cantitate de electricitate de 96 500 C. Această sarcină se numește Faraday (1F) și reprezintă sarcina electrică a unui mol de electroni ( $1 \text{ F} = 1 \text{ mol } e^-$ ;  $1 \text{ F} = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ).  $k = E(\text{g})/F$ . Echivalentul gram reprezintă masa atomică raportată la numărul de electroni transferați în procesul

redox  $E(\text{g}) = A/n$ . În aceste condiții, masa depusă la electrozi se poate exprima astfel:  $m = \frac{A}{nF} \cdot I \cdot t$ , relație care exprimă *legea generală a electrolizei*.

## Test

### I. Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. La electroliza unei soluții de  $\text{CuSO}_4$  cu electrozi de grafit, în timpul desfășurării procesului, numărul ionilor din soluție (scade/rămâne același).
2. La electroliza unei soluții de  $\text{NiCl}_2$  la catod se depune ( $\text{Ni}/\text{H}_2$ ).
3. Echivalentul electrochimic al oxigenului este ( $8,29 \cdot 10^{-5}/16,58 \cdot 10^{-5}$  g).
4. Prin electroliza unei soluții de  $\text{CuSO}_4$ , ionii de cupru sunt reduși (la anod/la catod).
5. Numărul de electroni necesar depunerii unui mol de ioni de fier (III) este ( $2e^-/3e^-$ ).

5 × 0,2 p = 1 p

### II. Alege răspunsul corect

1. În procesul de electroliză a soluției de clorură de sodiu au loc reacțiile:

- |   |   |
|---|---|
| a) (-) $\text{Na}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Na}$                                 | c) (-) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{HO}^-$        |
| (+) $2\text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2e^-$          | (+) $2\text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2e^-$                    |
| b) (-) $\text{Na}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Na}$                                 | d) (-) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$                   |
| (+) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{HO}^-$ | (+) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2e^- + \text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq})$ |

2. Deosebirea esențială dintre o celulă galvanică și o celulă de electroliză este:

- a) la electrozii celulei galvanice au loc reacții redox, iar în procesul de electroliză nu au loc astfel de reacții;
- b) reacția din pilă este spontană și furnizează energie, iar cea din electrolizor nu este spontană, ea este susținută de energia furnizată de sursă;
- c) la anod au loc reacții de oxidare, iar la catod reacții de reducere.

3. Care dintre ecuațiile reacțiilor totale care au loc în procesul de electroliză nu este corectă:

- a)  $\text{CaI}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2$
- b)  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2$
- c)  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg} + 2\text{HClO}_4 + 1/2\text{O}_2$
- d)  $2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

4. La electroliza unei soluții de  $\text{AgNO}_3$  ionii de argint sunt:

- a) reduși la anod; b) reduși la catod; c) oxidați la anod.

4 × 0,25 p = 1 p

### III. Explică fenomenele și scrie ecuațiile reacțiilor respective.

1. Aluminiul nu reacționează cu apa (vase de bucătărie) în condiții obișnuite, dar activat cu sare de mercur reacția are loc foarte ușor.
2. Se utilizează pe scară largă baterii alcaline uscate cu litium (Anexa 3).
3. Pentru argintarea unui obiect, acesta este catodul celulei electrolitice.

3 p

### IV. Se supune electrolizei o tonă saramură care conține 50% clorură de sodiu și la anod se culeg $44,8 \text{ m}^3$ (c.n.) gaz de culoare verzuie.

a) Scrie ecuațiile reacțiilor de la electroliză.

2 p

b) Determină volumul de gaz (c.n.) cules la catod.

1 p

c) Calculează masa de sare rămasă în baia de electroliză.

1 p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

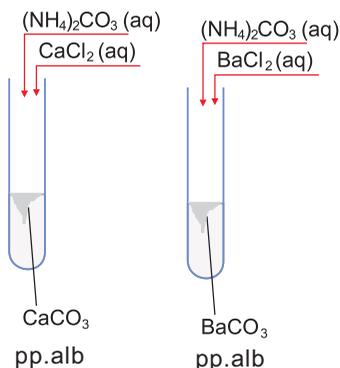
## 4.3. Reacții cu formare de precipitate

### Reține!

- Reacțiile de precipitare sunt reacții cu schimb de ioni și au ca scop izolarea unui ion sau a unui grup de ioni sub o formă cât mai puțin solubilă.
- Concentrația dizolvatului într-o soluție saturată se numește solubilitate.
- Nu există substanțe insolubile, ci numai substanțe greu solubile.
- Pentru ca o precipitare să fie cât mai completă se folosește întotdeauna exces de reactiv.
- Un reactiv specific pentru un ion este reactivul care reacționează numai cu acel ion.



- Creșterea cochiliei unei scoici rezultă dintr-o reacție de precipitare: organismul secretă ioni  $\text{Ca}^{2+}$  care reacționează cu ionii carbonat din mediul înconjurător.



Reacțiile cu formare de precipitate sau, simplu, reacțiile de precipitare, sunt reacțiile în care iau naștere și se depun combinații greu solubile (precipitate).

Pe parcursul studierii chimiei ai întâlnit multe reacții cu formare de precipitate:

– reacții cu formare de baze insolubile:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AgOH}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  etc.;

– reacții cu formare de halogenuri insolubile:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbI}_2$  etc.;

– reacții cu formare de sulfuri insolubile:  $\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{ZnS}$  etc.;

– reacții cu formare de carbonați insolubili:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  etc.;

– reacții cu formare de sulfați insolubili:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  etc.

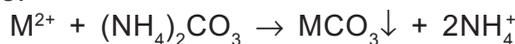
Reacțiile cu formare de precipitate sunt folosite în chimia analitică pentru identificarea și determinarea cantitativă a ionilor. În analiza chimică sunt alese reacțiile care formează combinații ușor de recunoscut (precipitat, culoare). Reactivii utilizați sunt astfel aleși încât să reacționeze cu un număr cât mai mic de ioni (să fie specifici) și să permită identificarea unor cantități mici de substanță analizată (să fie sensibili).

Cantitatea minimă de substanță care se poate identifica într-o reacție de precipitare se numește *limită de recunoaștere*.

Cationii (ionii pozitivi ai metalelor) și anionii (ionii negativi) sunt împărțiți în grupe analitice în funcție de reactivul specific lor cu ajutorul cărora se pot separa și identifica din amestecuri.

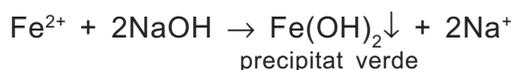
### Identificarea cationilor

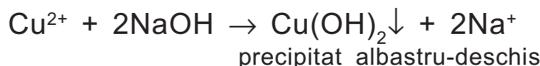
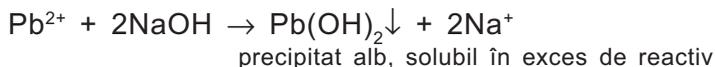
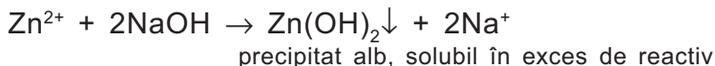
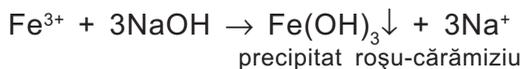
Ionii metalelor din grupa a doua a sistemului periodic:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  au ca reactiv carbonatul de amoniu cu care formează precipitate albe.



În două eprubete introdu câte 2 mL din soluțiile de  $\text{CaCl}_2$  și  $\text{BaCl}_2$ . Adaugă în fiecare din cele două eprubete câte 1 mL soluție  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Vei observa formarea unor precipitate albe, caracteristice. Scrie ecuațiile reacțiilor.

Toți ionii metalelor din grupele 3–14 reacționează cu hidroxizii alcalini cu formare de hidroxizi greu solubili, ușor de recunoscut în funcție de culorile lor:





- Obține precipitatele conform reacțiilor de mai sus și observă culorile acestora.
- Explică de ce culoarea precipitatului de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  se modifică în timp.

Ionii metalelor pot forma precipitate colorate și cu alți reactivi pe baza cărora pot fi ușor identificați.

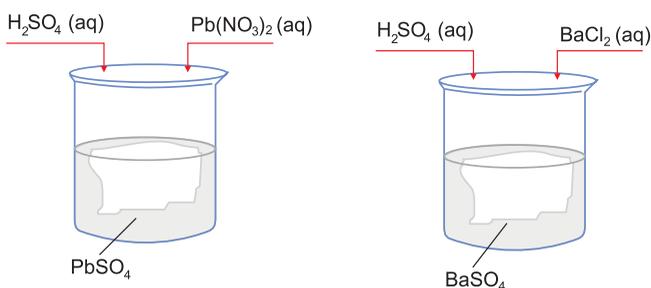
Pregătește patru eprubete în care introdu câte 2 mL de soluție care conține cationii:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , conform schemei alăturată.



Adaugă în fiecare eprubetă câte 1 mL de reactiv, conform schemei date. Scrie ecuațiile reacțiilor.

O reacție de precipitare se consideră un sistem în echilibru deplasat total în sensul formării substanței insolubile.

În două pahare Berzelius de  $100 \text{ cm}^3$  introdu câte  $5 \text{ cm}^3$  azotat de plumb și clorură de bariu. Diluează fiecare dintre soluțiile respective cu câte  $50 \text{ cm}^3$  apă distilată. Cu ajutorul unei pipete picură în fiecare pahar câte 2–3 picături de acid sulfuric diluat. Vei constata apariția unei turbureli. Dacă se continuă adăugarea de acid sulfuric, precipitarea este din ce în ce mai abundentă astfel încât, la un moment dat, la adăugare de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nu se mai observă formarea de precipitat.

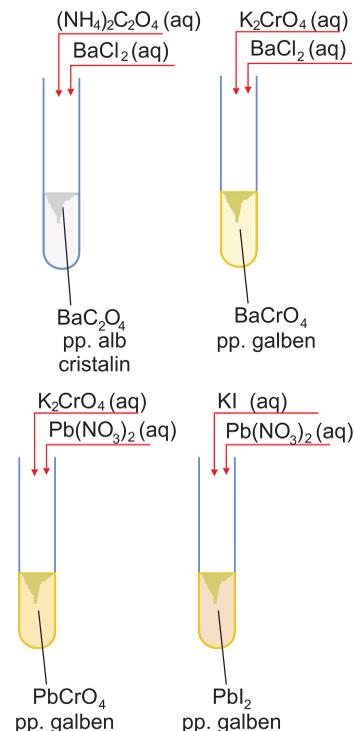


Observă reacțiile care au loc și scrie ecuațiile chimice.

Pentru a explica formarea precipitatului, compară valoarea energiei de rețea (pag. 28) și a energiei de hidratare a ionilor precipitatului.

Fenomenul de precipitare este un fenomen deosebit de complex, care se desfășoară în mai multe etape:

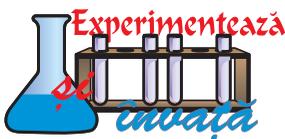
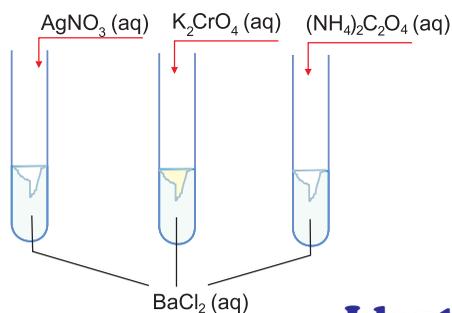
- adăugarea unei cantități mici de reactant conduce la formarea unei cantități mici de precipitat;
- la adăugarea suplimentară de reactant, precipitarea continuă până la formarea unei soluții saturate și apoi suprasaturate.



## Reține!

- Apa cu un conținut ridicat de săruri de calciu și magneziu se numește *apă dură*. Apa dură nu face spumă cu săpunul, nu fierbe bine alimentele și depune pe pereții cazanelor de aburi o crustă de săruri. Dedurizarea apei se realizează prin adăugare de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , care formează precipitate greu solubile ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) cu sărurile din apă.

O precipitare este terminată în stadiul în care numărul ionilor care se depun pe suprafața precipitatului este egal cu numărul ionilor care trec în soluție în aceeași unitate de timp. Acest lucru duce la concluzia că o precipitare nu este niciodată practic totală, ea conduce la stabilirea unui echilibru.

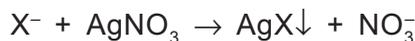


Introdu în trei eprubete câte 2–3 cm<sup>3</sup> de clorură de calciu și apoi adaugă câte 2 cm<sup>3</sup> din următorii reactivi: în prima eprubetă azotat de argint, AgNO<sub>3</sub>, în a doua cromat de potasiu, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, și în a treia eprubetă oxalat de amoniu, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc; explică fenomenele pe care le observi.

## Identificarea anionilor

Ionii halogenilor se identifică cu azotat de argint, cu formarea halogenurilor de argint, într-o reacție sensibilă și specifică:



În funcție de culoare se pot identifica ionii halogenilor:

Precipitat	Culoare
AgF	alb
AgCl	alb-brânzos (solubil în exces de NH <sub>3</sub> )
AgBr	galben-deschis
AgI	galben-închis

De ce se folosește BaSO<sub>4</sub> în radioscopie stomacală?

Ionul CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> este anionul care este frecvent utilizat în analiza chimică pentru identificarea unor cationi (Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>).



Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> peste care adaugă câteva picături dintr-o soluție de AgNO<sub>3</sub>. Vei observa formarea unui precipitat alb, greu solubil. Pune eprubeta în stativ și așteaptă să se depună precipitatul. Decantează soluția și adaugă peste precipitatul de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o soluție de HCl. Observă și explică fenomenele care au loc.

Ionul SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se identifică ușor prin formarea precipitatelor de BaSO<sub>4</sub> și PbSO<sub>4</sub>.

Ionul S<sup>2-</sup> din soluția apoasă de H<sub>2</sub>S reacționează cu o serie de cationi, obținându-se sulfuri greu solubile  $M^{n+} + H_2S(aq) \rightarrow M_2S_n\downarrow + 2H^+$  la pH acid. Dintre acestea unele sunt solubile în mediu bazic (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), altele sunt insolubile (CuS, PbS, HgS). Ionul S<sup>2-</sup> din (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S poate fi identificat prin formarea sulfurilor greu solubile și colorate: MnS(roz), FeS (negru), NiS (negru), ZnS (alb).

Ionul NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se poate identifica cu o soluție de CoCl<sub>2</sub> acidulată cu o soluție de CH<sub>3</sub>COOH 1M peste care se adaugă câteva picături de KCl 1M. Se obține un precipitat galben K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], hexanitrocobaltiat de potasiu și se degajă monoxid de azot.

## Solubilitatea

Oricât de greu solubil ar fi un precipitat, o mică cantitate din acesta este întotdeauna dizolvată. În cazul unui precipitat de tip BA în soluția saturată se stabilește un echilibru între faza solidă și ionii săi:  $B^+$  și  $A^-$ .



Aplicând legea acțiunii maselor la această reacție de echilibru, rezultă:

$$\frac{[B^+] [A^-]}{[BA]} = K,$$

unde:  $[BA]$  este o mărime constantă și reprezintă concentrația fazei solide; se poate trece în valoarea lui  $K$ . În aceste condiții:

$$[B^+] [A^-] = K[BA] = P_{S\ BA}$$

Aceasta este expresia generală a *produsului de solubilitate* a unui electrolit greu solubil, de forma BA.

Produsul de solubilitate este mărimea care indică posibilitatea unui ion de a trece într-o formă greu solubilă. Cunoașterea acestei mărimi (Anexa 4) are o importanță deosebită în alegerea metodelor de analiză calitativă și cantitativă, precum și în separarea unor săruri în industria de îngrășăminte, produse clorosodice etc. Din valoarea produsului de solubilitate se poate calcula solubilitatea compusului, notată cu  $S$ .

În cazul în care în soluție există numai ionii participanți la formarea precipitatului, într-un raport stoechiometric de precipitare, între concentrațiile ionilor existenți în soluție există relația:

$$[B^+] = [A^-] = S,$$

unde  $S$  este solubilitatea molară a precipitatului.

Relația între  $P_{S\ BA}$  și  $S$  apare evidentă:

$$P_{S\ BA} = [B^+]^2 = [A^-]^2 = S^2.$$

Se poate calcula concentrația în ion-g/L pentru ionii electrolitului de tip BA:

$$[B^+] = [A^-] = \sqrt{P_{S\ BA}}.$$

Solubilitatea este reprezentată de concentrația soluției saturate respective și se exprimă în grame la litru sau moli la litru.

În funcție de solubilitatea lor, substanțele se clasifică în trei grupe:

- 1) substanțe greu solubile, cu  $S \leq 10^{-4}$  mol/L;
- 2) substanțe cu solubilitate medie, cu  $10^{-4} \leq S \leq 10^{-2}$  mol/L;
- 3) substanțe ușor solubile.

Se constată că nu se poate face o delimitare netă între substanțe solubile și substanțe total insolubile.

### Reține!

- O soluție saturată conține cantitatea maximă de dizolvat la o temperatură dată.

### Vrei să știi mai mult?

- În volumetria de precipitare se determină concentrația ionilor  $X^{-1}$  ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ).  
Titrantul este soluția de  $AgNO_3$ , 0,1 M.  
Indicatorul este  $K_2CrO_4$  (5%) care formează la echivalență  $Ag_2CrO_4$  de culoare cărămizie.



- Precipitarea clorurii de argint:  
 $Ag^+ (aq) + Cl^- (aq) \rightarrow AgCl$

## Exerciții și probleme

- I.** Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:
- Mărimea pe baza căreia se pot compara toate precipitatele este (produsul de solubilitate ( $P_s$ )/solubilitatea ( $S$ )).
  - Indiferent de compusul greu solubil, valoarea solubilității molare a ionului de  $\text{Ag}^+$  are (aceeași valoare/valoare diferită).
  - Precipitarea unei specii ionice este completă când concentrația acesteia scade sub ( $10^{-5}$  molar/ $10^{-3}$  molar).
  - Anionul sulfat poate fi titrat cantitativ cu ionul ( $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ).
- 5\*. Un adult elimină în urină în 24 h, o cantitate de 200 mg  $\text{Ca}^{2+}$ . Volumul de acid oxalic 0,1 molar care precipită întreaga cantitate de calciu este (50 mL/20 mL).
- II.** La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):
- Precipitarea ionilor din soluție conduce la un echilibru dinamic eterogen.
  - Echilibrul dintre precipitat și soluția saturată în ionii acestuia depinde de cantitatea de substanță solidă care se află în contact cu soluția saturată.
  - Condiția de formare a precipitatului este ca produsul concentrației ionilor să fie mai mare ca produsul de solubilitate.
- 4\*. Dacă produsul de solubilitate al  $\text{AgBr}$  este  $2,8 \cdot 10^{-13}$ , solubilitatea  $\text{AgBr}$  este  $10^{-3}$  g/L.
5. Ionul sulfură se poate identifica cu soluție de sulfat de cupru în mediu acid.
- III.** Alege răspunsul corect.
- Anionul sulfat se poate identifica folosind cationii:
    - $\text{Cu}^{2+}$ ; b)  $\text{Fe}^{2+}$ ; c)  $\text{NH}_4^+$ ; d)  $\text{Pb}^{2+}$ .
  - Nu este un precipitat galben:
    - $\text{BaCrO}_4$ ; b)  $\text{PbSO}_4$ ; c)  $\text{PbI}_2$ ; d)  $\text{AgI}$ .
  - Oxalatul de calciu se caracterizează prin produsul de solubilitate,  $P_s = 5 \cdot 10^{-9}$ .
    - Formula sa este  $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
    - Un gram din această sare se dizolvă în 186 L apă.
    - Solubilitatea are valoarea  $2,23 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
    - Dacă într-o soluție de  $\text{CaCl}_2$  se adaugă orice cantitate de acid oxalic se formează precipitat.
  - Cationul  $\text{Fe}^{3+}$  se caracterizează prin:
    - conține 26 electroni;
    - are caracter reducător;
    - formează cu acidul sulfuric la pH acid un precipitat negru;
    - formează cu sulfura de amoniu un precipitat negru.
  - Produsul de solubilitate:
    - depinde de concentrația cationului; c) se modifică cu variația temperaturii;
    - depinde de concentrația anionului; d) se determină totdeauna din relația  $P_s = S^2$ .
- IV.** În cinci eprubete se găsesc substanțe solubile care conțin cationii:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  și anionii:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ .
- Specifică natura sării din fiecare eprubetă.
  - Indică formulele precipitatelor din pătratul corespunzător interacției dintre substanțele care au reacționat; în eprubeta 4 se formează un precipitat cu aceeași structură ca a  $\text{CaSO}_4$ .

	Natura sării	1	2	3	4 5
1	–	–	–	↓ alb	–
2	–	–	–	↓ alb	↓ negru
3	–	–	–	↓ alb	–
4	↓ alb	↓ alb	↓ alb	–	↓ negru
5	–	↓ negru	–	↓ negru	–

## 4.4. Reacții cu formare de combinații complexe

O categorie importantă de reacții cu largi aplicații în chimie sunt acelea cu formare de compuși coordinativi.

Combinațiile complexe sunt acele substanțe care conțin unul sau mai mulți ioni sau atomi metalici, denumiți *ioni sau atomi centrali*, înconjurați de unul sau mai mulți *liganzi*: atomi, ioni sau molecule care posedă unul sau mai multe dublete de electroni neparticipanți pentru formarea de legături covalent coordinative cu ionii sau atomii centrali.

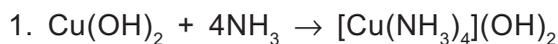


Introdu alternativ în trei eprubete câte 2–3 cm<sup>3</sup> din următoarele soluții: sulfat de cupru (CuSO<sub>4</sub>), azotat de argint (AgNO<sub>3</sub>) și clorură de mercur II (HgCl<sub>2</sub>). Adaugă în eprubete soluții de reactivi, conform schemei alăturate, până la apariția precipitatelor.

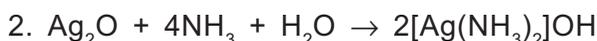
Ecuatiile reacțiilor care au loc sunt:

- $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3$
- $\text{HgCl}_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{HgI}_2 \downarrow + 2\text{KCl}$

Introdu în eprubetele 1 și 2 soluție de amoniac, iar în eprubeta 3 exces de iodură de potasiu până la dizolvarea precipitatelor, când au loc următoarele reacții:



Precipitatul verde-albastru de Cu(OH)<sub>2</sub> din eprubeta 1 se dizolvă, iar soluția capătă culoarea albastru-intens – reactiv Schweizer.



Precipitatul negru-brun de Ag<sub>2</sub>O din eprubeta 2 se dizolvă și soluția devine incoloră – reactiv Tollens.

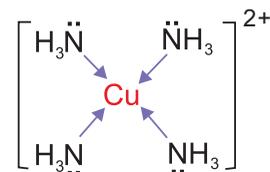
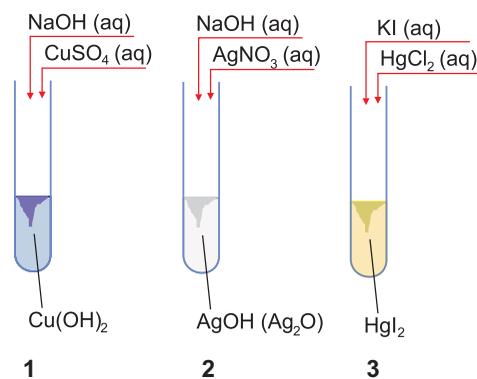
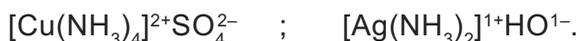


Precipitatul roșu-portocaliu de HgI<sub>2</sub> din eprubeta 3 se dizolvă în exces de iodură de potasiu și soluția devine incoloră.

Combinațiile finale rezultate în urma acestor reacții sunt combinații complexe, în care ionii Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>1+</sup> și Hg<sup>2+</sup> sunt *ioni centrali*, iar moleculele de amoniac și ionii de I<sup>1-</sup> sunt *liganzi*. Între ionul central și liganzi se formează legături covalent coordinative prin perechea de electroni neparticipanți ai ligandului și orbitalii vacanți ai ionului central. În cazul ionului complex [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, ionul Cu<sup>2+</sup> are patru orbitali liberi în care se dispun electronii neparticipanți de la cele patru molecule de amoniac.

Sarcina ionului complex se calculează pe baza sarcinii ionului central și a sarcinilor liganzilor. Astfel, sarcina ionului [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> este egală cu suma algebrică a sarcinii ionului central (Hg<sup>2+</sup>) și a liganzilor (4I<sup>-</sup>). În cazul în care liganzii sunt molecule neutre, sarcina ionului complex este egală cu sarcina ionului central.

Sarcina ionului complex este neutralizată de ioni de semn contrar.



■ Ionul tetraaminocupric este un ion stabil, solubil în apă. Denumirea IUPAC este ionul tetraaminocupru (II).

Liganzi frecvent întâlniți în combinațiile complexe:

moleculare neutre:

$H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $CO$ ;

ioni negativi:

$F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $HO^-$ ,  $CN^-$ ,

$SCN^-$ ,  $NO_2^-$ .



■ A. Werner, în anul 1893, a introdus noțiunea de număr de coordinare.

## Reține!

■ O combinație complexă este neutră din punct de vedere electric. Numărul de coordinare depinde de structura ionului central și are frecvent valorile 2, 4, 6.

Numărul de molecule sau ioni (liganzi) care intră în structura unui ion complex se numește *număr de coordinare*. Numerele de coordinare cel mai des întâlnite sunt 2, 4, 6.

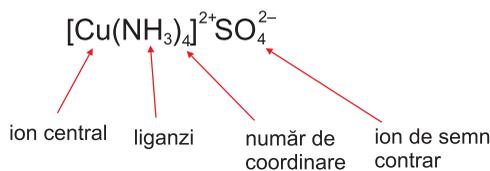
În combinațiile complexe  $[Cu(NH_3)_2]Cl$  și  $[Ag(NH_3)_2]OH$  ionii metalici au numărul de coordinare 2. Numărul de coordinare 4 se întâlnește în compuși de tipul:  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ,  $Na[Al(OH)_4]$ ,  $K_2[CoCl_4]$ ,  $Na_2[Co(SCN)_4]$  etc.

În combinațiile complexe de tipul  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  ionii centrali au numerele de coordinare 6.

Liganzii dintr-o combinație complexă pot aparține aceleiași specii, ioni sau molecule, ca în exemplele de mai sus, sau pot fi în amestec  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ,  $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$  sau  $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ .

*Scrierea și nomenclatura* combinațiilor complexe s-au modificat în timp, fapt pentru care în diferite cărți aceeași substanță poate fi întâlnită sub diferite denumiri. Nomenclatura actuală a combinațiilor complexe s-a stabilit în urma recomandărilor IUPAC, în anul 1990.

Ionul complex se scrie între paranteze drepte (sfera de coordinare internă), iar în exterior se scriu ionii de semn contrar.



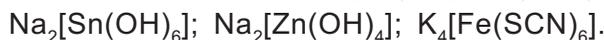
În interiorul ionului complex se scrie întâi atomul central, apoi liganzii în ordinea alfabetică.

În tabelul de mai jos sunt prezentate câteva combinații complexe și denumirile lor, conform regulilor IUPAC.

Combinații complexe	Denumire IUPAC	Denumire uzuală
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	diamminargint (I) clorură	clorură diaminoargentică
$K_3[Fe(CN)_6]$	potasiu hexacianoferat (III)	hexacianoferat (III) de potasiu
$[Al(H_2O)_6]Cl_3$	hexaaquaaluminu (III) clorură	triclură de hexaaquaaluminu (III)
$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	tetraammincupru (II) hidroxid	hidroxid tetraaminocupric
$Na[Al(OH)_4]$	sodiu tetrahidroxoaluminat (III)	tetrahidroxoaluminat de sodiu
$[Cu(NH_3)_2]Cl$	diammincupru (I) clorură	clorură diamino Cu(I)



■ Denumiți următoarele combinații complexe, conform IUPAC, știind că:  $SCN^-$  – tiocianato,  $CO$  – carbonil:



■ Care sunt numerele de coordinare și numerele de oxidare ale ionilor centrali din combinațiile complexe:

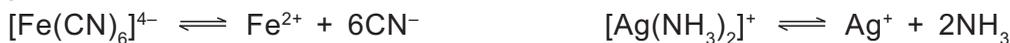


Majoritatea combinațiilor complexe sunt solubile în apă sau în solvenți organici. Astfel, în timp ce clorura de argint este o sare greu solubilă, combinația complexă  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  este o combinație foarte solubilă, la fel ca și  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  sau  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

Foarte multe dintre aceste combinații se comportă ca electroliți, iar în soluție apoasă disociază:



Ionii complecși suferă, la rândul lor, o disociere secundară, însă într-o măsură foarte mică:



Soluțiile obținute formează sisteme în echilibru ale căror constante sunt:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 1 \cdot 10^{-37}; \quad K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 9 \cdot 10^{-8}.$$

Constantele de disociere ale ionilor complecși se numesc *constante de instabilitate*; ele exprimă stabilitatea ionilor complecși. În Anexa 5 sunt date constantele de instabilitate ale unor combinații complexe.



■ Din valorile constantelor de instabilitate date mai jos precizează care dintre complecșii indicați au stabilitatea cea mai mare și cea mai mică.

$$K = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = 8 \cdot 10^{-6};$$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 1 \cdot 10^{-44};$$

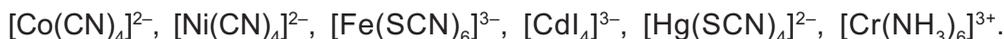
$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4]^{2-}} = 5 \cdot 10^{-31};$$

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 4 \cdot 10^{-10};$$

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 5 \cdot 10^{-14};$$

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}.$$

■ Scrie expresia constantei de instabilitate pentru următorii complecși:



Culoarea combinațiilor complexe ale unui metal depinde de natura liganzilor și de numărul de coordinare al acestora.



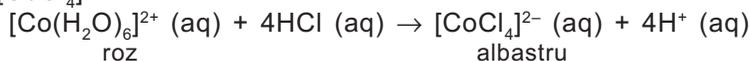
Introdu într-o eprubetă 2–3 cm<sup>3</sup> soluție concentrată de azotat de cobalt,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , peste care adaugă 1–2 cm<sup>3</sup> eter etilic și apoi 1 cm<sup>3</sup> soluție de KSCN. Are loc următoarea reacție:



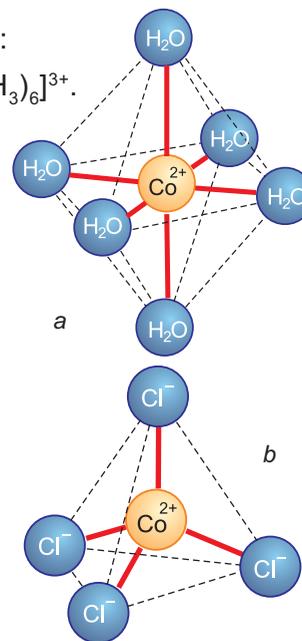
combinație complexă  
albastru-intens

potasiu tetrasulfocianatocobalt (II)

Dizolvă 1 g de cristalohidrat  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  în 5 mL apă distilată. După dizolvare adaugă 5 mL soluție HCl 37%. Vei observa schimbarea culorii soluției de la roz, culoarea ionului  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , la albastru-intens, culoarea ionului  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .



Adăugând apă soluției care conține ionul  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (aq) vei observa refacerea ionului  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (aq), prin revenirea culorii roz.



■ Modelele ionilor complecși: a –  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; b –  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .



■ O combinație complexă este formată dintr-un ion complex a cărui sarcină este neutralizată de ioni de semn contrar  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{HO}^-$ .

■ Ionul complex este format dintr-un ion (atom) central în jurul căruia se găsesc legați prin legături covalent coordinative un anumit număr de ioni sau molecule.



■ Rolul de ioni centrali în combinațiile complexe îl îndeplinesc în marea majoritate a cazurilor metalele tranzitionale (dar și unele metale de tip  $p$ : Al, Sn, Pb).

■ Liganzii pot fi molecule neutre:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  sau ioni:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{CN}^-$ ;  $\text{SCN}^-$ .

■ Numărul de coordinare al ionului central dintr-o combinație complexă determină geometria acestora.

■ Utilizările combinațiilor complexe sunt determinate de proprietățile acestora: stabilitate, solubilitate, culoare, conductibilitate electrică.

## Exerciții și probleme

I. Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Liganzii din structura compușilor coordinativi (conțin/nu conțin) perechi de  $e^-$  neparticipanți.
2. Ligandul  $\text{SCN}^-$  se denumește corect (tiocianat/tiocianato).
3. Compusul coordinativ  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  se denumește corect (hexacianoferat (III) de potasiu/potasiu hexacianoferat (III)).
4. Cu cât constanta de instabilitate are valoare mai mare cu atât combinația complexă este mai (stabilă/măi puțin stabilă).

II. Alege răspunsul corect.

1. Este corectă afirmația referitoare la structura combinației complexe:
  - a) sfera de coordinare internă (ionul complex) conține numai atomul metalic și mai mulți liganzi;
  - b) contraionul (sfera de coordinare externă) este numai un anion;
  - c) liganzii se scriu în ordinea lor alfabetică;
  - d) numărul de coordinare este totdeauna par.
2. Combinația complexă denumită tetraamminzinc (II) clorură se caracterizează prin:
  - a) procentul metalului este 35,88%;
  - b) prezintă culoarea albastru-deschis;
  - c) este stabil termodinamic în soluție apoasă;
  - d) se dizolvă în exces de  $\text{NH}_3$ .
3. Nu reprezintă o etapă în procesul de obținere a reactivului Tollens din azotat de argint:
  - a) tratarea soluției de azotat de argint cu soluție de hidroxid de sodiu;
  - b) dizolvarea precipitatului negru cu soluție acidă;
  - c) dizolvarea precipitatului cu soluție de amoniac concentrat;
  - d) dizolvarea azotatului de argint în apă și formarea unei soluții.
4. Nu este corectă afirmația referitoare la stabilitatea compușilor coordinativi:
  - a) combinațiile complexe în soluție apoasă pot disocia în ioni;
  - b) constanta de stabilitate ( $K_s$ ) reprezintă reacția de formare a combinației complexe;
  - c\*) constanta de instabilitate a ionului complex din reactivul Schweizer are valoarea  $K_{\text{ins}} = 5 \cdot 10^{-14}$ , dacă  $K_{\text{stab}} = 10^{-13}$ ;
  - d\*) stabilitatea halogenilor aceluiași cation descrește în ordinea:  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ .
5. Pentru aprecierea gradului de umiditate a atmosferei se folosește un compus al cobaltului de culoare roz, cu următoarea compoziție: 24,767% Co, 29,84% Cl și 45,39%  $\text{H}_2\text{O}$ . Este corectă

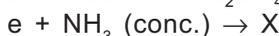
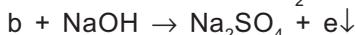
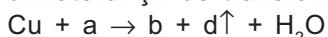
afirmația:

- combi-nația complexă se denumește corect clorură de hexaacva Co (II);
- prin încălzire compusul devine albastru;
- compusul albastru are formula  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$ ;
- soluția combinației complexe nu formează precipitat la tratarea cu soluție de azotat de argint.

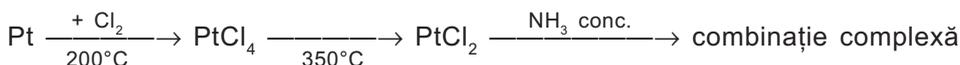
### III. Rezolvă.

- Scrive formulele următoarelor combinații complexe și specifică sarcina electrică a ionului complex:
  - sodiu tetrahidroxizincat (II);
  - potasiu tetraisocianatocobalt (II);
  - cis*-diammindicloroplatină (II);
  - potasiu hexacianoferat (III);
  - hexaamminichel (II) clorură;
  - trans*-tetraammindiclorocobalt (III) clorură.

- Pentru identificarea colorimetrică a ionului  $\text{Cu}^{2+}$  (aq) se folosește și reactivul Schweizer. Scrie următorul șir de transformări pentru a obține combinația complexă X:



- Identifică substanțele notate cu litere și scrie corect ecuațiile reacțiilor chimice.
  - Indică denumirea IUPAC a ionului complex.
  - Calculează numărul de electroni al ionului metalic din combinația complexă.
  - Scrie expresia constantei de formare a ionului complex ( $K_{\text{stab}}$ ) și explică stabilitatea acestuia, dacă constanta de instabilitate,  $K_{\text{instab}}$  este  $5 \cdot 10^{-14}$ .
  - Determină numărul de moli de ion metalic ( $\text{M}^{x+}$ ) și numărul de moli de ligand existenți în  $100 \text{ cm}^3$  soluție de combinație complexă de concentrație  $0,1 \text{ M}$ .
- Diviziunea celulelor din tumori este inhibată de complexul *cis*-diammindicloroplatină (II). Indică:
    - compoziția masică a combinației complexe;
    - Scrie ecuațiile reacțiilor pentru următorul șir de transformări:



- Identificarea azotului în compușii organici se poate realiza prin obținerea compusului numit albastru de Berlin, cu denumirea IUPAC fier(III)hexacianoferat (II).

a) Scrie formula combinației complexe.

b) Indică: – sfera de coordonare internă (ionul complex) și sarcina electrică;

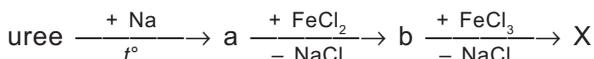
– sfera de coordonare externă (contraionul);

– numărul de coordonare;

– structura ligandului, identificând electronii neparticipanți;

– stabilitatea termodinamică, dacă  $K_s = 10^{37}$ , pe baza numărului de  $e^-$  al atomului central.

c) Specifică șirul de transformări chimice prin care se obține albastru de Berlin (X) pentru identificarea azotului din uree,  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ , folosind cei trei reactanți:



- Indică ce culori au următoarele combinații complexe:

a) potasiu tetraiodomercur (II);

b) hexaaqvacobalt (II);

c) potasiu tetraclorocobalt (II);

d) hexaammin Ni (II) clorură.

## Test

I. Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. În reactivul Schweizer ionul metalic are numărul de oxidare (+2/+1).
2. Combinația complexă a cobaltului, de culoare roz, are formula  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2/[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ .
3. La creșterea temperaturii solubilitatea precipitatului (crește/scade).
4. În analiza gravimetrică (cântărirea precipitatelor) pentru spălarea precipitatului se folosește un exces de (precipitant/acid).
5. În radiografia stomacală se folosește  $\text{BaSO}_4$  pentru că este (insolubil/solubil) în acizi.

5×0,4 = 2 p

II. Alege răspunsul corect.

1. Hidroxidul de zinc poate fi precipitat folosind soluție de:

- a)  $\text{NaOH}$ ; b)  $\text{NH}_3$  (aq); c)  $\text{NaCl}$ ; d)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

0,5 p

2. Un solid solubil în soluție apoasă amoniacală conține ioni de:

- a)  $\text{Ag}^+$ ; b)  $\text{I}^-$ ; c)  $\text{Cl}^-$ ; d)  $\text{Cu}^{2+}$ .

0,5 p

3. Clorura de Fe (II) se identifică în reacție cu soluție de:

- a)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; b)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; c)  $\text{NH}_3$  (aq); d)  $\text{KSCN}$ .

0,5 p

4. Referitor la reactivul Tollens:

- a) se obține din azotat de argint și hidroxid de sodiu;  
b) procentul de hidrogen din ionul complex este 4,40%;  
c) masa ligandului din  $100 \text{ cm}^3$  soluție combinație complexă de concentrație  $0,1 \text{ M}$  ( $K_s = 10^8$ ) este  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ ;  
d) un volum de  $100 \text{ cm}^3$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  reacționează cu  $0,9 \text{ g}$  glucoză.

1,5 p

5. Solubilitatea sulfatului de plumb este  $4,27 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ :

- a) la descărcarea acumulatorului cu plumb, masa precipitatului scade;  
b) precipitatul are culoare neagră;  
c) produsul de solubilitate este  $1,68 \cdot 10^{-6}$ ;  
d) concentrația molară a soluției saturate este  $1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ .

1 p

III. În două eprubete se găsesc câte  $10 \text{ cm}^3$  soluție de sulfat de cupru (II) de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și clorură de Fe (III). Fiecare se tratează cu soluție de  $\text{NaOH}$  și pe urmă cu soluție de amoniac.

- a) Scrie ecuațiile reacțiilor posibile și specifică produsul final al transformărilor.  
b) Calculează masele de produși de reacție finali.  
c) Indică culoarea produșilor finali și o aplicație practică a acestora.

3 p

9p + 1 p din oficiu = 10 p

# Aplicații ale principiilor chimiei în tehnologia chimică

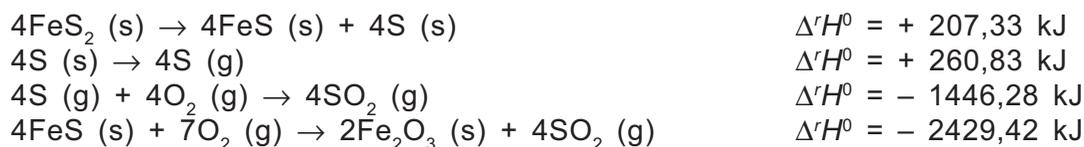
Obiectul tehnologiei chimice îl constituie studiul proceselor industriale care permit transformarea materiilor prime în produse chimice anorganice și organice. Prin intermediul acestei ramuri, chimia se leagă de activitatea practică și contribuie la soluționarea unor probleme majore ale economiei.

Principiile chimiei teoretice asigură o bază solidă pentru înțelegerea proceselor tehnologice. Din aceste motive, numai cunoscând efectele energetice care însoțesc reacțiile chimice, viteza acestora și factorii care o influențează, și legile echilibrului chimic se pot stabili și dirija fenomenele care se petrec în instalațiile industriale.

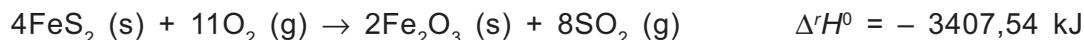
## I. Fabricarea acidului sulfuric

Materia primă des utilizată pentru obținerea acidului sulfuric este pirita, prin arderea căreia se obține dioxidul de sulf, care apoi este oxidat catalitic la trioxid de sulf.

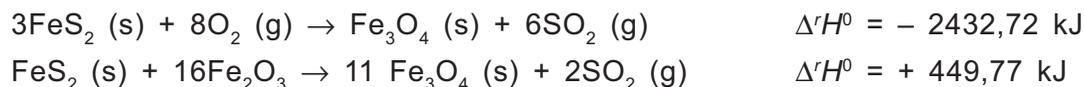
Obținerea gazelor sulfuroase prin prăjirea piritei este un proces complex, format dintr-o serie de reacții. Dintre acestea menționăm:



Reacția globală a procesului este:



Efectul termic al reacției, obținut prin însumarea efectelor termice ale reacțiilor parțiale, este  $- 3407,57 \text{ kJ}$ , deci reacția este puternic exotermă. Degajarea sulfului gazos favorizează desfacerea granulelor de pirită, intensificând procesul de ardere. În aer insuficient, procesul merge până la obținerea  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



Procesul de ardere a sulfurilor metalice este o reacție în sistem eterogen care decurge la suprafața de contact solid-gaz. Creșterea temperaturii favorizează primele două reacții endoterme, astfel temperatura la care este condus procesul este  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ .

Căldura degajată în procesul arderii piritei este preluată de apa care circulă prin serpentinele de răcire și este utilizată apoi în procesul tehnologic.

Gazele sulfuroase rezultate din prăjirea piritei sunt purificate, întrucât conțin cantități apreciabile de praf și produși de oxidare rezultați din impuritățile materiei prime.

O reacție de bază în industria acidului sulfuric este conversia dioxidului de sulf la trioxid de sulf:



Oxidarea  $\text{SO}_2$  are loc cu degajare de căldură și micșorare de volum, deci, conform principiului Le Châtelier, formarea trioxidului de sulf va fi favorizată de creșterea presiunii și scăderea temperaturii.

Practic, în acest proces nu se aplică o creștere a presiunii, gazele sulfuroase conținând un procent foarte mare de azot (80%), energia electrică consumată ar fi prea mare. Scăderea

temperaturii duce la micșorarea vitezei de reacție. Pentru mărirea acesteia, la temperaturi scăzute, se folosesc catalizatori.

La început s-a folosit drept catalizator platina. Acesta a fost înlocuită ulterior cu pentaoxidul de vanadiu, un catalizator mult mai ieftin și mai rezistent la acțiunea otrăvurilor. Activitatea acestui catalizator a fost îmbunătățită prin folosirea promotorilor. Drept promotori se folosesc sulfații metalelor alcaline, a căror acțiune scade în ordinea:  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ . Activitatea catalitică și stabilitatea termică, până la o anumită temperatură, este dependentă de raportul metal din promotor/ $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ca suport pentru catalizator se folosește silicagelul, kieselgurul, cuarțul.

Catalizatorul  $\text{V}_2\text{O}_5$  poate fi otrăvit de ceața de acid sulfuric, de compușii cu fluor, de trioxidul de arsen.

Oxidarea  $\text{SO}_2$  la  $\text{SO}_3$  are loc într-un reactor de conversie. Gazele sulfuroase preîncălzite la  $440^\circ\text{C}$  străbat stratul de catalizator, realizându-se oxidarea (conversia) dioxidului de sulf la trioxid.

Gazele conținând trioxidul de sulf se absorb în acid sulfuric 98–98,3%; nu se folosește apa întrucât  $\text{SO}_3$  reacționează cu apa, în fază gazoasă, dând o ceață de acid sulfuric greu de absorbit.

Acidul sulfuric obținut este folosit apoi în industria chimică: la obținerea îngrășămintelor, a detergenților, la fabricarea unor acizi minerali, a sulfaților, a dicromaților, la obținerea unor substanțe organice (coloranți, explozivi, insecticide) etc. În celelalte industrii, acidul sulfuric este utilizat la rafinarea petrolului, la fabricarea fibrelor artificiale, la decaparea oțelurilor etc.

## II. Obținerea acetilenei din metan

Acetilena ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ) este o hidrocarbură cu o mare reactivitate chimică și de aceea este un produs intermediar pentru obținerea principalilor monomeri vinilici care conduc la polimeri ca PVC, PNA, PAV, elastomeri (cauciuc policloroprenic), solvenți, acizi organici, aldehydă acetică etc.

Obținerea industrială a acetilenei se bazează pe existența mai multor surse de materii prime, ca hidrocarburi lichide, carbid și mai ales metan.

Principala metodă de fabricare a acetilenei din metan are la bază reacția:



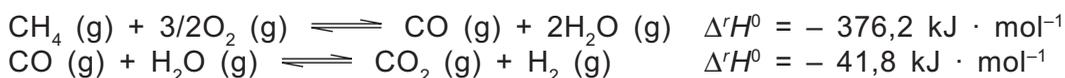
Procesul este puternic endoterm, deoarece  $\text{CH}_4$ , un compus foarte stabil ( $\Delta^f H^0 = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), se transformă într-un compus endoterm ( $\Delta^f H^0 = +226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Conform legii deplasării echilibrului chimic, o reacție endotermă este favorizată de temperaturi ridicate; factorul de activare a reacției este temperatura și nu se folosesc catalizatori pentru a micșora energia de activare,  $E_a$ .

1. *Temperatura optimă* de reacție este  $t = 1500^\circ\text{C}$  și aceasta poate fi realizată prin mai multe procedee tehnologice:

– procedeul de cracare cu arc electric, în care energia termică a unui arc electric este folosit pentru asigurarea căldurii de reacție;

– procedeul termooxidativ (autoterm), în care căldura de reacție se asigură și prin combustia unei părți din hidrocarbura introdusă:



– procedeul plasmochimic, când căldura de reacție este asigurată prin intermediul unui gaz ( $\text{N}_2$ ) încălzit la temperaturi înalte.

În toate procedeele există posibilitatea producerii reacției secundare de descompunere a acetilenei în elemente, un proces eterogen exoterm:



Pentru a evita parțial această descompunere (reacție favorizată termodinamic) se recurge la răcirea rapidă a gazelor de reacție la 80–100°C cu apă, când viteza reacției de descompunere se micșorează mult comparativ cu viteza de obținere a acetilenei.

Pentru ca reacția (1) să se producă în condiții economice este necesar ca timpul de staționare în zona de reacție să fie de 10<sup>-3</sup> secunde, deși chiar în aceste condiții concentrația în acetilenă în amestecul final de gaze este 9–13% și 60% H<sub>2</sub>.

Arcul electric de aproximativ 1 m lungime se formează cu ajutorul curentului electric continuu de circa 7500 V și amperaj de 1100 A. Din energia electrică furnizată arcului (9–10 kWh/1 kg C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 50–60% se transformă în energie chimică, iar restul se pierde sub formă de căldură. Deoarece randamentul energetic este foarte important, astăzi se caută metode de obținere a monomerilor vinilici din alchene.

2. Este un proces reversibil caracterizat printr-o constantă de echilibru foarte mare la temperatura optimă,  $K_p = 4,4 \cdot 10^3 \text{ atm}^2$ , ceea ce arată că echilibrul este puternic deplasat spre dreapta.

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4}^2}; \quad p_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{ este presiune parțială a C}_2\text{H}_2.$$

Această reacție are loc cu creșterea numărului de moli de gaz:  $\Delta v = +2$ , deci nu necesită o presiune ridicată.

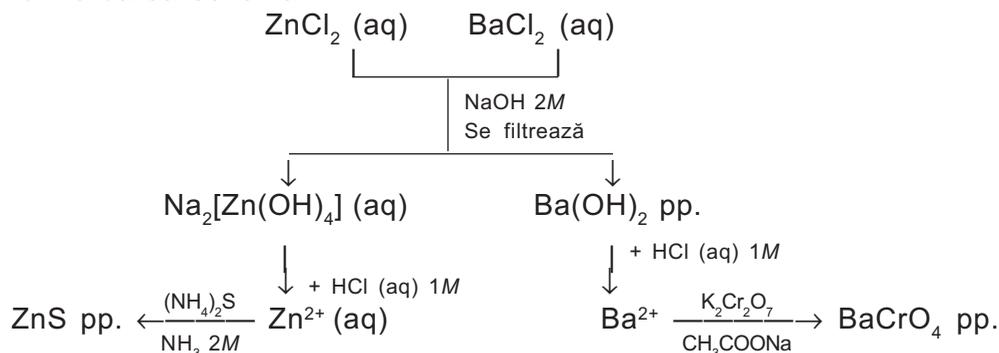
c. Un aspect foarte important este stocarea acetilenei, ținând cont de valoarea ridicată a entalpiei de formare. Spre deosebire de celelalte gaze (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> etc.) care se stochează în cilindri de oțel fără comprimare, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> se stochează în tuburi de material poros îmbibat cu acetonă, datorită polarității acetilenei ( $\delta^+\text{H}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^-}{\text{C}}-\text{H}^{\delta+}$ ), solubilitatea volumică fiind de 300 L : 1 L acetonă. Este necesar ca piesele tubului care vin în contact cu acetilena să nu fie confecționate din cupru sau aliaje de cupru care pot conduce la formarea acetilurii de cupru explozive.

Toate aceste considerații teoretice au condus la elaborarea procesului tehnologic și la construcția reactorului pentru a mări eficiența economică.

### Activități de evaluare

1. *Referat.* Alcătuiți un referat cu tema „Sinteza amoniacului”. Analizați sistemul în echilibru:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + 92 \text{ kJ}$  în concordanță cu principiul Le Châtelier. Industrial, se lucrează la temperaturi cuprinse între 400 și 500°C, presiuni 100–1000 atm și catalizator. Justificați alegerea acestor condiții.

2. *Activitate experimentală.* Având la masa de lucru din laborator un amestec format din soluții de BaCl<sub>2</sub> și ZnCl<sub>2</sub>, realizați separarea și identificarea ionilor Ba<sup>2+</sup> și Zn<sup>2+</sup> respectând indicațiile din următoarea schemă:



Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

# Răspunsuri

## Capitolul 1

I. 1. ardere; 2. fizic; 3. endotermă, var nestins;  
4. izopentan, neopentan; 5. slabă, dezlocuire, sare;  
6. reducător.

II. 1. A; 2. F; 3. A; 4. F; 5. F; 6. A.

III. 1. a) fizic, dizolvare; b) chimic, precipitare;  
c) complexare, fără modificarea N.O.; 2. b); 3. b);  
4. a), c), d).

IV. 1. HCl (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Zn, NaOH, H<sub>2</sub>O); Zn (CuSO<sub>4</sub>,  
NaOH, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>O); C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O);

2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în exces;

8KI + 9H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 4I<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S + 8KHSO<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O

1 mol KI → 1/8 moli H<sub>2</sub>S; V = 2,8 L.

3. d) [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>; în reacțiile consecutive  
se conservă numărul atomilor de cupru;

$n_{\text{Cu}} = 0,1 \cdot 80/100 = 0,08$  moli;  $n_d = 0,08$  moli.

4. Se determină numărul de moli de acid și  
bază,  $n_{\text{NaOH}} = 0,6 \cdot 0,05 = 0,03$ ;  $n_{\text{HCl}} = 0,02$  moli.  
Soluția finală conține 0,01 moli NaOH (exces) și  
V = 1 L; conc. molară a NaOH = 10<sup>-2</sup> mol/L; pOH = 2;  
pH = 12; se adaugă 0,01 moli HCl pentru  
neutralizare; V<sub>HCl</sub> adăugat = 1 L.

V. 1. HCl + NaHCO<sub>3</sub> → NaCl + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O –  
reacție de dezlocuire ionică. 2. Evaporarea, proces  
endoterm; viteză mică de reacție → proces fizic.

3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{Fe}^{3+}}$  H<sub>2</sub>O (l) + 1/2 O<sub>2</sub> (g) r. redox.

4. 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 3CH<sub>3</sub>COOH  
+ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O r. redox.  
verde

5. CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>O ⇌ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ionul  
hidroniu este antiseptic;

6. NH<sub>4</sub>Cl  $\xrightarrow{t^{\circ}}$  NH<sub>3</sub> + HCl

2HCl + MO → MCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O r. de descompunere,  
neutralizare.

### Test

I. 1. fizic; 2. +6; 3. chimic; 4. substituție; 5. hidroxid.

II. 1. b); 2. d); 3. c); 4. d); 5. d).

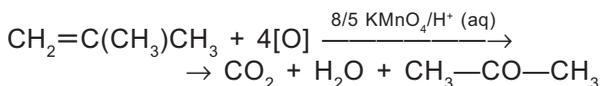
III. 1. c); 2. b); 3. a); 4. d); 5. e).

IV. 3. c) Se determină kmoli de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 10 kmoli  
(η = 80%); 12,5 kmoli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (η = 100%) →  
12,5 kmoli ZnS (se conservă S);

$m_{\text{ZnS}} = 12,5 \cdot 97 \cdot 100/50 = 2425$  kg ZnS impură.

b) 1,2 reacții redox, 3 reacție de combinare.

V. X: izobutan; Y: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr; viteza de  
bromurare la carbonul terțiar este de 1600 ori mai  
mare decât la carbonul primar – Y': bromură de  
izobutil; Z: izobutenă.



$$\frac{1 \text{ mol}}{0,1 \text{ moli}} = \frac{8/5}{x}; x = 0,8/5 = 2 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{\text{KMnO}_4} = 0,08 \text{ L soluție.}$$

## Capitolul 2

I. 1. mare; 2. mare; 3. mare; 4. mic.

II. 1. b), d); 2. a), c), e).

III. 1. a, b, c, d, e; 2. a.

IV. 2. a)  $\Delta H_{\text{vaporizare}}^0 = -241,5 + 285,5 = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(endoterm);

$\Delta H_{\text{sublimare}}^0 = -241,5 + 291,5 = +50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(endoterm)

b)  $\Delta H_{\text{topire}}^0 = +6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (la topire se scindează  
15% din totalul legăturilor de hidrogen din gheață);

d)  $n_{\text{H}_2\text{O vaporii}} = 2$  moli;  $\Delta H = 100 \text{ kJ}$ ;

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100}{6} \cdot 18 = 300 \text{ g gheață.}$$

3. a) H<sup>+</sup> (aq) + HO<sup>-</sup> (aq) → H<sub>2</sub>O (l)

$$\Delta_r H_1^0 = \frac{-2,86}{0,05} = -57,2 \text{ kJ/mol de HCl};$$

$$\Delta_r H_2^0 = \frac{-3,436}{0,06} = -57,26 \text{ kJ/mol KOH};$$

b) 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
 $\Delta_r H^0 = -57,27 \cdot 2 = -114,54 \text{ kJ.}$

4. a) Determinarea relațiilor:

$$\frac{100 \text{ g cărbune}}{1000 \text{ g cărbune}} = \frac{p_c \% (\text{g})}{x_g}; \frac{1 \text{ mol C}}{x/12} = \frac{-393,5}{Q_1};$$

$$Q_1 = \frac{10 \cdot p_c \% (\text{g})}{12} (-393,5) = -327,9 \cdot p_c \% \text{ kJ/kg.}$$

### Test

I. 1. mai stabil; 2. 11,45 kJ; 3. mare; 4. mare;  
5. CO<sub>2</sub>.

II. 1. b); 2. d); 3. b); 4. c.

III. 1.  $Q_1 = Q_2$ ;  $\frac{m_1}{16} (76) = \frac{m_2}{16} (-890)$ ,  $m_1 = \text{masa CH}_4$

$$\text{din reacția 1, } m_2 = \frac{76 \cdot m_1}{890}; \frac{m_1 + m_2}{100} = \frac{m_2}{p\%};$$

$$p\% = 7,867\%.$$

2. Acetilena este un compus termodinamic instabil  
 $\Delta_f H^0 = +226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (legături π).

IV. b)

$$\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + 1/2 E_{\text{disociere Cl}_2} + \Delta H_4^0 + U - \Delta H_5^0 = 0;$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_{\text{ionizare}}^0 = 5,145 \cdot 96,4 = 496 \text{ kJ} \rightarrow$$

$$\rightarrow U = -786,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

c)  $U_{\text{KCl}} < U_{\text{NaCl}}$ ;  $I_{\text{K}} < I_{\text{Na}}$ ;  $R_{\text{K}^+} > R_{\text{Na}^+}$  (raza); forța  
de atracție dintre ioni este mai mică la KCl.

## Capitolul 3

I. 1. scade; 2. crește; 3. micșorează; 4. rapidă;  
5. mică.

II. 1. a); 2. c); 3. c); 4. a).

III. 1. a) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (g) → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (g) + HCl (g)

b)  $v = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]$ ;

$$c) t_{1/2} = \frac{0,693}{4,15 \cdot 10^{-5}} \approx 4,64 \text{ h; dacă se transformă}$$

75% este nevoie de două timpuri de înjumătățire, deci 9,28 h.

$$2. v = k_2[A]^2;$$

$$v^0 = 1,5 \cdot 10^{-5} (0,2)^2 = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{s};$$

$$v = 9 \cdot 10^{-4} (0,2)^2 = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{min}.$$

3. a)  $E_{a1} > E_{a2}$ ; c) catalizatorul micșorează  $E_a$ ;  
d) ruperea covalențelor necesită  $E_a$  mai mari.

4. a)  $\text{AlCl}_3$  (izomerizare  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ; reacții Friedel-Crafts);  $\text{V}_2\text{O}_5$  (oxidări naftalină, benzen,  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ ); Ni (hidrogenări, gaz de sinteză din  $\text{CH}_4$ ); enzime (lipaze, amilaza, zaharomices cerevisiae).

### Test

I. 1. constantelor; 2.  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 3. reacție rapidă; 4. participă, neschimbat; 5. oxigen.

II. 1. e); 2. d); 3. a); 4. g); 5. c).

III. 1. A; 2. F; 3. A, 4. F; 5. F.

IV.  $\bar{V}_{\text{H}_2} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min};$

$\bar{V}_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min};$

V. b)  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$

c)  $\bar{V}_{\text{NH}_3} = V_{\text{NO}} = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$

## Capitolul 4

### 4.1.

I. 1.  $\text{H}_3\text{O}^+$  (aq); 2. amfoter; 3. 11; 4.  $18,066 \cdot 10^{22}$  ioni.

II. 1. b); 2. b);

III. 1. 1., 2., 5., b); 3. a); 4. c);

2. a).  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3;$

b).  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons;$  d).  $\text{HCO}_3^- + \text{HO}^- \rightleftharpoons;$

e).  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons;$

f).  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+ \rightleftharpoons.$

### Test

I. 1. moleculară; ionică; 2. sunt ioni spectatori; 3. două; 4. mică; 5. mai slab.

II. 1. a)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; b)  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HNO}_3$ ; c)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}.$

2. a)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{HO}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ , ...; c)  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ;  $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2.$

III. 1 - a; 2 - a; 3 - a; 4 - c;

IV. 1.  $K = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L};$  2.  $V = 0,0112 \text{ L}.$

3. b)  $n_{\text{HCl}} = 10^{-3} \text{ moli}; c_M = 0,1 \text{ moli}; \text{pH} = 1;$

c) după diluare  $c_{M_2} = 5 \cdot 10^{-3}; \text{pH} = 2,3;$  după neutralizare  $\text{NaOH}$  este în exces;  $\text{pH} = 9, \text{pOH} = 5;$   $[\text{HO}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}.$

$$V_{\text{sol. final}} = 0,2 + V_{\text{sol. NaOH adăugat}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,2V - 10^{-3};$$

$10^{-3}$  moli  $\text{NaOH}$  se consumă la neutralizare;

$$\frac{0,2V - 10^{-3}}{0,2 + V} = 10^{-5}; V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \text{ mL};$$

4.2. I. 1. F; 2. A; 3. A; 4. F. II. 1. b); 2. c); 3. b).

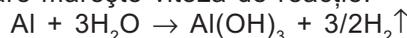
### Test

I. 1. scade; 2. Ni; 3.  $8,29 \cdot 10^{-5}$ ; 4. la catod;

5.  $3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}.$

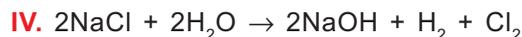
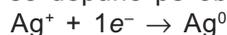
II. 1. c); 2. b); 3. c); 4. b).

III. 1. Se formează o micropilă  $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{Hg}^{2+} | \text{Hg}$  care mărește viteza de reacție:



2. Litiul are potențialul de electrod cel mai negativ și pila formată va genera o t.e.m. mare.

3. Ionul  $\text{Ag}^+$  din  $\text{AgNO}_3$  se deplasează la catod și se depune pe obiect.



b)  $V_{\text{H}_2} = V_{\text{Cl}_2} = 44,8 \text{ m}^3 \text{ (c.n.);}$

c)  $m_{\text{NaCl t}} = 500 \text{ kg}; n_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ kmol} \rightarrow$

$m_{\text{NaCl}} = 4 \cdot 58,5 = 234 \text{ kg};$

$m_{\text{NaCl rămas}} = 500 - 234 = 266 \text{ kg}.$

### 4.3.

I. 1.  $P_s$ ; 2. diferită; 3.  $10^{-5}M$ ; 4.  $\text{Ba}^{2+}$ ; 5. 20 mL.

II. 1. A; 2. F; 3. A; 4. F; 5. A.

III. 1. - d; 2. - b; 3. - b; 4. - d; 5. - c.

IV. a) 1.  $\text{Ca(NO}_3)_2$ ; 2.  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ; 3.  $\text{Ba(NO}_3)_2$ ;

4.  $\text{CuSO}_4$ ; 5.  $\text{Na}_2\text{S}.$

### 4.4.

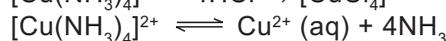
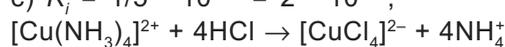
I. 1. conțin; 2. tiocianato; 3. potasiu hexacianoferat (III); 4. puțin stabilă; 5.  $36 e^-.$

II. 1. c); 2. d); 3. b); 4. c); 5. b).

III. 2. a -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; b -  $\text{CuSO}_4$ ; d -  $\text{SO}_2$ ;

e -  $\text{Cu(OH)}_2$ ;  $[\text{Cu(NH}_3)_4](\text{OH})_2.$

c)  $K_f = 1/5 \cdot 10^{-14} = 2 \cdot 10^{-15};$



$$5 \cdot 10^{-14} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,1};$$

$[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/100 cm}^3;$

$[\text{NH}_3] = 20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/100 cm}^3.$

3. a)  $[\text{Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ;  $M = 300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 65% Pt; 2% H; 23,66% Cl. 4. c) a -  $\text{NaCN}.$

### Test

I. 1. +2; 2.  $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]\text{Cl}_2$ ; 3. crește; 4. precipitat; 5. insolubil.

II. 1. a); 2. a), c); 3. b); 4. d); 5. d).

III.  $\text{Fe(OH)}_3$  - nu se dizolvă în amoniac.

$[\text{Cu(NH}_3)_4](\text{OH})_2$  - soluție albastră.

$n_{\text{Fe(OH)}_3} = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} \text{ moli};$  determinarea gravimetrică sub formă de  $\text{Fe}_2\text{O}_3.$

$n_{[\text{Cu(NH}_3)_4](\text{OH})_2} = 10^{-3};$  dizolvă celuloza.

## Anexa 1

Călduri de formare la  $p = 1 \text{ atm}$  și  $T = 298 \text{ K}$

Substanță	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	Substanță	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	Substanță	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
C (diamant)	1,897	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	- 821,3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+ 52,3
Cl (g)	121,3	HCl (g)	- 92,3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	- 84,67
Cl <sup>-</sup> (g)	- 233,6	HBr (g)	- 35,98	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	- 124,7
O <sub>3</sub> (g)	142,3	FeS <sub>2</sub> (s)	- 177,4	izoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	- 131,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	- 1675	H <sub>2</sub> O (g)	- 241,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+ 49
CO (g)	- 110,5	H <sub>2</sub> O (l)	- 285,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	+ 82,93
CO <sub>2</sub> (g)	- 393,5	NO (g)	+ 90,4	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	- 1273
CaO (s)	- 635,1	SO <sub>2</sub> (g)	- 296,9	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s)	- 2221
CaCO <sub>3</sub> (s)	- 1206	SO <sub>3</sub> (g)	- 395,2		

## Anexa 2

Constante de ionizare (aciditate), la 298 K

HSO <sub>4</sub> <sup>1-</sup>	2 · 10 <sup>-2</sup>	HCOOH	1,8 · 10 <sup>-4</sup>	HS <sup>1-</sup>	3 · 10 <sup>-13</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,5 · 10 <sup>-3</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	6,5 · 10 <sup>-5</sup>	HCN	6,2 · 10 <sup>-10</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>1-</sup>	6,2 · 10 <sup>-8</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5,7 · 10 <sup>-10</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5 · 10 <sup>-13</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,5 · 10 <sup>-7</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1,2 · 10 <sup>-10</sup>
HNO <sub>2</sub>	7,2 · 10 <sup>-4</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,6 · 10 <sup>-11</sup>	Al(OH) <sub>3</sub>	4 · 10 <sup>-12</sup>
HF	6,5 · 10 <sup>-4</sup>	H <sub>2</sub> S	1 · 10 <sup>-7</sup>	H <sub>2</sub> O	10 <sup>-14</sup>

## Anexa 3

Potențiale standard de reducere, la 25°C  
(mediu acid)

Reacția de reducere	$\varepsilon^0$ (V)	Reacția de reducere	$\varepsilon^0$ (V)
Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li (s)	- 3,04	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn (s)	- 1,18
K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K (s)	- 2,92	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn (s)	- 0,76
Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ba (s)	- 2,90	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Cr (s)	- 0,74
Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ca (s)	- 2,86	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe (s)	- 0,44
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na (s)	- 2,71	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cd (s)	- 0,40
Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mg (s)	- 2,36	PbSO <sub>4</sub> (s) + 2e <sup>-</sup> → Pb (s) + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	- 0,36
[AlF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al (s) + 6F <sup>-</sup>	- 2,07	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni (s)	- 0,25
Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al (s)	- 1,66	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb (s)	- 0,126

Reacția de reducere	$\varepsilon^0$ (V)	Reacția de reducere	$\varepsilon^0$ (V)
$2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0	$\text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ (\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{AgCl} (\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$	0,22	$\text{PbO}_2 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$	0,34	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{I}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,53	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} (\text{s})$	1,5
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ (\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,65
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$	0,8	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{Br}_2 (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,087	$\text{F}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0,94	$\text{F}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF} (\text{aq})$	3,06
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	1,23		

Potențiale standard de reducere, la 25°C  
(mediu alcalin)

Reacția de reducere	$\varepsilon^0$ (V)	Reacția de reducere	$\varepsilon^0$ (V)
$2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{HO}^-$	- 0,83	$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{HO}^-$	0,4
$\text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} (\text{s}) + 2\text{HO}^-$	- 0,72	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{HO}^-$	0,6
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{HO}^-$	0,01		

**Anexa 4**

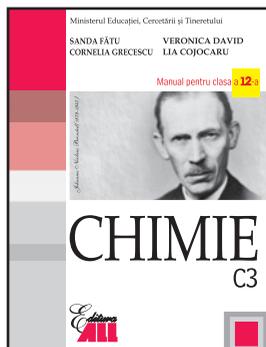
Produse de solubilitate, la 298 K

cloruri:	$\text{PbCl}_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	sulfuri:	$\text{Ag}_2\text{S}$	$6 \cdot 10^{-50}$
	$\text{AgCl}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$		$\text{PbS}$	$2 \cdot 10^{-27}$
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1 \cdot 10^{-18}$		$\text{CuS}$	$2 \cdot 10^{-36}$
ioduri:	$\text{PbI}_2$	$8 \cdot 10^{-9}$	$\text{ZnS}$	$1,6 \cdot 10^{-24}$	
	$\text{AgI}$	$8 \cdot 10^{-17}$	$\text{NiS}$	$3 \cdot 10^{-19}$	
	$\text{Hg}_2\text{I}_2$	$4 \cdot 10^{-29}$	$\text{FeS}$	$5 \cdot 10^{-18}$	
sulfai:	$\text{PbSO}_4$	$2 \cdot 10^{-8}$	hidroxizi:	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$4 \cdot 10^{-15}$
	$\text{BaSO}_4$	$1 \cdot 10^{-10}$		$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
	$\text{CaSO}_4$	$2 \cdot 10^{-5}$		$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,8 \cdot 10^{-15}$
		$\text{Fe}(\text{OH})_3$		$3 \cdot 10^{-38}$	
		$\text{Al}(\text{OH})_3$		$1 \cdot 10^{-33}$	
		$\text{Cr}(\text{OH})_3$		$6 \cdot 10^{-31}$	
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3 \cdot 10^{-5}$		

**Anexa 5**

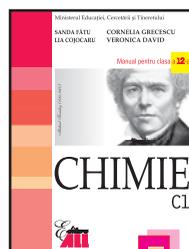
Constante de instabilitate ale unor combinații complexe

Ion complex	$K_{\text{inst}}$	Ion complex	$K_{\text{inst}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-9}$

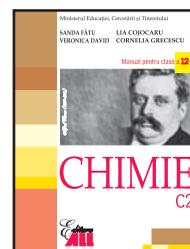


**CHIMIE (C3)**  
**Manual pentru clasa a 12-a**

filiera vocațională / profil militar MAPN /  
specializarea: matematică-informatică;  
filiera tehnologică / calificări profesionale



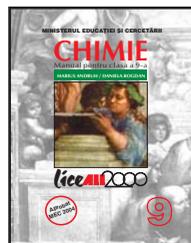
CHIMIE (C1)  
clasa a 12-a  
SANDA FĂTU  
CORNELIA GRECESCU  
LIA COJOCARU  
VERONICA DAVID



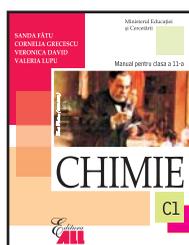
CHIMIE (C2)  
clasa a 12-a  
SANDA FĂTU  
LIA COJOCARU  
VERONICA DAVID  
CORNELIA GRECESCU



CHIMIE  
clasa a 9-a  
SANDA FĂTU  
VERONICA DAVID  
CORNELIA GRECESCU



CHIMIE  
clasa a 9-a  
MARIUS ANDRUH  
LIANA AVRAM  
DANIELA BOGDAN



CHIMIE (C1)  
clasa a 11-a  
SANDA FĂTU  
CORNELIA GRECESCU  
VERONICA DAVID  
VALERIA LUPU



CHIMIE (C2)  
clasa a 11-a  
SANDA FĂTU  
VERONICA DAVID  
CORNELIA GRECESCU



CHIMIE (C3)  
clasa a 11-a  
SANDA FĂTU  
CORNELIA GRECESCU  
VERONICA DAVID