

MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII ȘI TINERETULUI

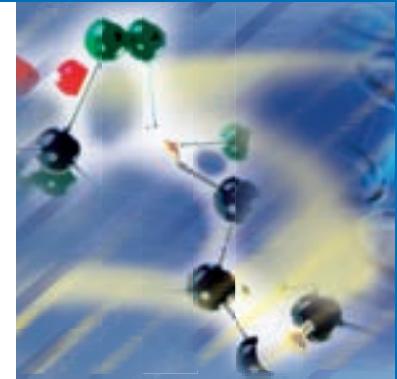


C1

Manual pentru clasa a XII-a

Georgeta Tănăsescu

Maria Negoiu



Corint
EDUCAȚIONAL

MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII ȘI TINERETULUI



Manual pentru clasa a XII-a

Georgeta Tănăsescu
Maria Negoiu

Manualul a fost aprobat prin O.MEdCT nr. 1262/44 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.

Date despre autori:

GEORGETA TĂNĂSESCU, prof. grad. didactic I, la Colegiul Național „Gheorghe Lazăr”, București, autor și coautor a numeroase lucrări, printre care: *Manual de chimie* pentru clasa a IX-a și *Manual de chimie* pentru clasa a XI-a, Editura Corint, *Rezolvarea problemelor de chimie din toate manualele alternative*, Editura Niculescu, *Teste de chimie*, clasele a VII-a și a VIII-a, Editura Cartea de Buzunar.

MARIA NEGOIU, profesor universitar doctor, Facultatea de Chimie, Catedra de chimie anorganică, conducătoare de doctorat. Autor și coautor a peste 100 de articole și lucrări științifice, printre care: *Chimie anorganică* (3 volume), *Structura combinațiilor anorganice*, *Bazele chimiei anorganice*, precum și îndrumare de laborator și culegeri de probleme de chimie. Coautor al manualelor de chimie, clasele a VII-a și a VIII-a, apărute la Editura Cartea de Buzunar.

Referenții:

Prof. univ. dr. **Tudor Roșu**, Facultatea de Chimie, Universitatea București

Prof. dr. **Elisabeta Niculescu**, Liceul Teoretic „C.A. Rosetti”, București

Redactor: Mihaela Zărnescu Enceanu

Tehnoredactare computerizată: Andreea Dobreci, Radu Dobreci

Coperta: Valeria Moldovan

Pentru comenzi și informații, contactați:

GRUPUL EDITORIAL CORINT

Departamentul de Vânzări

Str. Mihai Eminescu nr. 54A, sector 1, București, cod poștal 010517

Tel./Fax: 021.319.47.97; 021.319.48.20

Depozit

Calea Plevnei nr. 145, sector 6, București, cod poștal 060012

Tel.: 021.310.15.30

E-mail: vanzari@edituracorint.ro

Magazinul virtual: www.grupulcorint.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
TĂNĂSESCU, GEORGETA

Chimie: manual pentru clasa a XII-a / Tănăsescu Georgeta,

Negoiu Maria. – București: Corint, 2007

Bibliogr.

ISBN 978-973-135-093-6

I. Negoiu, Maria

54(075.35)

ISBN: 978-973-135-093-6

Toate drepturile asupra acestei lucrări sunt rezervate Editurii CORINT,
parte componentă a GRUPULUI EDITORIAL CORINT.

DE CE?

Clasa a XII-a reprezintă finalizarea studiilor liceale și, în consecință, studiul chimiei trebuie să contribuie la formarea capacitații de a reflecta asupra lumii, de a formula și de a rezolva probleme pornind de la relationarea achizițiilor din domeniul chimiei cu celelalte domenii ale cunoașterii. În același timp, studiul chimiei are un rol dominant în dezvoltarea competențelor privind reușita personală și socio-profesională (comunicare, gădire critică, prelucrarea și utilizarea contextuală a unor informații complexe etc.).

Studiul chimiei din clasa a XII-a te va ajuta să înțelegi mai bine fenomene ce se petrec în jurul tău, să investighezi comportarea unor substanțe sau sisteme chimice, să aplici algoritmi de rezolvare de probleme în scopul utilizării lor în situații din cotidian, să evaluezi consecințele proceselor și acțiunii produselor chimice asupra propriei persoane și asupra mediului.

Conținuturile pe care le vei întâlni în studiul chimiei de clasa a XII-a sunt astfel structurate încât să prezinte o vedere de ansamblu asupra studiului chimiei în școală și, nu în ultimul rând, să îți explice o serie de procese biochimice ce se petrec în organismul uman.

În consecință, sistemele chimice pe care le-ai întâlnit în anii anterioiri vor fi clasificate și sistematizate după diverse criterii, iar cunoștințele anterioare vor fi structurate în scopul explicării proprietăților sistemelor chimice.

În studiul chimiei anorganice și organice ai întâlnit o serie de reacții chimice, care pot fi clasificate după mai multe criterii, după cum vei constata în paginile acestui manual.

Amintește-ți!

În clasa a IX-a, la studiul echilibrului chimic ai aflat că reacțiile chimice sunt **reacții reversibile** (care decurg în ambele sensuri) și **reacții ireversibile** (care decurg practic într-un singur sens).

După cum se știe, reacțiile reversibile sunt caracterizate de starea de echilibru, influențată de concentrația speciilor chimice care participă la echilibru, temperatură și presiune.

◆ În consecință, un criteriu pentru clasificarea reacțiilor chimice este *sensul de desfășurare al acestora*; astfel de reacții sunt **reversibile** și **ireversibile**.

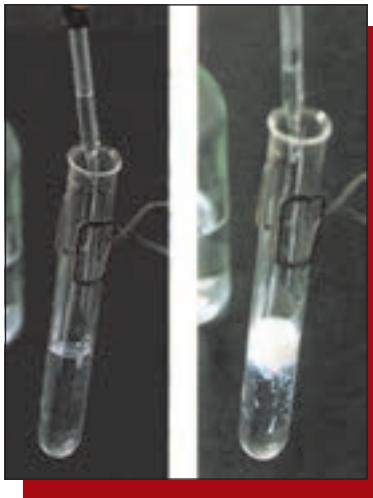


Formarea stalactitelor și a stalagmitelor se bazează pe reacția chimică:

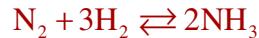


Chimia este constant prezentă în viața noastră cotidiană (sănătate, îmbrăcămințe, locuință, energie, transport, alimentație etc.) Pe de altă parte, ea este fundamental implicată în existența noastră propriu-zisă, pentru că reglează toate funcțiile celulare ale organismelor și: activitatea musculară și nervoasă, digestia, respirația, reproducerea, mirosul, gustul.

Tinând cont de toate acestea „merită” chimia să-i acordăm importanța cuvenită?



Un exemplu deosebit de important pentru sistemele în echilibru (reacție reversibilă) îl constituie *sinteza amoniacului*:

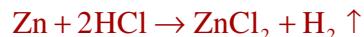


Deplasarea spre randamente optime în amoniac este influențată de concentrația componenților, de presiune și temperatură.

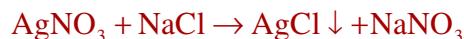
Reacțiile ireversibile sunt considerate reacțiile care au loc într-un singur sens, până la consumarea completă a unuia dintre reactanți.

Echilibrul chimic se deplasează total în direcția în care din reacție se formează:

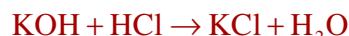
- *un compus volatil*, de exemplu un gaz:



- *un compus greu solubil în apă (precipitat)* (fig. 1):



- *un compus foarte puțin disociat*, de exemplu apă:



sau o *combinație complexă stabilă*, precum reactivul Tollens:



Acestea sunt considerate *reacții ireversibile*.

- ◆ *După viteza de reacție*, reacțiile se pot clasifica în:

• *Reacții lente* (ruginirea fierului (fig. 2), oțetirea vinului, fermentarea laptelui);

• *Reacții rapide* — sunt în general reacții ionice (exemplul de *reacții ireversibile* prezentat anterior).

Mai multe informații legate de viteza cu care se desfășoară unele procese chimice le vei afla în capitolul legat de *noțiuni de cinetică chimică*.

- ◆ *După efectul termic* care însotesc procesul chimic, reacțiile sunt:

• *Reacții exotermice* — au loc cu degajare de căldură, exemple tipice în acest sens au fost studiate la combustia (arderea) hidrocarburilor:



- *Reacții endotermice* — decurg cu absorbție de căldură:



Efectele termice care însotesc procesele chimice cu importanță practică sau cele ce se petrec în organismele vii vor fi studiate în capitolul destinat *noțiunilor de termochimie*.

- ◆ *După natura particulei transferate*, reacțiile chimice se clasifică în:

- *Reacții cu transfer de protoni — reacții acido-bazice*

- *Reacții cu transfer de electroni — reacții de oxido-redus*

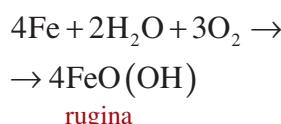
- *Reacții cu transfer de ioni sau molecule — reacții de complexare*

Exemplul din aceste categorii sunt numeroase și vor constitui, în bună parte, studiul chimiei din clasa a XII-a, întrucât acestea reprezintă *procese chimice fundamentale* în existența noastră, în *viața cotidiană*, în *procesele biochimice* dar și în *procesele industriale*.

Fig. 1. Reacția dintre azotul de argint și clorura de sodiu are loc cu formarea clorurii de argint — compus greu solubil.

Amintește-ți!

- *ruginirea fierului:*



- *oțetirea vinului:*

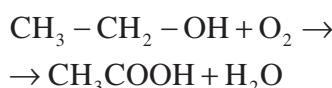


Fig. 2. Ruginirea fierului este un proces redox. Cunoașterea reacțiilor care se produc este importantă pentru identificarea metodelor de combatere a coroziunii fierului.

DE CE?

Când mâncăm fructe, zahărul conținut în ele reacționează în corpul nostru cu oxigenul, rezultând CO_2 și H_2O . În timpul acestui proces chimic mai apare o modificare importantă: *eliberarea de energie*. Mâncarea consumată este „combustibilul” pe care corpul nostru îl folosește pentru a pune în mișcare mușchii și pentru a menține temperatura corpului în limite normale.

Exemplul dat ilustrează un principiu general, pe care l-am mai întâlnit, și anume că reacțiile chimice *presupun modificări energetice*. Unele reacții, precum oxidarea zahărului, *eliberează energie*. Altele, cum ar fi descompunerea apei în hidrogen și oxigen, presupun *absorbția de energie*. În prezent, peste 90 % din energia produsă în societatea noastră provine din reacții chimice, îndeosebi prin arderea combustibililor (cărbuni, produse petroliere, gaze naturale).

Studiul energiei și al transformărilor ei este cunoscut sub numele de *termodinamică* (gr. „therme” = căldură, „dynamis” = putere). Acest domeniu al cunoașterii și-a pus bazele în timpul revoluției industriale, urmărindu-se legăturile dintre căldură, efort (muncă) și energia conținută în combustibil, în încercarea de a maximiza performanțele motoarelor cu aburi. *Termodinamica* este importantă atât pentru *chimie*, cât și pentru alte domenii științifice și ingineresci. Este prezentă în viața de zi cu zi, întrucât energia se folosește în producerea bunurilor, în călătorii, în comunicații, practic pretutindeni. *Termodinamica* este legată de domenii extrem de diverse și de complexe (metabolizarea alimentelor, funcționarea bateriilor, proiectarea motoarelor și a. s.).

În acest capitol vei studia *legăturile, relațiile dintre reacțiile chimice și modificările de energie*. Această parte a termodinamicii se numește *termochimie*.

Termochimia studiază efectele termice care însotesc procesele chimice și unele procese fizico-chimice (topire, fierbere, dizolvare și a. s.).

Cunoașterea efectelor termice ce însotesc reacțiile chimice este esențială, pe de o parte, pentru a înțelege sensul în care acestea evoluează, iar pe de altă parte, pentru a identifica noi surse de energie.



Fig. 3. Ridicarea halterelor/greutăților solicită energie sub formă de lucru mecanic necesar pentru a învinge forța gravitațională. Dacă se notează cu F forța gravitațională care acționează asupra halterelor, atunci lucru mecanic L necesar pentru a ridica de la pământ halterele pe o distanță d este:

$$L = F \times d$$

Natura energiei

Conceptul de *materie* este ușor de înțeles întrucât *materia* poate fi văzută și atinsă. De cealaltă parte, *energia* este un concept mai abstract. Pentru a ne familiariza cu acest concept, să pornim de la o acțiune simplă care presupune consum energetic – ridicarea halterelor (fig. 3). Gravitația produce atracție între haltere și sol. Această atracție gravitațională este

un exemplu de *forță*. Orice „împingere” sau „tragere” efectuată asupra unui obiect constituie o *forță*. În exemplul nostru *forța de atracție gravitațională* „trage” halterele către pământ.

În chimie, studiul în acest sens se concentrează asupra altor tipuri de forțe; de exemplu, nucleele atomilor încărcați pozitiv exercită „atracție” asupra electronilor încărcați negativ. Când se ridică halterele se produce lucru mecanic care se opune forței gravitaționale. Similar, când se mărește distanța dintre proton și electron este necesar lucru pentru a înfărânge forța de atracție dintre ei.

Lucrul mecanic *L* consumat atunci când se deplasează obiecte împotriva unei forțe (forță gravitațională) este egal cu produsul dintre forța *F* și distanța *d* pe care se deplasează obiectul:

$$L = F \times d$$

Lucrul mecanic este un mijloc de a transfera energia care rezultă în cursul unei deplasări împotriva unei forțe. Energia, sub forma lucrului mecanic, trebuie să fie folosită pentru a deplasa un obiect contra unei forțe. Este necesar mai mult lucru pentru a ridica niște haltere grele decât unele ușoare, pentru că forța gravitațională exercitată asupra halterelor mai grele este mai mare.

În timp ce ridicăm halterele, ne încălzim. Corpul omenesc generează căldură în timpul procesului. *Căldura reprezintă energia care se transferă de la un obiect la altul din cauza diferenței de temperatură.* Pe măsură ce ne încălzim, corpul nostru cedează căldură mediului înconjurător. Prin urmare, în momentul ridicării halterelor, se consumă *energie sub formă de lucru și căldură*.

Din cele prezentate anterior se poate concluziona că *lucrul mecanic și căldura reprezintă două modalități prin care au loc schimbările de energie la nivel macroscopic*.

În consecință, *energia reprezintă capacitatea de a produce lucru mecanic sau de a transfera căldură*.

Un alt aspect al conceptului de energie poate fi abordat pornind de la observația că obiectele posedă energie datorită mișcării și poziției lor. Astfel spus, obiectele sau moleculele pot avea energie sub două forme: *energie cinetică și energie potențială*.

Energia cinetică reprezintă *energia de mișcare*; mărimea energiei cinetice (*E_c*) depinde de masa *m* și de viteza *v*.

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Energia potențială este energia pe care o înmagazinează un obiect în virtutea poziției relative față de alte obiecte. Aceasta este rezultatul atracțiilor și repulsiilor obiectelor în relația cu alte obiecte. În același mod, un electron are energie potențială când se află în apropierea unui proton, datorită forței de atracție electrostatică dintre cele două particule.

Unitățile de măsură pentru energie:

- În S.I. unitatea pentru energie este *joule*, în onoarea omului de știință britanic James Prescott Joule (1818-1889) care a făcut studii despre lucru mecanic și căldură:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

O masă de 2 kg care se deplasează cu viteza de 1 m/s are o energie cinetică de 1 J:

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}[2 \text{ kg} \cdot (1 \text{ m/s})^2] = \\ &= 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ J} \end{aligned}$$

Un joule nu reprezintă o cantitate mare de energie și de aceea se folosește adesea kJoule:

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}.$$

- Uzual, energia care însorțește reacțiile chimice se exprimă în *calorii* (nu este unitate în S.I.) utilizată în chimie, biologie, biochimie.
- *Caloria* se definește drept cantitatea de energie produsă de 1 g de apă pentru a-și mări temperatura cu 1°C:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$$

În alte contexte, vei întâlni alte forme de energie, cunoscute sub numele de *energie chimică sau energie termică*. Aceste forme de energie pot fi asimilate ca *energie cinetică* sau *potențială la nivel atomic sau molecular*. De exemplu, *energia chimică* a benzinei poate fi privită ca *energie potențială* înmagazinată în aranjamentul electronilor și nucleelor atomilor din structura moleculelor ce formează benzina.

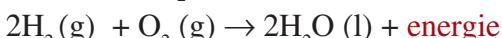
Energia termică este energia asociată mișcării moleculelor și, în consecință, poate fi interpretată ca *energie cinetică*.

Căldura reprezintă transferul de energie termică între două obiecte care au energii cinetice diferite. Energia se transferă de la obiectul mai cald (ale cărui molecule au un nivel mai mare de energie cinetică) la obiectul mai rece (ale cărui molecule au un nivel mai mic al energiei cinetice).

Modificări energetice în reacțiile chimice. Căldură de reacție

Când studiem modificările energetice ale unei reacții chimice ne focalizăm atenția asupra unei părți limitate și bine definite; partea studiată este numită *sistem*. Pentru un sistem se studiază schimbările energetice care se produc în raport cu *mediul înconjurător*. De exemplu, un amestec gazos format din H_2 și O_2 (fig. 4) constituie *un sistem* iar cilindrul și pistonul constituie o parte din *mediul înconjurător*.

Când H_2 reacționează cu O_2 se formează apă și se eliberează *energie*.



Starea inițială este caracterizată prin faptul că atomii de hidrogen, respectiv atomii de oxigen, sunt legați între ei; în *starea finală* atomii de hidrogen sunt legați de atomii de oxigen.

Căldura de reacție reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistemul de reacție și mediul înconjurător la o temperatură (t).

Căldura de reacție se determină prin diferența de energie dintre *starea inițială* și *starea finală* a sistemului.

Căldura de reacție poate fi măsurată plasând sistemul care reacționează într-un dispozitiv special numit *calorimetru* (fig. 5).

O realitate a naturii ce guvernează multe procese în chimie constă în faptul că *sistemele tind să ajungă la o stare minimă de energie*.

Energia totală a unui sistem reprezintă suma energiilor cinetice și potențiale ale tuturor compoziților sistemului.

Pentru sistemul format din H_2 și O_2 , energia totală include pe lângă modificările energetice datorate mișcării și interacției moleculelor de H_2 și O_2 și alte componente energetice ale atomilor (nucleu și electroni).

Pornind de la faptul că cea mai mare parte a energiei de care avem nevoie pe Pământ provine de la Soare, direct sau indirect, oamenii de știință caută soluții pentru ca energia radiantă să poată fi transformată în energie electrică sau mecanică.

Caută informațiile necesare pentru a întocmi un proiect cu tema: „*Posibilități de perspectivă pentru a utiliza mai eficient energia soarelui și apelor, a vântului și mareelor*”.

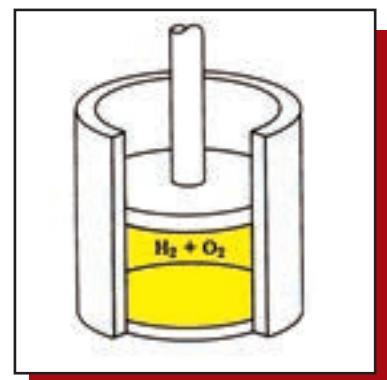


Fig. 4. Amestecul $O_2 + H_2$ constituie un sistem delimitat de mediul înconjurător.

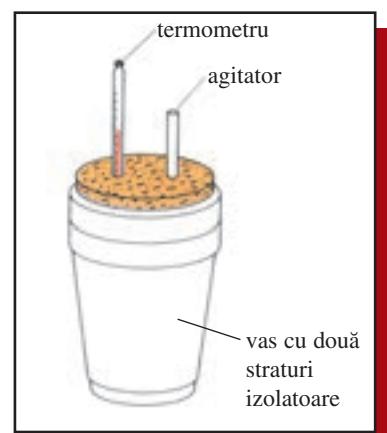


Fig. 5. Calorimetru.

Energia internă include toate formele de energie nemăsurabile sau greu măsurabile implicate la formarea particulelor din nucleu, a nucleului însuși, a straturilor electronice și.a. Ea include și unele tipuri de energii care pot fi măsurate, cum sunt energiile de legătură sau energiile cinetice de mișcare.

Suma tuturor formelor de energie ale unui sistem se numește **energie internă**.

Întrucât într-un sistem se produc numeroase tipuri de mișcări și interacții, nu se poate determina cu exactitate energia pentru fiecare sistem. Se pot măsura **variațiile energiei interne** care însoțesc procesele chimice și fizice.

Energia internă este o funcție de stare pentru că depinde numai de starea inițială și de starea finală a sistemului.

Se definește **variația energiei interne (ΔE)** ca diferența dintre energia internă a sistemului în starea finală (după reacție totală) și energia internă din starea inițială (la începutul reacției).

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$

- $\Delta E > 0$ rezultă când $E_{\text{final}} > E_{\text{initial}}$, indică faptul că *sistemul primește energie din mediul înconjurător*.

- $\Delta E < 0$ rezultă când $E_{\text{final}} < E_{\text{initial}}$, indică faptul că *sistemul cedează energie mediului înconjurător*.

În reacțiile chimice *starea inițială se referă la reactanți, iar starea finală se referă la produși de reacție*.

Când H_2 reacționează cu O_2 formând apă, sistemul pierde energie; energia produși este mai mică decât cea a reactanților și ΔE are valoare negativă (fig. 6).

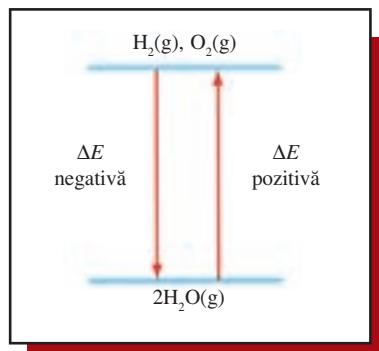


Fig. 6. Când H_2 reacționează cu O_2 , sistemul pierde energie.

Relația dintre variația energiei interne, căldura de reacție și lucrul mecanic

După cum s-a precizat în paginile anterioare, sistemele pot schimba **energie** cu mediul înconjurător prin două căi: **căldură sau lucru mecanic**. Când un sistem este supus unor transformări fizice sau chimice, modificările care însoțesc variația energiei interne (ΔE), se datorează căldurii primeite sau cedate de sistem mediului înconjurător, (Q), și lucrului mecanic efectuat (L), reprezentată schematic în figura 7.

$$\Delta E = Q + L$$

Căldura primită de sistem din mediul înconjurător are **semn pozitiv** ($Q > 0$); atât căldura primită de sistem cât și lucrul efectuat duc la creșterea energiei interne (fig. 7).

Pe de altă parte, **căldura pierdută de sistem ($Q < 0$)**, cedată mediului înconjurător, și lucrul mecanic efectuat determină scăderea energiei interne.

De exemplu, dacă sistemul absoarbe 50 J sub formă de căldură și efectuează un lucru mecanic de 10 J, atunci $\Delta E = 50 - 10 = 40$ J.

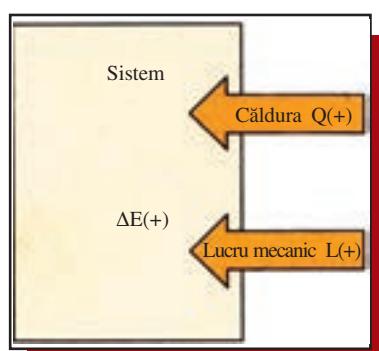


Fig. 7. Relația dintre L și Q .

Fenomene endoterme. Fenomene exoterme

Din cele prezentate anterior, se deduce că *fenomenele fizice și chimice sunt însoțite de absorbție sau degajare de căldură*.

Astfel, când are loc o reacție chimică sau o transformare fizică în urma căreia **sistemul absoarbe căldură, procesul este endoterm** („endo” — prefix care înseamnă „înăuntru”). Dacă are loc o reacție chimică sau o transformare fizică în urma căreia **sistemul cedează căldură, procesul este exoterm** („exo” — prefix care înseamnă „în afară”).

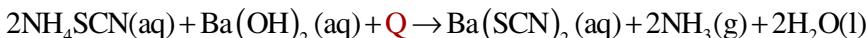
Amintește-ți!

În clasa a IX-a, la studiul fenomenului de dizolvare, ai aflat că dizolvarea poate fi exotermă sau endotermă, atât pentru substanțele ionice, cât și pentru compușii moleculari.

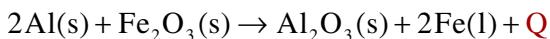
De exemplu, la dizolvarea clorurii de amoniu, NH_4Cl , în apă, temperatura soluției scade — **dizolvare endotermă**; când se dizolvă acidul sulfuric, H_2SO_4 în apă, temperatura soluției crește — **dizolvare exotermă**.

Reacția dintre soluțiile de sulfocianură de amoniu, NH_4SCN , și hidroxid de bariu, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, are loc cu absorbție de căldură, deci este o **reacție endotermă**; ca urmare a acestei reacții, temperatura scade de la 20°C la -9°C (fig. 8).

Ecuația termochimică a procesului se scrie:



Reacția dintre pulberea de aluminiu și oxidul de fier (III) este o **reacție puternic exotermă**; odată pornită, reacția are loc rapid (fig. 9):



Entalpia de reacție

Cea mai mare parte a transformărilor fizice și chimice, inclusiv cele ale sistemelor vii, are loc la *presiunea constantă* a atmosferei terestre. Astfel, marea majoritate a reacțiilor chimice ce se petrec în laborator au loc în vase deschise către atmosferă, prin urmare la *presiune constantă*.

Când este vorba despre căldura absorbită/cedată la presiune constantă, chimicii folosesc o mărime specială, numită **entalpie**, notată cu **H** (grec. *enthalpein* = a încălzi).

Entalpia de reacție reprezintă variația de căldură a reacțiilor chimice la presiune constantă.

Entalpia unui sistem nu se poate măsura, dar se poate evalua și calcula **variația de entalpie, ΔH** . Variația de entalpie a unui proces este egală cu căldura primită sau cedată de sistem la presiune constantă:

$$\Delta H = Q_p$$

Dacă procesele chimice au loc în recipiente deschise, cea mai mare parte din energia pierdută/primită de sistem se găsește sub formă de căldură; numai cantități mici de căldură sunt implicate în expansiunea sau contracția sistemului. Astfel, căldura pierdută/primită reprezintă baza modificării energetice a sistemului.

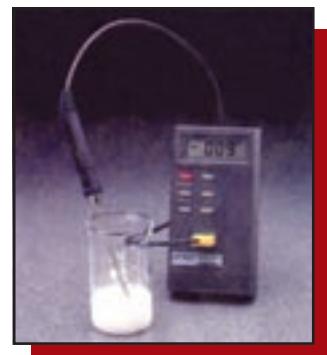


Fig. 8. Reacția endotermă dintre NH_4SCN și $\text{Ba}(\text{OH})_2$; temperatura scade de la 20°C la -9°C.



Fig. 9. Reacția exotermă dintre Al și Fe_2O_3 , cunoscută sub denumirea de „reacție termită”, decurge violent după momentul declanșării.

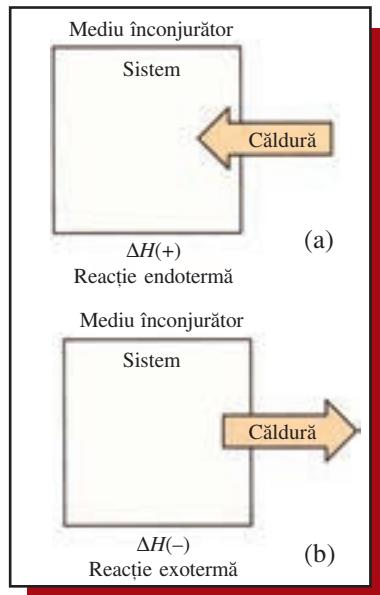


Fig. 10. (a) Sistemul absoarbe căldură, $\Delta H > 0$
 (b) Sistemul cedează căldură, $\Delta H < 0$

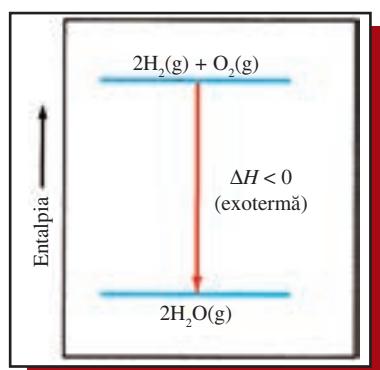


Fig. 11. Diagrama energetică arată că reacția dintre H_2 și O_2 este exotermă.

Știați că ...

... exploziile dezastruoase produse la bordul aeronavei germane Hindenburg (1937) și al navetei spațiale Challenger (1986) au fost cauzate de reacția exotermă și deosebit de rapidă, la temperaturi crescute, dintre H_2 și O_2 (H_2 este un excelent combustibil).

Variația de entalpie, ΔH , reprezintă diferența dintre entalpia sistemului la sfârșitul reacției și la începutul acesteia.

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} \Rightarrow \Delta H = H_{\text{produși}} - H_{\text{reactanți}}$$

• Când $H_{\text{produși}} > H_{\text{reactanți}}$, $\Delta H > 0 \Rightarrow$ sistemul a primit căldură din mediul exterior; a avut loc un **proces endoterm** (fig. 10, a)

• Când $H_{\text{produși}} < H_{\text{reactanți}}$, $\Delta H < 0 \Rightarrow$ sistemul a cedat căldură mediului exterior; a avut loc un **proces exoterm** (fig. 10, b)

De exemplu, sinteza apei din elemente este un **proces exoterm** (fig. 11); ecuația termochimică este:



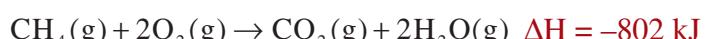
Semnul negativ de la ΔH indică faptul că reacția este exotermă.

Combustia H_2 este exotermă, fapt care arată că produșii de reacție au o entalpie mai mică decât reactanții.

Pentru calcule bazate pe variația de entalpie a reacțiilor chimice, trebuie ținut cont de unele caracteristici ale entalpiei:

◆ **Entalpia este o proprietate extensivă**, adică mărimea ΔH este direct proporțională cu cantitatea de reactanți consumată în proces.

De exemplu, la combustia unui mol de CH_4 s-a determinat experimental că se degajă o cantitate de căldură de 802 J.



Întrucât combustia unui mol de CH_4 cu 2 moli O_2 produce 802 kJ, se deduce că la combustia, de exemplu, a 3 moli de CH_4 se va degaja o cantitate de căldură de 3 ori mai mare.

Astfel, într-o reacție chimică **variația de entalpie depinde de numărul de moli al fiecărui component participant la reacție**.

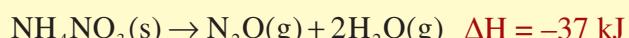
$$\Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r$$

unde n_p este numărul de moli ai produșilor; H_p = entalpiile produșilor de reacție; n_r = numărul de moli ai reactanților; H_r = entalpiile reactanților.

Activitate individuală

1. Calculați cantitatea de căldură care se degajă la arderea a 6,4 g metan. ($\Delta H_{\text{CH}_4} = -802 \text{ kJ/mol}$)

2. Azotatul de amoniu se descompune conform reacției:

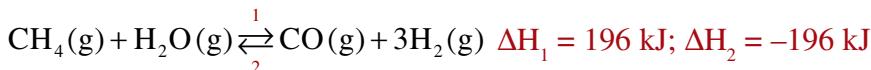


Calculează cantitatea de căldură care se produce când se descompun 25 g NH_4NO_3 .

R 1. -320,8 kJ; 2. -11,6 kJ.

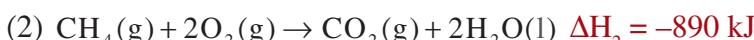
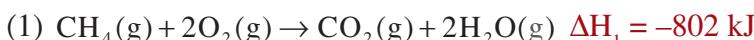
◆ *Variația de entalpie a unei reacții este egală ca mărime dar de semn contrar cu ΔH pentru reacția inversă.*

De exemplu, pentru reacția dintre CH_4 și vaporii de apă se reprezintă echilibrul (fig. 12):



◆ *Variația de entalpie a unei reacții depinde de starea de agregare a reactanților și produsilor.*

De exemplu, dacă la combustia CH_4 apă este lichidă, variația entalpiei este diferită de cea în care apă este în stare gazoasă.



Se observă că la transformarea (2) se degajă o cantitate mai mare de căldură; diferența se datorează căldurii degajate când apă trece din stare gazoasă în stare lichidă.

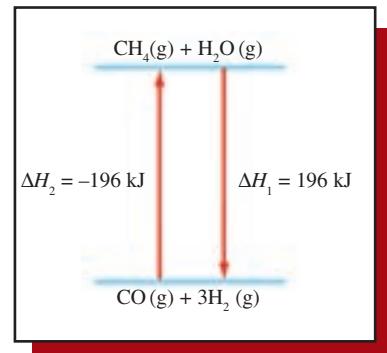


Fig. 12. Variația de entalpie în reacția dintre metan și vaporii de apă.

Căldura de formare

Modificarea (variația) de entalpie care apare *la formarea unui anumit compus din elementele sale componente* este o mărime foarte utilă când trebuie să comparăm între ele reacții sau să efectuăm unele calcule termochimice.

Pentru a facilita compararea semnificativă a valorilor ΔH ale diferitelor reacții, chimistii au căzut de acord să stabilească o serie de **stări standard**. Pentru elemente, **stările standard alese** sunt acele forme fizice ale elementului care sunt stabile la **presiunea de 1 atm și temperatura de 25°C**.

Convențional, *entalpia unui element în condiții standard este considerată nulă*.

Variația de entalpie a sistemului în reacția de sinteză a unui mol de substanță din elementele componente în starea lor standard reprezintă căldura de formare (entalpia de formare).

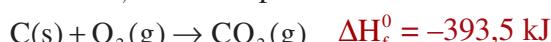
Entalpia de formare standard se notează cu ΔH_f^0 , se exprimă în kJ/mol și este tabelată la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm.

De exemplu, la formarea unui mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ în condiții standard, prin arderea unui mol de carbon (grafit) cu un mol de oxigen, sistemul cedează 393,5 kJ.

Ecuația termochimică a procesului de ardere puternic exoterm este:



Dacă se indică variația de entalpie:



Variațiile de entalpie, ΔH , sunt tabelate în funcție de natura transformării fizice sau chimice; de exemplu, există tabele pentru entalpiile de vaporizare (ΔH_v , pentru a transforma lichidele în gaze), entalpiile de ardere (ΔH , pentru arderea unei substanțe în O_2) și a.

Un loc deosebit de important în categoria datelor termochimice îl reprezintă valoarele entalpiilor de formare.

Calculele termochimice necesare în industria chimică, în biochimie, în procesele de combustie utilizează valorile entalpiilor standard.

- În cazul compușilor, **starea standard** reprezintă **starea fizică** (solidă, lichidă sau gazoasă) indicată prin simbolul care urmează formula compusului la presiune de 1 atm și la temperatura de 25°C.
- Dacă o substanță există în mai multe stări se alege ca stare standard forma cea mai stabilă.
- În cazul soluțiilor, ca stare standard se consideră soluțiile de concentrație 1M.

Se observă că între valoarea entalpiei și a căldurii de reacție există relația:

$$\Delta H = -Q$$

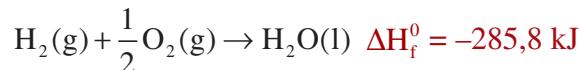
În funcție de stabilirea semnelor efectului termic în raport cu sistemul de reacție sau cu mediul exterior se stabilesc relațiile:

- **semnul variației de entalpie se stabilește în raport cu sistemul**; dacă sistemul absorbe căldură, efectul termic se consideră pozitiv ($\Delta H > 0$), iar când sistemul cedează căldură efectul termic este negativ ($\Delta H < 0$);
- **semnul căldurii de reacție se stabilește în raport cu mediul exterior**; dacă mediul exterior cedează căldură sistemului de reacție, semnul efectului termic este considerat negativ ($Q < 0$), iar dacă mediul exterior primește căldură de la sistemul de reacție, efectul termic este pozitiv ($Q > 0$).

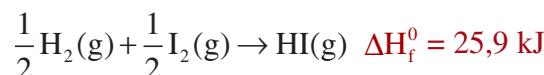
În consecință, *entalpia de formare* a unui mol de CO₂(g) în condiții standard are valoarea **-393,5 kJ**.

Pornind de la realitatea naturii ce guvernează transformările chimice, ce constă în faptul că *sistemele tind să ajungă la o stare minimă de energie*, în funcție de valorile căldurilor de formare ale substanțelor se pot formula concluzii asupra *stabilității acestora*.

Astfel, în reacția de sinteză a apei din elemente se degajă căldură; în consecință, energia potențială a sistemului scade și conform principiului stării minime de energie, sistemul trece într-o stare mai stabilă ($\Delta H_f^0 < 0$).



Sinteza acidului iodhidric (HI) din elemente este un proces endoterm; sistemul absoarbe căldură și entalpia de formare a HI este mai mare ca a elementelor din care rezultă:



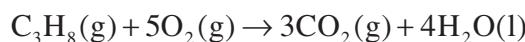
În consecință, sistemul este mai puțin stabil întrucât energia sa a crescut; formarea HI are loc cu absorbtie de energie din mediul înconjurător.

Cu cât entalpia de formare (ΔH_f^0) a unei substanțe este mai mică (negativă), cu atât substanța este mai stabilă (tabelul 1).

Entalpia de formare se utilizează pentru determinarea variației de entalpie a reacțiilor; în acest sens se folosește relația deja cunoscută:

$$\Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r$$

De exemplu, pentru reacția de ardere a propanului se poate calcula căldura de combustie stabilind valorile ΔH_f^0 din **tabelul 1**.



$$\Delta H = [3\Delta H_{f(CO_2)}^0 + 4\Delta H_{f(H_2O)}^0] - [\Delta H_{f(C_3H_8)}^0 + 5\Delta H_{f(O_2)}^0]$$

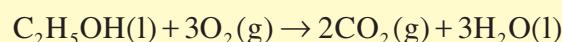
$$\text{Pentru } O_2, \Delta H_{f(O_2)}^0 = 0.$$

$$\Delta H = [3(-393,5 \text{ kJ}) + 4(-285,8 \text{ kJ})] - [1 \cdot (-103,85 \text{ kJ}) + 5 \cdot 0 \text{ kJ}] = \\ = (-2324 \text{ kJ}) - (-103,85 \text{ kJ}) = -2220 \text{ kJ}$$

Activitate individuală

1. Compara cantitatea de căldură produsă la arderea unui gram de propan, C₃H₈ (**fig. 13**), cu căldura produsă la arderea unui gram de benzen, C₆H₆.

2. Utilizând entalpiile de formare din **tabelul 1**, calculează variația de entalpie la combustia unui mol de etanol.



3. Cunoscându-se variația de entalpie standard a reacției de descompunere a carbonatului de calciu:



calculează entalpia de formare standard a CaO, folosind datele din **tabelul 1** pentru entalpiile de formare a CO₂(g) și CaCO₃(s).

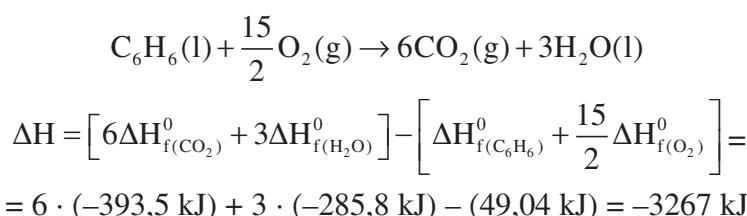
R 1. În exemplul de la pag. 12, s-a determinat ΔH^0 pentru reacția de combustie a unui mol de propan:

$$\Delta H^0 = -2220 \text{ kJ/mol C}_3\text{H}_8, \mu_{\text{C}_3\text{H}_8} = 44 \text{ g/mol}$$

Căldura degajată pentru 1 g de propan:

$$\frac{-2220 \text{ kJ/mol}}{44 \text{ g/mol}} = -50,5 \text{ kJ/g}$$

Se calculează căldura degajată la arderea unui mol de benzen



$$\mu_{\text{C}_6\text{H}_6} = 78 \text{ g/mol}$$

Căldura degajată pentru 1 g de benzen:

$$\frac{-3267 \text{ kJ/mol}}{78 \text{ g/mol}} = -41,9 \text{ kJ/g}$$

2. -1366,7 kJ; 3. -635,5 kJ.

Legea lui Hess

Pornind de la faptul că *entalpia este o funcție de stare*, variația de entalpie, ΔH , a unui proces chimic depinde doar de cantitatea de substanțe participante la reacție, de *natura stării inițiale a reactanților și de stadiul final al produșilor de reacție*. Aceasta înseamnă că, dacă o anumită reacție poate avea loc într-o singură etapă sau într-o serie de etape, suma variațiilor de entalpie ale fiecărei etape trebuie să fie aceeași cu variația de entalpie a procesului efectuat într-o singură etapă.

În anul 1840, fizicianul rus G.H. Hess, în urma studiilor termochimice efectuate asupra unor reacții chimice, a enunțat legea care îi poartă numele, **legea lui Hess**:

Căldura absorbită sau cedată într-un proces chimic este constantă și depinde numai de starea inițială și de starea finală a sistemului, indiferent de calea urmată de reacție.

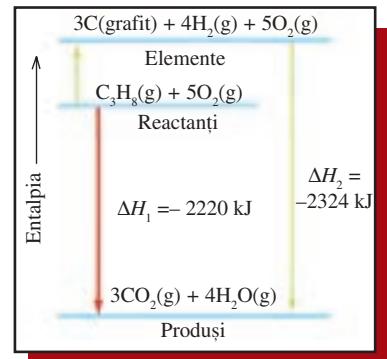


Fig. 13. Variația de entalpie la arderea propanului.

În general, la arderea unui gram de hidrocarbură, cantitatea de căldură obținută variază între 40 și 50 kJ.

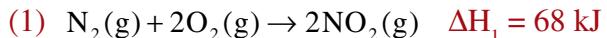
Denumirea substanței	Formula	ΔH_f^0 (kJ/mol)
Acetilenă	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226,7
Etenă	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52,3
Etan	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,68
Metan	$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,85
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103,85
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277,7
Glucoză	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1260
Zaharoză	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	-2221
Apă	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8
Amoniac	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,19
Acid clorhidric	$\text{HCl}(\text{g})$	-92,3
Acid iodhidric	$\text{HI}(\text{g})$	25,9
Carbonat de calciu	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207,1
Clorură de sodiu	$\text{NaCl}(\text{s})$	-411
Bicarbonat de sodiu	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	-947,7
Benzen	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49,04
Dioxid de carbon	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
Hidroxid de calciu	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-986,2

Tabelul 1. Entalpiile standard de formare, ΔH_f^0 , la 25°C și 1 atm pentru câteva substanțe

Altfel spus, variația totală a căldurii de reacție este independentă de numărul și de tipul etapelor intermediare prin care trece sistemul.

Variația entalpiei este egală cu suma variațiilor entalpiilor pentru fiecare reacție.

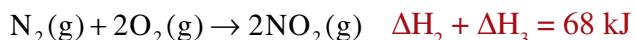
Legea lui Hess poate fi ilustrată examinând oxidarea azotului la dioxid de azot; reacția totală poate fi scrisă într-o etapă, pentru care variația de entalpie este ΔH_1 :



Reacția poate avea loc în două etape distincte, cu variațiile de entalpie desemnate prin ΔH_2 și ΔH_3 :



Ecuația totală (1) se obține prin însumarea ecuațiilor reacțiilor intermediare (2) și (3):



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = 68 \text{ kJ}$$

Prin urmare, dacă reacția are loc în mai multe etape, variația entalpiei reacției totale este egală cu suma algebrică a variațiilor entalpiilor reacțiilor intermediare. Exemple asemănătoare sunt ilustrate în **figurile 14 și 15**.

Legea lui Hess prezintă multiple aplicații practice, întrucât cu ajutorul acesteia se pot face calcule termochimice ce nu pot fi determinate pe cale experimentală, cum ar fi:

- *calcularea entalpiilor de formare a unor substanțe ce nu se pot obține direct prin sinteză din elemente;*
- *determinarea variațiilor entalpiilor de reacție ale unor procese ce au loc în condiții dificile și care nu se pot măsura.*

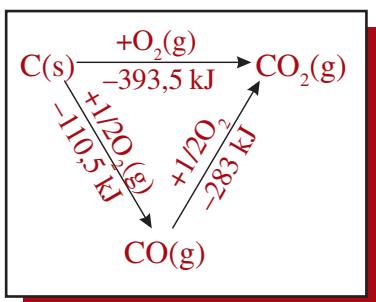
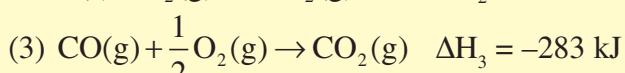
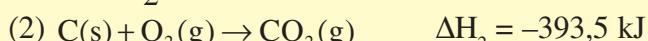
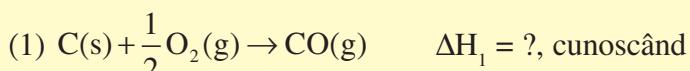


Fig. 14. Obținerea CO_2 are loc fie direct prin arderea C, fie printr-o etapă intermediară (formarea CO).

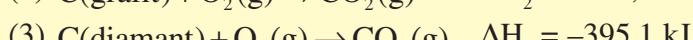
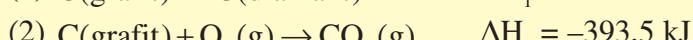
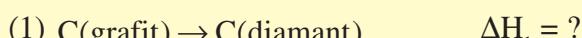
Tinând cont de legea lui Hess, se poate deduce că asupra ecuațiilor termochimice se pot efectua aceleasi operații matematice ca și asupra ecuațiilor algebrice (adunarea, scăderea, amplificarea, trecerea componentelor dintr-o parte în alta a ecuației schimbând semnul).

Activitate individuală

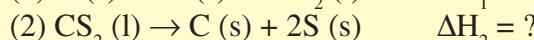
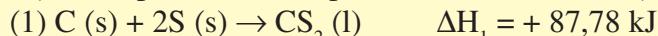
1. Calculează variația entalpiei de combustie a reacției (1):



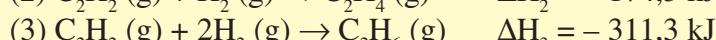
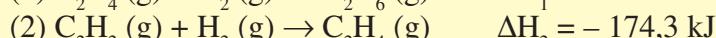
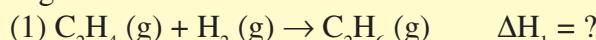
2. Carbonul există în două forme alotropice: diamant și grafit. Cunoscând variațiile entalpiilor de combustie ale grafitului și diamantului, calculează variația de entalpie la transformarea grafitului în diamant.



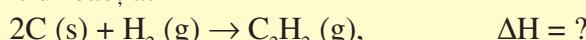
3. Cunoscând entalpia de formare a sulfurii de carbon, calculează variația entalpiei de descompunere a acestei substanțe:



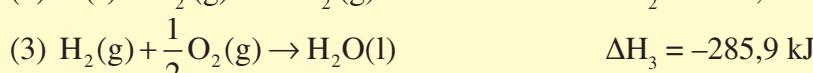
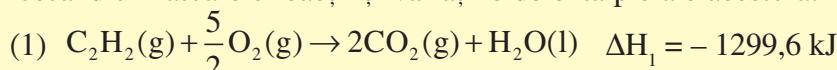
4. Prin adiția H_2 la acetilenă se obțin, în funcție de condițiile utilizate etenă, respectiv etan. Cunoscând variațiile de entalpia ale reacțiilor de hidrogenare a acetilenei, calculează variația de entalpia a reacției de hidrogenare a etenei:



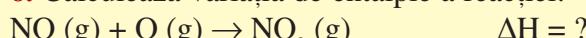
5. Calculează variația de entalpia (entalpia de formare a acetilenei) pentru reacția:



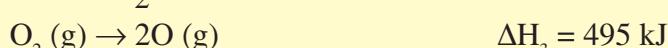
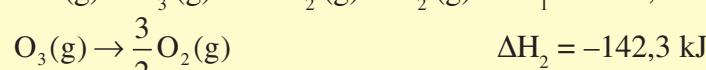
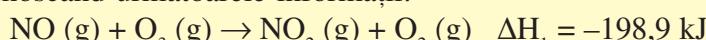
cunoscând următoarele reacții și variațiile de entalpia ale acestora:



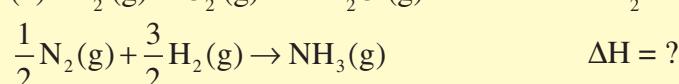
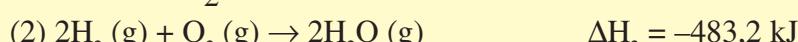
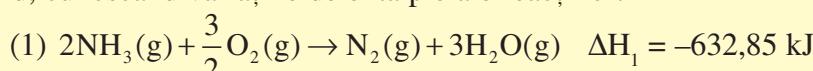
6. Calculează variația de entalpia a reacției:



cunoscând următoarele informații:



7. Calculează căldura de formare a amoniacului în condiții standard, cunoscând variațiile de entalpia ale reacțiilor:



R 1. Din ecuația termochimică (2) se scade ecuația (3) și se obține ecuația (1): $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -110,5 \text{ kJ}$;

2. Ecuația (1) se obține efectuând diferența dintre ecuațiile (2) și (3):

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3;$$

3. Reacția (2) este inversa procesului chimic (1):

$$\Delta H_2 = -\Delta H_1 \Rightarrow \Delta H_2 = -87,78 \text{ kJ};$$

4. $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -137 \text{ kJ}$. **5.** $\Delta H = 2(\Delta H_2) + \Delta H_3 - \Delta H_1 = 226,7 \text{ kJ}$;

6. $\Delta H = -304,1 \text{ kJ}$; **7.** $-45,97 \text{ kJ}$

În reacțiile reversibile, variația de entalpia a reacției directe este egală (în modul) cu variația de entalpia a reacției inverse.

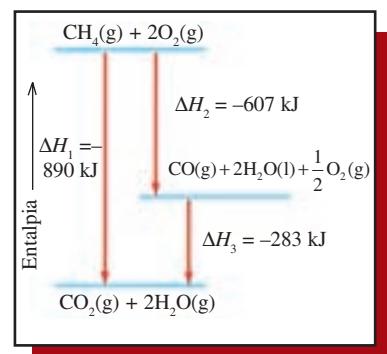


Fig. 15. Combustia metanului poate avea loc cu formarea CO sau CO_2 , în funcție de volumul de aer.

Cantitatea de căldură generată la combustia unui mol de CH_4 nu depinde de faptul că reacția are loc în una sau mai multe etape:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

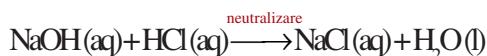
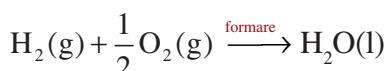
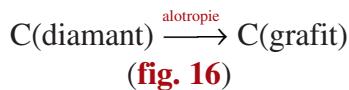
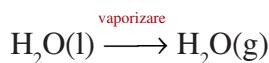


Fig. 16. Diamantul și grafitul sunt formele alotropice ale carbonului.

Substanță	Căldura specifică, c (J/g · grad)
$\text{H}_2\text{O(l)}$	4,18
$\text{H}_2\text{O(s)}$	2,03
C (grafit)	0,71
Al (s)	0,89
Hg (l)	0,14
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	0,85

Tabelul 2. Căldurile specifice ale unor substanțe la 298 K

Determinări termochimice

Efectele termice determinate de fenomenele fizice sau chimice se denumesc după natura procesului la care se referă. Astfel:

- Efectele chimice înregistrate în **transformările fizice** pot fi:

→ **Căldură latentă de vaporizare** (entalpie de vaporizare, $\Delta H_{\text{vaporizare}}$)

→ **Căldură de topire** (entalpie de topire, ΔH_{topire})

→ **Căldură de allotropie** (entalpie de allotropie, $\Delta H_{\text{alotropie}}$)

→ **Căldură de dizolvare** (entalpie de dizolvare, $\Delta H_{\text{dizolvare}}$)

- Asemănător, se definesc efecte termice înregistrate în **transformările chimice**:

→ **Căldura de formare din elemente** (entalpia de formare, ΔH_f , pe care ai studiat-o în paginile anterioare)

→ **Căldura de neutralizare** (entalpia de neutralizare $\Delta H_{\text{neutralizare}}$)

→ **Căldura de ardere/combustie** (entalpia de combustie, ΔH_c)

Pentru determinarea experimentală a efectelor termice se utilizează un dispozitiv cunoscut sub numele de **calorimetru**, un vas etanș, izolat termic de exterior (fig. 5). Metoda calorimetrică se bazează pe legea calorimetriei, care ține seama de faptul că într-un sistem izolat căldura cedată de un corp cald este egală cu căldura primită de un corp rece; altfel spus, **căldura cedată în cazul transformărilor fizico-chimice este egală cu căldura primită de calorimetru**; această căldură se calculează cu relația:

$$Q = mc\Delta T ,$$

unde: **m** = masa lichidului din calorimetru (g);

c = căldura specifică a lichidului (J/g · grad);

ΔT = variația de temperatură a lichidului ($t_1 - t_0$).

Căldura specifică a unei substanțe reprezintă cantitatea de căldură primită de 1 g substanță pentru a determina o creștere a temperaturii cu 1°C .

Activitate individuală

1. a. Calculează cantitatea de căldură pe care trebuie să o primească 250 g apă pentru a crește temperatura de la 22°C la 98°C .

b. Determină capacitatea calorică molară a apei (căldura specifică a apei este 4,18 J/g.grad) (tabelul 2).

R1. a. $\Delta T = 98^\circ - 22^\circ = 76^\circ\text{C}$

$$Q = m \cdot c\Delta T = 250 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/g.grd} \cdot 76^\circ = 7,9 \cdot 10^4 \text{ J} = 79 \text{ kJ}$$

b. Capacitatea calorică molară (căldura necesară unui mol de substanță pentru a crește temperatura cu un grad) se calculează astfel:

$$C = c \cdot \mu = 4,18 \text{ J/g.grd} \cdot 18 \text{ g/mol} = 75,2 \text{ J/mol} \cdot \text{grd}$$

În cele ce urmează vom afla cum se determină *căldura de dizolvare*, *căldura de neutralizare* și *căldura de combustie*.

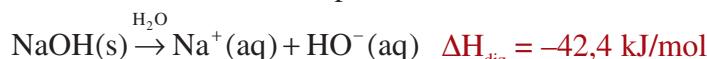
Determinarea căldurii de dizolvare

Amintește-ți!

În clasa a IX-a, studiind fenomenul de *dizolvare*, ai aflat că acest proces fizic este însotit de schimb energetic; în consecință, după cum ai constatat și din paginile anterioare, putem spune că *dizolvarea este exotermă sau endotermă*.

Căldura molară de dizolvare (entalpia molară de dizolvare) reprezintă cantitatea de căldură degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate foarte mare de solvent.

Pentru a cunoaște etapele determinării căldurii de dizolvare, vom considera dizolvarea hidroxidului de sodiu în apă, care are loc cu cedare de căldură.



Determinarea experimentală a căldurii de dizolvare a hidroxidului de sodiu presupune o serie de etape:

- cîntărirea la balanță analitică a unei mase exacte de NaOH(s); de exemplu, $m_{\text{NaOH}(s)} = 2\text{g}$;
- măsurarea cu ajutorul cilindrului gradat a unui volum de apă distilată în care va avea loc dizolvarea; de exemplu, $V_{\text{apă distilată}} = 200 \text{ mL}$;
- introducerea apei distilate în calorimetru;
- măsurarea temperaturii apei din calorimetru (t_0);
- introducerea (trecerea) NaOH cîntărit în calorimetru și agitarea până la dizolvarea completă;
- măsurarea temperaturii după dizolvare (t_1 – valoarea cea mai ridicată).

Prelucrarea datelor

- Se calculează diferența de temperatură $\Delta t = t_1 - t_0$;
- Se determină căldura absorbită de soluție prin dizolvarea NaOH:

$$Q = m_{\text{soluție}} \cdot c \cdot \Delta t \quad c = 4,18 \text{ J/g} \cdot \text{grad}$$

$$m_{\text{soluție}} = m_{\text{NaOH}} + m_{\text{H}_2\text{O}} \quad \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/mL}$$

$$m = \rho \cdot V$$

- Se calculează numărul de moli de NaOH utilizati:

$$\hat{v}_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{\mu_{\text{NaOH}}} \quad \mu_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$$

- Se determină căldura degajată la dizolvarea unui mol de NaOH:

$$\Delta H_{\text{diz}} = -\frac{Q}{\hat{v}_{\text{NaOH}}} \quad \text{entalpia molară de dizolvare a NaOH}$$

La *dizolvare* se produc două fenomene însotite de schimb energetic:

- difuziunea particulelor solvatului printre cele ale solventului, fenomen însotit de absorbtia de căldură (*fenomen endoterm*);

- formarea unor legături între particulele solvatului și cele ale solventului, fenomen numit *solvatare* și însotit de cedare de căldură (*fenomen exoterm*).

Tinând cont de bilanțul energetic, se distinge:

- ◆ *dizolvare exotermă*, atunci când se degajă mai multă căldură la solvatare decât căldura necesară difuziunii particulelor;

- ◆ *dizolvare endotermă*, când se absoarbe mai multă căldură la difuziune decât se degajă la solvatare.

În determinările calorimetrice pe care le vom studia, capacitatea calorică a calorimetrului nu se ia în considerare, fiind foarte mică.

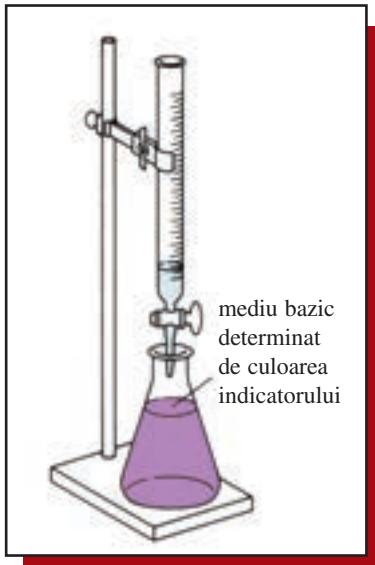


Fig. 17. Reacția de neutralizare a NaOH cu HCl

Întrucât neutralizarea este întotdeauna un proces exoterm, căldura reacției de neutralizare este utilizată; în industrie, de exemplu, o reacție de neutralizare folosită în industria îngrășămintelor chimice are loc între amoniac și acid azotic, în scopul obținerii azotatului de amoniu: $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{l})$ $\Delta H_{\text{neutralizare}}^0 = -51,5 \text{ kJ}$

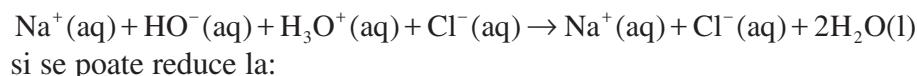
Reacția fiind puternic exotermă, căldura degajată este utilizată pentru concentrarea soluției de NH_4NO_3 obținute.

Capacitatea calorică a calorimetruului fiind foarte mică nu se ia în considerare.

Determinarea căldurii de neutralizare

După cum vei afla și la capitolul *Reacții acido-bazice*, reacția de neutralizare a acizilor cu bazele este un proces exoterm; astfel, la neutralizarea unui acid tare monoprotic cu o bază tare monoprotică se cedează o cantitate de căldură de $-57,27 \text{ kJ/mol}$ acid sau bază, indiferent de natura acidului sau bazei.

Reacția de neutralizare dintre NaOH și HCl (fig. 17) se exprimă prin ecuația chimică:



În consecință:

Căldura molară de neutralizare (entalpia molară de neutralizare) reprezintă căldura cedată când un mol de ioni hidroniu (H_3O^+) reacționează cu un mol de ioni hidroxid (HO^-) în soluție diluată.

Determinarea căldurii molare de neutralizare a unei soluții de acid clorhidric, HCl, cu o soluție de hidroxid de sodiu, NaOH, presupune următoarele etape:

- măsurarea cu ajutorul cilindrului gradat a unui volum de soluție HCl de concentrație molară cunoscută; de exemplu, 100 mL soluție HCl 0,5M;
- introducerea volumului măsurat de HCl în calorimetru;
- măsurarea cu ajutorul cilindrului gradat a unui volum egal de soluție NaOH cu aceeași concentrație; de exemplu, 100 mL soluție NaOH 0,5M;
- introducerea volumului măsurat de NaOH într-un pahar Berzelius;
- măsurarea temperaturii celor două soluții de NaOH și HCl (temperatura t_0 trebuie să fie aceeași);
- introducerea soluției de NaOH peste soluția de HCl și agitarea amestecului;
- măsurarea temperaturii după neutralizare (t_1 – valoarea cea mai ridicată).

Prelucrarea datelor

- Se calculează diferența de temperatură $\Delta t = t_1 - t_0$;
- Se determină masa soluției, considerând $\rho_{\text{sol}} = 1 \text{ g/cm}^3$, $m_{\text{sol}} = 200 \text{ g}$ (pentru exemplul prezentat);
- Se determină căldura absorbită de soluție:

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

- Se calculează numărul de moli de HCl (sau NaOH) introdusi:

$$\hat{v}_{(\text{HCl})} = V_{\text{sol(HCl)}} \cdot c_{\text{molară(HCl)}} \text{ sau } \hat{v}_{(\text{NaOH})} = V_{\text{sol(NaOH)}} \cdot c_{\text{molară(NaOH)}}$$

- Se determină căldura degajată la neutralizarea unui mol de acid sau de bază ($\hat{v}_{HCl} = \hat{v}_{NaOH}$):

$$\Delta H_{\text{neutralizare}}^0 = \frac{Q}{\hat{v}} \quad \text{entalpia molară de neutralizare a unui acid tare monoprotic cu o bază tare monoprotică are valoarea:}$$

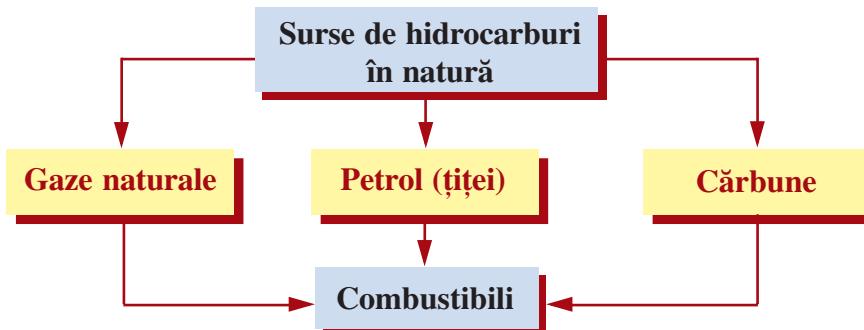
$$\Delta H_{\text{neutralizare}}^0 = -57,27 \text{ kJ/mol acid sau bază}$$

Reacția de neutralizare este un proces exoterm; determinarea cantitativă a căldurii de neutralizare face posibilă utilizarea acesteia în alte procese fizico-chimice, în procesele tehnologice care necesită căldură.

Determinarea căldurii de combustie

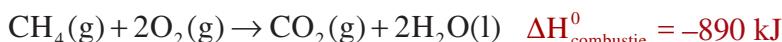
Amintește-ți!

*În clasa a X-a, la studiul hidrocarburilor ai aflat că, prin **combustia** (arderea) acestora, se obțin mari cantități de căldură, **hidrocarburile constituind o sursă importantă de energie**.*



După cum ai constatat, dintre hidrocarburile utilizate drept **combustibili** cei mai importanți sunt **alcanii**. Alcanii ard formând CO_2 și H_2O cu **degajare de căldură**; reacția fiind puternic exotermă, energia eliberată este utilizată în diferite scopuri practice. În paginile precedente ai efectuat calcule determinate de procesele de combustie ale unor hidrocarburi.

De exemplu, **combustia metanului** într-un volum suficient de aer eliberează o cantitate mare de energie, numită **entalpie de combustie** (căldură de ardere):



Entalpia de combustie (căldura de combustie) reprezintă cantitatea de căldură degajată la arderea unui mol de substanță (combustibil).

Din **tabelul 3** se observă că **entalpiile de combustie** cresc odată cu numărul atomilor de carbon din molecula alcanilor.

Pentru a compara eficiența combustibililor se definește **puterea calorică (q)**.

Puterea calorică a combustibililor (q) (**tab. 4 și 5**) reprezintă **cantitatea de căldură rezultată la arderea completă a unui kg de combustibil solid sau lichid, respectiv a unui m^3 de combustibil gazos**; altfel spus,

*Combustia = procesul de ardere a unui compus în prezența oxigenului; ea este însoțită de eliberare de **lumină** și **căldură** (două forme de energie pe care omul le-a descoperit odată cu focul, observând că acestea asigură căldură).*

*Combustibili = materiale de origine organică, în general, care ard cu viteză mică, în contact cu oxigenul din aer, cu formare de CO_2 , H_2O și dezvoltare de **căldură**.*

Petrolul, un amestec complex de hidrocarburi saturate și aromatici, constituie o importantă sursă de energie; aproximativ 90% din cantitatea de petrol extrasă se utilizează anual drept combustibil.

Alcanul	Formula moleculară	Entalpia de combustie
Metan	$CH_4(g)$	-890
Etan	$C_2H_6(g)$	-1560
Propan	$C_3H_8(g)$	-2220
Butan	$C_4H_{10}(g)$	-2877
Octan	$C_8H_{18}(l)$	-5512
Decan	$C_{10}H_{22}(l)$	-6778

Tabel 3. Căldurile (entalpiile) de combustie ale unor alcani

Numărul atomilor de C	Tipul combustibilului	Utilizări principale ale combustibilului
1-2	gaze naturale	încălzire, nevoie casnice de bază
3-4	gaze lichefiate de butelii	
5-10	benzină	automobile
10-16	kerosen	avioane
15-25	motorină	motoare Diesel, încălzire
> 25	păcură	încălzire, scopuri industriale

Tabelul 4. Alcani – combustibili

Combustibil	Putere calorică
Metan	36 MJ/m ³
Propan	100 MJ/m ³
Butan	120 MJ/m ³
Benzină	46 MJ/kg
Lemn	10-18 MJ/kg
Cărbune	25-35 MJ/kg
Hidrogen	140 MJ/kg

Tabelul 5. Puterea calorică a unor combustibili

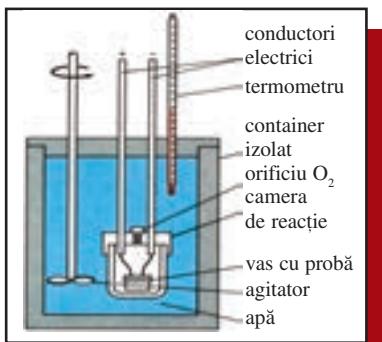


Fig. 18. Bombă calorimetrică

Deși 1 g de benzină produce o cantitate dublă de energie raportat la energia unui gram de metanol, se preferă utilizarea metanolului la motoarele de înaltă performanță și la mașinile de curse, deoarece metanolul arde mult mai lent decât benzina (compensând dezavantajul greutății sale).

puterea calorică reprezintă căldura care se degajă la arderea unității de masă (MJ/kg) sau de volum (MJ/m³; 1MJ = 10³ kJ).

$$q = \frac{\Delta H_{\text{combustie}}^0}{\mu} \cdot 1000 \quad \text{sau} \quad q = \frac{\Delta H_{\text{combustie}}^0}{22,4} \cdot 1000$$

Deși arderile sunt procese puternic exoterme, convențional, puterea calorică se consideră pozitivă și se măsoară în MJ (megajouli, 1MJ = 1000 kJ).

În procesul de ardere a celor mai mulți combustibili se formează CO₂ și H₂O; întrucât apa se poate forma în stare lichidă sau gazoasă, trebuie să se aibă în vedere căldura de vaporizare a apei, $\Delta H_{\text{vaporizare}}^0 = 44 \text{ kJ/mol}$ ($\Delta H_{\text{vaporizare}}^0 > 0$, vaporizarea consumând căldură).

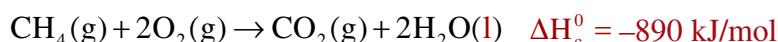
Din acest motiv se definește:

- puterea calorică superioară (q_s), atunci când rezultă apă în stare lichidă;
- puterea calorică inferioară (q_i) atunci când apa rezultată este în stare gazoasă.

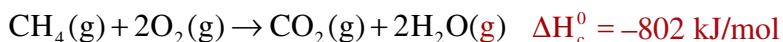
deoarece transformarea apei în vaporii are loc cu consum de căldură.

Căldurile de combustie se determină experimental în *bomba calorimetrică* (fig. 18); aceasta este un recipient de oțel inoxidabil (aprox. 200 cm³), rezistent la presiune mare, care se află în timpul determinării cufundat într-un calorimetru cu apă. O masă de substanță cântărită, aflată în camera de reacție, se aprinde prin trecerea unui curent electric printr-o sârmă de oțel; arderea substanței este instantanee. Se măsoară variația de temperatură a apei din calorimetru și se determină astfel căldura de ardere la volum constant din care se calculează *entalpia de combustie la presiune constantă*, $\Delta H_{\text{combustie}}^0$, în condiții standard (25°C, 1 atm).

De exemplu, *entalpia de combustie a CH₄*, în condiții standard, determinată în bombă calorimetrică este:



Scăzând căldura de vaporizare a celor 2 moli de apă (2 · 44 kJ/mol H₂O):



Pentru a compara puterea calorică a combustibililor se utilizează termenul de *combustibil convențional* — *combustibil teoretic care servește drept etalon pentru compararea combustibililor reali*.

Activitate individuală

1. Metanolul este adesea utilizat drept combustibil pentru motoarele de înaltă performanță. Compara valoarea entalpiei de combustie a unui gram de metanol (CH₃OH) cu cea obținută pentru un gram de benzină, considerând că benzina este formată numai din izooctan (C₈H₁₈)
 $\Delta H_{\text{f(CH}_3\text{OH)}}^0 = -239 \text{ kJ/mol}$ și $\Delta H_{\text{f(C}_8\text{H}_{18})}^0 = -269 \text{ kJ/mol}$.

R $\Delta H_{\text{CH}_3\text{OH}} = -22,71 \text{ kJ/g}$; $\Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = -47,7 \text{ kJ/g}$.

*Energia în sistemele biologice

În organismele vii au loc transformări chimice numeroase și variate, implicând atât sinteze de molecule complexe, cât și procese de descompunere a acestora în molecule mai simple.

Organismul uman este un sistem termodinamic deschis, având cu mediul exterior atât schimb de substanțe, cât și schimb de energie.

Creșterea și existența organismului animal înseamnă *consum de energie*; energia necesară organismului animal și, implicit, omului este consumată pentru:

- *Întreținerea unor funcții vitale* (activitate nervoasă, respirație, circulație sanguină și.a.);
- *Sintetizarea unor substanțe necesare organismului*;
- *Desfășurarea activităților fizice*;
- *Menținerea constantă a temperaturii corpului* (care pierde căldură în contact cu mediul mai rece).

Toate aceste procese au loc cu absorbție de energie, fiind *reacții endotermice*. Energia care se consumă este produsă prin *transformările biochimice* ale unor substanțe din alimente; reacțiile în urma cărora se produce această energie sunt *reacții exotermice*.

Substanțele introduse în organism pentru a produce energia vitală sunt: **grăsimile, zaharidele și proteinele**. Alimentele reprezintă „*combustibilul*” care ne furnizează energia; valoarea energetică a acestora se măsoară în kcal sau kJ, raportată la o anumită cantitate de produs. Tabelul alăturat prezintă valorile energetice ale unor alimente (**tabelul 6**).

Rația alimentară trebuie să asigure organismului cantități suficiente de **proteine, glucide, grăsimi, vitamine și microelemente (minerale)**.

*Rolul ATP și ADP în procesele energetice din sistemele biologice

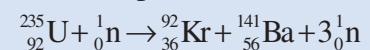
Acidul adenozindifosforic (ADP) și acidul adenozintrifosforic (ATP) sunt molecule cu structură complexă care se găsesc în toate celulele vii.

Ca orice altă „uzină” chimică, celula are nevoie, pentru a opera în bune condiții, de cantități relativ mari de „*combustibil*”. Atunci când funcționează normal, o mare parte dintre reacțiile celulare sunt *procese endotermice* și, mai important, nu sunt procese spontane. Acest fapt poate fi ilustrat prin descompunerea spontană a compoziției celulei după moartea acesteia. *Celulele vii utilizează drept „*combustibil*” glucoza* (și unii produși ai descompunerii grăsimilor și proteinelor). Când glucoza este oxidată la CO_2 și H_2O se eliberează *energie*, dar celula nu poate folosi întotdeauna această energie în momentul oxidării glucozei.

Știajă că ...

...în ultima vreme, în *centrale nucleare* pentru obținerea energiei se folosesc, din ce în ce mai mult, *combustibilul nuclear*, format dintr-un material ce conține izotopi ai unor elemente grele (^{238}U , ^{239}Th).

Ecuatărea fisiunii nucleare, ce produce o cantitate impresionantă de energie, pentru uraniu se poate scrie:



... la fisiunea unui gram de uraniu se produce o energie de 20 milioane kcal (2300 kWh; 1 kJ = 3600 kWh).

Alimentul	kcal/100 g
Carne de pasăre	180
Carne de vită	200
Carne de porc	300
Unt	740
Brânză grasa	400
Brânză slabă	150
Lapte de vacă	40
Ouă	150
Zahăr	400
Făină	360
Cartofi	100
Pâine albă	235
Mere	46
Portocale	35
Alune	570
Varză verde	22

Tabelul 6. Valoarea energetică a unor alimente

Amintește-ți!

În clasa a XI-a ai studiat despre **Acizi nucleici** — compuși macromoleculari care se găsesc în toate celulele vii; unitățile structurale, monomerii care formează macromoleculele acizilor nucleici se numesc **nucleotide**, cu structuri asemănătoare **ADP**-ului și **ATP**-ului.

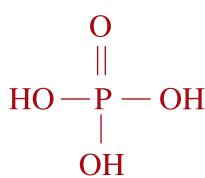
Totodată, celula nu poate lăsa prea multă energie să treacă în mediul înconjurător. Dacă numai jumătate din energia rezultată la oxidarea glucozei ar fi eliberată celulei, temperatura acesteia s-ar ridica într-atăt încât enzimele ar fi inactivate. Ca urmare, *celula are nevoie de un mecanism prin care să capteze și să stocheze energia furnizată de „combustibili”*, precum și de un *alt mecanism prin care să elibereze această energie* atunci când este nevoie de ea și acolo unde este necesară.

Baza celor două mecanisme poate fi redată simplificat din punct de vedere chimic astfel: când un compus X este transformat într-un compus Y se poate ceda sau absorbi energie, iar când Y se transformă în X are loc procesul invers.

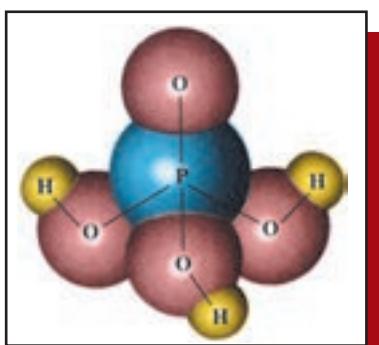
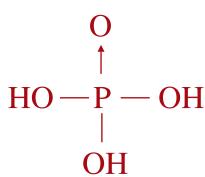
Procesul de degradare al glucozei presupune mai multe etape, în care se degajă energie folosită pentru a transforma compusul X în Y; în timpul formării moleculelor de tip Y se înmagazinează și energie. Dacă celula are nevoie la un moment dat de energie, aceasta se va obține transformând o parte din moleculele Y în X. Aceasta reprezintă, de fapt, *mecanismul de conversie a energiei dintr-o celulă*.

Moleculele notate anterior X și Y sunt moleculele cu structură complexă de **adenozindifosfat** (prescurtat în literatura internațională **ADP**) și respectiv de **adenozintrifosfat** (prescurtat **ATP**).

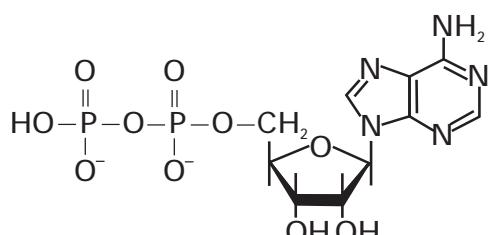
Structurile utilizate pentru acidul fosforic, H_3PO_4 , sunt:



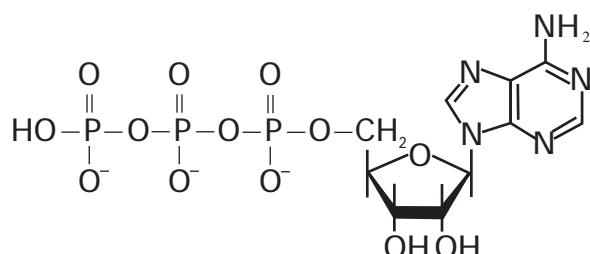
sau



Modelul structural al H_3PO_4

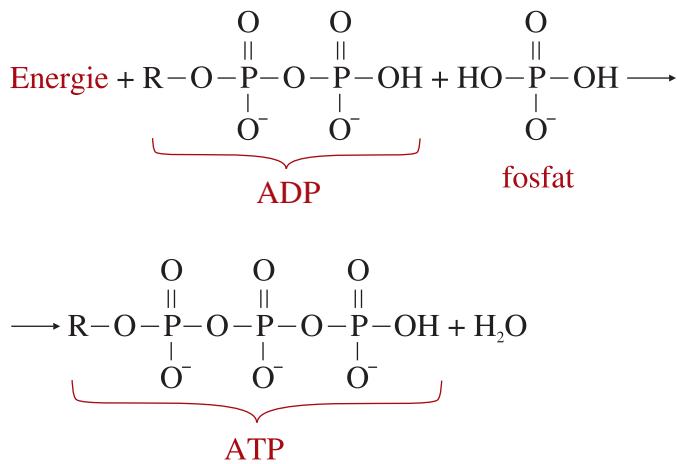


Adenosindifosfat (ADP)



Adenosintrifosfat (ATP)

Cu toate că moleculele **ADP** și **ATP** au structuri complexe, *funcția lor de conversie a energiei este localizată în porțiunea cu grupe fosfat din structura moleculelor*. În molecule **ADP** sunt două grupe fosfat, iar în cea de **ATP** sunt trei grupe fosfat. Adăugarea la **ADP** a celei de-a treia grupă fosfat solicită o energie considerabilă; ca urmare, atunci când **ADP** este transformat în **ATP**, este nevoie de energie care se înmagazinează în **ATP**:



Dacă celula are nevoie de energie, **ATP** reacționează cu apa, formând **ADP** și **energie**:



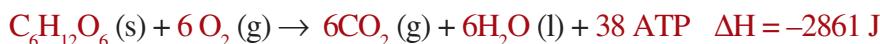
Din punctul de vedere al utilizării energiei, **ATP** constituie componentul esențial al celulei. Atunci când celula trebuie să realizeze un proces endoterm, energia necesară este furnizată hidrolizând **ATP** la **ADP**. Când rezerva de **ATP** se micșorează prea mult, celula produce o nouă cantitate prin oxidarea glucozei sau din alte molecule care pot elibera energie.

Cea mai mare parte a **ATP**-ului, aproximativ 90 % este produsă în mitocondriile celulei; cele mai multe celule conțin între 50 și 50 000 de mitocondrii. Celulele cu necesități energetice mai mari au mai multe mitocondrii decât cele cu necesități reduse.

Arderea zaharurilor

Transformarea zaharidelor în organismul uman are loc prin intermediul unor procese complexe, catalizate de enzime.

Simplificat, se poate spune că zaharidele se descompun la nivelul intestinului în glucoză, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Glucoza este solubilă în sânge, concentrația acesteia fiind cunoscută sub numele de *glicemie*; glucoza este transportată prin sânge în celule, unde reacționează cu O_2 într-o serie de etape complexe, producând în cele din urmă CO_2 , H_2O și energie:



Descompunerea zaharurilor este rapidă, ceea ce determină „alimentarea” rapidă a organismului cu energia produsă de acestea. Cu toate acestea, organismul înmagazinează numai o cantitate foarte mică de zaharuri. Valoarea energetică medie a zaharurilor este de 17 kJ/g.

Simplificat, *transformările pe care le suferă zaharidele în organism* se pot reprezenta prin următoarele etape:

ATP furnizează energia mecanică necesară mușchilor. În timpul contracției musculare, **ATP** se desface în **ADP** și **fosfat**, proces catalizat chiar de una din proteinele mușchiului (miosina).

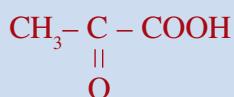
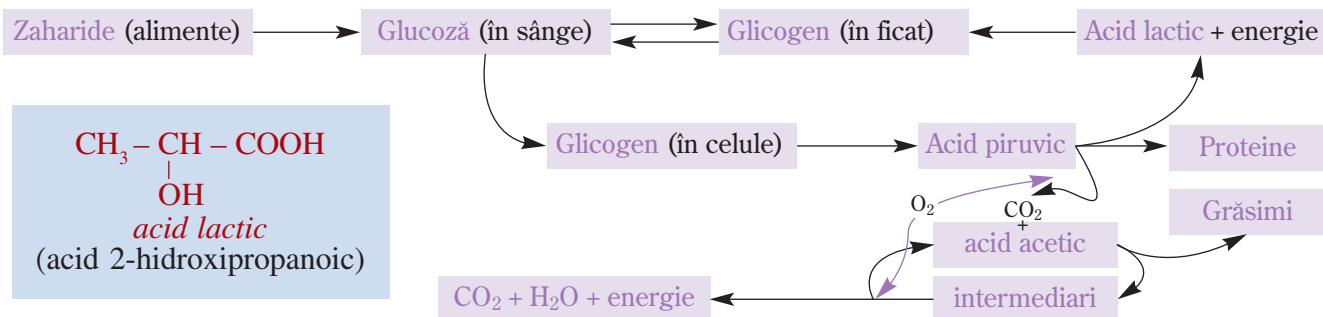
În perioada de repaus a mușchiului, **ATP** se resintetizează din **ADP** și **fosfat anorganic**, folosind degradarea biochimică a zaharurilor.

Oxidarea completă a unui mol de glucoză produce și 38 moli **ATP**.

Fiecare mol de glucoză oxidată în celulă pune în libertate $2,861 \cdot 10^3 \text{ kJ}$, din care aproximativ $1,27 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ sunt stocați în cei 38 moli **ATP**.

Activitate de documentare

Pornind de la considerațiile teoretice prezentate în aceste pagini, referitoare la transformările biochimice din organismul uman, căuta informațiile necesare pentru a întocmi un proiect cu tema: „*Energia în sistemele biologice*” care să completeze noțiunile prezentate în acest capitol.



acid piruvic
(acid 2-oxopropanoic,
acid cetopropionic)

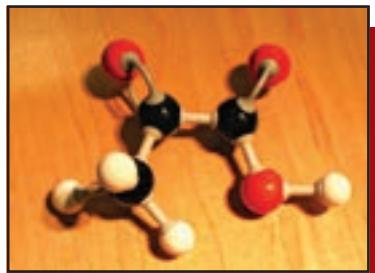


Fig. 19. Modelul structural al acidului piruvic.

Atunci când alimentele pătrund în organism, sunt transformate mai întâi într-o formă „utilizabilă” în tubul digestiv, în prezența unor enzime digestive, secrete de glande (cum ar fi pancreasul).

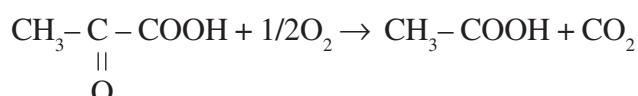
Zaharidele pătrund în corp odată cu hrana. În cursul digestiei, ele se transformă în glucoză. Din tubul digestiv (din intestinul subțire) glucoza trece în sânge, iar de aici, când concentrația ei întrece o anumită limită, se depune în ficat sub formă de **glicogen**.

Glicogenul din ficat constituie o rezervă de bază a organismului. La cererea celulelor el se poate transformă în **glucoză**, care este transportată de circuitul sanguin până la acestea.

În celule are loc procesul de degradare propriu-zis în scopul producerii de **energie** și de intermediari pentru anumite sinteze. În mod normal, celulele sunt alimentate cu cantități suficiente de oxigen, adus de sânge; în aceste condiții, degradarea glicogenului se face aerob, cu *degajare mare de energie*, formând CO₂ și H₂O.

Dacă oxigenul este insuficient (de exemplu, în timpul unui efort muscular intens) celulele transformă glicogenul *anaerob* până la **acid lactic**; energia degajată este mult mai mică decât în procesul aerob.

Un intermediar al degradării glicogenului este acidul piruvic, CH₃-CO-COOH (fig. 19); în prezența oxigenului, acidul piruvic este oxidat la acid acetic și CO₂,



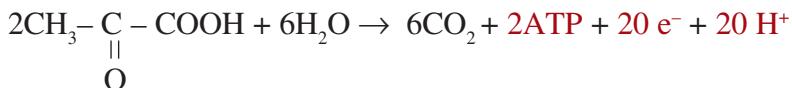
Acidul acetic intră într-un ciclu de reacții cuprinzând mai mulți intermediari; în acest ciclu se consumă acid acetic și oxigen, formându-se CO₂ și H₂O.

Secvența de reacții prin care o moleculă de glucoză din celulă este oxidată la CO₂ și H₂O, poate fi împărțită în trei etape principale:

- *prima etapă numită **glicoliză** constă în desfacerea moleculei de glucoză în compuși cu câte 3 atomi de C – **acid piruvic** și **acid lactic**. În cursul **glicolizei** molecula de glucoză reacționează mai întâi cu molecule de **ATP** și, trecând prin mai multe etape intermediare, se ajunge la acid lactic și acid piruvic. Pe parcursul acestor etape (procese de oxidare) se produc molecule de **ATP**; reacția globală a **glicolizei** se poate scrie:*

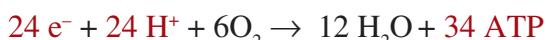


• a doua etapă — *ciclul lui Krebs* (ciclul acidului tricarboxilic); în această etapă se oxidează acidul piruvic (sau lactic) la CO_2 și apă, formându-se ca *intermediari* și *acizi tricarboxilici*, cum este *acidul citric*. Procesul global al tuturor transformărilor din *ciclul lui Krebs* se poate scrie:



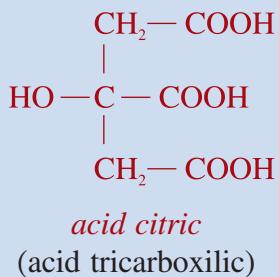
• a treia etapă implică *transferul de electroni* de la moleculele care eliberează energie către oxigen, cu formarea apei, proces cunoscut sub numele de *transport de electroni*.

Procesul global al *lanțului transportului de electroni*:



Fiecare mol de glucoză oxidat în celulă pune în libertate $2,86 \cdot 10^3$ kJ din care aproximativ $1,27 \cdot 10^3$ kJ sunt stocați și captăți în cele 38 molecule de ATP.

Prin urmare, oxidarea celulară a glucozei conduce la înmagazinarea a aproximativ 44% din întreaga energie disponibilă. Energia astfel înmagazinată poate fi utilizată în travaliul muscular și în alte procese care necesită energie.



Dacă alimentele urmează să fie folosite drept „combustibil”, ele vor fi oxidate astfel încât să formeze ATP.

O mare parte din alimentele care ajung la celule este folosită pentru a forma „materialul” nou care să regenereze părțile uzate sau distruse și să formeze componente pentru celule noi.

APLICAȚII – NOȚIUNI DE TERMOCHIMIE

1. Completează corespunzător spațiile libere:

- a. Într-o transformare exotermă entalpia produșilor este mai decât a reactanților.
 b. Căldura de reprezintă căldura când un acid tare reacționează cu o bază tare.
 c. Entalpia de reacție reprezintă variația de a reacților chimice la constantă.
 d. Căldura de combustie se determină experimental cu calorimetrică.

2. Alege afirmația/afirmațiile corectă/corecte:

- a. Dizolvarea oricărei substanțe în apă este un proces exoterm.
 b. Legea lui Hess permite calcularea entalpiilor de formare ale unor substanțe.
 c. Cu cât entalpia de formare este mai mică, cu atât stabilitatea substanței este mai redusă.
 d. Căldura de combustie reprezintă cantitatea de căldură cedată de 1m^3 de combustibil solid.
 e. Majoritatea combustibililor utilizați sunt de natură minerală.

3. Clasifică procesele următoare ca endoterme și exoterme, fizice și chimice:

- a. topirea gheții; b. solidificarea unui metal topit; c. evaporarea spiritului; d. reacția sodiului metalic cu apa; e. arderea cărbunelui.

4. Determină energia necesară topirii a 111 g gheăță la 0°C ($\Delta H_{\text{topire}} = 6,01\text{ kJ/mol}$).

R 37,2 kJ

5. Căldura molară de vaporizare a acidului acetic este 5,81 kcal/mol. Calculează cantitatea de căldură (kJ) necesară pentru vaporizarea a 13,5 g acid acetic.

R 5,47 kJ

*6. O probă de 0,5865 g acid lactic ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) este arsă într-un calorimetru cu o capacitate calorică de 4,812 kJ/ $^\circ\text{C}$. Temperatura crește de la $23,1^\circ\text{C}$ la $24,95^\circ\text{C}$. Calculează entalpia de combustie a acidului lactic.

R –1365 kJ/mol

7. Într-un experiment se amestecă într-un calorimetru 50 mL soluție 1M HCl cu 50 mL soluție NaOH 1M; temperatura soluției care rezultă crește de la 21°C , înainte de amestecare, la $27,5^\circ\text{C}$.

Determină:

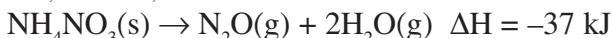
- a. cantitatea de căldură degajată din reacție;
- b. entalpia molară de neutralizare ($\rho_{sol} = 1\text{ g/mL}$; $c = 4,18\text{ J/g} \cdot \text{grd}$).

R a. $-2,7\text{ kJ}$; b. -54 kJ/mol

8. Căldura de combustie a fructozei, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, este -2812 kJ/mol . Dacă un măr ce cântărește 160 g conține 10% fructoză, calculează aportul caloric al fructozei rezultat la consumarea mărului.

R $59,7\text{ kcal}$

9. Azotatul de amoniu se descompune conform ecuației reacției:



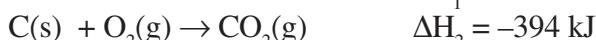
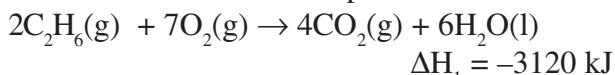
Calculează cantitatea de căldură obținută prin descompunerea, la presiune constantă, a 2,5 g azotat de amoniu.

R $-1,16\text{ kJ}$

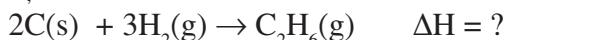
10. Prin combustia acetonei, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, se formează CO_2 , H_2O și se degajă -1790 kJ/mol . Calculează entalpia de formare a acetonei utilizând datele din **tabelul 1**.

R -248 kJ

11. Se consideră următoarele procese termochimice:

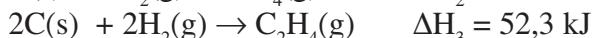
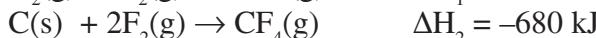
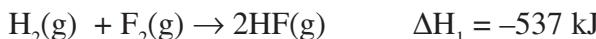
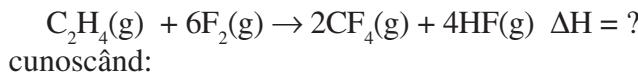


Utilizând legea lui Hess, determină ΔH pentru reacția:



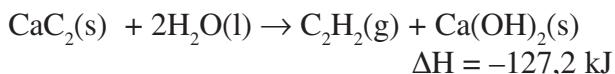
R -86 kJ

12. Calculează ΔH pentru reacția dintre etenă și fluor:



R -2486 kJ

13. Calculează entalpia de formare a carbidului, CaC_2 , utilizând procesul termochimic de obținere al acetilenei:



R $\Delta H_f^0 = -60,6\text{ kJ}$

14. Prin amestecarea a 50 mL soluție AgNO_3 0,1 M cu 50 mL soluție HCl 0,1M, într-un calorimetru, temperatura amestecului crește de la $22,3^\circ\text{C}$ la $23,1^\circ\text{C}$. Calculează variația de entalpie a reacției, considerând că soluția rezultată are masa 100 g și căldura specifică $4,18\text{ J/g} \cdot \text{grd}$.

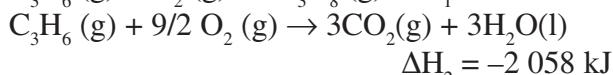
R -67 kJ/mol

15. Un termos poate servi drept calorimetru pentru măsurători care nu necesită o precizie mare. Într-un termos ce conține 25 mL apă distilată la $24,33^\circ\text{C}$ se adaugă o masă de 1 g de clorură de potasiu, care se dizolvă complet după agitarea ușoară cu termometrul. Temperatura minimă care se atinge este $22,12^\circ\text{C}$.

Calculează valoarea entalpiei de dizolvare pentru clorura de potasiu (KCl).

R $17,89\text{ kJ/mol}$

16. Se consideră ecuațiile termochimice:



Calculează cantitatea de căldură degajată la arderea unui volum de 1 m^3 propan aflat în condiții normale.

R $99 \cdot 10^3\text{ kJ}$

17. Două zaharide importante, frecvent întâlnite și cu un aport energetic important pentru organism, glucoza ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) și zaharoza ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), au entalpiile standard de formare cu valorile $-1\ 260\text{ kJ/mol}$ și respectiv $-2\ 221\text{ kJ/mol}$.

Calculează pentru fiecare zaharidă căldura de combustie degajată pe gram de substanță.

R 7 kJ/g pentru glucoză

$6,5\text{ kJ/g}$ pentru zaharoză

18. Un anumit tip de chips-uri conține 15 g zaharide, 1 g proteine și 10 g de lipide la o cantitate de 100 g. Estimează numărul de calorii asigurate de 100 g de chips-uri dacă aportul caloric este:

1 g lipide 38 kJ

1 g proteine 17 kJ

1 g zaharide 17 kJ

Exprimă rezultatul în kJ și kcal.

R $652\text{ kJ}; 156\text{ kcal}$

TEST DE EVALUARE

- 1.** Alege termenul din paranteză care completează corect fiecare din afirmațiile următoare:
- Un fenomen endoterm are loc cu de căldură (cedare/absorbție).
 - Entalpia de reacție reprezintă variația de căldură a reacțiilor chimice la constantă (volum/presiune).
 - Cu cât entalpia de formare este mai, cu atât substanța este mai stabilă (mică/mare).
 - Reacția de neutralizare este un proces (endoterm/exoterm).
 - Calitatea unui combustibil se apreciază prin (starea de agregare/puterea calorică).

- 2.** Stabilește corespondența dintre afirmațiile **A** și afirmațiile indicate în coloana **B**, înscriind în dreapta cifrelor din coloana **A** literele corespunzătoare din coloana **B**:

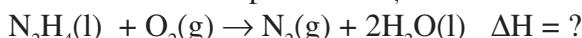
A	B
1 Entalpia de reacție	a. reprezintă cantitatea de căldură cedată la arderea unui mol de substanță
2 Căldura de dizolvare	b. arată căldura cedată sau absorbită de 1 mol de substanță care se dizolvă într-o cantitate mare de solvent
3 Entalpia de combustie	c. este totdeauna negativă ($\Delta H < 0$) indiferent de natura acidului sau bazei
4 Entalpia de neutralizare	d. se calculează ca diferență între entropiile produșilor și cele ale reactanților
	e. reprezintă cantitatea de căldură cedată la arderea unui kilogram sau a unui m^3 de combustibil.

3. Acetona (C_3H_6O) este un compus volatil cu o căldură molară de vaporizare de 7,23 kcal/mol. Calculează cantitatea de căldură (kJ) pe care o absoarbe o masă de 11,6 g acetonă.

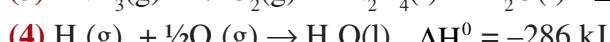
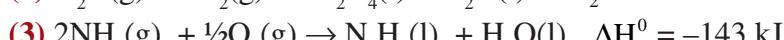
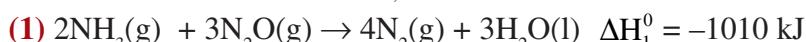
4. Din informațiile următoare, determină carburantul care furnizează cea mai mare cantitate de căldură pe unitate de volum:

Combustibilul	Densitatea (g/cm ³) la 25°C	Entalpia molară de combustie (kJ/mol)
Nitroetan, $C_2H_5NO_2(l)$	1,052	-1348
Etanol, $C_2H_5OH(l)$	0,789	-1371
Dietileter, $(C_2H_5)_2O(l)$	0,714	-2727

5. Calculează ΔH^0 pentru reacția:



utilizând următoarele informații:



3 NOTIUNI DE CINETICĂ CHIMICĂ

DE CE?

Este binecunoscut faptul că procesele chimice sau cele biologice decurg cu viteze diferite. De exemplu, părul sau unghiile cresc cu viteză mai mică decât arde hârtia sau lemnul, dar cresc totuși mai repede decât putrezește lemnul, decât își pierde argintul luciul sau se veștejesc unele plante. Ne dăm desigur seama ce mare importanță poate avea *capacitatea de a controla vitezele unor procese*, cum ar fi: *descompunerea alimentelor, consumul de energie, creșterea recoltelor, progresul bolilor, generarea unor poluanți ai apei sau ai aerului* și a.

Pentru a controla vitezele proceselor chimice și biochimice cu interes practic deosebit și pentru a înțelege de ce diferite reacții din natură decurg mai repede sau mai încet, trebuie să studiem factorii care determină viteza reacțiilor simple.

*Partea din chimie care studiază vitezele cu care se produc reacțiile chimice, precum și factorii care influențează viteza reacțiilor chimice se numește **cinetică chimică**.*

Unele reacții decurg cu viteze extrem de mari (de exemplu, exploziile — *descompunerea dinamitei, fig. 20*); în laborator ai întâlnit reacții care se desfășoară cu viteze mari, considerate *reacții rapide* (precum reacțiile ionice: *reacții de neutralizare, reacții de precipitare* și a.); reacțiile care necesită un timp mai îndelungat sunt numite *reacții lente* (*fermentația alcoolică, ruginirea fierului* și a.).

Sunt multe reacții cu aplicații importante, care au viteza de reacție mică și din acest motiv nu sunt avantajoase practic. Pentru a fi optimizate, trebuie modificați anumiți parametri de reacție, ce constituie obiectul de studiu al *cineticii reacțiilor chimice*.



Fig. 20. Explozia produsă de descompunerea dinamitei reprezintă o reacție cu viteză extrem de mare.

Viteza de reacție

Viteza oricărui fenomen este măsurată prin modificarea care apare într-un interval de timp dat. De exemplu, viteza unui automobil se exprimă prin distanța parcursă în unitatea de timp. În general, *fenomenele care se petrec în timp se caracterizează prin viteză de desfășurare*.

Viteza de reacție indică variația concentrației reactanților sau produșilor de reacție în unitatea de timp.

Pentru a înțelege conceptual de *viteză de reacție* să analizăm reacția de descompunere a *dioxidului de azot*, gaz ce cauzează poluarea aerului:



Reacția de descompunere a NO_2 are loc la temperaturi de aproximativ 360°C , într-un balon de sticlă; se măsoară concentrațiile dioxidului de azot (NO_2), ale monoxidului de azot (NO) și ale oxigenului (O_2) la anumite intervale de timp (fig. 21). Rezultatele experimentului sunt notate în **tabelul 7**.

Timpul (secunde)	Concentrația (mol/L)		
	NO_2	NO	O_2
0	0,0100	0	0
50	0,0079	0,0021	0,0011
100	0,0065	0,0035	0,0018
150	0,0055	0,0045	0,0023
200	0,0048	0,0052	0,0026
250	0,0043	0,0057	0,0029

Tabelul 7. Concentrațiile reactanților și ale produșilor de reacție pentru reacția:

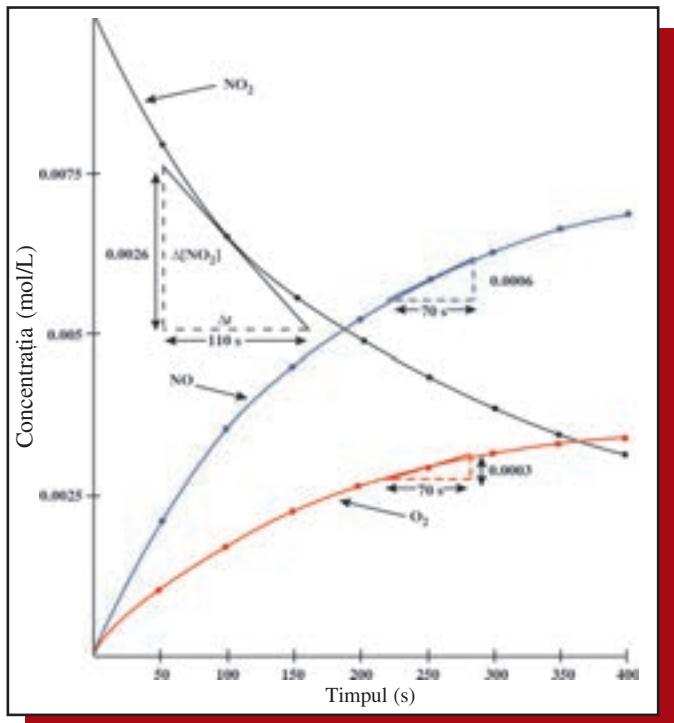
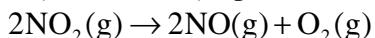


Fig 21. Variația concentrațiilor NO_2 , NO și O_2 în timp.

Analizând rezultatele din **tabelul 7** se observă cum *concentrația reactantului NO_2 scade în timp*, iar *concentrațiile produșilor NO și O_2 cresc în timp*.

Tinând cont de definiția vitezei unui proces chimic, dacă se notează cu A un reactant sau produs, atunci *viteza medie* de reacție notată cu v va fi:

$$\bar{v} = \frac{\text{concentrația } A \text{ la timpul } t_2 - \text{concentrația } A \text{ la timpul } t_1}{t_2 - t_1}$$

sau

$$\bar{v} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$[A]$ = concentrația reactantului sau produsului în mol/L;
 Δ = variație finită.

Se observă că viteza de reacție se exprimă în mol/L·s:

$$[v] = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Să calculăm viteza medie a procesului după 50 de secunde, utilizând datele din **tabelul 7**.

$$\bar{v} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{[\text{NO}_2]_{t=50} - [\text{NO}_2]_{t=0}}{50\text{s} - 0\text{s}}$$

$$\bar{v} = \frac{0,0079 \text{ mol/L} - 0,0100 \text{ mol/L}}{50\text{s}} = -4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

Se observă din valoarea $\Delta[\text{NO}_2] < 0$, deoarece concentrația NO_2 scade în timp. Întrucât, de regulă, se lucrează cu valori pozitive ale vitezei de reacție, expresia vitezei de reacție pentru exemplul considerat va fi:

$$\bar{v} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

Intervalul de timp	$\bar{v} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$
$0 \rightarrow 50$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
$50 \rightarrow 100$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
$100 \rightarrow 150$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$150 \rightarrow 200$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$200 \rightarrow 250$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Tabelul 8. Viteza de reacție scade în timp

Pe parcursul reacțiilor chimice scade concentrația reactanților și crește concentrația produșilor. Astfel, **viteza de reacție medie** (\bar{v}) este dată de relația:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

(+) semnul pentru viteza produșilor

(-) semnul pentru viteza reactanților

Δc = variația finită a concentrației

Δt = intervalul de timp

Baza experimentală a cineticii chimice o reprezintă măsurarea vitezei de reacție în funcție de concentrație sau presiune și de temperatură.

Studiul vitezelor de reacție a arătat că foarte multe reacții nu sunt decât global reprezentate prin ecuațiile chimice folosite uzual, fiind procese mai complicate, desfășurându-se deseori în mai multe etape, atât consecutive cât și paralele. Deseori apar intermediari, specii moleculare mai mult sau mai puțin stabile. Cunoștințele despre toate etapele intermediare pe care le parcurge un sistem chimic într-o transformare constituie ceea ce se numește „mecanism de reacție”.

Întrucât concentrația reactanților scade întotdeauna în timp, expresia vitezei de reacție pentru un reactant va include semnul minus; astfel, pentru exemplul considerat, viteza medie după 50 s este:

$$\bar{v} = -\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t} = -(-4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}) = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

Valorile vitezelor medii calculate pentru reacția considerată, pentru alte intervale de timp sunt date în **tabelul 8**.

Valoarea vitezei de reacție la un moment dat, *viteza instantanee*, se poate obține trasând o linie tangentă la curbă în punctul respectiv.

Graficul din **figura 21** arată o linie tangentă trasată la $t = 100$ s; în consecință, viteza instantanee la 100 secunde se poate calcula utilizând datele din grafic:

$$v = \frac{-0,0026 \text{ mol/L}}{110 \text{ s}} = -2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

În cele prezentate anterior, s-au făcut referiri numai la calcularea vitezei de reacție a reactanților. Un raționament asemănător se poate aplica și pentru calcularea vitezei de reacție a produșilor; pentru aceasta trebuie să luăm în considerare *coeficienții stoichiometrii* ai ecuației chimice, deoarece stoichiometria determină vitezele relative ale transformării (consumării) reactanților și formarea produșilor. De exemplu, în reacția considerată anterior:



atât NO_2 cât și NO au coeficientul 2, ceea ce înseamnă că viteza de formare a produsului NO este aceeași viteză cu care NO_2 este consumat. Putem verifica utilizând datele din **tabelul 7**. Din grafic se observă că forma curbei pentru NO_2 este aceeași cu cea pentru NO , diferența constând în inversarea acestora. În schimb, O_2 are coeficientul 1, ceea ce înseamnă că se formează numai jumătate comparativ cu cantitatea de NO obținută (care are coeficientul 2); aceasta înseamnă că viteza de formare a compusului NO este dublă față de viteza de formare a O_2 . Acest fapt poate fi verificat și prin calcularea vitezelor instantanee, utilizând datele din graficul redat în **figura 21**.

Vitezele instantanee calculate la $t = 250$ s, folosind liniile tangente la curbele din grafic, sunt:

$$\left. \begin{aligned} v_{NO} &= \frac{0,0006}{70 \text{ s}} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s} \\ v_{O_2} &= \frac{0,0003}{70 \text{ s}} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s} \end{aligned} \right\} \Rightarrow v_{NO} = 2v_{O_2}$$

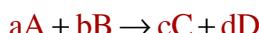
Sintetizând valorile obținute pentru vitezele de reacție ale procesului chimic considerat se poate scrie:

$$v_{NO_2(\text{transformare})} = v_{NO(\text{formare})} = 2v_{O_2(\text{formare})}$$

Deoarece valorile vitezei de reacție se modifică în timp — **viteza de reacție scade cu timpul (fig. 22)** — și pentru că vitezele pot fi diferite pentru reactanți și produși (în funcție de coeficienții de reacție), trebuie să ținem cont de specificitatea fiecărei reacții când descriem viteza unei reacții chimice.

Din cele prezentate anterior se poate deduce că vitezele cu care se consumă reactanții, respectiv se formează produși de reacție sunt proporționali cu coeficienții stoechiometrici.

Generalizând, pentru o reacție notată:



se verifică relațiile matematice:

$$\frac{\bar{v}_A}{\bar{v}_B} = \frac{a}{b}$$

sau

$$\frac{\bar{v}_A}{a} = \frac{\bar{v}_B}{b} = \frac{\bar{v}_C}{c} = \frac{\bar{v}_D}{d},$$

unde $\bar{v}_A, \bar{v}_B, \bar{v}_C, \bar{v}_D$ sunt vitezele medii ale componenților, iar a, b, c, d sunt coeficienții stoechiometrici.

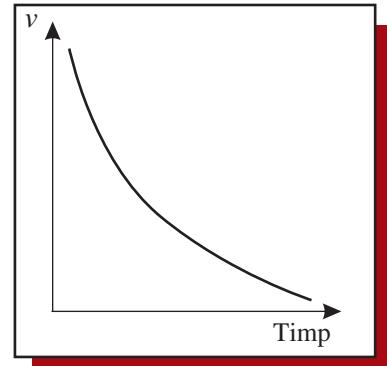


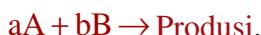
Fig. 22. Variația vitezei reacțiilor chimice în timp.

Legea vitezei de reacție

După cum se constată în cele prezentate anterior, viteza de reacție este o mărime dependentă de concentrațiile componenților.

Dependența vitezei de reacție de concentrația reactanților se exprimă prin legea vitezei de reacție.

Pentru o reacție de tipul:



legea vitezei de reacție are expresia:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

unde:

a, b = coeficienții stoechiometrici pentru reacțiile elementare simple;

k = constantă de viteză;

$[A], [B]$ = concentrațiile reactanților, exprimate în mol/L.

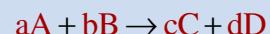
Constanta de viteză k depinde de *natura reactanților* și de condițiile de reacție: *temperatură, presiune, catalizatori* și.a.

Astfel, pentru reacția a cărei viteză a fost studiată anterior:



legea vitezei are expresia:

$$v = k[\text{NO}_2]^2$$



$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

În general, expresia legii vitezei de reacție este:

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

unde n_A și n_B se numesc *ordinea parțială de reacție* (care se determină pe cale experimentală); numai în cazul reacțiilor simple ordinele parțiale de reacție sunt egale cu coeficienții stoechiometrici.

Atunci când concentrațiile reactanților sunt:

$[A] = [B] = 1 \text{ mol/L}$, viteza de reacție este egală cu constanta de viteză:

$$v = k$$



Fig. 23. Particulele constitutive ale materiei sunt în continuă mișcare și au energii diferite.

În aer, moleculele de azot și oxigen se ciocnesc continuu, dar nu are loc reacție chimică; amestecul de O_2 și N_2 reacționează la temperaturi ridicate, peste $3000^\circ C$, când este supus acțiunii unei scântei electrice (lumina fulgerului).

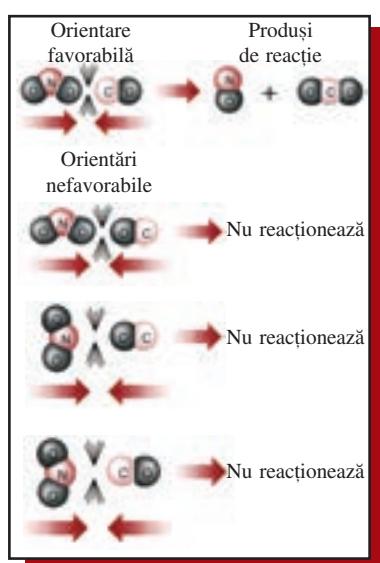
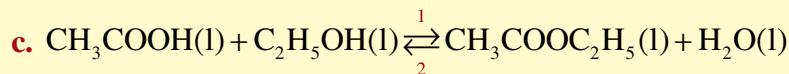
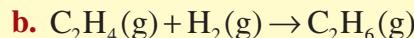
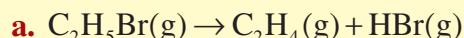


Fig. 24. Pentru ca reacția, $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$ să aibă loc, particulele trebuie să prezinte o anumită orientare favorabilă.

Activitate individuală

1. Scrie expresia legii vitezei de reacție pentru următoarele reacții chimice:



2. Stabilește unitățile de măsură pentru constanta de viteză a fiecărui proces chimic de la exercițiul 1.



*Energia de activare. Complex activat

Transformarea reactanților în produși de reacție presupune desfacerea unor legături din reactanți (*proces endoterm*) și formarea noilor legături în produși (*proces exoterm*), fapt ce este posibil dacă particulele reactante se ciocnesc între ele. *Nu toate ciocnirile dintre particule duc la formarea produșilor de reacție*.

O concentrație mai mare a reactanților înseamnă un număr mai mare de particule care se ciocnesc, întrucât numărul acestora va fi mai mare în unitatea de volum.

Creșterea temperaturii determină un număr mai mare de ciocniri întrucât crește energia cinetică, particulele se mișcă mai rapid la temperaturi mai mari, și, în consecință, contactul acestora va fi mai frecvent (fig. 23).

Totodată, *particulele trebuie să aibă în momentul ciocnirii o orientare favorabilă* – condiția geometrică (fig. 24).

Factorul energetic este determinant pentru producerea unei reacții chimice. Dacă energia cinetică a particulelor care se ciocnesc depășește un prag energetic, E_a , numită **energie de activare**, reacția are loc. Prin ciocnirea particulelor care îndeplinesc atât **orientarea geometrică** cât și **condiția energetică** se formează o asociație temporară, bogată în energie, numită **complex activat** (stare de tranzitie).

În timpul ciocnirii, o parte din energia cinetică a particulelor se transformă în energie potențială a complexului activat; dacă energia particulelor care se ciocnesc este suficient de mare pentru a determina ruperea legăturilor existente și formarea noilor legături în particulele produșilor, reacțiile chimice se produc. Energia minimă a particulelor pentru a forma complexul activat este cunoscută sub numele de **energie de activare**. Moleculele activate formează **complexul activat** (cu energia din vârful curbei, fig. 25). Fiind instabil, **complexul activat** se descompune în produși de reacție; deși **complexul activat** reprezintă o stare de

tranzitie, se caracterizează printr-o serie de *proprietăți* (masă moleculară, legături chimice, unghiuri dintre legături și.a.).

Energia de activare (E_a) a reacției este egală cu diferența dintre energia complexului activat (E^*) și energia reactanților (E_R) (fig. 25).

$$E_a = E^* - E_R$$

Analizând diagrama (fig. 25) se observă că *entalpia de reacție*, ΔH , este independentă de viteza de reacție și de energia de activare. După cum ai aflat în capitolul precedent, variația de entalpie ΔH depinde numai de energia reactanților și cea a produșilor, variația acestora fiind dată de expresia: $\Delta H = H_p - H_r$.

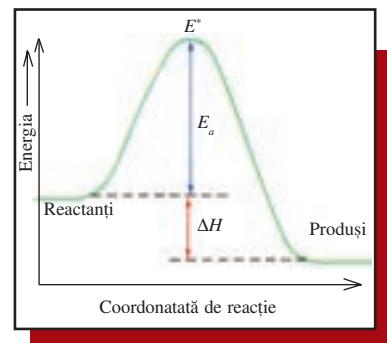
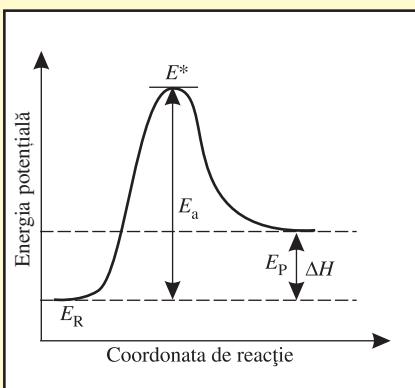
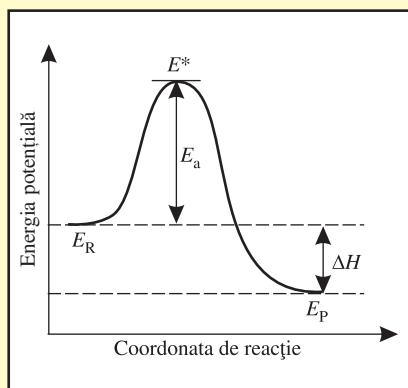


Fig. 25. Diagrama energetică a unei reacții chimice.

Activitate individuală

1. Se consideră diagramele energetice ale unor procese chimice:

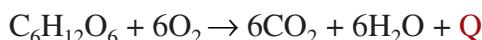


Precizează care dintre diagrame indică:

- a. un proces endoterm
- b. un proces exoterm.

Să analizăm diagrama energetică a unui proces biochimic — *oxidarea glucozei* — despre care ai aflat în capitolul anterior, referitor la *noțiuni de termochimie*.

După cum se știe, glucoza arde în oxigen și cedează energie:



Urmărind diagrama energetică (fig. 26) de la stânga la dreapta se observă că are loc o **reacție exotermă** în care reactanții cu energie mai mare ($C_6H_{12}O_6$ și O_2) se transformă în produși (CO_2 și H_2O) cu energie mai mică; astfel are loc **oxidarea glucozei, cu degajare de energie**. Când analizăm diagrama invers, este vorba despre o **reacție endotermă**, reacție numită *fotosinteză*, prin care se formează glucoză din CO_2 , H_2O și energie solară.

Prin urmare, *energia de activare a procesului de fotosinteză este mai mare decât energia de activare a metabolismului (oxidării) glucozei*.

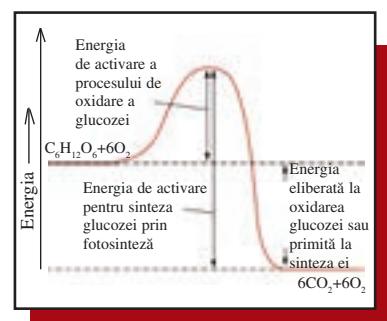


Fig. 26. Diagrama energetică la oxidarea glucozei.

Dacă aprinzi așchii de lemn și apoi stingi flacăra, așchiile continuă să ardă foarte lent în prezența oxigenului din aer. Dacă așchiile incandescente sunt introduse în atmosferă de O_2 vor arde cu flacără luminoasă, ceea ce arată că o concentrație mai mare de oxigen determină o reacție mai rapidă.



Fig. 27. Când pilitura de fier este încălzită în aer nu arde. Când se încălzește în atmosferă de oxigen, reacția este energetică, așa cum apare în imagine. Diferența de comportament se datorează diferenței concentrației oxigenului în cele două medii. Concentrația reactanților influențează viteza de reacție.

*Factorii care influențează viteza de reacție

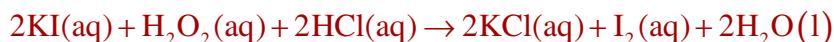
Viteza de reacție este influențată de variația concentrației și a temperaturii, de prezența catalizatorilor, de suprafața de contact dintre particulele reactante.

*Influența concentrației reactanților asupra vitezei de reacție

După cum s-a constatat anterior, conform teoriei ciocnirilor, reacția se produce când între particule au loc ciocniri eficiente. În consecință, un număr mai mare de particule reactante în unitatea de volum va determina un număr mai mare de ciocniri în unitatea de timp. Prin urmare, **mărirea concentrației reactanților determină creșterea vitezei de reacție (fig. 27)**.

Să verificăm experimental afirmația anterioară, considerând reacția dintre iodura de potasiu, KI, și apă oxigenată, H_2O_2 . Reacția care are loc duce la formarea I_2 și prezența acestuia se pune în evidență cu ajutorul amidonului, prin apariția culorii albastru intens.

Pentru a verifica variația concentrației asupra vitezei de reacție vom efectua experimentul folosind concentrații diferite fie ale soluției de iodură de potasiu (acidulată cu un acid, de exemplu, HCl), fie ale apei oxigenate. Ecuată reacției care are loc este:



Iodul liber se pune în evidență prin apariția culorii albastre, în prezența amidonului.

În acest sens vom utiliza în activitatea experimentală ce urmează soluții de KI (acidulată cu HCl), H_2O_2 , amidon, eprubete, cilindri gradați, pahare Berzelius, pipete și cronometru pentru a măsura intervalul de timp din momentul adăugării H_2O_2 până la formarea I_2 liber.

Activitate experimentală

Acțiunea soluției de apă oxigenată asupra soluțiilor de iodură de potasiu de concentrații diferite

- Pregătește soluții de KI 1M, de apă oxigenată 0,5% și amidon 1%.
- Numerotează 8 eprubete pe care le vei utiliza în experiment.
- Introdu în primele 4 eprubete soluții de KI de concentrații diferite folosind volumele indicate în tabelul ce urmează.
- Adaugă în fiecare din eprubetele notate 1–4 ce conțin soluțiile de KI, câte 1 mL soluție amidon.
- Introdu în eprubetele notate 5–8 câte 5 mL apă oxigenată 0,5%.
- Adaugă conținutul unei eprubete cu apă oxigenată în prima eprubetă cu KI.

- Notează intervalul de timp scurs din momentul adăugării apei oxigenate până la apariția culorii albastre datorată formării I_2 liber.
- Repetă experimentul cu eprubetele notate 2-6, 3-7 și respectiv 4-8.
- Completează corespunzător tabelul cu datele înregistrate.
- Interpretează rezultatele.

Viteza de reacție crește odată cu mărirea concentrației reactanților, fapt demonstrat și de legea vitezei:

$$v = k [KI]^{n_{KI}} [H_2O_2]^{n_{H_2O_2}}$$

Numărul eprubetei	Volum (mL)		Volum soluție (mL) H_2O_2 în eprubetele 5-8	Concentrația KI în soluția rezultată	Timp (secunde)	Viteza reacției $v \approx 1/\Delta t$
	KI (mL)	H_2O (mL)				
1	5	0	5			
2	4	1	5			
3	3	2	5			
4	2	3	5			

*Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

În general, viteza reacțiilor chimice se modifică considerabil sub influența temperaturii; cea mai mare parte a reacțiilor *au loc cu viteza mai mare la temperaturi mai ridicate*. Efectul temperaturii asupra unor procese chimice îl putem deduce din experiența noastră zilnică. Utilizăm frigiderul întrucât alimentele sunt mai puțin perisabile la temperaturi mai mici; arderea lemnului se produce cu viteza apreciabilă la temperaturi ridicate. Conform teoriei cinetico-molecularare, *creșterea temperaturii determină creșterea vitezei particulelor* și, în consecință, crește energia cinetică a particulelor, numărul ciocnirilor în unitatea de timp crescând. Prin urmare, **viteza de reacție este mai mare la temperaturi mai mari (fig. 28.)**.

Pentru a verifica *influența creșterii temperaturii asupra vitezei de reacție*, vom efectua experimental reacția precedentă (dintre KI și H_2O_2); de data aceasta se vor utiliza soluții de aceeași concentrație și vom determina variațiile temperaturii.

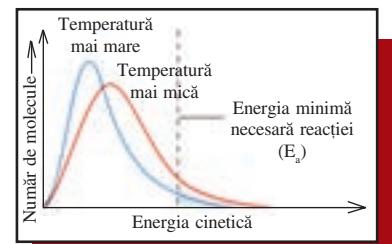


Fig. 28. Distribuția valorilor energiilor cinetice pentru moleculele unui gaz la temperaturi diferite.

Activitate experimentală



Acțiunea soluției de apă oxigenată asupra soluției de iodură de potasiu la temperaturi diferite

- Utilizează soluțiile pregătite pentru experimentul anterior.
- Introdu în 4 eprubete, numerotate 1-4, câte 5 mL soluție de KI 1 M (de aceeași concentrație).
- Adaugă câte 1 mL soluție amidon în fiecare din cele patru eprubete (1-4) conținând soluțiile de KI.

- Introdu în eprubetele 5-8 câte 5 mL soluție apă oxigenată.
- Pune cele opt eprubete cu soluțiile indicate într-un pahar mare Berzelius ce conține apă. Introdu în pahar și un termometru.
- Încălzește cu atenție paharul ce conține cele 8 eprubete.
- Când temperatura ajunge la 20°C (sau altă valoare pe care o notezi) scoate o eprubetă (ex. nr. 1) ce conține soluție KI și o eprubetă ce conține H₂O₂ (ex. eprubeta nr. 5) și introdu conținutul acesteia în prima eprubetă (nr. 1).
- Notează intervalul de timp din momentul adăugării apei oxigenate până la apariția culorii albastre.
- Repetă experimentul când temperatura ajunge la 30°C, 40°C, respectiv 50°C (sau la alte intervale).
- Completează corespunzător tabelul cu datele înregistrate.
- Interpretează rezultatele.

Din determinările efectuate se constată că viteza de reacție crește odată cu creșterea temperaturii.

Numărul eprubetei	Volum (mL) soluție KI	Volum(mL) H ₂ O ₂ în eprubetele 5-8	Temperatura amestecului KI + H ₂ O ₂	Timpul (t) (secunde)	Viteza reacției $v \approx 1/\Delta t$
1	5	5	20°C		
2	5	5	30°C		
3	5	5	40°C		
4	5	5	50°C		

*Ecuația lui Arrhenius

Prin studiile sale, Svante Arrhenius a arătat că, pentru cele mai multe reacții, viteza de reacție crește cu temperatura.

Diagrama din **figura 29** arată creșterea exponențială a constantei de viteză k cu temperatura absolută T (grade Kelvin).

Dependența constantei de temperatură este exprimată prin relația matematică cunoscută sub numele de **ecuația lui Arrhenius**:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

unde:

A = o constantă caracteristică fiecărei reacții (dă informații despre frecvența ciocnirilor);

E_a = energia de activare;

R = constanta gazelor ideale; ($R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$);

T = temperatura absolută (scala Kelvin).

Utilizând ecuația lui Arrhenius se poate evalua *energia de activare* (E_a); prin aplicarea logaritmului natural, se obține:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \ln e, \text{ dar } \ln e = 1 \quad (2)$$



Fig. 29. Diagrama reprezentă creșterea exponențială a constantei de viteză k în funcție de temperatura absolută (T).

și relația devine:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Această expresie (3), este o funcție liniară prin reprezentarea căreia se obține o dreaptă ($y = a - bx$), unde $x = 1/T$, $y = \ln k$, $a = \ln A$ și $b = -E_a/R$.

În consecință, reprezentând $\ln k$ în funcție de $1/T$ se va obține o dreaptă din panta căreia se va putea evalua grafic valoarea energiei de activare (E_a), întrucât $\operatorname{tg} \alpha = -E_a/RT$ (fig. 30).

Energia de activare (E_a) se poate determina prin calcul utilizând relația (3), precum și constantele de viteză k_1 și k_2 la temperaturile T_1 , respectiv T_2 :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad (4), \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \quad (5).$$

Efectuând diferența dintre relațiile (4) și (5) și utilizând proprietățile logaritmilor se obține:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} \quad (6),$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7).$$

Din relația (7) se determină formula matematică pentru calcularea energiei de activare (E_a):

$$E_a = R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (8)$$

Activitate individuală

Pentru reacția:



au fost obținute valorile constanțelor de viteză în funcție de temperatură, notate în **tabelul 9**.

Calculează valoarea energiei de activare, E_a , pentru această reacție, utilizând metoda grafică.

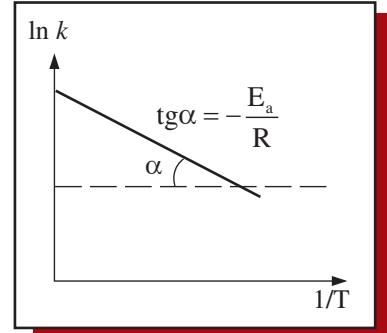


Fig. 30. Determinarea grafică a energiei de activare.

T(K)	$k(\text{s}^{-1})$	$\ln k$
293	$2,0 \cdot 10^{-5}$	-10,82
303	$7,3 \cdot 10^{-5}$	-9,53
313	$2,7 \cdot 10^{-5}$	-8,22
323	$9,1 \cdot 10^{-5}$	-7,00
333	$2,9 \cdot 10^{-5}$	-5,84

Tabelul 9. Valorile constanțelor de viteză în funcție de temperatură pentru reacția: $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

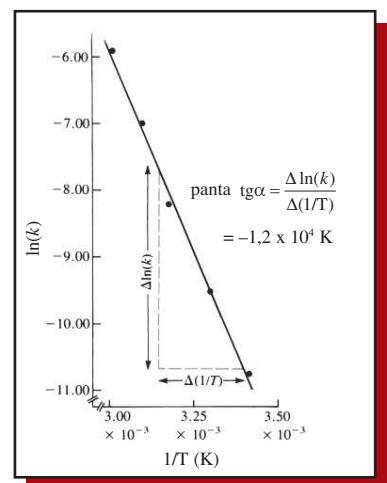


Fig. 31. Valoarea energiei de activare pentru reacția: $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ se poate determina din panta dreptei.

R Pentru a determina valoarea energiei de activare trebuie să reprezentăm grafic valorile pentru $\ln k$ (Oy) în funcție de $1/T$ (fig. 31).

Valoarea găsită pentru $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R} = -1,2 \cdot 10^4 \text{ K}$, deci

$$E_a = -R \operatorname{tg} \alpha = -(8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(-1,2 \cdot 10^4 \text{ K}) = 1 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Peste 90 % din procesele chimice industriale au loc în prezența catalizatorilor.

Termenul numit **cataliză** a fost introdus de chimistul suedez J. J. Berzelius (1836), care a studiat acest fenomen.

- **Sinteza amoniacului:**

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ are loc în prezența catalizatorului de Fe; dacă se adaugă ca promotori K_2O și Al_2O_3 (1,3 %), activitatea catalizatorului se mărește considerabil.

- La sinteza amoniacului catalizatorii de Fe sunt „otrăviți” de CO, urme de O_2 și compuși cu sulf.

Compușii plumbului sunt foarte toxici; inhalarea de aer poluat cu plumb determină trecerea plumbului în sânge care are efecte nocive asupra activității cerebrale. Din acest motiv, multe țări au renunțat la utilizarea tetraetilplumbului ca inhibitor al procesului de combustie a benzinei.

Influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție

Catalizatorii sunt substanțe care măresc viteza unor reacții ce au loc și în absența acestora, dar cu viteză mai mică.

În general, catalizatorii se adaugă proceselor chimice în cantități mici.

Catalizatorii măresc viteza de reacție fără a se consuma pe parcursul acestora; la finalul procesului ei se găsesc în cantitate nemodificată.

Catalizatorii se întâlnesc frecvent într-o mare varietate de reacții: procese chimice industriale, reacții chimice din atmosferă și din apa oceanelor; cele mai multe procese biochimice din organismul uman și din toate organismele vii sunt catalizate de enzime.

Reacții chimice pot avea loc în:

- **cataliză omogenă** – reactanții și catalizatorul sunt într-o singură fază, de regulă *lichid–lichid* sau *gaz–gaz*;

- **cataliză eterogenă** – reactanții și catalizatorii se găsesc în *faze diferite*, de regulă catalizatorul solid și reactanții lichizi sau gazoși; în acest tip de cataliză un rol important îl are **suportul de catalizator** care îmbunătățește rezistența mecanică a catalizatorului.

Unele substanțe, adăugate procesului chimic au proprietatea de a mări/ micșora activitatea catalizatorilor, respectiv viteza de reacție. Astfel se disting:

- **Promotori** – substanțe care măresc considerabil activitatea catalizatorilor; de remarcat că, în absența catalizatorilor, promotorii nu măresc viteza de reacție.

- **Otrăvuri** – substanțe care au capacitatea de a reduce sau de a anula activitatea catalizatorilor.

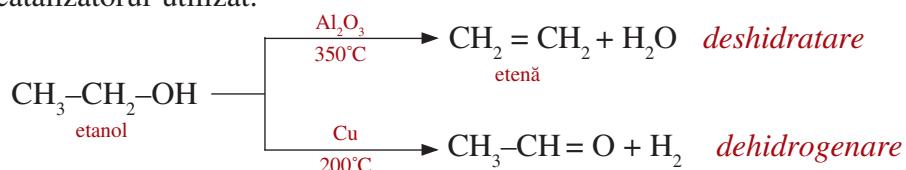
- **Inhibitori** – substanțe care micșorează viteza de reacție, acționând asupra reactanților, și nu asupra catalizatorilor. De exemplu:

→ înnegrirea legumelor și fructelor este cauzată de reacții de oxidare în aer; acidul ascorbic (vitamina C) împiedică reacția de oxidare, acționând ca inhibitor.

→ tetraetilplumbul, $(C_2H_5)_4Pb$, este un *inhibitor* al reacției de oxidare spontană a benzinei; acest aditiv adăugat benzinei *încetinește arderea*, asigurând o viteză moderată a procesului de combustie; din acest motiv tetraetilplumbul este numit și *antidetonant*.

O caracteristică importantă a catalizatorilor este **selectivitatea** manifestată prin faptul că au capacitatea de a favoriza numai o anumită reacție, din mai multe posibile.

De exemplu, etanolul, poate forma compuși diferenți în funcție de catalizatorul utilizat:



În **tabelul 10** sunt prezentate câteva procese catalitice cu importanță practică.

Procesul tehnologic	Etapa intermedieră catalizată	Catalizatorul
<i>Obținerea acidului sulfuric</i>	Etapa intermedieră de oxidare a SO_2 : $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ <p><i>Catalizatorii nu deplasează echilibrul chimic; ei măresc atât viteza reacției directe, cât și a reacției inverse.</i></p>	Pt, V_2O_5 ; promotori: sulfați ai metalelor alcaline; suport pentru catalizatori: silicagel, cuarț, kiselgur
<i>Obținerea acidului azotic</i>	Etapa intermedieră de oxidare a NH_3 la NO : $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	Pt; promotor – Rh
<i>Obținerea margarinei</i>	Hidrogenarea legăturilor duble din uleiurile vegetale: $\text{>C}=\text{C}< + \text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	Ni (Raney), Pd
<i>Purificarea gazelor și a aerului</i>	Oxidarea CO la CO_2 : $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	Pt, Pd, Cu

Tabelul 10. Procese catalitice cu importanță practică

*Enzimele

Enzimele sunt biocatalizatorii proceselor biochimice din organismele vii. Au rol determinant în metabolism și contribuie în mod esențial la reglarea acestuia. Enzimele au o mare specificitate, întrucât o enzimă catalizează o singură reacție (fig. 33).

Enzimele care conferă specificitate reacțiilor pe care le catalizează sunt *proteine*; ele acționează independent (*enzime proteice*) sau împreună cu *coenzime* (neproteice).

Multe enzime au fost denumite prin adăugarea sufixului **aza/aze** la numele substratului sau la numele procesului pe care îl catalizează (**oxireductaze, hidrolaze, liaze, izomeraze s.a.**)

Procesele chimice catalizate de enzime sunt de 10^8 până la 10^{20} ori mai rapide decât cele necatalizate.



*Activitate experimentală

Descompunerea cloratului de potasiu

- Introdu într-o eprubetă o cantitate mică de clorat de potasiu ($KClO_3$) solid (un vârf de spatulă).
 - Încălzește cu atenție conținutul eprubetei (fig. 34).

*Catalizatorii autoturis-
melor și automobilelor au
rol important pentru pro-
tecția mediului; prin inter-
mediul lor, gazele de eșa-
pament care conțin oxizi
poluanți (CO și NO) sunt
transformate în gaze ne-
toxice (CO_2 , NO_2) (fig. 32).*

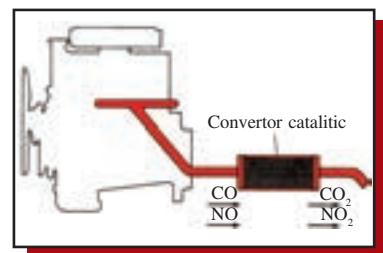


Fig. 32. Convertor catalitic pentru automobile.

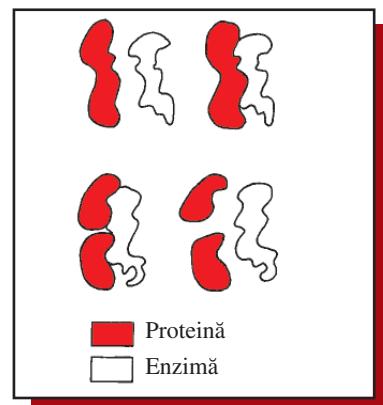


Fig. 33. Actiunea enzimelor.



Fig. 34. Descompunerea cloratului de potasiu.

Descompunerea cloratului de potasiu ($KClO_3$) este un proces endoterm care se produce la temperaturi mai mari de $400^\circ C$; dacă se adaugă o mică cantitate de MnO_2 (catalizator), reacția are loc în jurul temperaturii de $250^\circ C$.

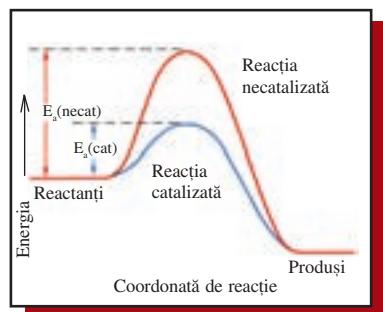
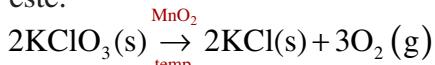


Fig. 35. Diagrama energetică pentru o reacție chimică necatalizată și catalizată.

- Verifică natura gazului degajat cu un bețișor de lemn, incandescent.
- Repetă experiența cu o altă eprubetă ce conține $KClO_3$ solid și o cantitate mică de MnO_2 .
- Verifică din nou natura gazului cu bețișorul incandescent.
- Compară intervalul de timp în care s-a evidențiat gazul pentru cele două experimente.

Ecuația reacției este:



Descompunerea cloratului de potasiu are loc mai rapid în prezența catalizatorului (MnO_2).

 **Activitate experimentală**

Descompunerea apei oxigenate

- Introdu într-o eprubetă aproximativ 4 mL apă oxigenată.
- Adaugă un vîrf de spatulă de MnO_2 solid.

Se observă o degajare abundentă de O_2 , conform reacției:



Catalizatorii măresc viteza de reacție, micșorând energia de activare a reacției chimice (fig. 35).

*Influența suprafeței de contact asupra vitezei de reacție

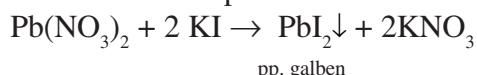
Viteza de reacție depinde de mărimea particulelor reactante.

 **Activitate experimentală**

Reacția dintre azotatul de plumb și iodura de potasiu

- Introdu într-o eprubetă un vîrf de spatulă de pulbere de azotat de plumb.
- Adaugă un vîrf de spatulă de iodură de potasiu.
- Repetă experimentul utilizând soluții de azotat de plumb și iodură de potasiu (fig. 36).

Ecuația reacției în cele două experimente este:



Când reactanții sunt în stare solidă, reacția are loc cu viteză mai mică la suprafața de contact dintre cele două substanțe solide. În soluție, reacția este practic instantanee și are loc în toată masa de reacție. Precipitatul galben de PbI_2 apare rapid.

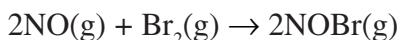
În concluzie, *o suprafață de contact mare între reactanți determină creșterea vitezei de reacție.*



Fig. 36. Reacția dintre soluțiile de $Pb(NO_3)_2$ și KI .

APLICAȚII – NOȚIUNI DE CINETICĂ CHIMICĂ

- 1.** Completează corespunzător spațiile libere:
- Viteza de reacție exprimă variația reactanților și în unitatea de timp.
 - Viteza de reacție are semnul cind indică variația concentrației reactanților.
 - Vitezele de reacție sunt direct proporționale cu stoechiometrii.
 - Legea vitezei de reacție arată dependența vitezei de reacție de concentrația
 - *e. Energia minimă a particulelor pentru a forma se numește energie de activare.
- 2.** Alege afirmația/afirmațiile corectă/corecte:
- Viteza de reacție este independentă de temperatură.
 - Unitatea de măsură pentru viteza de reacție este mol/L.
 - Catalizatorii măresc viteza de reacție.
 - Viteza de reacție crește în timp.
 - *e. Otrăvurile sunt substanțe care au capacitatea de a reduce sau de a anula activitatea catalizatorilor.
- 3.** Înțând seama de influența temperaturii asupra vitezei de reacție explică de ce:
- animalele care hibernează pot sta o perioadă lungă de timp fără mâncare;
 - insectele se mișcă mai încet în perioadele mai reci;
 - carnea se păstrează mai bine în congelator decât în frigider.
- 4.** Pentru reacția în fază gazoasă dintre monoxidul de azot și brom la 273°C:



au fost obținute următoarele informații:

Nr. crt.	Concentrații mol/L		Viteza inițială de formare a NOBr (mol/L · s)
	[NO]	[Br ₂]	
1	0,1	0,1	12
2	0,1	0,2	24
3	0,2	0,1	48
4	0,3	0,1	108

Determină:

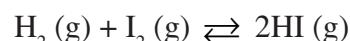
- legea vitezei pentru reacția indicată;
 - valoarea constantei de viteză;
 - relația dintre viteza de formare a NOBr și viteza de transformare a Br₂;
 - viteza de formare a NOBr când [NO] = 0,15 mol/L și [Br₂] = 0,25 mol/L.
- R** a. $v = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$; b. $k = 1,2 \cdot 10^4 (\text{mol/L} \cdot \text{s})^{-1}$;
- c. $\frac{\Delta[\text{NOBr}]}{2\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$; d. $\frac{\Delta[\text{NOBr}]}{\Delta t} = 68 \text{ mol/L} \cdot \text{s}$.

***5.** O reacție fiziologică importantă cu expresia legii vitezei de reacție $v = k[A]$ are energia de activare de 45 kJ/mol, la temperatura corpului (37°C). În absența catalizatorilor, constanta de viteză a reacției este de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Pentru a fi eficientă în corpul uman, unde reacția este catalizată de enzime, constanta de viteză trebuie să aibă valoarea minimă de $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dacă energia de activare este singurul factor afectat de prezența enzimei, determină cu cât trebuie să scădă energia de activare pentru a se ajunge la viteza dorită.

R $E_a = 35,5 \text{ kJ/mol}$; scade cu 9,5 kJ/mol.

***6.** Automobilele trebuie prevăzute cu un sistem catalitic care să reducă poluarea prin transformarea monoxidului de carbon și a benzinei nearse în CO₂. Explică necesitatea utilizării catalizatorului în acest sistem.

***7.** Reacția de sinteză a acidului iodhidric



are expresia legii vitezei:

$$-\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

și constantele de viteză cu valorile:

$$k_1 = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ la } t_1^0 = 302^\circ\text{C}$$

$$k_2 = 0,950 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ la } t_2^0 = 508^\circ\text{C}$$

Calculează:

- valoarea energiei de activare E_a și a constantei A pentru reacția dată;
- valoarea constantei de viteză k la 375°C.

TEST DE EVALUARE

1. Alege termenul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

a. Viteza de reacție exprimă variația concentrației în unitatea de (volum/timp).

b. Variația concentrației reactanților sau produsilor se întâlnește în expresia vitezei (medie/momentană).

2. Stabilește asociațiile corespunzătoare dintre noțiunile coloanei **A** și cele indicate în coloana **B** înscriind în dreapta cifrelor din coloana **A**, literele corespunzătoare din coloana **B**.

A

- 1.** Viteza de reacție
- 2.** Constanta de viteză

***3.** Energia de activare

***4.** Catalizatorii

B

- a.** pentru procesele biochimice poartă numele de enzime.
- b.** este egală cu diferența dintre energia complexului activat și energia reactanților.
- c.** se exprimă în mol/L · s.
- d.** reprezintă o asociație temporară bogată în energie.
- e.** depinde de natura reactanților și de condițiile de reacție.

3. Viteza unei reacții între 2 reactanți A și B a fost măsurată pentru diferite concentrații, conform tabelului:

Nr. crt.	Concentrații mol/L		Viteza (mol/L · s)
	[A]	[B]	
1	0,1	0,1	$4 \cdot 10^{-5}$
2	0,1	0,2	$4 \cdot 10^{-5}$
3	0,2	0,1	10^{-5}

Determină:

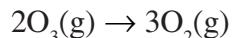
- a.** legea vitezei de reacție;
- b.** valoarea constantei de viteză;
- c.** viteza de reacție dacă $[A] = 0,05$ mol/L și $[B] = 0,1$ mol/L.

c. Legea vitezei exprimă dependența vitezei de reacție de concentrația (reactanți/produsi).

***d.** Viteza de reacție cu creșterea temperaturii (crește/scade).

***e.** Ecuația lui Arrhenius exprimă dependența constantei de viteză de (concentrație/temperatură).

4. a. Stabilește în ce relație se află viteza de descompunere a ozonului și cea de formare a oxigenului din următoarea reacție:



b. Dacă viteza de formare a oxigenului, $\Delta[\text{O}_2]/\Delta t$, este $6 \cdot 10^{-5}$ mol/L · s la un moment dat, calculează viteza de descompunere a ozonului, $\Delta[\text{O}_3]/\Delta t$, la același moment.

5*. O reacție biochimică ce are loc în corpul uman se produce cu o viteză de 10^4 ori mai mare decât în condiții de laborator, la aceeași temperatură, dar fără prezența enzimelor.

Cum influențează enzimele energia de activare și viteza de reacție?

DE CE?

Transformarea materiilor prime din natură în produse finite pentru satisfacerea nevoilor de bază, fără de care existența noastră nu ar fi posibilă, presupune **o mare varietate de procese chimice** (fig. 37). Din cauza *multitudinii de posibilități și aspecte ale reacțiilor chimice organice*, este dificil de identificat un criteriu convenabil de clasificare a proceselor chimice, care să includă toate tipurile întâlnite. Astfel, clasificarea reacțiilor compușilor organici se face după mai multe criterii, dintre care amintim: *criteriul tehnologic, criteriul kinetic, viteza de reacție, criteriul mecanismului de reacție*.

Utilizând *criteriul tehnologic*, reacțiile compușilor organici, enumerate generic și procese chimice fundamentale, se clasifică după *natura proceselor chimice* ce au loc: *halogenarea, nitrarea, alchilarea, sulfonyarea* și. a. Despre acestea ai studiat în clasa a XI-a.

Un criteriu general pentru clasificarea reacțiilor compușilor organici este cel care ține seama de *mecanismul reacției*. Înțând cont de acest criteriu, varietatea mare a reacțiilor compușilor organici se restrâng la *patru tipuri fundamentale*, după cum ai aflat în studiul chimiei din clasa a XI-a:

- Reacții de substituție
- Reacții de adiție
- Reacții de eliminare
- Reacții de transpoziție

Clasificarea reacțiilor compușilor organici *după mecanismul lor*, reprezintă de fapt gruparea multitudinii reacțiilor cunoscute pe baza *modului de comportare a substanțelor participante la reacții* în timpul desfășurării acesteia.

Pe parcursul unei transformări chimice, moleculele suferă modificări mai mult sau mai puțin profunde; acestea nu au loc dintr-o dată, ci pas cu pas, în etape intermediare, specifice fiecărui proces. *Succesiunea etapelor intermediare prin care reactanții se transformă în produși reprezintă mecanismul de reacție*.

În consecință, *mecanismul de reacție reprezintă descrierea în detaliu a etapelor de transformare, a identificării intermediarilor ce se formează și se consumă în diferite etape, a stabilirii legăturilor chimice care se desfac și se refac în timpul transformării chimice*.

Studiul mecanismelor de reacție presupune cunoașterea unor caracteristici specifice ale proceselor chimice definite prin:

- Variația energiei moleculelor inițiale, a intermediarilor și a produșilor de reacție – *criteriul energetic* (termodynamic).



Fig. 37. Procesele chimice ale compușilor organici produc o mare varietate de substanțe cu aplicații practice.

Reactivitatea chimică a unei particule (atom, ion, radical, moleculă) exprimă capacitatea acesteia de a participa la o transformare chimică.

Reactivitatea chimică a unei particule este determinată de structura sa internă și de condițiile externe (temperatură, concentrație, presiune, catalizator și. a.) în care interacționează cu o altă particulă denumită reactant.

Compușii organici conțin preponderent în structura lor legături covalente (fig. 38).

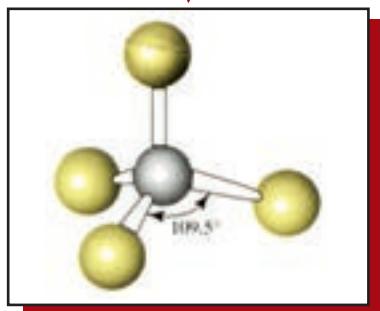


Fig. 38. Modelul structural al metanului – hidrocarbura cu structura cea mai simplă și cu importanță deosebită.

Scindarea unei legături covalente dintr-o moleculă organică este determinată de condițiile energetice, de mediul de reacție, de natura reactantului și. a.

Homoliză (Gr. *homo* = la fel; *liză* = desfacere)

Heteroliză (Gr. *hetero* = diferit; *liză* = desfacere)

Radicalii liberi ai hidrocarburilor, carbocationii și carbanionii, sunt specii chimice foarte reactive cu durată de existență foarte redusă.

Radicalii liberi ai hidrocarburilor sunt specii chimice care au un orbital ocupat cu un singur electron la unul din atomi.

• Viteza cu care se desfășoară transformările etapelor intermedii ale procesului chimic – **criteriul cinetic**.

• Modul în care se desfac legăturile covalente ale reactanților și respectiv formarea noilor legături în produșii de reacție – **criteriul electronic**.

În cele ce urmează vom studia *posibilitățile de scindare (desfacere) a legăturilor chimice existente în moleculele substanțelor participante la reacție, intermediarii care se formează și modul în care aceștia se unesc pentru a forma produșii de reacție.*

Intermediari în reacțiile chimice din chimia organică. Intermediari radicalici și ionici

Reacțiile compușilor organici sunt procese complexe în cursul cărora se desfac și se refac legături covalente.

Prin *scindarea legăturilor covalente* din moleculele inițiale se formează *fragmente cu reactivitate considerabil mărită* față de moleculele din care provin, denumiți adesea *intermediari*.

Recombinarea acestor fragmente (intermediari) prin stabilirea unor noi legături covalente determină formarea produșilor de reacție.

Scindarea legăturii covalente poate avea loc prin

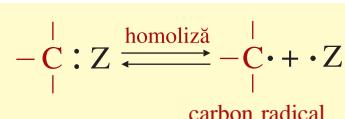
Homoliză, când se formează intermediari radicalici; dubletul electronic al legăturii care se desface revine în egală măsură celor doi atomi.



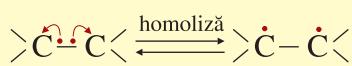
Heteroliză, când se formează intermediari ionici; dubletul electronic al legăturii care se desface revine unuia dintre atomi.



În *scindările homolitice* fiecare atom al legăturii covalente păstrează unul din electroni; astfel se formează fragmente neutre numite **radicali liberi**. În reacțiile compușilor organici *homoliza* are loc cu formarea unui **radical liber** al carbonului, numit și **carbon radical**.



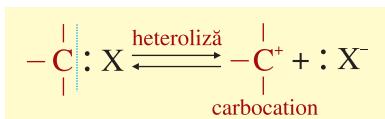
Prin *scindarea heterolitică a unui dublet π* (dintr-o legătură multiplă) se formează *fragmente cu caracter de diradical*:



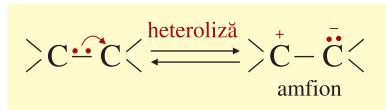
Reacțiile în care intervin scindările homolitice se numesc *reacții homolitice* sau *reacții radicalice*.

În **scindările heterolitice** unul din atomii legăturii covalente păstrează cei doi electroni, devenind **anion** (ion negativ), iar celălalt atom cu deficit electronic devine **cation** (ion pozitiv).

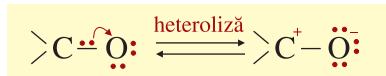
În reacțiile compușilor organici, heteroliza are loc cu formarea unui **carbocation** sau a unui **carbanion**.



Prin *scindarea heterolitică a dubletului π* vor rezulta amfioni (fragmente ce au ambele sarcini):



Pentru legăturile multiple eterogene, sensul heterolizei este determinat de diferența de electronegativitate a atomilor uniți prin covalență multiplă; dubletul de legătură va apartine atomului cu electronegativitate mai mare:



Reacțiile în care intervin scindări heterolitice se numesc *reacții heterolitice* sau *reacții ionice*.

În reacțiile din chimia organică, molecula organică care participă la reacție se numește adesea **substrat** și partenerul cu care reacționează se numește **reactant** (în majoritatea reacțiilor fiind o moleculă anorganică). Pentru ca **reactantul** să intervină eficient în transformarea chimică a **substratului**, acesta trebuie să se scindeze în același mod ca și substratul.

Astfel, reactanții întâlniți în chimia organică se pot clasifica după cum urmează:

- **reactanți radicalici** ($\text{H}\cdot$, $\text{X}\cdot$, $\text{NO}_2\cdot$ și a.);
- **reactanți nucleofili** (Nu^-) – anionii reactantului, având surplus de electroni, atacă în molecula substratului centre cu densitate scăzută (**carbocationi**); exemple de **reactanți nucleofili** frecvent întâlniți: X^- (halogenură), HO^- , CN^- , NH_3 , H_2O ;
- **reactanți electrofili** (E^+) – cationii reactantului, având *deficit de electroni*, atacă în molecula substratului centre cu densitate electronică mărită (**carbanioni**); reactanți electrofili frecvent întâlniți: H^+ , R^+ , H_3^+O^+ , X^+ .

În consecință:

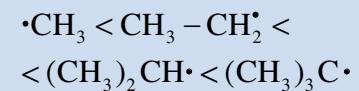
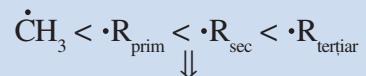
Refacerea legăturilor covalente în produșii de reacție presupune legarea speciilor formate prin scindarea substratului de fragmentele reactantului, în concordanță cu caracterul electronic al acestuia.

Stabilitatea relativă a radicalilor liberi depinde de energia lor; cu cât sunt mai săraci în energie cu atât sunt mai stabili.

Un radical este mai stabil decât altul dacă energia necesară formării lui (energia de disociere a legăturii $\text{C}-\text{H}$) este mai mică.

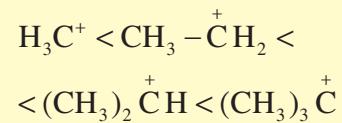


Stabilitatea carbon-radicalilor crește în ordinea:



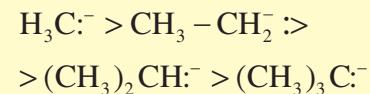
Carbocationii sunt specii chimice care conțin la unul din atomii de carbon un orbital p neocupat cu electroni.

Stabilitatea relativă a carbocationilor crește cu numărul de grupe alchil legate de atomul cu deficit electronic:



Carbanionii sunt specii chimice ce conțin la unul din atomii de carbon un orbital ocupat cu doi electroni.

Stabilitatea lor variază invers față de stabilitatea carbocationilor, în ordinea:



Tinând cont de clasificarea reacțiilor în funcție de mecanismul de reacție (*adiție, substituție, eliminare, transpoziție*) și de faptul că reacțiile decurg radicalic nucleofil, electrofil se poate vorbi de: *adiții radicalice* (AR), *adiții nucleofile* (AN), *adiții electrofile* (AE).

Analog, *substituțiile* pot fi: SR, SN, SE, precum și *eliminările și transpozițiile*.

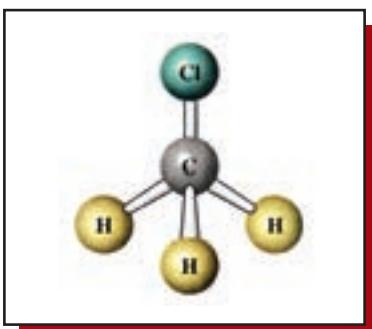
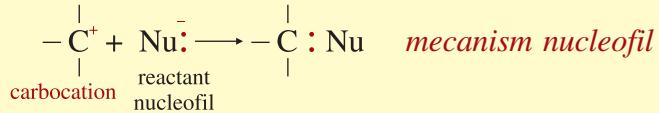
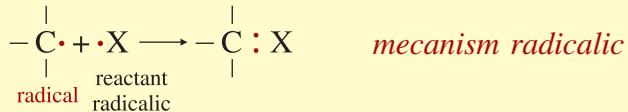


Fig. 39. Modelul structural al clorometanului.

Amintește-ți!

Halogenarea alcanilor are loc în condiții termice sau fotochimice, în prezența Cl_2 sau Br_2 ; halogenarea alcanilor nu este un proces selectiv având loc cu formarea unui amestec de compuși halogenați, în diferite proporții, în funcție de raportul de combinare alcan/halogen.



Activitate individuală

1. Indică posibilități de scindare ale reactanților:

a. NaOH; b. Cl_2 ; c. H_2O ; d. HCN; e. HCl.

2. Se consideră hidrocarburile (substrat):

A. C_2H_4 ; B. C_2H_2 ; C. C_6H_6 ; D. C_2H_6 și reactanții: a. Br_2/CCl_4 ; b. HCl; c. Cl_2 ; d. H_2O .

Pe baza cunoștințelor din clasele anterioare și a tipurilor de scindări ale reactanților, scrie ecuațiile reacțiilor chimice posibile.

În continuare vor fi prezentate câteva mecanisme de reacție pentru unele reacții de halogenare, întâlnite în studiul chimiei organice din anii anteriori, reacții ce conduc la compuși cu importanță practică.

Clorurarea metanului

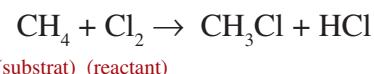
Activitate individuală

1. Scrie ecuațiile reacțiilor de clorurare a metanului știind că se formează amestec de mono-, di-, tri- și tetraclorometan.

2. Indică utilizările practice ale compușilor obținuți la **exercițiul 1**.

*Halogenarea alcanilor are loc printr-un mecanism homolitic înlăncuit; este o reacție de substituție, care are loc prin intermediul radicalilor, cunoscută sub numele de *substituție radicalică*.*

În reacția dintre metan și clor în raport molar 1 : 1, se formează preponderent monoclorometanul (fig. 39):



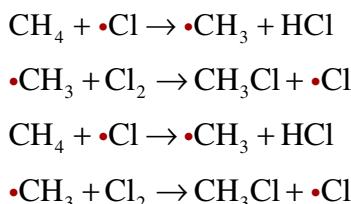
Mecanismul homolitic înlăntuit parurge trei etape: *inițierea, propagarea și intreruperea lanțului de reacții*.

• *Inițierea* – are loc cu scindarea homolitică a moleculei de reactant (Cl_2) în condiții fotochimice:

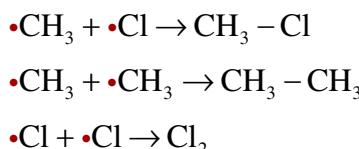


Atomii liberi de clor formați au reactivitatea mult mai mare decât clorul în stare moleculară (Cl_2).

• *Propagarea* – este etapa în care atomii de clor rezultați în sistem reacționează cu moleculele de metan formând radicali liberi metil ($\cdot\text{CH}_3$) care, având reactivitate mare, la ciocnirea cu o moleculă de clor, formează molecule de CH_3Cl și un atom liber de clor ($\cdot\text{Cl}$); atomul de clor reia lanțul de reacție, procesul se repetă continuu, atât timp cât apar particule de natură radicalică ($\cdot\text{CH}_3$ și $\cdot\text{Cl}$):



• *Întreruperea* – reprezintă etapa în care particulele cu caracter radicalic din sistem se unesc între ele (*coligare*) formând molecule stable, iar lanțul de reacții nu mai continuă:



Obținerea celorlalți compuși clorurați ai metanului se formează tot prin mecanism homolitic înlăntuit (SR), asemănător celui descris anterior.

Compușii clorurați ai metanului au multiple utilizări. Astfel, clorura de metil se folosește ca agent frigorific și agent de metilare; clorura de metilen, cloroformul și tetraclorura de carbon sunt utilizări ca solvenți pentru uleiuri și grăsimi. Totodată, clorura de metilen este folosită și ca decapant pentru piese metalice, iar tetraclorura de carbon ca agent pentru stingerea incendiilor.

Activitate individuală

1. Reprezintă etapele mecanismului homolitic înlăntuit (SR) pentru obținerea celorlalți produși clorurați ai metanului (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4).
2. Precizează etapa în care se formează ca produs secundar 1,1,2,2-tetracloroetan.

Știajă că ...

...compușii halogenăți sunt toxici și cancerigeni.

...unii compuși halogenăți ai metanului și etanului au acțiune narcotică fiind utilizări ca anestezice (CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ și. a.).

...compușii halogenăți au acțiune poluantă atât asupra organismelor (sunt utilizări ca insecticide) cât și asupra mediului înconjurător (apă, aer, sol).

...freonii, derivați fluoro-clorurați ai metanului, sunt compuși organici cu aplicații practice deosebite (agensi frigorifici, lichid răcitor pentru aparate de aer condiționat, solvenți pentru spray-uri), dar în același timp extrem de poluanți pentru atmosferă (fig. 40).



Fig. 40. Freonii sunt utilizări ca solvent sub presiune în tuburile spray-urilor.



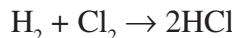
- Acidul clorhidric este un gaz incolor cu miros puternic, iritant, cu acțiune corosivă asupra căilor respiratorii.

Sinteza acidului clorhidric

Mecanisme de reacție asemănătoare celui prezentat anterior se pot descrie și pentru sinteza unor *substanțe chimice anorganice*.

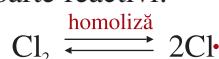
Astfel, *sinteza acidului clorhidric* are loc printr-un mecanism homolitic înlănituit, parcurgând cele trei etape cunoscute: *inițierea*, *propagarea* și *întreruperea*.

Ecuația reacției de sinteză a acidului clorhidric este:

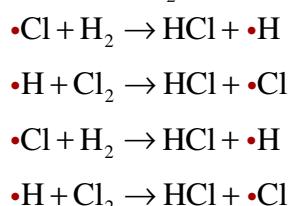


Etapele mecanismului procesului chimic pentru sinteza HCl sunt:

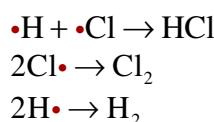
- *Inițierea* – molecula de Cl₂ se scindează homolitic în prezența luminii, formând atomii de clor foarte reactivi:



- *Propagarea* – succesiunea de reacții se datorează interacțiunii dintre atomii de clor și moleculele de H₂:



- *Întreruperea* se produce când particulele cu caracter radicalic (•H și •Cl) se unesc între ele, întrerupând astfel lanțul de reacții:



Acidul clorhidric obținut prin sinteza din elemente prezintă *multiple aplicații practice*: în industrie, pentru decaparea cuprului, curățirea oțelului, obținerea unor cloruri, obținerea unor solvenți, sinteze organice, obținerea unor produse farmaceutice și a.

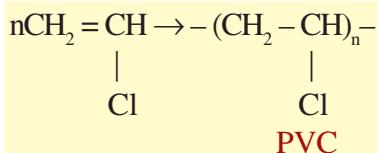


Fig. 41. Obiecte din material plastic obținut prin polimerizarea clorurii de vinil.

Activitate individuală

1. O utilizare importantă a acidului clorhidric constă în adiția sa la acetilenă pentru obținerea clorurii de vinil, monomer important în industria maselor plastice (fig. 41). Se obțin 2240 m³ acetilenă (c. n.) utilizând carbid de puritate 80%. Acetilena obținută se folosește pentru obținerea clorurii de vinil.

Determină:

- tipul reacțiilor ce au loc;
- masa de carbid necesară;
- masa de clorură de vinil obținută la un randament de 90%;
- volumul soluției de HCl 5 M utilizat.

Clorurarea etenei cu acid clorhidric

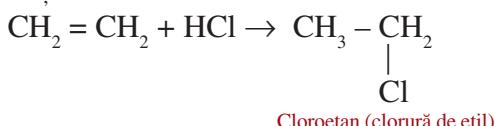
Halogenarea alchenelor prin adiție are loc în prezența X_2 (Cl_2 , Br_2) sau a hidracizilor (HCl , HBr , HI).

Activitate individuală

- Utilizând cunoștințele de chimie organică din anii anteriori, scrie ecuațiile reacțiilor indicate:
 - bromurarea etenei și a propenei cu Br_2/CCl_4 ;
 - monoclorurarea etenei și propenei cu HCl .
- Precizează importanța practică a reacției 1.a.

*Adiția hidracizilor (HCl , HBr , HI) la alchene are loc prin mecanism electrofil; este o reacție de adiție care are loc prin intermediul protonului (H^+) – reactant electrofil, cunoscută sub numele de *adiție electrofilă*.*

De exemplu, prin adiția acidului clorhidric la etenă se obține cloroetanul (clorura de etil), compus cunoscut sub denumirea uzuală de *kelen*, utilizat ca anestezic ușor:

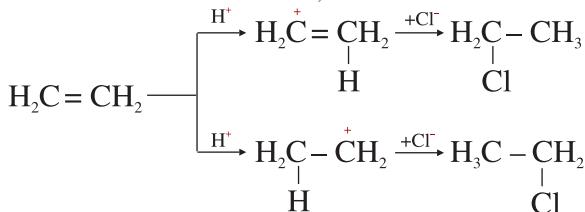


Reactantul electrofil, protonul (H^+), se formează prin ionizarea acidului clorhidric:



Reactantul electrofil formează cu un atom de carbon al etenei legătură σ_{C-H} , iar celălalt atom de carbon al legăturii duble rămâne cu un orbital liber (carbocation).

În cazul etenei, structura fiind simetrică, oricare din cei doi atomi de carbon poate să devină carbocation și să fixeze în final halogenul (Cl^-):



Activitate individuală

- Știind că la halogenarea prin adiție cu X_2 a alchenelor, molecula halogenului scindează heterolitic, reprezintă mecanismul AE pentru adiția Cl_2 la etenă.

- Adiția hidracizilor la alchene asimetrice, prin mecanismul AE prezentat anterior, se desfășoară pe baza regulii lui Markovnikov.

Tinând cont de aceasta, reprezintă mecanismul AE pentru adiția HCl la propenă.

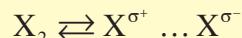
Știajă că ...

... sucul gastric din stomac conține HCl în concentrație de 0,2–0,3%.

Amintește-ți!

De fapt, ionizarea HCl în soluție apoasă descurge cu formarea ionului H_3O^+ .

În scrierea simplificată se admite $H_3O^+ = H^+$.



Stabilitatea carbocationului la C_{sec} este mai mare decât la C_{primar} .

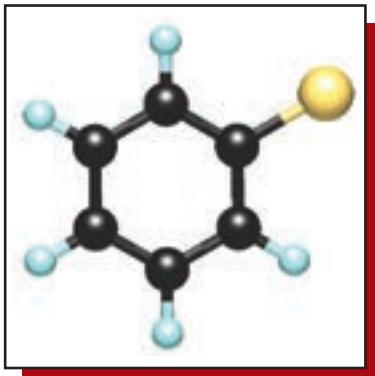
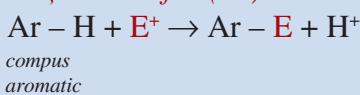


Fig. 42. Modelul structural al monoclorobenzenului.

Majoritatea reacțiilor de substituție la care participă nucleul aromatic sunt reacții de substituție cu **reacanți electrofili (E⁺)**:



În complexul intermediar format, cei doi substituenți (H și Cl) sunt legați de atomul de C al ciclului prin legături covalente σ și din acest motiv se numește complex σ .

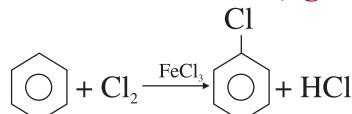
Caracteristic pentru reacția de substituție electrofilă a sistemelor aromatică este faptul că noua legătură substrat-reactant se formează înainte ca legătura substrat-hidrogen să se desfășeze.

Clorurarea catalitică a benzenului

Halogenarea arenelor reprezintă un proces chimic important în chimia organică.

Clorobenzenul se obține prin clorurarea catalitică a benzenului. Mecanismul reacției este heterolitic, fiind o *substituție electrofilă*.

Reacția de sinteză a clorobenzenului (fig. 42):



Etapele mecanismului sunt:

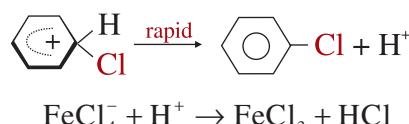
Etapa 1 Reactantul electrofil (Cl^+) se formează prin interacția dintre catalizator și molecule de halogen; FeCl_3 scindează heterolitic molecule Cl_2 :



Etapa 2 Cationul Cl⁺ (reactantul electrofil) atacă molecule benzenului pe care o polarizează și formează **complexul σ** :



Etapa 3 Se formează **monoclorobenzenul** prin heteroliza legăturii C–H, cu refacerea nucleului aromatic simultan cu cedarea hidrogenului substituit ca *proton* (H^+); în același timp, se regenerează catalizator, FeCl_3 , prin intermediul bazei conjugate (FeCl_4^-) din sistem:



Clorobenzenul se utilizează în special pentru sinteza insecticidului D.D.T. (diclorodifeniltricloroetan) utilizat ca *insecticid de contact și de ingestie*, la combaterea malariei. În agricultură a fost interzis, în general, din cauza persistenței în sol și în apă.

Activitate individuală

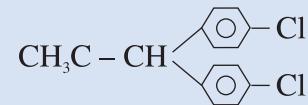
1. La clorurarea catalitică a benzenului se obține o masă de reacție ce conține benzen nereacționat, monoclorobenzen, diclorobenzen și triclorobenzen în raport molar 2 : 5 : 2 : 1. Calculează:

- procentul de clor din masa de reacție;
- conversia utilă, conversia totală și randamentul;
- masa de monoclorobenzen obținută în condițiile precizate, dacă se utilizează 1 560 kg benzen.

Ştiajă că ...

... D.D.T.-ul a fost obținut prima dată de Ziedler (1873), dar proprietățile sale de insecticid sunt descoperite de P. Müller (1939) pentru care acesta primește Premiul Nobel.

... D.D.T.-ul a fost utilizat în timpul celui de-al Doilea Război Mondial pentru distrugerea paraziților (păduchilor) și a țânțarilor care au răspândit malaria.



p,p'-dichlorodiphenyltrichloroethane
(D.D.T.)

*APLICAȚII – MECANISME DE REACȚIE

1. Completează corespunzător spațiile libere:

a. În scindările heterolitice se formează intermediari

b. Carbocationii sunt specii chimice cu electronic și au sarcină

c. Anionii reactantului se numesc reactanți și atacă centre de densitate electronică

d. Sinteza monoclorometanului are loc prin mecanism înlăncuit numit radicalică.

e. Radicalii sunt specii chimice care au un ocupat cu un singur electron la unul din atomi.

2. Alege afirmația/afirmațiile corectă/corecte:

a. Clorurarea etenei cu HCl are loc prin substituție electrofilă.

b. Sinteza HCl se desfășoară prin mecanism homolitic înlăncuit.

c. Monoclorometanul are formula CH_2Cl .

d. Heteroliza reprezintă tipul de scindare care decurge cu formarea intermediarilor radicalici.

e. Carbanionii sunt specii chimice cu deficit de electroni.

f. Clorurarea catalitică a benzenului decurge prin mecanism heterolitic numit substituție electrofilă.

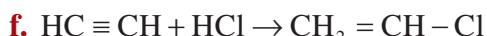
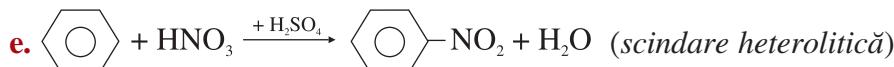
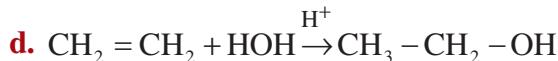
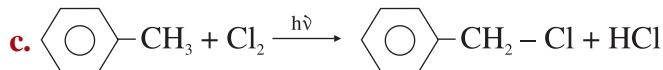
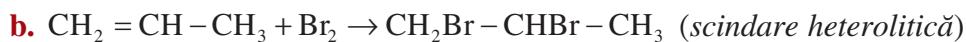
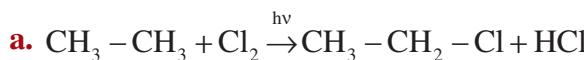
3. Grupează reactanții după modul lor de atac (electrofil, nucleofil, radicalic): HO^- , H_3O^+ , Br^+ , $\text{Cl}\cdot$, NO_2^+ , NC^- , HS^- , NH_2^- , H_3C^+ , :NH_3 .

4. Reprezintă formulele speciilor chimice care rezultă la scindarea homolitică și heterolitică a unei legături C–C din molecula propanului.

5. Monoclorurarea propanului are loc cu formarea unui amestec de 1-cloropropan și 2-cloropropan prin mecanism homolitic înlăncuit. Formulează etapele mecanismului pentru obținerea 2-cloropropanului.

6. Aditia HCl la izobutenează duce la formarea clorurii de terțbutil. Reprezintă etapele mecanismului de reacție pentru obținerea clorurii de terțbutil prin AE.

7. Indică tipul reacției chimice și mecanismul acestora pentru următoarele transformări:



*TEST DE EVALUARE

1. Alege termenii din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

a. Homoliza are loc cu formarea intermediilor (ionici/radicalici).

b. Carbocationii sunt specii chimice care au (deficit electronic/surplus de electroni).

c. Clorurarea etenei cu HCl are loc prin mecanism de electrofilă (substituție/adiție).

2. Stabilește corespondența dintre compușii coloanei **A** și afirmațiile indicate din coloana **B**, înscriind în dreptul cifrelor din coloana **A**, literele corespunzătoare din coloana **B**:

A

1. Carbanioni



3. Reactanți nucleofili

4. Radicali



B

a. o reacție care are loc prin substituție electrofilă

b. intermediar se formează radicali liberi

c. sunt specii chimice cu surplus de electroni

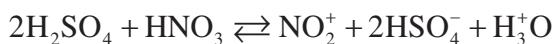
d. se formează prin heteroliză

e. specii chimice formate prin homoliză

f. atacă centre de densitate electronică scăzută

3. a. Știind că monoclorurarea etanului are loc prin mecanism homolitic înălțuit asemănător cu halogenarea metanului, reprezintă etapele mecanismului pentru formarea clorurii de etil din etan și clor, în condiții fotochimice.

b. Nitrarea benzenului cu formarea nitrobenzenului se realizează prin substituție electrofilă, în prezența H₂SO₄, necesar pentru formarea cationului NO₂⁺, ce constituie reactantul electrofil al procesului:



d. Descrierea etapelor de transformare, identificarea intermediilor, stabilirea legăturilor ce se desfac și se refac reprezentă reacției (condiții de desfășurare/mecanismul).

e. Reactanții atacă centre de densitate electronică mare (nucleofili/electrofili).

Reprezintă etapele mecanismului care are loc la nitrarea benzenului (asemănător clorurării catalitice a benzenului).

4. Pentru sinteza industrială a HCl din elemente se utilizează clorul obținut din electroliza a 2 t soluție de NaCl ce conține 60% NaCl. Determină:

a. volumul de clor obținut la 127°C și la 2 atm;

b. volumul de HCl ce se obține în condiții normale, la un randament global de 80%;

c. volumul soluției 3 M de HCl ce rezultă la punctul **b**.

5 COMBINAȚII COMPLEXE. REACȚII DE COMPLEXARE

Combinări complexe

DE CE?

Combinăriile complexe sunt, în cea mai mare parte, combinări ale metalelor tranziționale. Pe lângă utilizările deosebite ale metalelor tranziționale (ca atare sau sub formă de aliaje), ionii acestor metale joacă un rol extrem de important în organismele vii. Metalele tranziționale au un rol deosebit în sistemele vii, mai ales datorită capacității lor de a forma complecșii cu o varietate de grupări donoare prezente în sistemele biologice. De exemplu, complecșii fierului asigură transportul și stocarea oxigenului, complecșii molibdenului și fierului sunt catalizatori pentru fixarea azotului; zincul se găsește în peste 150 biomolecule umane, complecșii cuprului și fierului au rol crucial în ciclul respirator, iar ionii complecșii ai cobaltului se găsesc în vitamina B₁₂ și.a. Cu toate că, doar cantități mici de ioni metalici sunt necesari pentru o viață sănătoasă, deficiența lor poate provoca îmbolnăviri grave.

În acest capitol vom analiza structura și metodele de obținere ale unor combinări complexe, proprietățile și importanța acestora.

Amintește-ți!

În clasa a IX-a, studiind legătura covalent-coordonativă ai aflat că acest tip de legătură se întâlnește în structura unei clase importante de compuși, **combinăriile complexe** (fig. 43).

Legătura covalentă pentru care dubletul de electroni pus în comun provine de la un singur atom este cunoscută cu numele de **legătură covalent-coordonativă**.

Atomul care posedă dubletul se numește **donor**, iar cel lipsit de electroni se numește **acceptor**.



donor acceptor

Ionul complex este alcătuit dintr-un ion metalic care formează legături coordinative cu liganții (molecule sau ioni negativi).

Metalele tranziționale și ionii acestora au multiple aplicații în viața cotidiană: fierul — reprezintă metalul de bază din fontă și oțel, cuprul — este utilizat pentru confecționarea cablurilor electrice și a conductelor, titanul — se folosește în vopsitorie și.a.



Fig 43. Combinări complexe ale aceluiași metal în stări de oxidare diferite:

- a. K₂[Fe(CN)₄]; b. K₃[Fe(CN)₆].

Chimistul german Alfred Werner (1866-1919), prin studiile sale legate de structura și proprietățile combinărilor complexe, a pus bazele teoriei coordinației, o etapă deosebit de importantă pentru cunoașterea acestei clase de compuși.

Numărul de coordinare reprezintă numărul liganzilor legați coordinativ de ionul metalic.

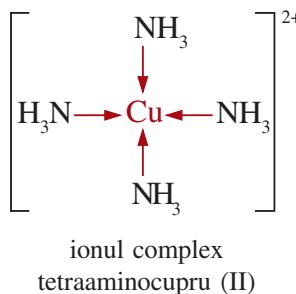
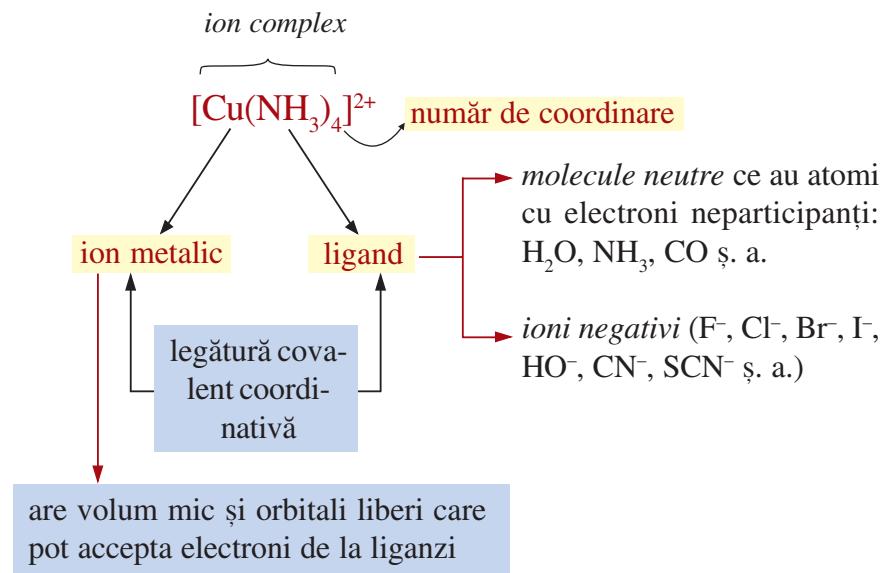
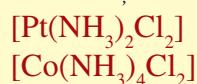


Fig. 44. Soluții ale unor combinații complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (galben) și $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (violet).

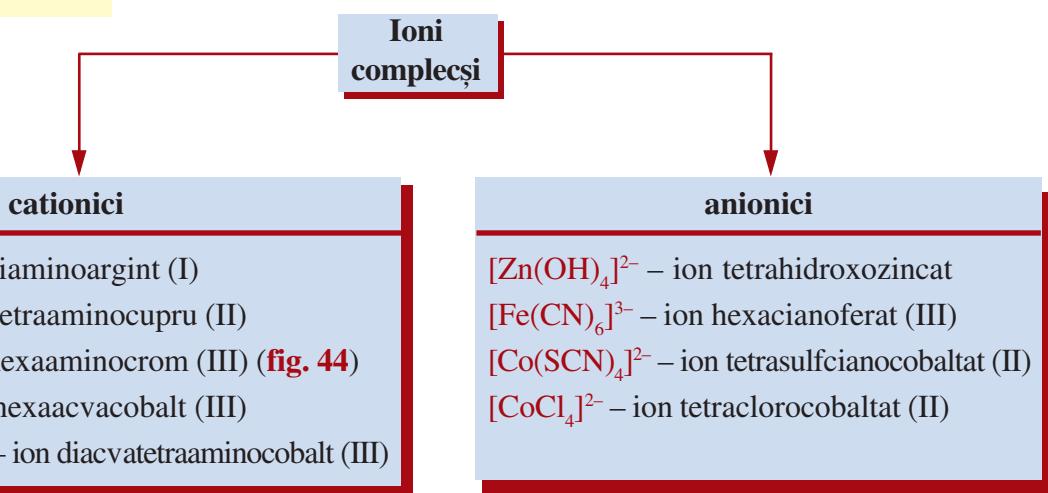
Combinații complexe neutre:



În consecință, metalele (în special *metalele tranzitionale*) apar în ionii complecși ca *atomi centrali*, de care se leagă coordinativ *liganzii*. Această comportare a metalelor tranzitionale, adică ușurința de a forma combinații complexe, se explică pe baza structurii electronice a acestora. Deoarece atomii metalelor tranzitionale au în structura lor electronică niveluri *d*, *s* sau *p* incomplet ocupate cu electroni, pot primi pe aceste niveluri perechile de electroni neparticipanți ale liganzilor.

Pentru ca o specie chimică (moleculă sau anion) să funcționeze ca *ligand* trebuie să aibă *cel puțin un doublet de electroni neparticipanți pe care să îl pună în comun cu ionul metalic – legătura coordinativă*. *Liganzii constituie atomii donori ce participă la formarea unei legături coordinative*.

În funcție de natura și numărul liganzilor, *ionii complecși pot fi cationici, anionici sau neutri*.



Denumirea ionilor complecși

Analizând exemplele anterioare, se pot deduce principalele reguli pentru *denumirea ionilor complecși*:

- Liganzii se numesc înaintea ionului metalic.
- Liganzii anionici au sufixul „o” adăugat la numele anionului, iar liganzii-molecule au denumiri speciale (H_2O , NH_3) sau denumirile moleculelor corespunzătoare (**tabelul 11**).

• Numărul liganzilor este indicat prin prefixe grecești: *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-*.

• Starea de oxidare a ionului metalic central este desemnată prin cifre romane notate în paranteze.

• Când sunt mai multe tipuri de liganzi, aceștia sunt enumerați în ordine alfabetică.

• La complecșii anionici se adaugă sufixul „at” la numele metalului (**tabelul 12**).

Activitate individuală

1. Știind că *în denumirea sărurilor, numele cationului se precizează după numele anionului*, indică denumirile următoarelor săruri ce conțin un cation complex sau un anion complex:

- | | |
|--|---|
| a. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ | e. $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ |
| b. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ | f. $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ |
| c. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ | g. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ |
| d. $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | h. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ |

2. Indică ionii complecși de la exercițiul 1 și stabilește pentru aceștia *sarcina ionului complex*, ținând cont de următoarele precizări:

- dacă *liganzii sunt molecule neutre*, sarcina ionului complex este egală cu sarcina ionului metalic central;
- dacă *liganzii sunt anioni*, sarcina ionului complex este egală cu suma algebrică dintre sarcina ionului metalic central și sarcina liganzilor.

(Răspunsul pentru ex. 1 se află pe coloana alăturată.)

*Stereochimia combinațiilor complexe

După cum s-a precizat anterior, legătura din ionul complex între ionul metalic și liganzi este *legătura coordinativă*; având electroni neparticipanți (molecule sau anioni), liganzii sunt *atomii donori*. Liganzii din jurul unui ion metalic pot fi identici sau diferiți.

Numărul de liganzi care interacționează cu ionul metalic poartă numele de număr de coordinare.

Denumirea liganzilor	
molecule	anioni
H_2O acva	Cl^- cloro
NH_3 amino	Br^- bromo
CO carbonil	HO^- hidroxo
CH_3-NH_2 metilamino	CN^- ciano
NO nitrozil	SCN^- sulfociano

Tabelul 11. Denumirea unor liganzi.

Metal	Numele în complex anionic
Fier	ferat
Cupru	cuprat
Plumb	plumbat
Argint	argintat
Aur	aurat
Staniu	stanat
Cobalt	cobaltat

Tabelul 12. Denumirea unor metale în complecși anionici.

R 1. a. hidroxid de diaminoargint (I) – *reactiv Tollens*; b. hidroxid de tetraaminocupru (II) – *reactiv Schweitzer*; c. clorură de diaminocupru (I); d. hexacianoferat (II) de sodiu; e. hexafluoroaluminat de sodiu; f. tetrahidroxozincat (II) de sodiu; g. tetracianonichelat (II) de potasiu; h. triclorură de hexaacva aluminiu.

Numerele de coordonare frecvent întâlnite au valorile: **2, 4, 6**. Este important de menționat că, *în funcție de condițiile de obținere, de natura și numărul liganzilor*, un ion metalic poate forma *ioni complecși cu diferite geometrii*.

Liganzii ocupă poziții bine definite în spațiu în jurul ionului metalic central; fiecărui număr de coordonare i se pot asocia una sau mai multe geometrii (**fig. 45**).

În tabelul ce urmează (**tabelul 13**) sunt prezentate geometriile unor ioni complecși în funcție de numărul de coordonare.

Ionul complex	Numărul de coordonare	Geometria	Ionul	Numărul de coordonare	Geometria
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	2	liniară	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	6	octaedrică
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4	plan-pătrată	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	6	octaedrică
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	4	plan-pătrată	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	6	octaedrică
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	4	tetraedrică	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	6	octaedrică

Tabelul 13. Tipurile de geometrie a ionilor complecși.

Numărul de coordonare	Geometria
2	Liniară
4	Tetraedrică
6	Plan-pătrată

Numărul de coordonare	Geometria
2	Liniară
4	Tetraedrică
6	Octaedrică

Fig. 45. Geometria ionilor complecși în funcție de numărul de coordonare.

Izomeria geometrică a ionilor complecși

Combinatiile complexe izomere au aceeași compozitie chimică, dar structuri diferite.

Ionii complecși pot prezenta **izomerie geometrică** și **izomerie optică**.

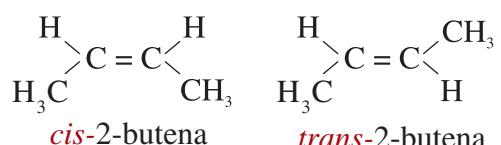
Atât **izomerii geometrici**, cât și **cei optici** sunt **stereoizomeri**, adică izomeri în care atomii sunt legați în același mod și diferă numai prin dispoziția relativă a legăturilor în spațiu (fără modificarea naturii acestor legături). Pentru ionii complecși cu geometrie plan-pătrată și octaedrică este deosebit de importantă **izomeria geometrică**. Izomerii geometrici au avut o contribuție însemnată la determinarea structurii spațiale a ionilor complecși.

Amintește-ți!

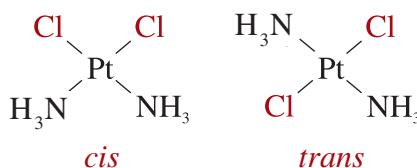
Ai întâlnit **izomeria geometrică** la studiul alchenelor, fiind cauzată de faptul că legătura dublă nu permite rotația liberă a atomilor pe care îi leagă.

Dacă cei doi substituenți care se leagă la același atom de carbon sunt diferiți, apar două aranjamente spațiale, **doi izomeri geometrici: cis și trans**.

În cazul 2-butenei, cei doi izomeri sunt:



Asemănător se întâlnesc și **izomeri geometrici ai ionilor complecși**; de exemplu, complexul cu geometrie plan-pătrată $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ prezintă doi izomeri *cis* și *trans* (fig. 46):



Izomerii *cis* – *trans* ai acestui ion complex corespund unor compuși reali, care diferă prin unele proprietăți; izomerul *cis* se utilizează în chimioterapie pentru tratamentul cancerului având numele de *cisplatin*.

Izomeria geometrică apare și în cazul complecșilor cu geometrie octaedrică, când sunt prezenti doi sau mai mulți liganzi diferenți. Astfel, izomerii *cis* și *trans* ai ionului complex cu structură octaedrică $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ sunt reprezentați în figura 47. Cei doi izomeri au proprietăți diferite (în special fizice); astfel, izomerul *cis* are culoarea violet, în timp ce izomerul *trans* este verde, iar sărurile lor prezintă solubilități diferite în apă.

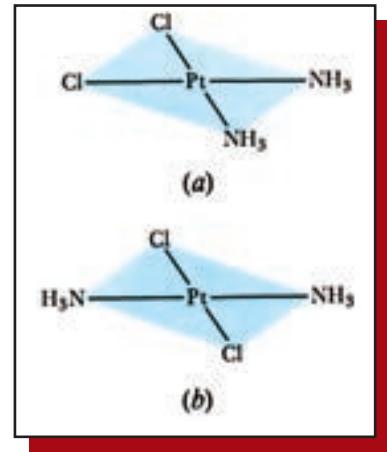
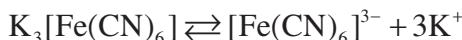
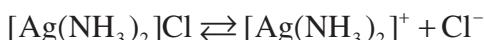


Fig. 46. Izomerii *cis* (a) și *trans* (b) ai complexului cu geometrie plan-pătrată $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Proprietățile combinațiilor complexe

Majoritatea combinațiilor complexe manifestă *stabilitate* atât în stare solidă, cât și în soluție, determinată de *natura atomului central* și a *liganzilor*. Cele mai multe combinații complexe sunt solubile în apă sau în solvenți organici și sunt *intens colorate*.

În soluție apoasă, majoritatea combinațiilor complexe se comportă ca *electroliți* formând *ionul complex*:



Ionii complecși se disociază la rândul lor într-o foarte mică măsură – *disociere secundară*; fiind procese de echilibru, se pot determina *constantele de disociere* aplicând legea acțiunii maselor:

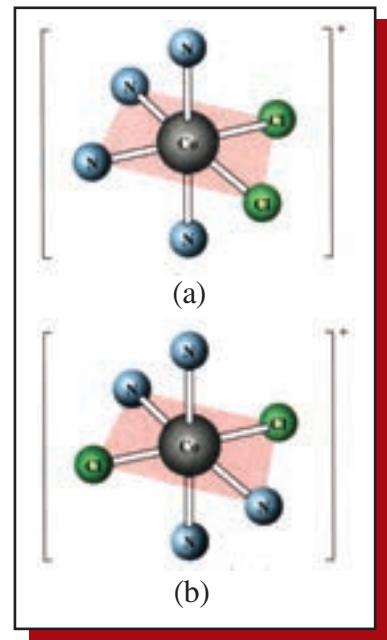
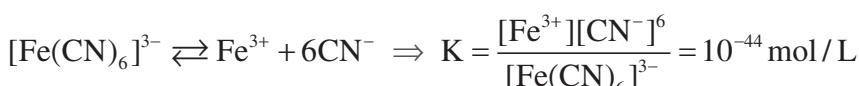
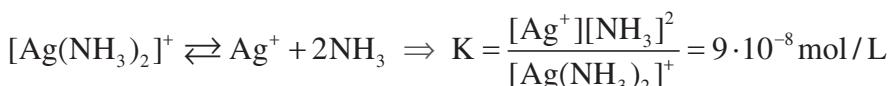


Fig. 47. Izomerii geometrici *cis* (a) și *trans* (b) ai ionului complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

Din *valorile constanțelor de disociere* ale ionilor complecși, numite adesea și *constante de instabilitate*, se poate aprecia stabilitatea ionilor complecși. Se observă că stabilitatea ionilor complecși este cu atât mai mare cu cât valoarea constantei de disociere este mai mică.

Tinând cont de importanța aranjamentului spațial al ionilor complecși, caută informațiile necesare pentru a completa noțiunile referitoare la izomeria geometrică a acestora, și realizează un proiect pe care îl poți intitula: „*Stereochemia combinațiilor complexe și importanța practică a acestora*”.



Fig. 48. Formarea hidroxidului de tetraaminocupru (II) (*reactivul Schweitzer*).



Fig. 49. Obținerea hidroxidului de diaminoargint (I) (*reactiv Tollens*).

Aplicații ale combinațiilor complexe. Obținerea unor combinații complexe

Una dintre caracteristicile evidente ale ionilor complecși este culoarea, uneori deosebit de intensă. De regulă, culorile depind de tipul ionului metalic, de starea lui de oxidare, de natura ligandului. Din acest motiv, *reacțiile de complexare* sunt frecvent utilizată în analiza chimică pentru *recunoașterea unor ioni*.

În cele ce urmează, vom exemplifica câteva *reacții de identificare* cu formare de ioni complecși utilizate în analiza calitativă.

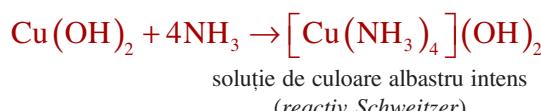
Totodată, unii complecși pe care îi vei obține experimental prezintă interes practic; de exemplu, *reactivul Schweitzer* (hidroxid de tetraaminocupru (II)) este singurul și cel mai vechi solvent al celulozei (1857), solubilitate pe care s-a bazat una din primele fabrici de mătase artificială – numită *mătase cupramoniu*. Un alt complex, *reactivul Tollens* (hidroxid de diaminoargint (I)), este utilizat pentru *a pune în evidență caracterul slab acid al acetilenei*, *caracterul reducător al unor compuși* (aldehyde și zaharide – glucoza) și, în consecință recunoașterea acestor compuși, precum și ca agent de argintare la fabricarea oglinzilor. Despre toate acestea ai aflat la studiul chimiei organice în clasele anterioare!

Activitate experimentală

1. Obținerea reactivului Schweitzer

- Introdu într-o eprubetă 2mL soluție diluată de sulfat de cupru, CuSO_4 , și adaugă câteva picături de hidroxid de sodiu, NaOH .
- Adaugă peste precipitatul albastru gelatinos obținut soluție de amoniac și agită eprubeta până la dizolvarea precipitatului (**fig. 48**).

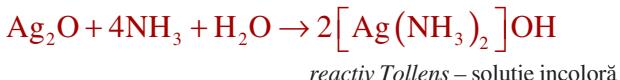
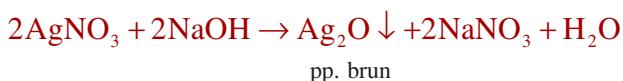
Culoarea albastră a soluției rezultate după dizolvarea precipitatului se datorează formării unui *ion complex*:



2. Obținerea reactivului Tollens

- Repetă experimentul anterior, folosind soluție de azotat de argint, AgNO_3 , în locul celei de CuSO_4 .
- Adaugă peste precipitatul brun obținut soluție de amoniac și agită eprubeta până la dizolvarea precipitatului (**fig. 49**).
- Scrie formula complexului rezultat, dacă numărul de coordinare este 2.

Precipitatul brun, format prin reacția dintre AgNO_3 și NaOH se dizolvă în soluție de amoniac, formând *reactivul Tollens*, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, numit *hidroxid de diaminoargint (I)*.

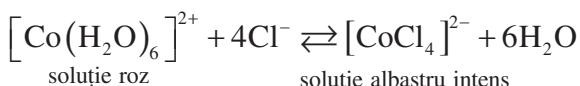


3. Obținerea ionilor complecsi ai Co^{2+} : $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$

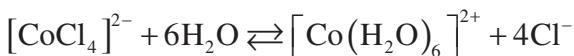
a. ionul complex $[\text{CoCl}_4]^{2-}$:

- Dizolvă aproximativ 1 g de sare a cobaltului (II), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, în 4 mL apă distilată.
 - Adaugă peste soluția obținută (culoare roz) un volum aproximativ egal de HCl concentrat.
 - Introdu, peste noua soluție, apă distilată până la schimbarea culorii.
 - Notează modificările de culoare.

La dizolvarea în apă, ionul $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ are culoarea roz; la adăugarea HCl concentrat se formează *ionul complex* $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ cu geometrie tetraedrică și culoare albastru intens;



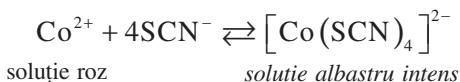
Adăugând apă, se reface ionul $\left[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\right]^{2+}$:



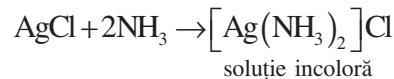
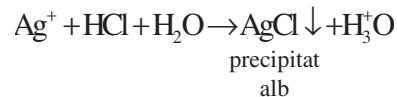
b. ionul complex $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$:

- Introdu într-o eprubetă soluție concentrată ce conține ioni Co^{2+} (asemănător experimentului anterior).
 - Adaugă 1-2 mL eter etilic și soluție concentrată de sulfocianură de potasiu (KSCN) până la modificarea culorii.
 - Notează modificările de culoare.

Ecuatia reactiei este:



Un proces chimic asemănător se utilizează în analiza calitativă pentru identificarea *cationului* Ag^+ , întrucât precipitatul alb format, AgCl , clorură de argint, este *solubil* în amoniac: (fig. 50)



O reacție asemănătoare se utilizează pentru identificarea anionului Cl^- prezent într-o soluție care se tratează cu AgNO_3 :

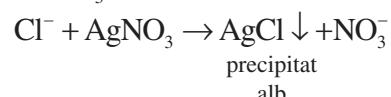


Fig. 50. Precipitatul alb de AgCl.

După cum vei constata și în capitolul următor, numeroase reacții în urma cărora se obțin combinații complexe constituie reacții utilizate în chimia analitică pentru identificarea ionilor.

Formarea albastrului de Berlin se utilizează și în analiza elementală calitativă în chimia organică, pentru identificarea azotului.

Combinățiile complexe prezintă un rol important în industria chimică și în cotidian. Astfel, aceste combinații își găsesc o largă aplicare în practica de extracție a multor metale din minereurile respective, ca și în metodele de separare ale altora. Este de asemenea bine-cunoscut rolul deosebit de important al combinațiilor complexe în dezvoltarea metodelor de analiză calitativă și cantitativă. Folosirea combinațiilor complexe în acest domeniu oferă posibilități multiple; exemple în acest sens îl constituie experimentele prezentate alăturat.

Combinățiile complexe stau la baza unor procese biologice, ca și a unor reacții catalitice. Importanța lor din acest punct de vedere este evidentă dacă se amintește că substanța vitală pentru fotosinteza din plante, clo-rofila, este o combinație complexă a magneziului și că hemoglobina, care transportă oxigenul în celulele animale, este o combinație complexă a fierului.

Experimentele efectuate cu soluții ce conțin ioni Co^{2+} arată că, pentru numărul de coordinare 4, combinațiile complexe ale ionului Co^{2+} au culoarea albastru intens, reacțiile fiind utilizate pentru identificarea acestui ion.

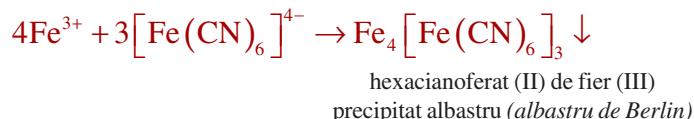


4. Reactiile ionilor Fe^{3+} si Cu^{2+} cu solutie de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:

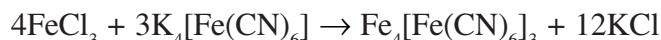
a, Fe³⁺

- Introdu într-o eprubetă 2-3 mL soluție ce conține ioni Fe^{3+} (soluție FeCl_3).
 - Adaugă o soluție apoasă ce conține ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (soluție de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), până la apariția unui precipitat.

Se observă apariția unui *precipitat albastru* (cunoscut sub numele de *albastru de Berlin*); ecuația reacției este:



Tinând cont de soluțiile utilizate, ecuația se poate scrie:



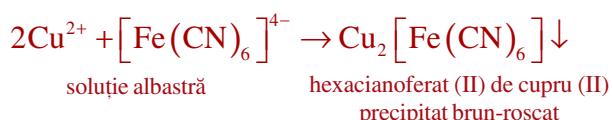
Reacția este caracteristică ionului Fe^{3+} ; dacă soluția ce conține ioni Fe^{3+} este foarte diluată, se obține o colorație albastru-verzuie, ceea ce permite *determinarea prezentei urmelor de ioni Fe^{3+}* .



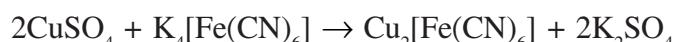
b. Cu^{2+}

- Introdu într-o eprubetă 2-3 mL dintr-o soluție ce conține ioni Cu^{2+} (soluție CuSO_4).
 - Adaugă câteva picături de acid acetic și aproximativ 2 mL soluție ce conține ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (soluție de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) până la apariția unui precipitat.

Se observă apariția unui precipitat brun-roscăt; ecuația reacției este:



Tinând cont de soluțiile utilizate, ecuația se poate scrie:



Reacția este caracteristică ionului Cu^{2+} ; dacă soluția ce conține ioni Cu^{2+} este foarte diluată, se obține o colorație roz, ceea ce permite determinarea prezentei urmelor de ioni Cu^{2+} .

* Verificarea calitativă a legii Lambert-Beer. Stabilirea concentrației unei soluții ion tetraaminocupru (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Principiul metodelor colorimetrice — *metode de analiză cantitativă a substanțelor colorate* — constă în compararea intensității culorilor a două soluții de diferite concentrații (soluția de analizat și soluția etalon).

Intensitatea colorației depinde de concentrația soluției respective.

În colorimetrie, compararea culorilor se face pe cale vizuală — *colorimetrie vizuală*, sau fotoelectrică — *fotocolorimetrie*. Aparatele folosite se numesc *colorimetre*, și respectiv, *fotocolorimetre* (*spectrofotometre*).

Analizele colorimetrice sau fotocolorimetrice se bazează pe *legea Lambert-Beer*.

Astfel, intensitatea (I) a radiației monocromatice absorbite de către soluția colorată depinde de concentrația soluției (C) și de intensitatea radiației incidente (I_0).

$$(1) \quad \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon C \quad \Rightarrow \quad (2) \quad I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C} \quad \text{expresia legii Lambert-Beer}$$

unde:

ε = absorbtivitatea speciei absorbante (constantă);

C = concentrația molară necunoscută (mol/L) a speciei absorbante;

I = grosimea stratului de soluție colorată (metri în SI).

În consecință, pentru două soluții ale acelorași specii chimice, I va avea aceeași valoare; intensitatea culorii soluțiilor este egală, dacă:

$$(3) \quad C_1 I_1 = C_0 I_0$$

Din relația (3) se poate determina *concentrația C_1 a unei soluții necunoscute*:

$$(4) \quad C_1 = \frac{C_0 \cdot I_0}{I_1}$$

Pentru determinarea concentrației se utilizează curbe standard create pentru soluții de concentrații cunoscute. Concentrația soluției necunoscute poate fi interpretată/extrapolată pornind de la curba standard (fig. 51).

*Stabilirea concentrației unei probe de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Principiul metodei constă în compararea intensității culorii soluției de analizat (I_1) cu soluții etalon (I_0) de concentrații cunoscute (C_0) și crescând cu aceeași grosime a stratului absorbant; se determină concentrațiile necunoscute utilizând relațiile (3) și (4).

Colorimetrie = analiza cantitativă a substanțelor colorate într-o soluție; determinare a caracteristicilor unei culori.

Colorimetru (lat. *color* = culoare + gr. *metron* = măsură)

Colorimetru = aparat pentru stabilirea concentrației soluțiilor substanțelor colorate (prin compararea acestora cu o soluție etalon) sau pentru determinarea caracteristicilor unei culori.

Deoarece ε variază cu lungimea de undă λ a radiației, *legea Lambert-Beer* se aplică riguros numai în lumină monocromatică.

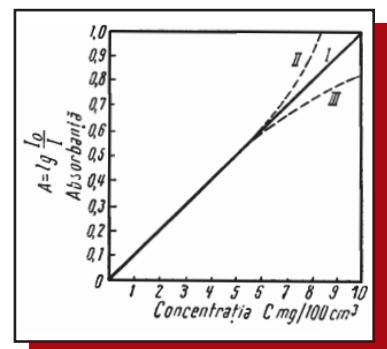


Fig. 51. Variația absorbanței în concentrația soluției colorate (lumina monocromatică): I – soluție care verifică legile absorbanței luminii; II, III – soluții care nu se supun legii.

Număr eprubetă	V(mL) soluție CuSO_4 0,01M ⁴	V(mL) soluție NH_3 conc.
1	2 mL	20 mL
2	4 mL	20 mL
3	6 mL	20 mL
4	8 mL	20 mL
5	10 mL	20 mL

Tabelul 14. Determinarea experimentală a concentrației unei probe de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Activitate experimentală

Stabilirea concentrației unei probe de ion tetraaminocupru (II)

- Pregătește un stativ cu cinci eprubete gradate (30 mL), numerotate 1-5, prevăzut cu un ecran alb (carton alb).
- Prepară o soluție de CuSO_4 de concentrație 0,01 M.
- Introdu în cele 5 eprubete numerotate volumele de soluții de CuSO_4 și NH_3 concentrat indicate în tabelul alăturat (**tabelul 14**).
- Completează eprubetele cu apă distilată până la semn (30 mL).
- Într-o altă eprubetă gradată amestecă volume necunoscute de soluții etalon (preparate ca în **tabelul 14**), astfel încât volumul rezultat să nu depășească 20 mL.
- Compară cu soluțiile etalon și completează cu apă distilată până când intensitatea culorii este aceeași cu soluția etalon.
- Notează înălțimea stratului de soluție și calculează concentrația soluției necunoscute, utilizând relația (4).

Activitate de documentare

Caută informațiile necesare pentru a întocmi un proiect cu tema: *Rolul cuprului în biochimia corpului uman. Deficiențe (maladii) produse de absența sau excesul de ioni de cupru în biochimia organismului.*

Dintre ionii elementelor tranziționale, *fierul, cobaltul, cuprul, manganul, molibdenul* și *zincul* prezintă o importanță deosebită în biochimia corpului uman. Exceptând fierul, cantitățile de ioni ai metalelor tranziționale necesare corpului omenesc sunt foarte mici. Astfel, *ionul de zinc* este un cofactor esențial în hidroliza proteinelor la α -aminoacizi, proces care are loc în intestinul subțire; complecșii ionului Mn^{2+} cu ADP și ATP se formează pentru „a ușura” transferul ionului fosfat, proces vital în ciclul utilizării energiei. Ionul Co^{2+} este prezent într-un derivat al vitaminei B_{12} care joacă un rol important în sinteza aminoacizilor în organism prin formarea proteinelor.

APLICAȚII

1. Scrie formula combinației complexe ce conține Co(III) , CN^- și K^+ , dacă numărul de coordinare este 6.

2. În soluția ce conține 23,35 g dintr-o combinație cu compozitia $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ se adaugă în exces o soluție de AgNO_3 obținându-se 14,35 g AgCl . Determină formula corectă a combinației complexe.

3. Știind că numărul de coordinare al Cr(III) este 6, scrie formulele celor trei combinații complexe cloro-aqua-cromici știind că în prima, ionul Ag^+ precipită 1/3 din ionii Cl^- , în a doua sunt precipitați 2/3 din ionii Cl^- , iar în a treia sunt precipitați toți ionii Cl^- .

4. Scrie formulele și precizează denumirile combinațiilor complexe insolubile rezultate din următoarele reacții de schimb:

- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ și CuSO_4 ;
- $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ și FeSO_4 ;
- $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ și AgNO_3 .

Important de reținut!

Întrucât combinațiile complexe se regăsesc și la reacțiile de identificare din capitolul următor, mai multe aplicații precum și testul de evaluare se află după capitolul ce urmează.

6 REACȚII DE PRECIPITARE

DE CE?

Solubilitatea este o proprietate deosebită de importanță a substanțelor. Înțând cont de această însușire a substanțelor ne putem explica multe fenomene care se întâmplă în jurul nostru. Astfel, faptul că substanțe ca zahărul sau sarea de bucătărie se dizolvă în apă, ne permite să simțim ușor gustul alimentelor. Faptul că sulfatul de calciu, CaSO_4 , este mai puțin solubil în apă caldă decât în apă rece, ne atenționează asupra reducerii eficienței termice cauzată de depunerea acestei sări în interiorul țevilor din instalațiile termice.

Un alt exemplu în același sens, important de știut, este legat de distrugerea smântului dintilor provocată de acizii formați prin fermentația resturilor alimentare. Dintii au în compoziție un compus ionic greu solubil în apă (practic insolubil) numit hidroxiapatită, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, care este însă atacată de acizi (solubilă în acizi). Din acest motiv se adaugă în pasta de dinți fluoruri (NaF); anionul fluorură, F^- , substituie anionii HO^- din hidroxiapatita formând fluorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, compus insolubil în mediu acid. Prin urmare, adăugarea fluorurilor în pasta de dinți are rolul de a preveni formarea cariilor.

O altă consecință importantă a solubilității explică utilizarea unei suspensii de BaSO_4 pentru vizualizarea cu raze X a traiectului gas-trointestinal. Deși ionul de Ba^{2+} este foarte toxic, faptul că are solubilitate extrem de redusă (practic insolubil) face posibilă utilizarea sa fără să fie periculos pentru organism.

Totodată, *reacțiile cu formare de precipitat* ocupă un loc deosebit de important în chimia analitică calitativă pentru *identificarea cationilor și anionilor*, cât și în analiza cantitativă, pentru *dozarea unor ioni* (fig. 52).

În cele ce urmează vom efectua experimental reacții de precipitare pentru *identificarea unor cationi și a unor anioni*.



Fig. 52. Unele substanțe greu solubile (CdS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectiv $\text{Ni}(\text{OH})_2$), utilizate pentru reacții de identificare în chimia analitică.

Chimia analitică permite după cum a precizat și cercetătorul român C. D. Nețescu „controlul universal și infailibil al oricărui proces de producție, din orice domeniu, atât în industria chimică propriu-zisă cât și în metalurgie, în industria combustibililor, în instalațiile edilitare sau industriale de alimentare cu apă, în agricultură, în medicină. Calitatea, și în mare măsură cantitatea produselor, eficiența instalațiilor tehnologice, sănătatea noastră depind și de exactitatea și promptitudinea controlului analitic”.

Reacții de precipitare. Produs de solubilitate

Reacțiile de precipitare sunt reacțiile chimice care au loc cu formarea unei substanțe greu solubile (practic insolubile), numită precipitat.

Un *precipitat* este un solid foarte puțin solubil (considerat insolubil) format în urma unei reacții în soluție. De exemplu, din reacția soluției de



Fig. 53. Precipitatul galben de iodură de plumb.

Soluția saturată = soluția ce conție o cantitate de solvat egală cu solubilitatea ei maximă.

Un precipitat se formează atunci când produsul concentrației ionilor din compoziția precipitatului în soluție este mai mare decât valoarea produsului de solubilitate.

Asemănător, pentru un electrolit greu solubil notat $A_m B_n$, expresia produsului de solubilitate este:

$$A_m B_n \rightleftharpoons m A^{n+} + n B^{m-};$$

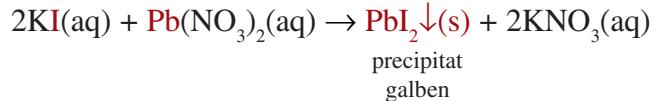
$$P_{S(A_m B_n)} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n;$$

$$P_s = [mS]^m \cdot [nS]^n.$$

Solubilitatea electrolitului $A_m B_n$ este dată de expresia:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}.$$

iodură de potasiu, KI, cu o soluție de azotat de plumb, $Pb(NO_3)_2$, se formează un precipitat galben de iodură de plumb, PbI_2 (**fig. 53**):

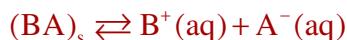


Precipitatul obținut, iodura de plumb, PbI_2 are o solubilitate foarte redusă în apă ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mol PbI_2 /L apă la $25^\circ C$).

Solubilitatea (S) reprezintă cantitatea maximă dintr-o substanță care se dizolvă într-o anumită cantitate de solvent, la o anumită temperatură.

Substanțele cu solubilitate foarte redusă, mai mică decât 10^{-4} moli substanță/L sunt considerate *electroliti greu solubili*.

Înținând cont de faptul că o mică parte dintr-un precipitat se dizolvă formând soluții saturate, dacă se notează cu BA o sare greu solubilă, iar ionii săi cu B^+ , respectiv A^- , se poate scrie *echilibrul între solid și partea solubilă (ionii)*:



Aplicând legea acțiunii maselor se determină expresia constantei de echilibru:

$$K = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]}$$

$[BA]$ reprezintă faza solidă care poate fi considerată constantă și inculsă în constanta de echilibru:

$$K[BA] = [B^+][A^-]$$

Dacă se notează cu P_s , produsul $K[BA]$, se obține:

$$P_s = [B^+][A^-], \text{ unde } P_s = \text{produs de solubilitate.}$$

Produsul de solubilitate reprezintă mărimea care indică posibilitatea ionilor de a trece într-o formă greu solubilă; **valorile produsului de solubilitate explică formarea și dizolvarea precipitatelor**. În consecință, cunoașterea acestei mărimi are o importanță deosebită în *alegerea metodelor de analiză calitativă și cantitativă*.

Din valoarea produsului de solubilitate se poate calcula **solubilitatea (S)**:

$$[B^+] = [A^-] = S, \text{ unde } [S] = \text{solubilitatea, în moli/L.}$$

Astfel:

$$P_s = [B^+]^2 = [A^-]^2 = S^2$$

și se poate calcula

$$S = \sqrt{P_{s(BA)}}$$

Este important de menționat faptul că, în *analiza chimică calitativă*, reacțiile de *identificare ale ionilor* se bazează pe **clasificarea analitică a ionilor pe principii de separare**.

Utilizând drept criteriu de clasificare pentru separarea cationilor *reactivul de grupă* se determină *cinci grupe analitice* (tab. 15).

Numărul grupei	Reactivul de grupă	Cationii din grupă
I	Acidul clorhidric 2M	Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ , Hg_2^{2+} , Au^+
II	Hidrogen sulfurat (H_2S) în mediu de acid clorhidric ($\text{pH} = 0-0,5$)	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} și.a.
III	Sulfura de amoniu (NH_4S), în mediu tamponat ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$), $\text{pH} = 8-9$	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} și.a.
IV	Carbonatul de amoniu (NH_4CO_3), în mediu tamponat ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$), $\text{pH} = 8-9$	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+}
V	Fără reactiv de grupă	NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}

Tabelul 15. Clasificarea analitică a cationilor după reactivul de grupă

Clasificarea anionilor ține cont de mai multe criterii; unul dintre acestea se bazează pe *solubilitatea sărurilor de argint și de bariu în apă și acizi*. Astfel, anionii se clasifică în *săptă grupe* (tab. 16):

Anionii din grupa analitică după solubilitatea sărurilor de argint și de bariu						
I	II	III	IV	V	VI	VII
Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ și.a.	S^{2-} , NO_2^- , CH_3COO^- , HCOO^- , NCO^-	CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $(\text{COO})_2^{2-}$, IO_3^- , MoO_4^{2-} și.a.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HPO_4^{2-} și.a.	NO_3^- , ClO_4^- , ClO_3^- , MnO_4^- , MnO_4^{2-} și.a.	SO_4^{2-} , F^- și.a.	SiO_4^{4-} , WO_4^{2-} și.a.

Tabelul 16. Clasificarea analitică a anionilor

În continuare vom efectua experimente pentru identificarea unor cationi frecvent întâlniți: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} și a anionilor: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_3^- .

Dacă vom considera un amestec format din cationii, Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} și Cu^{2+} , schema separării cu ajutorul reactivilor de grupă poate fi reprezentată după cum urmează (fig. 54):

		Soluție de analizat (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+})		$+\text{HCl dil.}, \text{la rece}$ în exces $+\text{H}_2\text{S}, \text{pH} = 0-0,5$ $(\text{HCl dil.}), 60-70^\circ\text{C}$ $+(\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{pH} = 8-9$ $(\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}), 70-80^\circ\text{C}$ $+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{pH} = 8-9$ $(\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}), 70-80^\circ\text{C}$					
		Cationi din grupele II, III, IV, V (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+})							
$\text{PbCl}_2 \downarrow$		Cationi din grupele III, IV, V (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+})							
		Cationi din grupele III, IV, V (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+})							
$\text{CuS} \downarrow$		Cationi din grupele IV, V (Ca^{2+} , Ba^{2+})							
		$\text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3 \downarrow$							
		Cationi din grupele IV, V (Ca^{2+} , Ba^{2+})							
		$\text{BaCO}_3 \downarrow, \text{CaCO}_3 \downarrow$			Cationi din grupa V				

Fig. 54. Schema separării cationilor cu ajutorul reactivilor de grupă

Clasificarea ionilor pe grupe analitice se bazează pe diferența de solubilitate a combinațiilor lor cu anumiți reactivi și pe diferența stabilității unor combinații complexe. Pentru separare se recurge la reacții de precipitare sau complexare selectivă, în condiții experimentale bine stabilite, urmate de dizolvări sau de dizolvări și decomplexări selective care au ca rezultat izolarea unui singur ion sau a unui grup restrâns de ioni ale căror reacții de identificare nu se interferează.

La clasificarea cationilor au fost utilizate criterii diferite.

Reacții de identificare ale unor cationi

Identificarea ionului Pb^{2+}



Fig. 55. Precipitatul alb de sulfat de plumb.

Analiza chimică realizează determinarea calitativă și/sau cantitativă a compoziției și/sau structurii unei substanțe sau a unui amestec. Aplicațiile ei nu se limitează la domeniul chimic, ci oferă rezolvări unor probleme importante în științele farmaceutice, medicale, tehnologice și chiar în științele sociale (arheologie, arte plastice și.a.). Controlul calității, indiferent de domeniile în care se efectuează, utilizează metodele chimiei analitice. Pe de altă parte, interpretarea rezultatelor analizei necesită, pe lângă o bază temeinică teoretică și practică în domeniu, cunoștințe de fizică, chimie-fizică, tehnologia măsurării, matematică, chimie anorganică, chimie organică, informatică.

Dacă ionul Pb^{2+} se află într-o soluție ce conține amestec de ioni, se procedează ca în schema prezentată anterior (fig. 54). Astfel, în urma reacției cu HCl , ionii Pb^{2+} formează un precipitat alb de $PbCl_2$, care se solubilizează (în prezența HCl concentrat).

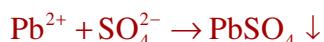
Se procedează la *identificarea ionului Pb^{2+}* prin următoarele reacții:

Activitate experimentală

a. Identificarea Pb^{2+} cu H_2SO_4

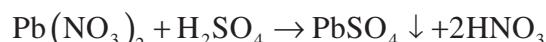
- Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție a unei sări solubile, $Pb(NO_3)_2$, ce conține ioni Pb^{2+} (sau 2 mL soluție obținută la separare).
- Adaugă câteva picături soluție H_2SO_4 .

Se observă formarea unui precipitat alb de $PbSO_4$ (fig. 55):



sulfat de plumb (precipitat alb)

Dacă s-a utilizat soluție de $Pb(NO_3)_2$, ecuația reacției se scrie:



b. Identificarea Pb^{2+} cu soluție de iodură alcalină KI

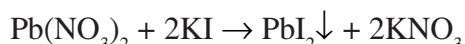
- Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție, a unei sări solubile, $Pb(NO_3)_2$ ce conține ioni Pb^{2+} (sau 2 mL soluție obținută anterior).
- Adaugă 1 mL soluție de iodură de potasiu, KI.

Se observă formarea unui precipitat galben de PbI_2 :



iodură de plumb (precipitat galben)

Tinând cont de soluțiile utilizate, ecuația reacției se poate scrie:



Identificarea ionului Cu^{2+}

Dacă ionul Cu^{2+} se găsește într-o soluție ce conține amestec de ioni se procedează ca în schema prezentată anterior (fig. 54). Astfel se obține un precipitat negru de CuS , care se solubilizează în HNO_3 diluat, formând o soluție ce conține ioni Cu^{2+} .

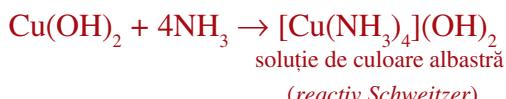
Se procedează la *identificarea ionului Cu^{2+}* prin una din reacțiile ce urmează.

Activitate experimentală

a. Identificarea ionului Cu^{2+} prin formarea reactivului Schweitzer

- Pune într-o eprubetă 2 mL soluție ce conține o sare solubilă a ionului Cu^{2+} (de exemplu: CuSO_4) sau 2 mL soluție obținută la separare (ce conține ioni Cu^{2+}).
- Adaugă soluție NaOH până la precipitarea completă.
- Introdu, peste precipitatul gelatinos obținut, soluție de amoniac și agită eprubeta până la dizolvarea precipitatului.

Se formează un precipitat gelatinos albastru-deschis de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (fig. 56), care se dizolvă formând o soluție albastru intens ce conține ionul complex tetraaminocupru, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



b. *Identificarea Cu^{2+} cu ioduri alcaline

- Pune într-o eprubetă 2 mL soluție ce conține o sare solubilă a ionului Cu^{2+} (de exemplu: CuSO_4) sau 2 mL soluție obținută la separare.
- Adaugă, în picături, soluție de KI până la precipitare completă.

Se formează un precipitat negru de CuI_2 care se descompune instantaneu în CuI (precipitat alb) și I_2 :



Dacă s-a utilizat soluție de CuSO_4 , ecuația se poate scrie:



Identificarea Cu^{2+} cu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

- Experimentul a fost descris la capitolul „Combinări complexe”, fiind o reacție de complexare.

Se formează un precipitat brun-roșcat de hexacianofețat (II) de cupru II, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (fig. 57).

Reacția este caracteristică ionului Cu^{2+} și permite determinarea prezenței următorilor de Cu^{2+} .

Identificarea ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+}

- Dacă ionii de Fe^{2+} și Fe^{3+} se găsesc într-o soluție ce conține amestec de ioni, se procedează ca în schema din figura 54.

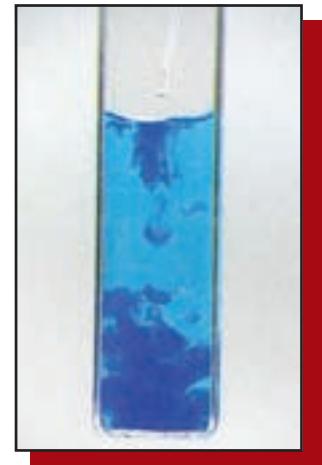


Fig. 56. Precipitatul gelatinos de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

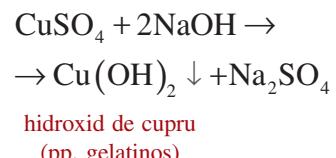
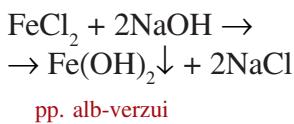


Fig. 57. Precipitatul brun-roșcat de $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



Fig. 58. Precipitatul $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



Se obțin precipitate de culoare neagră de FeS și Fe_2S_3 , solubile în acizi, cu formare de ioni Fe^{2+} și, respectiv Fe^{3+} . Se procedează la identificarea ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+} prin reacțiile descrise în continuare.



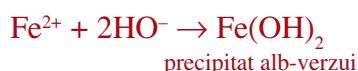
Activitate experimentală

a. Identificarea ionului Fe^{2+} cu hidroxizi alcalini

- Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție ce conține o sare solubilă a ionului Fe^{2+} (de exemplu: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ sau FeCl_2) sau 2 mL soluție obținută la separare.

- Adaugă, în picături, soluție de NaOH până la precipitare completă.

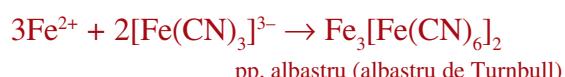
Se formează un precipitat alb-verzui de hidroxid de fier (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (fig. 58):



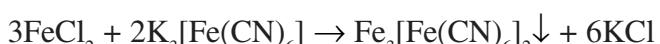
b. Identificarea ionului Fe^{2+} cu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

- Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție ce conține ioni Fe^{2+} .
- Adaugă 1 mL soluție ce conține hexacianoferat (III) de potasiu, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Se formează un precipitat albastru deschis de hexacianoferat (III) de fier (II), cunoscut sub numele de *albastru de Turnbull*.



Dacă se utilizează soluție de FeCl_2 , ecuația reacției este:



Identificarea ionului Fe^{3+} cu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$

- Experimentul a fost descris la capitolul „Combinări complexe”, fiind o reacție de complexare.

Se formează un precipitat albastru de hexacianoferat (II) de fier (III), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, numit albastru de Berlin. Reacția este caracteristică ionului Fe^{3+} și permite determinarea prezenței în urme a ionilor Fe^{3+} .



Activitate experimentală

Identificarea ionului Fe^{3+} cu sulfocianură alcalină (KSCN)

- Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție ce conține ioni Fe^{3+} (de exemplu: FeCl_3).
- Adaugă, în picături, soluție de sulfocianură de potasiu, KSCN.



Scrie ecuația reacției dintre FeCl_3 și KSCN.

Se formează un complex solubil cu culoare roșu-sângeriu:



Identificarea ionilor Ca^{2+} și Ba^{2+}

- Dacă ionii Ca^{2+} și Ba^{2+} se găsesc într-o soluție ce conține amestec de ioni, se procedează ca în schema din **figura 54**.

În prezența $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ se obțin precipitate albe de CaCO_3 , respectiv BaCO_3 . Aceste precipitate sunt solubile în acizi minerali, formând soluții ce conțin ionii Ca^{2+} și Ba^{2+} .

Se procedează la *identificarea ionilor Ca^{2+} și Ba^{2+}* prin reacțiile descrise în continuare.

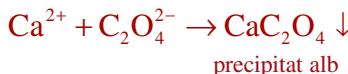
Activitate experimentală



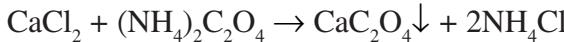
a. Identificarea ionului Ca^{2+} cu oxalat de amoniu

- Pune într-o eprubetă soluție ce conține ioni Ca^{2+} (de exemplu, soluție de CaCl_2) sau 2 mL soluție obținută la separare.
- Adaugă soluție de oxalat de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Se formează un precipitat alb de oxalat de calciu, CaC_2O_4 (**fig. 59**):



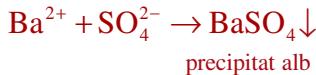
sau ținând cont că se utilizează soluție de CaCl_2 :



b. Identificarea ionului Ba^{2+} cu soluție de sulfat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

- Pune într-o eprubetă soluție ce conține ion Ba^{2+} (de exemplu, soluție BaCl_2).
- Adaugă soluție diluată de sulfat de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sau soluție diluată de H_2SO_4 .

Ionul de Ba^{2+} precipită imediat sub formă de BaSO_4 , precipitat alb:



Reacții de identificare ale unor anioni

Identificarea anionului sulfat, SO_4^{2-}

Identificarea anionului SO_4^{2-} se face prin precipitarea anionului în prezența soluției de clorură de bariu, BaCl_2 (vezi identificarea ionului Ba^{2+}),

pentru ionii de Ca^{2+} și Ba^{2+} , reacțiile de identificare duc la produși cu aceleași culori; din acest motiv este foarte importantă cunoașterea valorilor produșilor de solubilitate pentru a aprecia care dintre compușii rezultați se formează mai ușor și care este mai greu solubil.

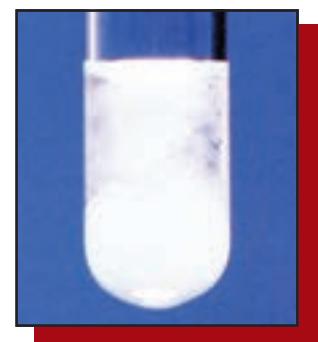


Fig. 59. Precipitatul de oxalat de calciu.

Ca-tion	Anion		
	SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CO_3^{2-}
Ca^{2+}	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Ba^{2+}	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$

Tabelul 17. Valorile P_s pentru sărurile ionilor de Ca^{2+} și Ba^{2+} .



Sărurile de Ba^{2+} sunt toxice!

Observație:

Cu același anion, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalat), formează precipitat alb și ionul de Ba^{2+} , dar cel mai greu solubil este oxalatul de calciu ($P_s = 2 \cdot 10^{-11}$) ceea ce permite determinarea cantitativă a ionilor Ca^{2+} sub această formă (**tabelul 17**).

Observație:

Cu același anion (SO_4^{2-}) formează precipitat alb și ionul de Ca^{2+} , dar acesta precipită numai în soluții mai concentrate ($P_s = 6 \cdot 10^{-5}$), în timp ce BaSO_4 precipită imediat în soluții diluate ($P_s = 10^{-10}$) (tabelul 17).



- Scrie ecuația reacției dacă se utilizează o soluție diluată de Na_2SO_4 .

Observație

În timp ce PbSO_4 este ușor solubil în H_2SO_4 concentrat, precipitatul de BaSO_4 este greu solubil în aceleași condiții (H_2SO_4 concentrat).



- Scrie ecuația reacției dacă sarea solidă utilizată este Na_2CO_3 .

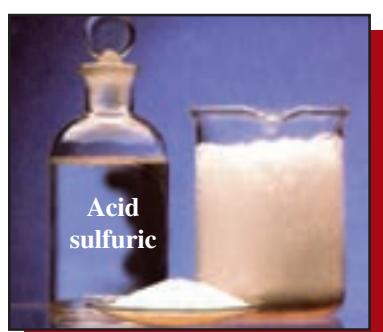


Fig. 60. Reacția Na_2CO_3 solid cu H_2SO_4 . Efervescența se produce deoarece H_2SO_4 deplasează H_2CO_3 din sarea sa, acesta descompunându-se în CO_2 și H_2O .

sau în prezența soluției de acetat de plumb, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$; în ambele cazuri se formează un precipitat alb.

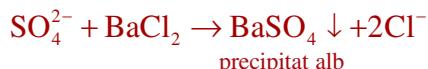


Activitate experimentală

a. Identificarea anionului sulfat, SO_4^{2-} , cu soluție de BaCl_2

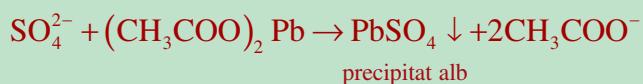
- Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție diluată de H_2SO_4 sau a unui sulfat alcalin (Na_2SO_4).
- Adaugă, în picături, soluție de BaCl_2 .

Se formează un precipitat alb de sulfat de bariu, BaSO_4 :



b. Identificarea anionului sulfat, SO_4^{2-} , cu soluție de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

- Repetă experimentul anterior înlocuind soluția de BaCl_2 cu soluție de acetat de plumb, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.



Identificarea anionului carbonat, CO_3^{2-}



Activitate experimentală

a. Identificarea anionului carbonat, CO_3^{2-} , cu soluție de H_2SO_4

- Introdu într-o eprubetă un vârf de spatulă de Na_2CO_3 solid.
- Adaugă, cu atenție, 2 mL soluție H_2SO_4 diluat.

Reacția are loc cu efervescență deoarece se formează CO_2 (fig. 60):



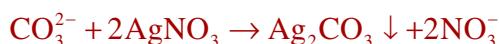
Explică de ce acidul sulfuric deplasează acidul carbonic din sarea sa!



b. Identificarea anionului carbonat, CO_3^{2-} , cu soluție de AgNO_3

- Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție Na_2CO_3 .
- Adaugă, în picături, soluție de AgNO_3 .

În urma reacției se formează un precipitat alb de carbonat de argint, Ag_2CO_3 :

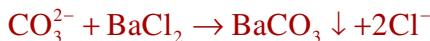




c. Identificarea anionului CO_3^{2-} cu soluție de BaCl_2

- Repetă experimentul anterior utilizând în loc de AgNO_3 , soluție de BaCl_2 .

Se formează un precipitat alb de carbonat de bariu, BaCO_3 :



- Scrie ecuațiile celor două reacții cu AgNO_3 , respectiv BaCl_2 , dacă se utilizează soluție de Na_2CO_3 .

Identificarea anionului sulfură, S^{2-}



Activitate experimentală

Identificarea anionului sulfură, S^{2-} , cu soluție de acetat de plumb

- Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție a unei sulfuri alcaline (de exemplu, Na_2S) sau sulfură de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.
- Adaugă, în picături, soluție de acetat de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Se formează un precipitat negru de sulfură de plumb, PbS (fig. 61):

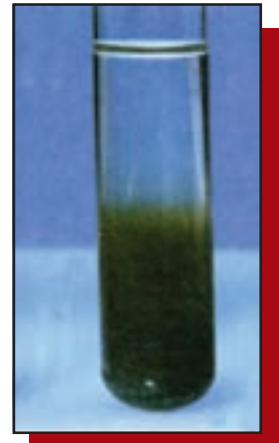
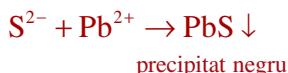


Fig. 61. Precipitatul negru de sulfură de plumb

Identificarea anionilor NO_2^- și NO_3^-



Activitate experimentală

a. Identificarea anionului azotit, NO_2^- , cu o soluție de H_2SO_4

- Pune într-o eprubetă un vârf de spatulă de azotit alcalin solid (de exemplu, NaNO_2).
- Adaugă 2 mL soluție H_2SO_4 .

Se observă formarea unor vapori bruni de NO_2 .



b. Identificarea anionului azotit, NO_2^- , cu o soluție de azotat de argint, AgNO_3

- Pune într-o eprubetă soluție ce conține anioni NO_2^- (de exemplu, soluție NaNO_2).
- Adaugă soluție de azotat de argint, AgNO_3 .

Se formează un precipitat alb de azotit de argint, AgNO_2 (fig. 62):

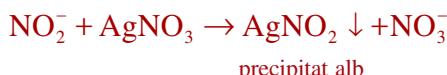


Fig. 62. Precipitatul alb de AgNO_2

Activitate de documentare

Pornind de la considerațiile teoretice prezentate în acest capitol, căută informațiile necesare pentru a realiza un proiect cu tema: „*Reactii de identificare ale cationilor și anionilor utilizate în tehnica analizelor medicale*”. Totodată, proiectul întocmit devine mai interesant dacă vei face referiri la: „*Efectele produse de curențele sau excesele ionilor mai importanți asupra organismului*”.



c. Identificarea anionului azotat, NO_3^- , cu o soluție de H_2SO_4

- Repetă primul experiment de la identificarea ionului NO_2^- , utilizând în loc de azotit alcalin solid, un azotat solid (de exemplu, NaNO_3).

Și în acest caz se formează vapori bruni de NO_2 la adăugarea soluției de H_2SO_4 . În consecință, recunoașterea anionului azotit, NO_2^- , față de azotat, NO_3^- , se poate determina prin reacția unei probe ce conține ioni de NO_2^- cu soluții de azotat de argint, AgNO_3 .

Experimentele prezentate anterior reprezintă o parte din posibilitățile de identificare/recunoaștere a ionilor enumerați. Pentru fiecare ion există și alte reacții pentru identificare, mai mult sau mai puțin complicate.

Dacă te interesează reacțiile de identificare a cationilor și anionilor, documentează-te utilizând manuale de chimie analitică, unde vei întâlni mai multe reacții de identificare pentru același ion, multe dintre reacții fiind comune pentru mai mulți ioni.

APLICAȚII – REACȚII DE COMPLEXARE. REACȚII DE PRECIPITARE

1. Completează corespunzător spațiile libere:

- a. Între liganzi și atomul metalic central se formează legătură
b. Dacă liganzii sunt sarcina ionului complex este egală cu sarcina ionului metalic central.
c. Solubilitatea reprezintă cantitatea de substanță care se dizolvă într-o anumită cantitate de solvent.

d. Reactivul este ion complex tetraamino al Cu (II).

2. Alege afirmația/afirmațiile corectă/corecte:

- a. Legătura coordinativă se formează prin cedare-acceptare de electroni între metal și nemetal.
b. Ionul complex este alcătuit dintr-un ion metalic care se leagă coordinativ de liganzi.

c. Reactivul Tollens este hidroxid de diamino-argint (I).

*d. Ionii complecși prezintă numai geometrie liniară.

e. Reacțiile de precipitare sunt reacții în urma cărora se formează o substanță greu solubilă.

3. Se consideră soluțiile A, B, C și D, formate din săruri solubile în apă:

Soluția	Solvat	Culoarea soluției
A	Na_2CrO_4	galbenă
B	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	incoloră
C	AgNO_3	incoloră
D	BaCl_2	incoloră

CrO_4^{2-} ion cromat
 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ion oxalat

La amestecarea soluțiilor se constată următoarele:

Nr. exp.	Soluții amestecate	Observații
1	A + B	Niciun precipitat, soluție galbenă
2	A + C	Se formează precipitat roșu-brun
3	A + D	Se formează precipitat galben
4	B + C	Se formează precipitat alb
5	B + D	Se formează precipitat alb
6	C + D	Se formează precipitat alb

a. Scrie ecuațiile pentru fiecare reacție care are loc în experiment.

b. Identifică precipitatele formate.

4. Arsenul dintr-o probă de pesticid cu masa de 1,22 g a fost transformat în ion arseniat AsO_4^{3-} , după care a fost titrat cu ioni Ag^+ , formându-se un precipitat de Ag_3AsO_4 . Calculează procentul de arsen din probă, dacă pentru titrare s-au folosit 25 mL soluție 0,102 M Ag^+ .

$$\text{R } 5,225\% \text{As.}$$

***5.** Calculează K_s a carbonatului de strонțiu, SrCO_3 , dacă experimental s-a stabilit că 0,0059 g SrCO_3 se dizolvă într-un litru de apă la 25°C.

$$\text{R } K_s = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ (mol/L)}^2$$

***6.** Determină cantitatea de amoniac (NH_3) ce trebuie adăugată la o soluție 0,004 M Ag^+ pentru a preveni precipitarea clorurii de argint, când

concentrația de ioni Cl^- ajunge la valoarea 0,001M ($K_{s \text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_d [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6 \cdot 10^{-8}$).

$$\text{R } 0,044 \text{ moli/L NH}_3$$

***7.** Calculează solubilitatea fluorurii de calciu, CaF_2 , într-o soluție 0,015 M NaF ($K_{s \text{CaF}_2} = 3,9 \cdot 10^{-11}$).

$$\text{R } 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

***8.** Se amestecă 500 mL soluție AgNO_3 , 0,01 M cu 500 mL soluție 0,01 M NaCl și 0,01 M NaBr . Calculează concentrațiile ionilor $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ și $[\text{Br}^-]$ în soluția rezultată după amestecare.

$$(K_{s \text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}; K_{s \text{AgBr}} = 5 \cdot 10^{-13})$$

$$\text{R } [\text{Br}^-] = 1,4 \cdot 10^{-5}; [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3}; [\text{Ag}^+] = 3,6 \cdot 10^{-8}$$

***9.** Se amestecă 1L soluție $2 \cdot 10^{-3}$ M AlCl_3 și 1L soluție $4 \cdot 10^{-2}$ M NaOH și se diluează (teoretic) amestecul de 1000 ori cu apă la temperatura camerei. Determină dacă are loc formarea precipitatului ($K_{s \text{Al(OH)}_3} = 5 \cdot 10^{-33}$).

$$\text{R } [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = 8 \cdot 10^{-21} > K_s$$

TEST DE EVALUARE

1. Alege termenul din paranteză care completează corect fiecare din afirmațiile următoare:

a. Liganzii care se leagă coordinativ de ionul metalic pot fi (anioni/cationi).

b. Reactivul conține ioni de Cu^{2+} legați coordinativ de NH_3 . (Tollens/Schweitzer).

2. Stabilește corespondența dintre enunțurile coloanei **A** și cele ale coloanei **B**, înscriind în dreptul cifrelor din coloana **A**, literele corespunzătoare din coloana **B**:

A

- 1.** Liganzii
- 2.** Ionul $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- 3.** Reactivul Schweitzer
- 4.** Reacțiile de precipitare

B

- a.** are o geometrie liniară
- b.** dizolvă celuloza
- c.** pot fi molecule cu atomi ce prezintă dublete de electroni neparticipanți
- d.** se utilizează pentru identificarea cationilor și anionilor
- e.** are culoarea albastru intens

3. Calculează masa (în mg) de bromură de argint, AgBr , care se dizolvă în 10L de apă ($K_{s \text{AgBr}} = 50 \cdot 10^{-14}$).

4. Într-un laborator de analize chimice se prepară un litru de soluție ce conține 0,001 moli Ag^+ și 1 mol NH_3 . Calculează concentrația molară a ionilor de argint în soluția obținută la echilibru ($K_d [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6 \cdot 10^{-8}$).

***c.** Ionii complecsi pot prezenta izomerie (funcțională/geometrică).

d. Un precipitat este un compus foarte în soluție (solubil/putin solubil).

e. Un precipitat se formează când produsul concentrației ionilor este decât valoarea produsului de solubilitate. (mai mare/mai mic).

***5.** Un volum de 10 mL soluție 1M AgNO_3 (preparată cu apă distilată) se diluează până la 1L cu apă de la robinet. Dacă apa adăugată are o concentrație a ioniilor Cl^- de aproximativ 10^{-5} M, va avea loc formarea precipitatului? Dacă se folosește apă distilată, nu se formează precipitat. Calculează concentrația maximă a ionilor $[\text{Cl}^-]$ care poate fi prezentă în apa distilată. ($K_{s \text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$)



Fig. 63. Produse ce conțin soluții de acizi sau baze.

DE CE?

Acizii și bazele reprezintă două clase de compuși cu importanță deosebită în *viața cotidiană*, în *procesele biologice* dar și în *procesele industriale*.

Este bine cunoscut faptul că gustul acru pe care îl simțim în sucurile de lămâie, portocale, în oțet sau în alte fructe se datorează unor acizi. Pe lângă faptul că alimentele conțin acizi și baze, însuși corpul omenesc le produce; menținerea în organism a unui echilibru între acizii și bazele existente reprezintă un *factor fundamental al existenței ființei umane*. Digestia hranei începe în stomac într-un mediu slab acid și este continuată în duoden într-un mediu slab bazic. Aciditatea sau bazicitatea sângeului sau a altor fluide vitale ale corpului omenesc trebuie să fie menținute la o valoare constantă pentru ca enzimele ce catalizează reacțiile biochimice din organism să funcționeze corespunzător.

Acizii și bazele sunt implicate în numeroase tipuri de reacții. De exemplu, *echilibrul acido-bazic* în plante și viețuitoare reprezintă un factor critic pentru sănătatea și existența acestora. Unele plante pot crește în soluri alcaline (bazice), în timp ce altele necesită soluri acide, iar agricultorul trebuie să cunoască bine condiția solului dacă vrea să obțină rezultate optime.

Pe de altă parte, acizii și bazele sunt substanțe foarte importante în industrie; anual se consumă mari cantități de: H_2SO_4 , HCl , NaOH , NH_3 și.a., într-o mare varietate de sinteze chimice. De exemplu, produsele utilizate pentru curățenie (săpunuri, detergenți, dezinfectanți lichizi și prafuri de curățat, spray-uri și.a.) conțin sau sunt obținute din acizi și baze (fig. 63).

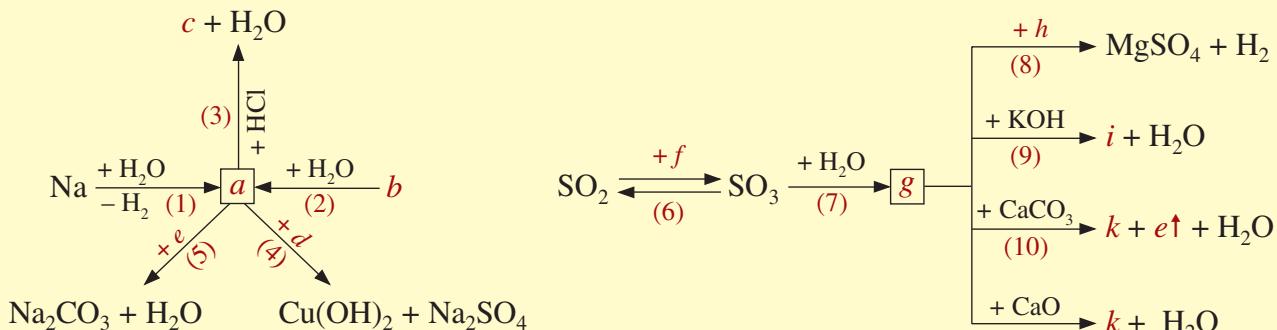
O problemă majoră cauzată de producerea unor cantități mari de acizi o constituie apariția *ploilor acide*, ce au impact negativ asupra vieții noastre; clădirile și statuile sunt corodate, pădurile și plantațiile se usucă, peștii mor din cauza creșterii acidității apei. Această problemă extrem de complexă, dificil de soluționat, care afectează echilibrul ecologic, constituie o preocupare majoră a țărilor industrializate.

Amintește-ți!

În clasele anterioare ai aflat despre unele proprietăți ale acizilor și bazelor. În studiul chimiei din clasa a IX-a, ai avut prilejul să întâlnești în informațiile teoretice sau în experimente baze și acizi. Aplicația propusă în continuare are drept scop să-ți amintească atât compoziția, cât și unele proprietăți ale acizilor și bazelor.

Activitate individuală

- Se consideră schemele de mai jos:



- Serie ecuațiile reacțiilor notate (1)–(11) precizând denumirile substanțelor indicate.
- Identifică printre speciile chimice prezente în schemele anterioare: **acizii** (hidroxiacizi, oxiacizi), **bazele** și **sărurile**.
- Precizează:
 - principalele tipuri de reacții chimice ale acizilor și bazelor (analizând schemele anterioare);
 - cum se modifică culoarea indicatorilor (turnesol, fenolftaleină) în prezența soluțiilor de acizi/baze;
 - procesul chimic care are loc la dizolvarea HCl în apă;
 - comportarea soluțiilor acizilor și bazelor la trecerea curentului electric.

Rezolvând cerințele individuale precedente se pot desprinde *concluziile*:

Acizi – compuși formați din atomi de hidrogen și un radical acid:

- ionizează în soluție apoasă
ex: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$; sunt *electroliți*;
- înroșesc turnesolul și nu modifică culoarea fenolftaleinei;
- reacționează cu metale active formând *săruri*, cu degajare de H_2 ;
- se neutralizează cu baze/oxizi bazici formând *săruri*;
- scot acizii mai slabii din sărurile lor.

Baze (hidroxizi) – compuși ce conțin metal și grupe hidroxid (OH):

- disociază în soluție apoasă
ex: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$; sunt *electroliți*;
- albăstresc turnesolul și înroșesc fenolftaleina;
- se neutralizează cu acizi/oxizi acizi formând *săruri*;
- scot bazele mai slabe din sărurile lor.

În clasa a XI-a ai aflat că, pe lângă *acizii carboxilici*, caracter acid (mai slab decât aceștia) mai prezintă și alte clase de compuși: *alcooli* și *fenoli*.

Activitate individuală

- Scrie ecuațiile reacțiilor acidului acetic cu:
 - Zn ;
 - CaO ;
 - KOH ;
 - NaHCO_3 (fig. 64).
- Utilizând ecuația reacției dintre acidul acetic și NaHCO_3 apreciază tăria acidului acetic comparativ cu cea a acidului carbonic.



Fig. 64. Reacția bicarbonatului de sodiu cu acidul acetic.

Stiajă că ...

... de câte ori bei suc de portocale sau lapte, mănânci o ceapă sau folosești oțetul pentru a prepara o salată, intri în contact cu un acid carboxilic.

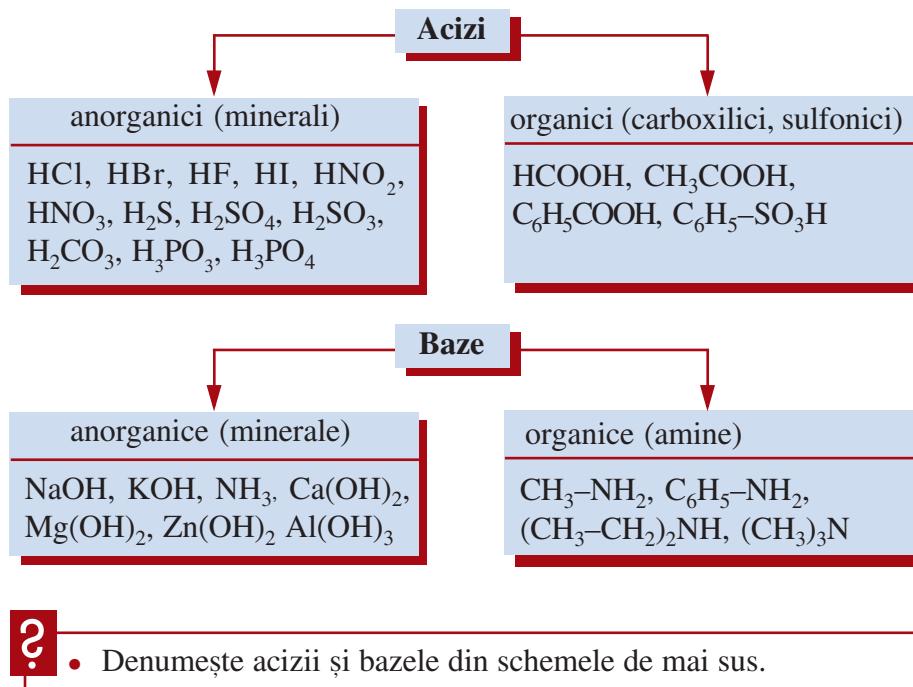
... singurul acid organic cunoscut în antichitate a fost acidul acetic (oțet).

În studiul chimiei organice din anii anteriori, ai întâlnit compuși numiți acizi carboxilici, ce prezintă proprietăți specifice acizilor (menționate anterior), precum și alte substanțe cu caracter bazic, numite amine.

În studiul chimiei din anii anteriori ai aflat că ionii prezintă, în funcție de structură și mediul în care se află, proprietăți acide, respectiv bazice.

La momentul elaborării, teoria lui Svante Arrhenius a reprezentat un pas major pentru teoria acido-bazică. Aceasta are însă limitele sale, deoarece este aplicată numai soluțiilor apoase și include în categoria acizilor/bazelor numai anumite tipuri de substanțe care au în structură H^+ , respectiv HO^- .

În cele ce urmează sunt prezentate exemple de acizi și baze uzuale, frecvent întâlnite atât în considerațiile teoretice, cât și în aplicațiile practice.



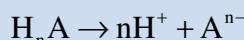
Soluții apoase de acizi și baze

În studiul chimiei din clasa a IX-a ai aflat despre modalitățile prin care se definesc acizii și bazele și despre comportamentul lor pe parcursul reacțiilor chimice.

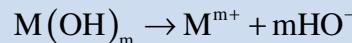
În cele ce urmează vor fi reamintite unele dintre noțiunile studiate referitoare la definirea acizilor și bazelor, acestea fiind necesare pentru a dobândi noi competențe legate de comportarea acizilor și bazelor, atât în procesele biologice vitale, cât și în cele de zi cu zi.

Explicarea comportării acizilor și bazelor a constituit de-a lungul anilor o preocupare majoră a chimistilor. Astfel, prima interpretare importantă a comportării acizilor și bazelor a fost elaborată de chimistul suedez Svante Arrhenius (1887). Bazându-se pe experimentele sale, în special cele referitoare la electroliți, prin măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor de acizi și baze, Svante Arrhenius a elaborat teoria referitoare la *definirea acizilor și bazelor*, conform căreia:

Acizii – compuși care în soluție apoasă eliberează ioni de hidrogen:



Bazele – substanțe care în soluție apoasă eliberează ioni hidroxid:



Teoria protolitică a acizilor și bazelor

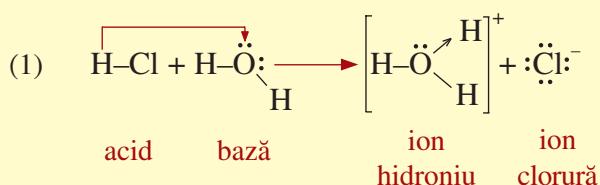
O definiție generală a acizilor și bazelor a fost elaborată de chimistul danez Johannes Brönsted și de chimistul englez Thomas Lowry, definițiile bazându-se pe **transferul de electroni**.

Conform teoriei lui Brönsted-Lowry

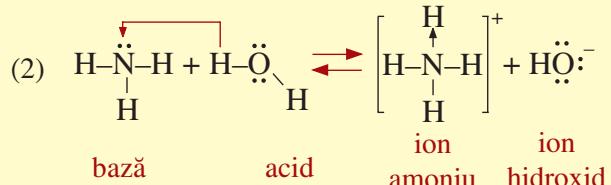
Acizii sunt specii chimice care cedează protoni.

Bazele sunt specii chimice care acceptă protoni.

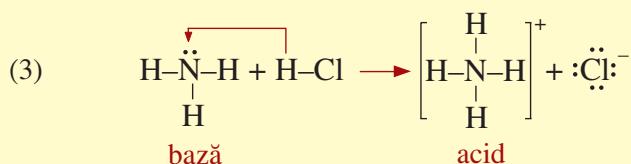
Astfel, la dizolvarea acidului clorhidric în apă, protonul din molecula acidului este cedat moleculei de apă:



Amoniacul, NH_3 , este o bază care la dizolvarea în apă acceptă protonul de la molecula acesteia.



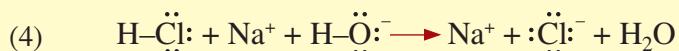
Transferul protonului este posibil, conform teoriei Brönsted-Lowry și pentru procesele ce nu au loc în soluții apoase (fig. 65):



Amintește-ți!

Reacția dintre un acid și o bază se numește reacție de neutralizare.

Asemănător, un acid cedează protonul (H^+) ionului hidroxid (HO^-):



Acizii și bazele se clasifică după numărul protonilor transferați:

Acizi

monoprotici (monobazici)

HCl , HBr , HI , HF , HNO_3 , HNO_2 , CH_3COOH , HCOOH și.a.

poliprotici (polibazici)

H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2S , H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 și.a.

Baze

monoprotice (monoacide)

NaOH , KOH , NH_3 și.a.

poliprotice (poliacide)

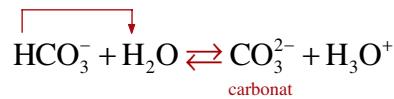
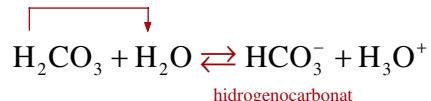
$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ și.a.



Fig. 65. Reacția dintre HCl și NH_3 . La apropierea celor două baghete de sticlă înmisiate în soluțiile respective, se observă formarea unui fum alb de clorură de amoniu.

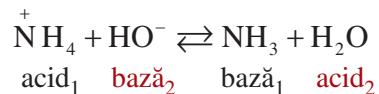
Concentrația ionilor de hidrogen din soluțiile apoase se notează curent $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sau $[\text{H}^+]$

Acizii poliprotici cedează protonii în trepte; de exemplu, acidul carbonic, fiind un acid diprotic, prezintă două trepte de ionizare:



Acizi și baze conjugate

Considerând procesul protolitic (2) de la pagina anterioară, scris de la dreapta la stânga, se constată că ionul NH_4^+ se comportă ca un acid, iar ionul hidroxid HO^- ca o bază.

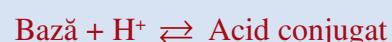


Ionul amoniu NH_4^+ este **acidul conjugat** al amoniacului, NH_3 (este o bază); ionul hidroxid HO^- este **baza conjugată** a apei, H_2O , care în acest proces are rol de acid. În consecință:



În concluzie

Un acid Brönsted are baza lui conjugată, iar baza Brönsted are acidul ei conjugat; dacă acidul este tare, baza conjugată este slabă și invers (**tabelul 18**).



Activitate individuală

1. Precizează pentru procesele de mai jos cuplurile acid/bază conjugată:

- $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{HO}^-$
- $\text{HCl} + \text{NaCN} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{HCN}$

2. Scrie procesele de ionizare ale acizilor:

- H_2SO_4 ; **b.** H_2S ; **c.** HNO_2 ; **d.** H_3PO_4 .

3. Indică cuplurile acid/bază conjugată pentru procesele de ionizare de la exercițiul precedent.



Fig. 66. Culoarea indicatorului roșu de metil în: a) mediu bazic; b) mediu acid

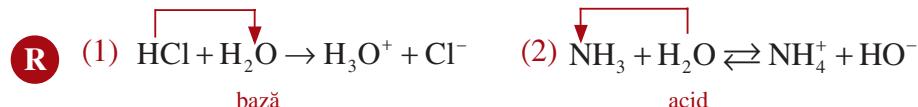
Amfoliti acido-bazici. Caracter amfoter

În paginile anterioare ai aflat că noțiunea de *acid* sau de *bază* se referă la modul în care *o substanță se comportă în prezența altelor substanțe*, fără să se facă referire la un anumit tip de substanță.

Pentru a formula concluziile referitoare la modul în care aceeași specie chimică poate funcționa atât ca acid, cât și ca bază rezolvă exercitiile propuse.

Activitate individuală

- Scrie procesele de ionizare care au loc la dizolvarea în apă a HCl și NH₃, precizând rolul apei (acid/bază) în cele două soluții.

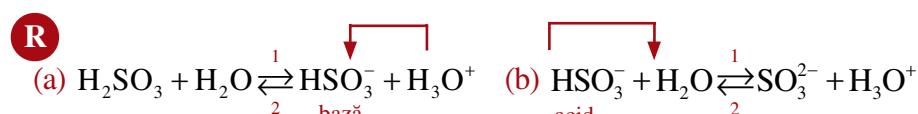


În concluzie, *apa se comportă atât ca acid* (cedează protoni – exemplul 2), *cât și ca bază* (acceptă protoni – exemplul 1).

Substanțele care se comportă ca acizi în reacție cu bazele și ca baze în prezența acizilor se numesc **substanțe amfotere** sau **amfoliți acido-bazici**.

Activitate individuală

- Scrie procesele de ionizare ale acidului sulfuros (H_2SO_3) și analizează rolul acido-bazic al anionului hidrogenosulfit (HSO_3^-).



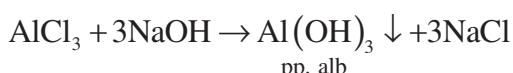
În exemplul precedent, la procesul de echilibru (a), HSO_3^- se comportă ca bază (2), iar, în echilibrul (b) HSO_3^- se comportă ca un acid (1).

În consecință, anionii acizi de tipul HCO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} și a. sunt amfoliti acido-bazici.

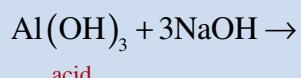
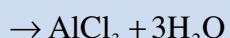
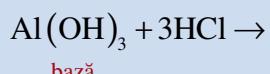
Aminteste-ti!

În clasa a IX-a ai aflat că unele metale, oxizii acestora sau bazele corespunzătoare au caracter amfoter.

De exemplu, ai studiat comportamentul hidroxidului de aluminiu, $\text{Al}(\text{OH})_3$, față de acizi și față de baze. $\text{Al}(\text{OH})_3$ se obține sub forma unui precipitat alb (**fig. 67**) prin reacția unei sări (AlCl_3) cu o bază (NaOH).



Hidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$, este o substanță amfoteră, reacționând atât cu acizii, cât și cu bazele,



tetrahidroxoaluminat de sodiu

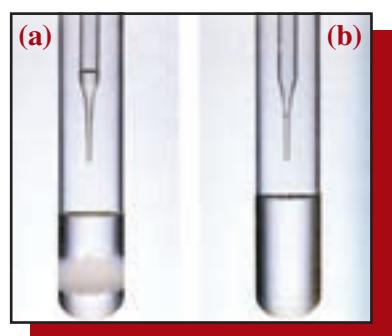


Fig. 67. Precipitatul alb-gelations de Al(OH)_3 (a) este dizolvat la adăugarea de NaOH în exces (b).

Tetrahidroxoaluminatul de sodiu este o combinație complexă; structura combinațiilor complexe ai studiat-o în clasa a IX-a.

Majoritatea medicamentelor antiacide au la bază hidroxizi amfoteri: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ și a. (fig. 68).



Fig. 68. Medicamente antiacide.

Activitate de documentare

Caută informațiile necesare pentru a întocmi un proiect intitulat: „*Amfoliți utilizați în analiza chimică*”.

Verifică prin activitate de cercetare în laborator informațiile teoretice din proiectul realizat.

Soluție acidă:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$$

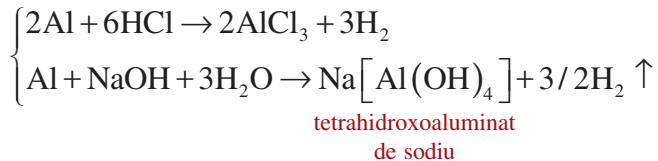
Soluție neutră:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$$

Soluție bazică:

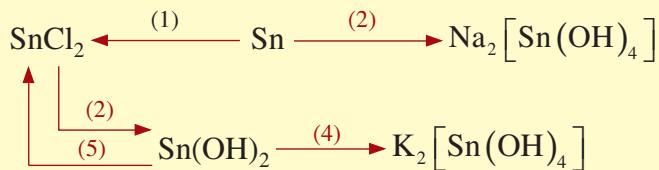
$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$$

Caracterul amfoter al aluminiului se pune în evidență prin reacția metalului atât cu HCl , cât și cu NaOH în prezența apei:



Activitate individuală

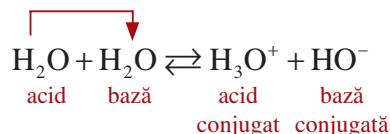
- Scrie ecuațiile reacțiilor indicate din schemă și precizează-le pe cele care ilustrează caracterul amfoter al Sn și respectiv al hidroxidului de staniu.



Ionizarea apei. Produsul ionic al apei

Soluțiile acido-bazice conduc curentul electric prin intermediul ionilor mobili; soluțiile acido-bazice sunt electrolizi.

Întrucât apa pură este formată din molecule, ne-am aștepta să nu conducă curentul electric. În realitate, s-a constatat că apa conduce foarte puțin curentul electric. Conductibilitatea electrică extrem de redusă a apei se datorează prezenței în cantități foarte mici a ionilor H_3O^+ și HO^- . Existența acestor ioni se explică printr-un proces de **autoionizare a apei**, care se reprezintă printr-un echilibru mult deplasat spre stânga:



Amintește-ți!

În clasa a IX-a ai aflat că apa este un amfolit acido-bazic, deoarece o moleculă de apă cu rol de acid cedează un proton altiei molecule de apă, cu rol de bază.

Numărul de molecule de apă care ionizează este foarte redus. Aplicând legea acțiunii maselor pentru echilibrul autoionizării apei, expresia *constantei de echilibru* este:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Deoarece numărul moleculelor de apă ionizate este foarte redus, se consideră $[H_2O]^2 = \text{constantă}$ și, în consecință, rezultă:

$$K_c [H_2O]^2 = [H_3O^+] [HO^-]$$

Se notează $K_c \cdot [H_2O]^2 = K_w$ sau K_{H_2O} :

$$K_w = [H_3O^+] [HO^-], \quad K_w = \text{produs ionic al apei}$$

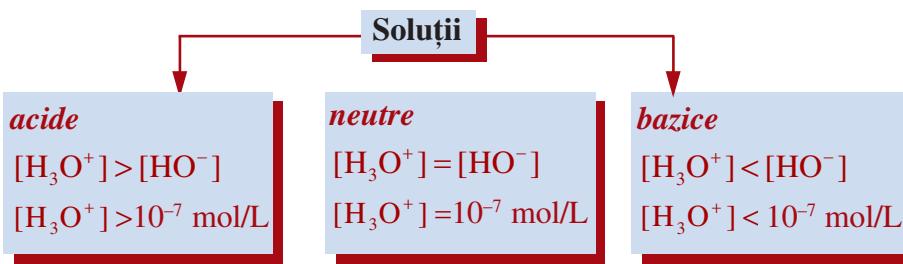
Apa pură fiind neutră conține concentrații egale ale ionilor $[H_3O^+]$ și $[HO^-]$; s-a demonstrat experimental că, la $25^\circ C$:

$$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

În consecință, *produsul ionic al apei* are valoare constantă la o temperatură dată; la $25^\circ C$, valoarea sa este:

$$K_w = [H_3O^+] [HO^-] = (10^{-7} \text{ mol/L})^2 = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2.$$

În soluțiile acide, prin adăugarea de acid în apă pură, crește concentrația în ioni H_3O^+ și, în consecință, concentrația ionilor HO^- scade astfel încât K_w să rămână constant. Analog, în soluțiile bazice, crește concentrația ionilor HO^- și scade concentrația ionilor H_3O^+ .



Activitate individuală

- Precizează caracterul acid, bazic sau neutru al soluțiilor ce conțin:
 - $[H_3O^+] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$; **b.** $[HO^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; **c.** $[H_3O^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 - $[HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$; **e.** $[HO^-] = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$.
- Calculează concentrația ionilor $[HO^-]$ din soluțiile ce conțin:
 - $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$; **b.** $[H_3O^+] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Produsul dintre concentrația ionilor hidroxid și a ionilor hidroniu în apă sau în soluții apoase se numește **produs ionic al apei**.

Fenolftaleina este un indicator frecvent utilizat în laboratoarele de chimie. Modificările de culoare ale acestui indicator în funcție de mediu sunt prezentate în **figura 69**.

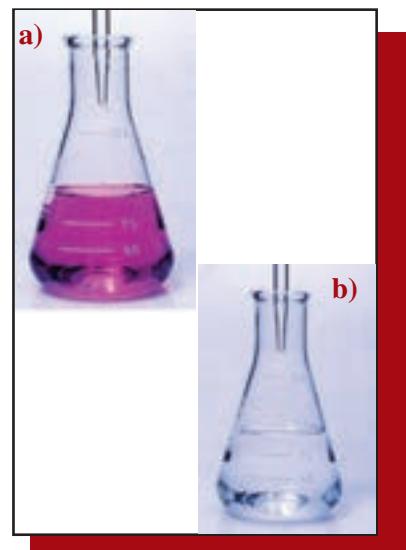


Fig. 69. Culoarea fenolftaleinei în mediu:
a) bazic (roșu-carmin)
b) acid (incolor)

Concentrația ionilor de hidrogen. pH -ul soluțiilor

Cunoașterea concentrației ionilor de hidroniu, H_3O^+ , (notat și H^+) din soluțiile apoase este deosebit de importantă pentru interpretarea și utilizarea unor procese chimice din cercetare sau industrie, precum și în procesele din domeniul biochimic și medical.

Concentrația ionilor de hidroniu, frecvent utilizată și cu denumirea concentrația ionilor de hidrogen se notează cu $[\text{H}_3\text{O}^+]$, respectiv $[\text{H}^+]$.

Noțiunea de pH a fost introdusă în 1909 de chimistul danez P.L. Sorensen pentru a exprima aciditatea soluției, pornind de la cuvintele din limba franceză „pouvoir hydrogen” sau din limba engleză „power of hydrogen”.

Valorile pH-ului pentru numeroase soluții sunt deosebit de utile pentru viața cotidiană, medicină, agricultură, industrie (fig. 70).

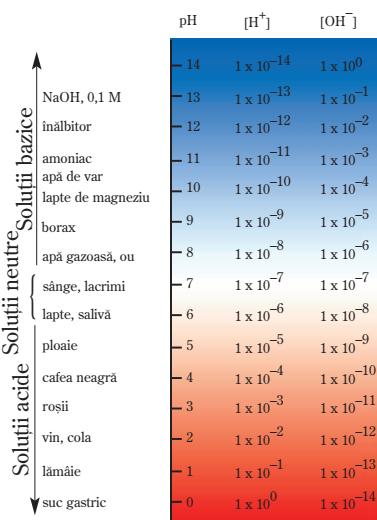


Fig. 70. Valori ale pH-ului frecvent întâlnite.

Întrucât concentrația în ioni H_3O^+ a soluțiilor apoase are valori foarte mici, convențional, se utilizează noțiunea de pH.

pH-ul unei soluții se definește ca logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației molare a ionilor de hidroniu, H_3O^+ .

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ sau } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

După cum se știe, în apă pură, la 25°C , concentrația $[\text{H}_3\text{O}^+]$ este:

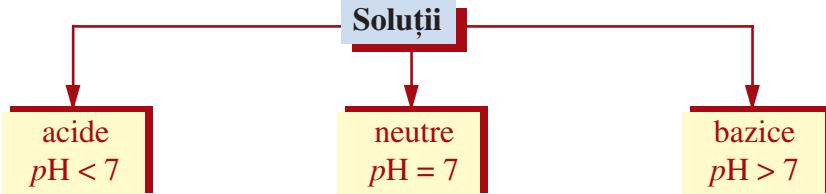
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

Activitate individuală

1. Calculează valorile pH-ului pentru soluțiile ce conțin:

- a. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$; b. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ mol/L}$; c. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$;
d. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol/L}$; e. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$.

2. Clasifică soluțiile în acide, bazice sau neutre în funcție de valoarea pH-ului.



Pentru determinarea valorii pH-ului se folosește *hârtia indicator* de pH (benzi de hârtie impregnată cu indicatori figura 71); valorile exacte ale pH-ului se determină cu aparate speciale numite pH-metre.

Activitate individuală

1. $p\text{OH}$ -ul este o noțiune echivalentă cu pH-ul, dar referitoare la concentrația ionilor HO^- ; definește noțiunea de $p\text{OH}$.

2. Stabilește relația dintre pH și $p\text{OH}$.

3. Calculează pH și $p\text{OH}$ al soluțiilor apoase ce conțin:

- a. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$; b. $[\text{HO}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}$; c. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$.

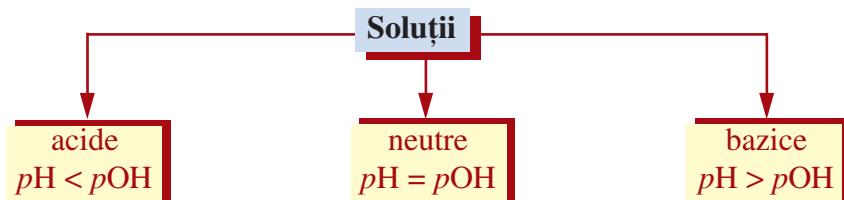
R 1. $p\text{OH} = -\lg[\text{HO}^-]$

2. Întrucât produsul ionic al apei are expresia $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$, prin logaritmare se obține:

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] + \lg[\text{HO}^-] = -14 \text{ sau în funcție de pH/pOH:}$$

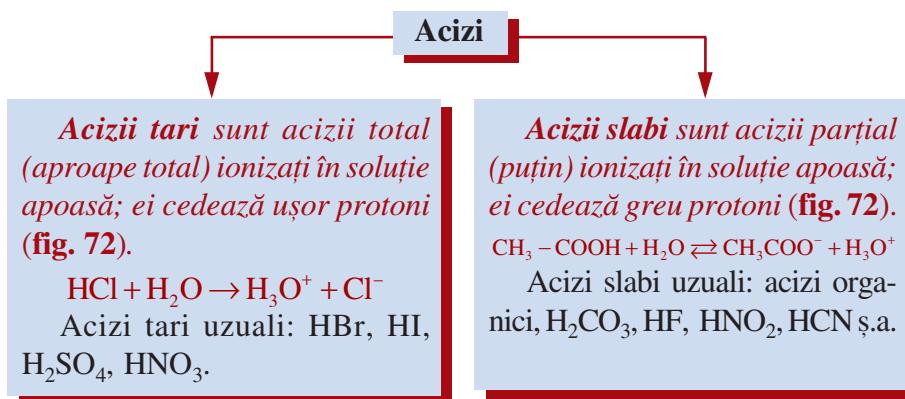
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

3. a. $\text{pH} = 5$; $\text{pOH} = 9$; b. $\text{pOH} = 5$; $\text{pH} = 9$; c. $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.



Acizi tari și acizi slabi. Constanta de aciditate

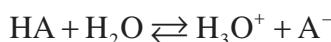
Tendința de ionizare (ușurința de a ceda protoni) a acizilor în soluții este diferită; sunt acizi care ionizează total sau aproape total, precum și acizi ce ionizează foarte puțin. Astfel, acizii se clasifică în *acizi tari* și *acizi slabi*.



Ionizarea acizilor tari fiind totală (aproape totală), dacă se notează acidul tare, HX, se poate scrie:

$$[HX] = [H_3O^+].$$

Ca urmare a faptului că **ionizarea acizilor slabi este parțială**, acest proces este *de echilibru*; dacă se notează acidul slab monoprotic HA (fig. 72, b), procesul de ionizare se reprezintă:



Aplicând legea acțiunii maselor se poate scrie expresia *constantei de echilibru*:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}.$$

Deoarece în soluții diluate $[H_2O] = \text{constantă}$, se notează:

$$K_c \cdot [H_2O] = K_a, \quad K_a = \text{constantă de aciditate}$$

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

Amintește-ți!

Pentru un sistem în echilibru $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ expresia constantei de echilibru este redată de legea acțiunii maselor

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Știați că ...

... sucul gastric din stomac conține HCl în concentrație de 0,3-0,4%.

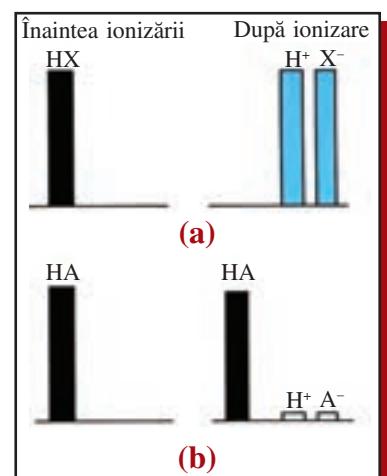


Fig. 72. Reprezentarea grafică a tăriei acizilor:
a) acizi tari; b) acizi slabi.

Stiajă că ...

...acidul carbonic este acidul din sifon, din băuturi carbogazoase.

...acidul citric se găsește în multe fructe, în special în sucurile de portocale, lămăișă.

...acidul lactic se găsește în laptele acru.

...acidul cianhidric se utilizează pentru obținerea lânii sintetice (PNA) și a sticlei organice.



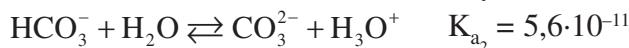
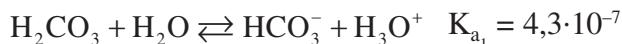
- Scrie expresia K_a pentru soluția apoasă a acidului acetic.

Constanta de aciditate K_a a unui acid reprezintă mărimea tăriei acidului respectiv. Un acid este mai tare când valoarea constantei de aciditate K_a este mai mare și invers.

Pentru aprecierea tăriei acizilor, se utilizează frecvent exponentul de aciditate pK_a (**tabelul 19**), a cărui expresie matematică este:

$$pK_a = -\lg K_a$$

Acizii poliprotici cedează protonii în trepte, *ionizarea fiind mai puternică în prima etapă*:



Activitate individuală

- Scrie procesele de ionizare care au loc la dizolvarea acidului fosforic (H_3PO_4) în apă. Atribuie fiecărei trepte de ionizare a acidului fosforic valoarea constantei de ionizare corespunzătoare. Valorile constantelor sunt: $7,5 \cdot 10^{-3}$; $4,8 \cdot 10^{-13}$; $6,2 \cdot 10^{-8}$.

Acidul	Valoarea	
	K_a	pK_a
HF	$7,2 \cdot 10^{-4}$	3,2
HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	3,4
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,8
HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,1

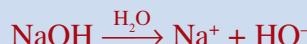
Tabelul 19. Valorile K_a și pK_a pentru unii acizi slabii mono-protici

Baze tari și baze slabe. Constanta de bazicitate

Asemănător acizilor, tendința de disociere sau ionizare a bazelor este diferită. Astfel, bazele se clasifică în *baze tari* și *baze slabe*.



Bazele tari sunt bazele total disociate în soluție apoasă; ele acceptă ușor protoni.



Baze tari uzuale: $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$,

Bazele slabe sunt baze parțial ionizate în soluție apoasă; ele acceptă greu protoni.

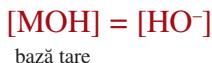


Baze slabe uzuale: $Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$.

Activitate de documentare

Tinând cont de importanța pH-ului în viața de zi cu zi, căută informațiile necesare pentru a întocmi un proiect cu tema „*Importanța pH-ului în procesele industriale și în agricultură*”.

Întrucât bazele tari sunt total ionizate, se poate scrie relația:



Ionizarea bazelor slabe fiind parțială, acest *proces este de echilibru*; dacă se notează baza slabă monoprotică BOH, prin analogie cu K_a se deduce expresia *constantei de bazicitate*, K_b :



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



- Scrie expresia constantei de bazicitate, K_b , pentru o soluție apoasă de amoniac.

Pentru aprecierea tăriei bazice, analog acizilor, se utilizează frecvent *exponentul de bazicitate pK_b* , a cărui expresie matematică este:

$$pK_b = -\lg K_b$$

Calcularea pH -ului soluțiilor de acizi monoprotici tari și baze monoprotice tari

Comportarea soluțiilor apoase în timpul proceselor chimice este determinată adesea de pH -ul soluției respective. De aceea este important să știm cum se determină *pH-ul soluțiilor acide și bazice* (fig. 73).

Calcularea pH -ului pentru soluțiile acizilor monoprotici tari și bazele monoprotice tari este simplă deoarece astfel de substanțe sunt *electroliți tari, total (aproape total) ionizați în soluțiile apoase*.

În consecință, *pentru soluțiile acizilor tari, concentrația ionilor $[\text{H}_3\text{O}^+]$ este egală cu concentrația molară (molaritatea) soluției*. Printre acizii tari monoprotici, frecvent utilizăți se află soluțiile de: HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 .

De exemplu, *ionizarea HCl*, considerându-se totală, se poate scrie:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = \text{molaritatea soluției HCl}$$

În consecință,

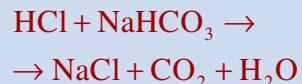
pH-ul soluțiilor acizilor tari este egal cu logaritmul zecimal al concentrației molare a ionilor de hidroniu.

$$pH = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ sau } pH = -\lg [\text{H}^+]$$

Dacă soluția HCl are concentrația 0,1 M, pH -ul se calculează astfel:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M} \Rightarrow pH = -\lg 10^{-1} \Rightarrow pH = 1.$$

Acizii tari scot acizii slabii din sărurile lor:



Bazele tari scot bazele slabii din sărurile lor:

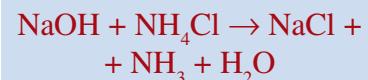


Fig. 73. pH-metru, aparat pentru măsurarea valorii pH -ului.

Amintește-ți!

Concentrația molară (molaritatea) se definește ca numărul de moli de solvat dizolvat într-un litru de soluție:

$$M = \frac{v}{V_s}$$

v = numărul de moli de solvat;

V_s = volumul soluției (L).

Pentru calculele cu logaritmi utilizează tabelele matematice specifice sau calculatoare care au în sistemul de operare și transformări cu logaritmi.

Activitate individuală

- Calculează pH-ul soluțiilor de:
 - HBr 0,01 M; **b.** HI 1 M; **c.** HNO₃ 0,001 M.
- Calculează pH-ul soluției de acid percloric, HClO₄, 0,04 M.
- O soluție apoasă de HCl are pH = 2,66. Calculează molaritatea soluției de acid clorhidric.

R 1. **a.** pH = 2; **b.** pH = 0; **c.** pH = 3

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}_4^-] = 0,04 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\lg 0,04 = 1,40$
- 0,022 M.

Știați că ...

... hidroxidul de magneziu Mg(OH)₂ (**fig. 74**) este o bază slabă utilizată ca medicament antiacid sub denumirea de lapte de magneziu.

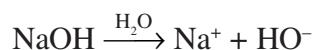
... cantitățile mari de amoniac se folosesc pentru îngrășăminte, sinteza unor compuși, fibre sintetice; soluțiile de amoniac le întâlnim și în unele produse pentru spălarea geamurilor, recunoscute după mirosul specific.



Fig. 74. Hidroxidul de magneziu.

Pentru *soluțiile bazelor tari monoprotice* concentrația ionilor [HO⁻] este egală cu concentrația molară (molaritatea) soluției bazice. Printre bazele tari frecvent utilizate sunt soluțiile de: NaOH, KOH.

De exemplu, *disocierea* NaOH fiind totală, se poate scrie:



$$[\text{HO}^-] = [\text{Na}^+] = \text{molaritatea soluției NaOH}.$$

Utilizând relația $[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$ se poate calcula pH-ul

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{HO}^-]} \text{ și } \text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+].$$

O altă posibilitate pentru calcularea pH-ului soluțiilor bazelor tari constă în determinarea, în prima etapă, a *pOH-ului*:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{HO}^-] \text{ și } \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

În consecință,

pOH-ul soluțiilor bazelor tari este egal cu logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației molare a ionilor hidroxid; pH se calculează din relația pH + pOH = 14.

De exemplu, pH-ul unei soluții 0,01 M NaOH se poate calcula în două moduri, calculând pH-ul soluției din valoarea concentrației ionilor [H₃O⁺] (**a**) sau utilizând valoarea pOH-ului (**b**):

$$\text{a. } [\text{HO}^-] = 0,01 \text{ M} \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-12} = 12$$

sau

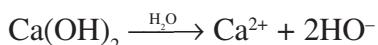
$$\text{b. } [\text{HO}^-] = 0,01 \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = -\lg[\text{HO}^-] = -\lg 10^{-2} \Rightarrow \text{pOH} = 2 \text{ și, în consecință, } \text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

Activitate individuală

- Calculează pH-ul soluțiilor de: a. CsOH 0,1 M; b. KOH 1 M.
- Calculează pH-ul unei soluții de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,011 M.
- Calculează concentrația molară a soluției de KOH al cărei pH este 11,89.

R 1. a. $\text{pH} = 13$; b. $\text{pH} = 14$

2. Hidroxidul de calciu, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, este o bază tare și la disocierea în soluție apoasă formează un număr dublu de ioni $[\text{HO}^-]$ față de molaritatea soluției:



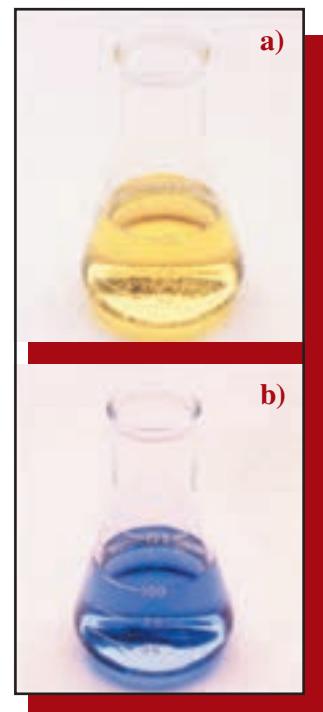
$$[\text{HO}^-] = 2 \cdot 0,011 = 0,022$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,022} = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\lg 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ M} = 12,34 \text{ sau}$$

$$p\text{OH} = -\lg 0,022 = 1,66 \Rightarrow \text{pH} = 14 - p\text{OH} = 12,34.$$

$$3. 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

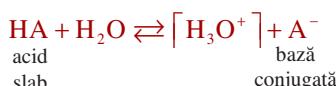
Bromtimolul este un indicator frecvent utilizat în laboratoarele de chimie. Modificările de culoare ale acestui indicator în funcție de mediu sunt prezentate în figura 75.



Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi monoprotici slabii și baze monoprotice slabe

Numele substanțe frecvent utilizate sunt *acizi slabii* pentru că sunt *partial ionizați în soluție apoasă*. Pentru a exprima măsura în care un acid slab ionizează vom utiliza *constanta de echilibru a procesului de ionizare*, numită în paginile anterioare *constanta de aciditate, K_a* .

Astfel, pentru un *acid slab monoprotic*, notat HA, se poate scrie ecuația chimică, care exprimă *ionizarea parțială a acidului HA*:



pentru care avem următoarea expresie a *constantei de aciditate K_a* :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Dacă se notează concentrația molară inițială a acidului cu $[\text{HA}]_0$, ținând cont de transformările ce se produc la echilibru se pot nota relațiile:

Concentrații mol/L	$[\text{HA}]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{A}^-]$
<i>Inițial</i>	$[\text{HA}]_0$	0	0
<i>Echilibru</i>	$[\text{HA}]_0 - x$	x	x

Fig. 75. Indicatorul bromtimol:
a) în mediu acid (galben);
b) în mediu bazic (albastru).

Dacă se notează cu α , gradul de ionizare al unui acid slab (raportul dintre numărul de molecule ionizate și numărul de molecule dizolvate) și cu C , concentrația molară a acidului, expresia constantei de aciditate K_a , se poate scrie:

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

expresie cunoscută sub numele de legea diluției, a lui Ostwald. Pentru acizii foarte slabii relația devine:

$$K_a = \alpha^2 C$$

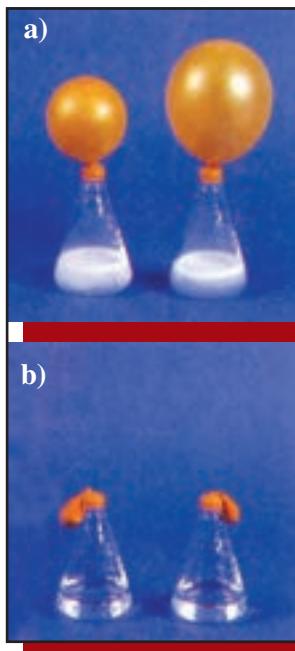


Fig. 76. Reacția dintre două soluții acide de aceeași concentrație (a-HCl, 1 M b-CH₃COOH, 1 M) cu un metal activ (Mg). Fiecare balon conține aceeași cantitate de magneziu. Viteza de formare a H₂ este mult mai mare în reacția Mg cu HCl (acidul tare – a).

În consecință, expresia constantei de aciditate, K_a, pentru acizi slabii este:

$$K_a = \frac{x^2}{[HA]_0 - x}.$$

Pentru acizii foarte slabii, valoarea concentrației x este foarte mică, fiind astfel posibilă aproximarea [HA]₀ – x ≈ [HA]₀, ceea ce determină expresia:

$$K_a = \frac{x^2}{[HA]_0} \Rightarrow x^2 = K_a \cdot [HA]_0.$$

Întrucât valoarea lui x reprezintă concentrația ionilor [H₃O⁺], se poate scrie:

$$[H_3O^+]^2 = K_a [HA]_0 \quad K_a = \text{constanta de aciditate a acidului slab HA}$$

sau \Rightarrow

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a [HA]_0} \quad [HA]_0 = \text{concentrația molară inițială a acidului HA}$$

Aplicație rezolvată

1. a. Calculează pH-ul unei soluții 0,3 M de acid acetic, CH₃COOH.

b. Determină gradul de ionizare a acidului acetic (K_a = 1,8 · 10⁻⁵).

a. Echilibrul procesului de ionizare:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad [CH_3COOH]_0 = 0,3 \text{ mol/L}$$

Notând cu x mol/L acidul ionizat, echilibrul devine:

Concentrații mol/L	[CH ₃ COOH]	[H ₃ O ⁺]	[CH ₃ COO ⁻]
Inițial	0,3	0	0
Echilibru	0,3 – x	x	x

$$\Rightarrow K_a = \frac{x^2}{0,3 - x}$$

Aproximând 0,3 – x ≈ 0,3, rezultă că K_a = $\frac{x^2}{0,3}$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,3} = 2,3 \cdot 10^{-3}$$

Se calculează pH = –lg [H₃O⁺]:

$$pH = -\lg 2,3 \cdot 10^{-3} = 2,64$$

$$\mathbf{b.} \alpha = \frac{2,3 \cdot 10^{-3}}{0,3} \cdot 100 = 0,77\% \text{ acid ionizat}$$

Activitate individuală

- Calculează pH -ul soluției 0,2 M de acid cianhidric, HCN.
- Determină gradul de ionizare a soluției de HCN ($K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$).
- Calculează gradul de ionizare pentru soluțiile de HF care au concentrațiile molare: **a.** 0,1 M. **b.** 0,01 M. Compara rezultatele obținute ($K_a = 6,8 \cdot 10^{-4}$).

R **a.** 7,9 %; **b.** 23 %.

Se observă că valoarea gradului de ionizare este mai mare pentru soluția mai diluată. Prin urmare, se poate afirma că diluația determină creșterea gradului de ionizare al moleculelor unei soluții.

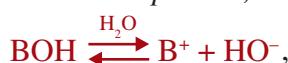
Din determinările făcute anterior se pot desprinde unele concluzii legate de *comportarea soluțiilor acizilor slabii*:

- Concentrația ionilor $[H_3O^+]$ reprezintă numai un mic procent din concentrația acidului din soluție;
- Proprietățile soluțiilor acizilor sunt dependente de concentrația ionilor $[H^+O]$ din soluție. De exemplu, viteza reacției unui acid slab cu un metal activ este mult mai puțin evidențiată (fig. 76) decât în cazul aceleiași reacții cu soluția unui acid tare. Reacția este mult mai rapidă pentru soluția unui acid tare de aceeași concentrație. Reacțiile pentru care viteza este dependentă de concentrația ionilor $[H_3O^+]$ sunt numeroase și sunt importante în special în *funcționarea sistemelor biologice*, după cum vei constata în paginile următoare.

O altă proprietate importantă ce ilustrează comportamentul diferit al soluțiilor acizilor este *conductibilitatea electrică*. În **figura 77** este reprezentată variația conductibilității electrice în funcție de concentrația acizilor pentru soluția unui acid tare (HCl) și a unui acid slab (HF). Conform graficului, conductibilitatea electrică a acidului tare (HCl) crește aproksimativ proporțional cu concentrația, în timp ce conductibilitatea acidului slab (HF) este mult redusă și nu crește liniar ca în cazul acidului tare.

Asemănător acizilor, bazele slabe sunt parțial ionizate în soluție apoasă. Pentru a exprima măsura în care o bază slabă ionizează, vom utiliza, ca și în cazul acizilor, *constanta de echilibru a procesului de ionizare*, cunoscută sub numele de *bazicitate*, K_b (tabelul 20).

Astfel, pentru o bază slabă monoprotică, BOH, se poate scrie:



expresia constantei de bazicitate, K_b , fiind:

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

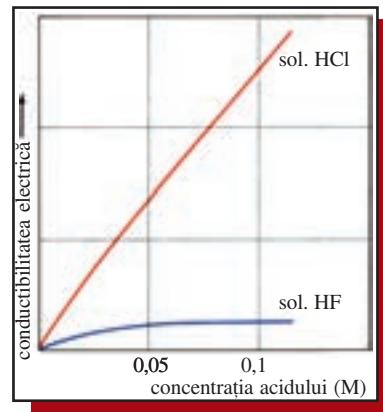


Fig. 77. Variația conductibilității electrice pentru soluțiile de HCl (acid tare) și HF (acid slab).

Denumirea și formula bazei	K_b
Amoniac (NH_3)	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Metilamină (CH_3NH_2)	$4,38 \cdot 10^{-4}$
Etilamină ($C_2H_5NH_2$)	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Piridină (C_5H_5N)	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Anilină ($C_6H_5NH_2$)	$3,8 \cdot 10^{-10}$

Tabelul 20. Constantele de bazicitate ale unor baze slabe.

Procedând printr-un algoritm asemănător celui utilizat la calculul pH-ului soluțiilor acizilor slabii, se ajunge la relația matematică:

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{BOH}]_0}$$

unde: K_b = constanta de bazicitate;

$[\text{BOH}]_0$ = concentrația molară inițială a bazei slabii $[\text{BOH}]$.

Pentru calculul pH-ului soluțiilor de baze slabii, cunoscând concentrația ionilor $[\text{HO}^-]$, se poate proceda în două moduri:

a. se calculează concentrația ionilor $[\text{H}_3\text{O}^+]$ utilizând relația:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{HO}^-]} \text{ și în continuare } \text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+].$$

b. se calculează $p\text{OH}$ din relația:

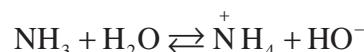
$$p\text{OH} = -\lg[\text{HO}^-], \text{ după care se folosește relația } \text{pH} = 14 - p\text{OH}.$$

Aplicație rezolvată

Amoniacul, NH_3 , este o bază slabă, frecvent utilizată.

Calculează pH-ul unei soluții 0,15 M de NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Echilibrul procesului de ionizare:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Dacă se notează cu x moli/L, NH_3 ionizat, echilibrul devine:

Concentrații mol/L	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{HO}^-]$
Initial	0,15	0	0
Echilibru	$0,15 - x$	x	x

$$\Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,15 - x}$$

Deoarece K_b are valoare mică se poate approxima:

$$0,15 - x \approx 0,15$$

$$\frac{x^2}{0,15} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 = 0,15 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,27 \cdot 10^{-5}$$

$$x = [\text{HO}^-] = \sqrt{2,7 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$p\text{OH} = -\lg 1,6 \cdot 10^{-3} = 2,8 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 2,8 = 11,2$$



Fig. 78. Medicamente ce conțin amine.

Activitate individuală

- Calculează pH -ul unei soluții 1 M de metilamină ($\text{CH}_3\text{--NH}_2$) ($K_b = 4,38 \cdot 10^{-4}$).
- O soluție de amoniac are o valoare pH de 10,5. Calculează molaritatea soluției de amoniac ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
- Care dintre următorii compuși prezintă cea mai mare valoare a pH -ului în soluții 0,05 M (folosește valorile K_b din **tabelul 20**, pag. 89).
 - piridină;
 - metilamină;
 - acid azotos.

R 1. $pH = 12,323$; 2. 0,006 M; 3. b.

Relația dintre K_a și K_b

Se știe că unui acid tare îi corespunde o bază conjugată și invers. În consecință, se poate deduce o relație cantitativă între K_a și K_b pentru *cuplul acid-bază conjugată*.

Să considerăm *cuplul acid-bază conjugată* format din NH_4^+ și NH_3 .

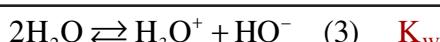


$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$



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

Însumând ecuațiile echilibrelor de ionizare (1) și (2) obținem echilibru de ionizare al apei (3):



Aplicând relația standard stabilită alăturat:

$$\Rightarrow K_a \cdot K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = K_w$$

(4) $K_a \cdot K_b = K_w$,

Produsul constantelor K_a și K_b pentru un cuplu acid-bază conjugată este egal cu produsul ionic al apei, K_w .

Când două reacții noteate (1) și (2) se însumează și formează reacția (3), constanta de echilibru a reacției (3) este dată de produsul constantelor de echilibru ale reacțiilor (1) și (2).

$$\text{Reacția (1) + Reacția (2) = Reacția (3)}$$

$$K_1 \cdot K_2 = K_3$$

$$K_w = 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

Prin logaritmarea expresiei (4) se obține:

$$\lg K_a + \lg K_b = \lg K_w$$

sau:

$$\lg K_a + \lg K_b = -14$$

↓

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

În concluzie:

- un acid tare formează prin ionizare o bază conjugată mai slabă decât apa;
- un acid slab formează prin ionizare o bază conjugată mai tare decât apa.

Activitate individuală

• Calculează:

- a. K_a pentru ionul NH_4^+ , acidul conjugat al amoniacului (NH_3).
 - b. K_b pentru anionul F^- , baza conjugată a acidului fluorhidric (HF).
- $$K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}; K_a(\text{HF}) = 7,2 \cdot 10^{-4}.$$



- Scrie ecuațiile reacțiilor de neutralizare dintre:
 - acid sulfuric (H_2SO_4) și hidroxid de potasiu (KOH);
 - acid bromhidric (HBr) și hidroxid de bariu ($\text{Ba}(\text{OH})_2$);
 - acid fosforic (H_3PO_4) și hidroxid de sodiu (NaOH).

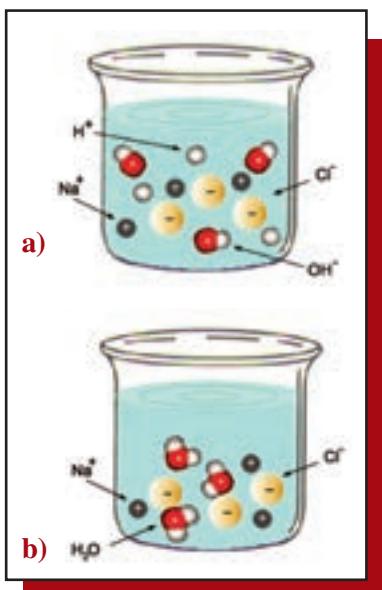


Fig. 79. Modelarea procesului de neutralizare: a. înainte de neutralizare; b. după neutralizare.

Reacția de neutralizare

În anii precedenți ai avut ocazia, atât la studiul unor capitole ale chimiei anorganice, cât și organice, să întâlnești *reacții de neutralizare*.

Reacția de neutralizare este reacția dintre un acid și o bază cu formare de sare și apă.

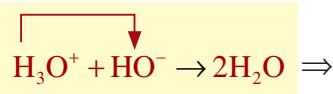
Reacțiile de neutralizare reprezintă un caz particular al reacțiilor protolitice (cu transfer de protoni). De fapt, după cum vei constata, *reacția de neutralizare are loc între ionii hidroniu și ionii hidroxid*.

Să considerăm reacția dintre o soluție de HCl și o soluție de NaOH , când se formează clorură de sodiu.

Soluția de HCl este ionizată sub forma ionilor H_3O^+ și Cl^- , iar soluția de NaOH este disociată în ioni Na^+ și HO^- . Astfel, *procesul de neutralizare* se poate scrie:



În consecință, la neutralizarea soluțiilor apoase de acizi tari cu soluțiile apoase de baze tari se combină ionii hidroniu și ionii hidroxid cu formarea apei (fig. 79).



În reacțiile de neutralizare dintre un acid și o bază are loc transferul unui proton de la ionul de hidroniu (H_3O^+) la ionul hidroxid (HO^-).

Activitate experimentală

Reacția de neutralizare a acidului clorhidric cu hidroxidul de sodiu

- Introdu într-o eprubetă aproximativ 2mL soluție HCl 0,1M.
- Adaugă câteva picături de metiloranj.
- Picură cu atenție soluție de NaOH 0,1M până la modificarea culorii.

Dacă la o cantitate de acid tare se adaugă exact cantitatea de bază tare necesară stoechiometric neutralizării totale a acidului, soluția rezultată are un caracter neutru și pH -ul = 7; acest fenomen *se pune în evidență cu ajutorul indicatorilor*.

După cum ai constatat la capitolul „*Noțiuni de termochimie*”, reacția de neutralizare a acizilor tari cu baze tari este o *reacție exotermă* având loc cu degajarea unei cantități de $-57,27 \text{ kJ/mol}$ acid sau bază indiferent de natura acidului tare monoprotic sau a bazei tari monoprotice care participă la neutralizare.

Activitate individuală

1. Calculează volumul soluției de HCl 1M necesar pentru a neutraliza 25 mL soluție NaOH 0,35M.
2. Determină molaritatea unei soluții de acid sulfuric (H_2SO_4) din bateria unui automobil, dacă o probă ce conține 22,53 mL de acid neutralizează 42,11 mL NaOH 1,923 M.
3. Calculează pH -ul soluțiilor rezultate:
 - prin neutralizarea a 40 mL soluție $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,1M cu 20 mL HNO_3 0,4 M;
 - în urma reacției dintre 20 mL soluție KOH 0,1M cu 15 mL soluție HBr 0,1 M.

R 1. 87,5 mL; 2. 1,797 M; 3. a. $pH = 7$; b. $pH = 10,7$.

Titrarea acido-bazică.

Titrarea acid tare – bază tare

Titrarea acido-bazică reprezintă un procedeu prin care se poate determina molaritatea unei soluții de acid sau bază, utilizând reacția de neutralizare.

Metodele volumetrice (metode ce se bazează pe măsurarea exactă a volumelor) care urmăresc determinarea concentrației unui acid sau a unei baze într-o soluție dată, utilizează o soluție de acid sau de bază de concentrație cunoscută. Schematic, instalația pentru titrare este reprezentată în **figura 80**.

Metodele utilizate constau în titrarea unui acid cu o bază sau a unei baze cu un acid și urmăresc de fapt variația concentrației ionilor hidroniu (H_3O^+), respectiv a ionilor hidroxid (HO^-).

Soluția de acid sau de bază de concentrație cunoscută se numește **titrant**. Punctul final al titrării (al determinării) este cunoscut sub numele de **punct de echivalență** și reprezintă punctul la care toată cantitatea de acid sau de bază a fost neutralizată. Punctul de echivalență se pune în evidență cu ajutorul **indicatorilor**.

Titrarea reprezintă o metodă de laborator folosită la **analiza volumetrică**, prin care se tratează soluția unei substanțe de analizat cu soluția unui reactiv de concentrație cunoscută până la terminarea reacției. Astfel, titrarea se folosește pentru a determina concentrația substanței cercetate.

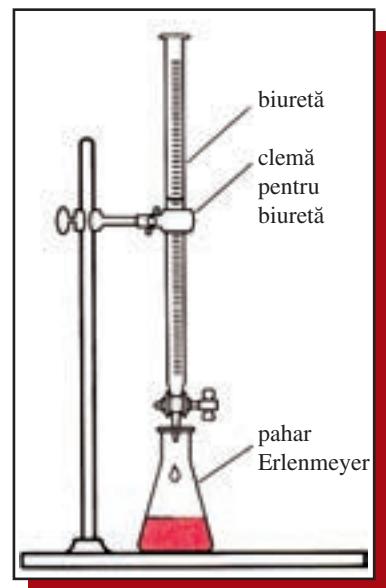


Fig. 80. Instalație pentru titrare.

Indicator	Domeniu de viraj (pH)	Schimbarea culorii
Metiloranj	3,1–4,4	roșu→galben
Roșu de metil	4,4–6,2	roșu→galben
Fenolftaleină	8,2–10	incolor→roșu
Turnesol	5,0–8,0	roșu→albastru

Tabelul 21. Indicatori acido-bazici frecvent utilizați.

Un indicator de pH trebuie:

- să prezinte culori diferite în funcție de pH;
- schimbarea culorii să fie reversibilă și să se producă într-un interval mic de pH;
- să fie solubil în mediul în care se face titrarea;
- să fie posibilă schimbarea culorii la utilizarea unor cantități foarte mici.



Fig. 81. Modificările de culoare la titrarea soluției de HCl cu NaOH în prezența fenolftaleinei.

Amintește-ji!

Indicatorii acido-bazici sau indicatorii de pH sunt substanțe organice care își schimbă culoarea în funcție de caracterul acid sau bazic al soluțiilor. Fiecare indicator are culori specifice, determinate de caracterul acid sau bazic al soluțiilor (tabelul 21 și figura 81).

Pe parcursul titrării acido-bazice au loc modificări ale valorii pH-ului, datorate modificării concentrației ionilor H_3O^+ . Reprezentarea grafică a valorilor pH-ului în funcție de concentrația ionilor de hidroniu este cunoscută sub numele de *curbă de titrare* (*curbă de neutralizare*) și se utilizează pentru determinarea *punctului de echivalență*, punct în care neutralizarea are loc complet.

Titrarea acid tare – bază tare

În cele ce urmează vom urmări variația valorilor pH-ului la neutralizarea unui acid tare (HCl) cu o bază tare (NaOH). Modificările pH-ului la adăugarea bazei tari vor fi reprezentate grafic, obținându-se *curba de titrare a unui acid tare cu o bază tare*, din care se va determina *punctul de echivalență*.

Etapele titrării soluției de HCl (0,1 M) cu o soluție de NaOH (0,1 M)

pH-ul soluției se calculează în stadii diferite ale titrării întrucât este determinat de concentrația ionilor H_3O^+ .

• *Inițial*, înainte de începerea titrării, acidul tare fiind total ionizat, concentrația ionilor H_3O^+ este egală cu molaritatea acidului:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 = 10^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 1$$

• Pe parcursul procesului de neutralizare:

– dacă se neutralizează 50% din soluția de HCl cu NaOH, concentrația ionilor $[\text{H}_3\text{O}^+]$ se va reduce la jumătate:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{50}{100} \cdot 10^{-1} = 5 \cdot 10^{-2} \quad \text{pH} = 1,30$$

– dacă se neutralizează 90% din soluția de HCl, concentrația $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devine:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-2} \quad \text{pH} = 2$$

– pentru 99% acid neutralizat, concentrația ionilor $[\text{H}_3\text{O}^+]$ este:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-3} \quad \text{pH} = 3$$

– pentru 99,9% acid neutralizat se obține:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,1}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-4} \quad \text{pH} = 4$$

• *La neutralizarea completă a acidului:*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$$

• *La adăugarea unui exces de bază:*

– dacă se adaugă NaOH în exces 0,1%:

$$[\text{HO}^-] = \frac{0,1}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-4} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \quad \text{pH} = 10$$

– pentru 1% exces de NaOH:

$$[\text{HO}^-] = \frac{1}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-3} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \quad \text{pH} = 11$$

– pentru 10% exces de NaOH:

$$[\text{HO}^-] = \frac{10}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-2} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \quad \text{pH} = 12$$

Valorile obținute, sistematizate în **tabelul 22**, se pot înscrie într-un grafic, în care, pe ordonată se trec valorile pH-ului, iar pe abscisă cantitățile de acid/bază folosite. Astfel vei obține o **curbă de titrare** asemănătoare cu cea din **figura 82**, din care se determină **punctul de echivalență**. Pentru **neutralizarea unui acid tare cu o bază tare** punctul de echivalență are valoarea **pH = 7**.



Activitate experimentală

Studierea variației pH-ului în reacția dintre HCl și NaOH

- Introdu într-un pahar Erlenmeyer 10 mL soluție de HCl 0,1M.
- Măsoară pH-ul soluției acidului cu pH-metrul sau hârtia de pH.
- Introdu într-o biuretă soluție de NaOH 0,1 M.
- Picură succesiv în soluția de HCl volume cunoscute de soluție de NaOH 0,1M (1 mL, 2 mL, 3 mL, ..., 9,9 mL, 10 mL, ..., 12 mL)
 - Calculează valorile pH-ului pentru fiecare soluție obținută prin adăugarea succesivă a volumelor de NaOH și completează corespunzător **tabelul 23**.
 - Reprezintă grafic datele obținute, notând pe abscisă volumul de NaOH, iar pe ordonată pH-ul soluției. Vei obține o curbă asemănătoare cu cea din **figura 82**.

Determinarea concentrației molare a unei soluții de NaOH

- Introdu într-o biuretă soluție HCl 0,1M (sau altă concentrație cunoscută).
- Pune într-un pahar Erlenmeyer un volum cunoscut (de exemplu 10 mL) de soluție bazică cu concentrație necunoscută ce urmează a fi determinată.
- Picură în soluția bazică un indicator (fenolftaleină).

% Acid neutralizat	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
0,0	10^{-1}	1
90,0	10^{-2}	2
99	10^{-3}	3
99,9	10^{-4}	4
100	10^{-7}	7

Exces de bază (%)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
0,1	10^{-10}	10
1,0	10^{-11}	11
10,0	10^{-12}	12

Tabelul 22. Valorile pH-ului în diferite momente ale titrării

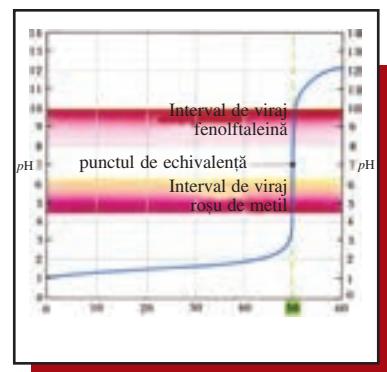


Fig. 82. Curbă de titrare a unui acid tare cu o bază tare (soluție HCl cu soluție NaOH).

$V_{\text{bază}} (\text{mL})$	pH-ul soluției
0	
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
9,9	
10	
10,1	
11	
12	

Tabelul 23. Valorile pH-ului în diferite momente ale titrării.

- Introdu soluție de HCl din biuretă peste soluția de NaOH. La început adaugă câte 0,5-1 mL soluție de acid, apoi câte o picătură agitând de fiecare dată până când culoarea roșie devine incoloră.
- Notează volumul de HCl consumat (prin citirea la biureta gradată).
- Calculează concentrația molară a soluției de NaOH.

Pentru a calcula concentrația molară a soluției de NaOH se poate utiliza relația:

$$V_{\text{acid}} \cdot M_{\text{acid}} = V_{\text{bază}} \cdot M_{\text{bază}}$$

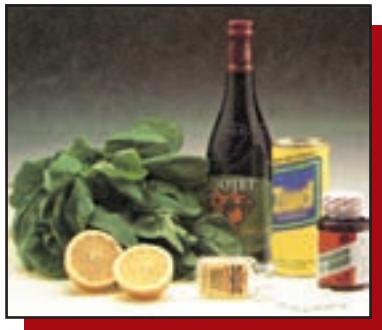
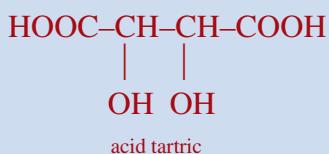


Fig. 83. Soluțiile conținând acid acetic în concentrație de 6-8% se folosesc drept condiment – otet.



Activitate individuală

1. Pentru a neutraliza 2,50 mL otet (soluție de acid acetic) se utilizează 34,9 mL soluție NaOH 0,096 M. Calculează molaritatea soluției de acid acetic (**fig. 83**).

2. O pipetă se calibrează numărând câte picături sunt conținute într-un mL. Se stabilește astfel un număr de 20 picături. Determină:

a. Volumul unei picături; **b.** pH-ul pentru soluția în care o picătură de HCl 0,2 M se adaugă la 100 mL apă; **c.** pH-ul soluției din care se adaugă o picătură de NaOH 10 M la 100 mL soluție HCl 0,02 M.

***3.** Acidul tartric ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), care se găsește în vin și precipită în timp, are doi atomi de hidrogen ionizabili. O soluție de concentrație necunoscută de acid tartric cu un volum de 40 mL se titrează pentru neutralizarea completă a 22,62 mL soluție de NaOH 0,2 M. Scrie ecuația ionică globală a reacției de neutralizare și calculează molaritatea soluției de acid tartric.

R 2. **a.** 1 picătură = 0,05 mL; **b.** 10^{-5} moli HCl; $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ M; $\text{pH} = 4$.
c. $[\text{H}^+] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ M. **3.** 0,05655 M.

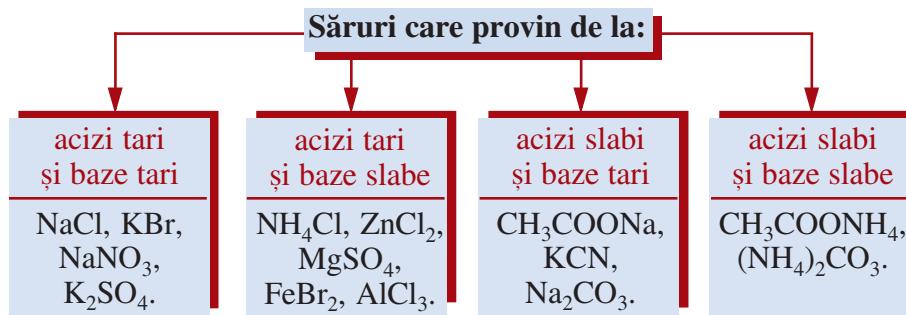
*Hidroliza sărurilor

Hidroliză (gr. *hydro* = apă, gr. *lysis* = desface)

Când sărurile sunt dizolvate în apă, acestea disociază total (aproape total) în ioni; sărurile sunt *electroliți tari*. Ar fi de așteptat că la dizolvarea sărurilor în apă, *soluțiile acestora să fie neutre*. Experimental se constată că soluțiile apoase ale unor săruri au *caracter acid*, iar altele au *caracter bazic*. Prin urmare, *proprietățile acido-bazice ale soluțiilor sărurilor* se datorează comportamentului cationilor și anionilor din structura sării respective. Mulți dintre aceștia sunt capabili să reacționeze cu apa, generând ioni H_3O^+ și HO^- .

Reacția care are loc între ionii sării dizolvate și moleculele de apă se numește reacție de hidroliză.

Ținând cont de cărăuza acizilor și bazelor de la care provin, sărurile se pot clasifica în patru categorii:



Activitate experimentală

Determinarea caracterului acido-bazic al soluțiilor unor săruri:

- Introdu în 4 eprubete, numerotate 1-4, soluții apoase ale unor săruri din cele patru tipuri; de exemplu: NaCl , CH_3COONa , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (sau alte săruri).
 - Determină caracterul acido-bazic al celor patru soluții utilizând indicatorii pe care îi ai la dispoziție: metiloranj, turnesol, fenolftaleină, bromtimol (fig. 84), hârtie indicator universal de pH.
 - Notează culorile obținute și interpretează rezultatele.

Fig. 84. Culorile indicatorului bromtimol în soluția:

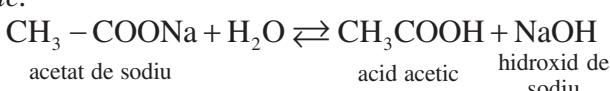
Sare provenită de la	Acid tare – bază tare NaCl (1)	Acid slab – bază tare CH_3COONa (2)	Acid tare – bază slabă NH_4Cl (3)	Acid slab – bază slabă $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (4)
Caracterul acido-bazic al solutiei apoase	neutră	bazică	acidă	(aproape) neutră

Caracterul acido-bazic al soluțiilor apoase ale sărurilor de tip (2), (3) și (4) se datorează reacțiilor de hidroliză ce au loc între ionii sării și moleculele de apă.

1. Sărurile provenite de la acizi tari și baze tari nu hidrolizează, deoarece cationul (Na^+) este un acid foarte slab care nu reacționează cu apa, iar anionul (Cl^-) este o bază foarte slabă ce nu poate accepta protonul apei (nu reacționează cu apa); în consecință, sarea nu hidrolizează, iar soluția apoasă are caracter neutru.



2. Sărurile provenite de la acizi slabii și bazele tari formează soluții cu caracter bazic.



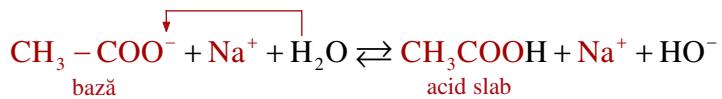
Ionul Na^+ este un acid foarte slab deoarece baza conjugată (NaOH) este o bază tare; anionul Cl^- este o bază foarte slabă întrucât acidul conjugat (HCl) este un acid tare.

La dizolvarea în apă, acetatul de sodiu disociază în anioni acetat, CH_3COO^- , și cationi Na^+ .

Anionul CH_3COO^- este baza conjugată a unui acid slab și, în consecință, reacționează cu apă, acceptând protonul.

*Ionii HO^- din soluție imprimă acesteia **caracter bazic**.*

Ionii CH_3COO^- se comportă ca bază și acceptă un proton formând un acid slab, CH_3COOH ; ionii Na^+ , fiind acizi slabii, nu reacționează cu apa.



Echilibrul acido-bazic se poate scrie:



Generalizând, pentru o sare de tip **BA** din această categorie se poate scrie echilibrul:



pentru care constanta de echilibru are expresia:

$$K = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-][H_2O]}$$

Considerând $[H_2O] = \text{constant}$ și înglobând valoarea în K se obține *constanta de hidroliză*, $K_h = K[H_2O]$:

$$K_h = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]} \quad (1)$$

Se determină din expresia produsului ionic al apei valoarea $[\text{HO}^-]$:

$$K_w = [H_3O^+] [HO^-] \Rightarrow [HO^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

și se înlocuiește în relația (1):

Constanta de aciditate, K_a , pentru un acid slab:



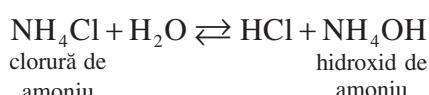
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Aminteste-ti!

$$K_h = \frac{[HA] \cdot K_w}{[A^-] [H_3O^+]} \quad (2)$$

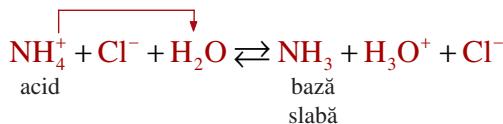
$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \quad (4)$$

3. Sărurile provenite de la acizi tari și baze slabe formează soluții cu caracter acid



La dizolvarea în apă, clorura de amoniu disociază în cationi, NH_4^+ , și anioni, Cl^- .

Ionii NH_4^+ se comportă ca acizi și cedează proton formând o bază slabă, NH_3 ; ionii Cl^- nu reacționează cu apa.



Echilibrul acidobazic se poate scrie:



Cationul NH_4^+ este acidul conjugat unei baze slabe (NH_3) și, în consecință, reacționează cu apa, cedându-i protonul.

*Ionii H_3O^+ din soluție împrimă acesteia **caracter acid**.*

Activitate individuală

Utilizând algoritmul/raționamentul aplicat pentru determinarea constantei de hidroliză când se hidrolizează o sare provenită de la un acid slab și o bază tare, determină expresia constantei de hidroliză pentru soluția unei sări ce provine de la un acid tare și o bază slabă:

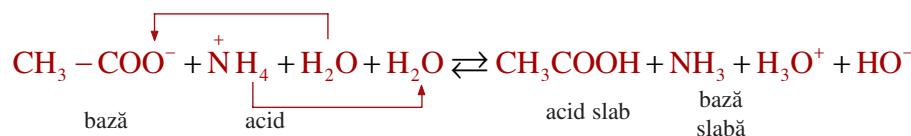
$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (5)$$



4. Sărurile provenite de la acizi slabî și baze slabî formează soluții neutre, slab acide sau slab bazice, în funcție de valoarea K_a sau K_b .



La dizolvarea în apă, acetatul de amoniu disociază în ioni acetat, CH_3COO^- , și ioni amoniu, N^+H_4 . După cum s-a văzut anterior, ionul acetat, CH_3COO^- se comportă ca o bază (acceptă H^+ de la apă), iar ionul amoniu, N^+H_4 , ca un acid (cedează H^+ apei).



Activitate individuală

1. Folosind algoritmul utilizat pentru calculul constantelor de hidroliză (4) și (5), determină expresia constantei de hidroliză pentru soluția unei sări ce provine de la un acid slab și o bază slabă:

$$K_h = \frac{K_w}{K_c \cdot K_t} \quad (6)$$

2. Calculează pH-ul unei soluții de cianură de sodiu, NaCN , 0.04 M ($K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$).

Concentrațiile ionilor H_3O^+ și HO^- sunt aproximativ egale și soluția are caracter neutru.

Pentru unele sisteme biologice, dar și pentru numeroase procese chimice este important ca valoarea pH-ului să nu se modifice chiar și la adăugarea unor cantități limitate de acizi sau baze.

Soluțiile tampon sunt deosebit de importante în biochimie, agricultură și în industrie.

Soluțiile tampon sunt importante în agricultură, deoarece procesele biochimice în terenurile arabile și fertile au loc într-un interval mic de pH (5–7,8).

În analiza chimică, menținerea constantă a pH-ului cu ajutorul soluțiilor tampon este deosebit de utilă pentru precipitarea sau separarea cationilor.

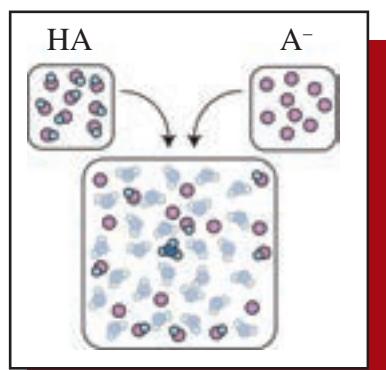


Fig. 85. Modelarea acțiunii tampon a soluției formată din acidul slab HA și a bazei sale conjugate A^- .

3. O soluție utilizată ca înălbitor și obținută prin adăugarea hipocloritului de sodiu solid, $NaClO$, într-o cantitate suficientă de apă pentru a forma $2L$ soluție, are pH -ul = 10. Determină numărul de moli de $NaClO$ din soluție ($K_{HClO} = 3 \cdot 10^{-8}$).

4. Soluția unei sări de tipul AX are concentrația $5 \cdot 10^{-2} M$ și pH -ul = 9. Calculează gradul de ionizare al acidului slab HA dintr-o soluție care are aceeași concentrație cu sarea.

R **2.** $pH = 11$; **3.** $6 \cdot 10^{-2}$ moli; **4.** 1%.

Soluții tampon

Soluțiile tampon sunt amestecuri de acizi și bazele lor conjugate, în anumite proporții; aceste soluții au proprietatea de a-și păstra constantă valoarea pH-ului la adăugarea de cantități limitate de acizi și baze.

Soluțiile tampon sunt deosebit de importante în procesele biochimice. Multe din reacțiile biochimice care apar în organismele vii sunt extrem de sensibile la modificarea pH-ului. De exemplu, multe din enzimele care catalizează reacțiile biochimice importante sunt eficiente într-un interval restrâns al pH-ului. Din acest motiv, corpul uman menține un sistem extrem de complex de soluții tampon, atât în țesuturile celulelor, cât și în lichidele care transportă celulele. Sângele, fluidul care transportă oxigen în toate părțile corpului, reprezintă unul din exemplele clasice pentru importanța soluțiilor tampon în corpurile vii, după cum vei afla în continuare.

Acțiunea tampon este determinată de faptul că *soluția conține un acid și o bază care aparțin aceleiași perechi și care pot neutraliza baza, respectiv acidul adăugat (fig. 85)*.

Activitate experimentală

Verificarea pH-ului unei soluții tampon

- Introdu în două pahare Berzelius, notate 1 și 2, câte 10 mL apă distilată și câteva picături de metiloranj. În unul din pahare pune 1 mL soluție HCl 1M, iar în celălalt 1 mL soluție $NaOH$ 1M. Notează modificările de culoare.

- În alt pahar Berzelius (notat A) introdu 10 mL soluție acid acetic CH_3COOH 0,5 M și 10 mL soluție din sarea sa, acetat de sodiu, CH_3COONa 0,5 M. Pune 10 mL din amestecul rezultat în al patrulea pahar Berzelius (notat B).

- Adaugă 1 mL soluție HCl 1 M în paharul A și 1 mL soluție $NaOH$ 1 M în paharul B. Pune în paharele A și B câteva picături de metiloranj.

În primele două pahare (1 și 2) se constată că adaosul unui acid sau al unei baze, în cantități mici, schimbă perceptibil valoarea pH-ului (metiloranjul își modifică culoarea). În paharele A și B, la adaosul aceleiași cantități de acid sau bază, pH-ul se modifică foarte puțin (metiloranjul nu își modifică culoarea).

Soluția tampon poate fi formată din:

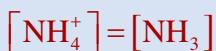
bază slabă și o sare a acidului său conjugat

Exemplu: soluții de NH_3 și NH_4Cl (concentrații egale).

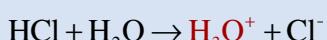
Acțiunea tampon se explică astfel:

În amestec există baza slabă, NH_3 , ionii NH_4^+ (acidul conjugat bazei), precum și Cl^- în concentrații egale.

Ionul Cl^- este o bază foarte slabă și, în consecință, se poate considera că în soluție avem:

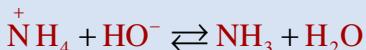


• Dacă soluției tampon i se adaugă mici cantități de soluție HCl :



Deci, acidul H_3O^+ care s-a format este neutralizat de NH_3 cu formare de NH_4Cl .

• Dacă soluției tampon i se adaugă mici cantități de NaOH :



Prin urmare, baza HO^- este neutralizată de NH_4^+ format din ionizarea NH_4Cl .

Valoarea pH-ului soluției tampon depinde de raportul concentrațiilor acid:sare/bază:sare, numit și **raport de tamponare**.

Soluții tampon în sisteme biologice

Oxidarea glucozei și altor alimente la nivelul celulei, în cursul căreia se produce energia necesară pentru a pune în mișcare corpul, este însoțită de formarea continuă de acizi, precum: acid carbonic (H_2CO_3), acid fosforic (H_3PO_4), acid sulfuric (H_2SO_4), acid lactic ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$).

Dioxidul de carbon care se formează în urma acestor oxidări reacționează cu apă conform ecuației:



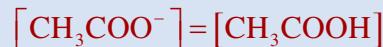
acid slab și o sare a bazei sale conjugate

Exemplu: soluții de CH_3COOH și CH_3COONa (concentrații egale).

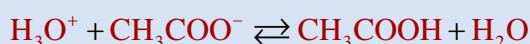
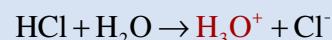
Acțiunea tampon se explică astfel:

În amestec există acidul slab, CH_3COOH , ionii CH_3COO^- (baza conjugată acidului) precum și Na^+ în concentrații egale.

Ionul Na^+ este un acid foarte slab și în consecință:

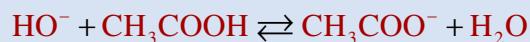
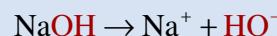


• Dacă în soluția tampon se adaugă mici cantități de soluție HCl :



Deci, acidul H_3O^+ care s-a format este neutralizat de ionii CH_3COO^- cu formare de CH_3COOH .

• Dacă în soluția tampon se adaugă mici cantități de NaOH :



Prin urmare, baza HO^- este neutralizată de acidul CH_3COOH din soluția tampon.

pH-ul soluțiilor tampon acid-sare a bazei sale conjugate se calculează cu relația:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{bază}]}{[\text{acid}]}$$

Relația de mai sus, cunoscută sub numele de **ecuația Henderson-Hasselbach**, este utilizată de biologi, chimici și alții oameni de știință (care lucrează frecvent cu soluții tampon) pentru a calcula pH-ul soluțiilor tampon.

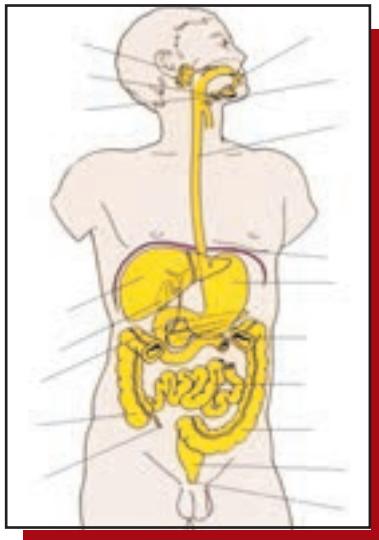


Fig. 86. Aparatul digestiv.

Activitate individuală

Utilizând cunoștințele de la biologie, completează, în dreptul liniilor din **figura 86**, denumirea organelor implicate în digestia alimentelor.

Activitate de documentare

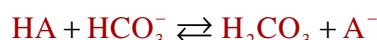
Pornind de la considerațiile teoretice prezentate alăturat, caută informațiile necesare pentru a întocmi un proiect cu tema: „*Soluții tampon în sisteme biologice*” care să completeze noțiunile din paginile acestui manual referitoare la tema propusă.

Organismul produce 10-20 moli CO_2 /zi ce provoacă o aciditate echivalentă cu 1-2 L soluție de acid clorhidric concentrat. Într-o dietă normală, predominant produsele acide, deși unele alimente dau prin degradare, în final, compuși bazici.

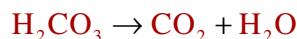
Deoarece desfășurarea normală a proceselor care au loc în corp necesită ca pH -ul săngelui și al altor fluide să rămână constant, în corp trebuie să existe un mecanism de îndepărțare continuă a cantităților de acid formate. Atât plămâni, cât și rinichi joacă un rol vital în eliminarea excesului de acizi și în menținerea echilibrului acid-bază în corp.

Chiar dacă substanțele acide și bazice sunt introduse permanent în sânge, pH -ul săngelui rămâne mereu constant (între 7,35 și 7,45) prin acțiunea sistemelor tampon. În sânge există cinci tipuri de sisteme-tampon. Dintre acestea, cel mai important sistem tampon, care controlează **pH -ul săngelui, este sistemul acid carbonic-bicarbonat de sodiu ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-$). Pentru a menține pH -ul săngelui în jurul valorii 7,4 este necesar ca raportul dintre concentrația acidului și a bazei, respectiv $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ și $[\text{HCO}_3^-]$, să aibă valoarea 1:20.**

În condiții normale, în plasma săngelui concentrația $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ și $[\text{HCO}_3^-]$ este de 0,0012 M, respectiv 0,024 M. Când în sânge (ce conține sistemul tampon amintit) se formează acid (HA), ceea ce se întâmplă continuu în cursul proceselor normale din corp, ionul HCO_3^- (bicarbonat) este transformat în acid carbonic, H_2CO_3 :



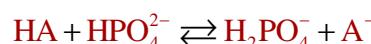
iar raportul $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]$ poate crește peste valoarea 1:20, necesară pentru a proteja săngele. De îndată ce are loc acest fenomen, respirația (adică inspirația și expirația) este accelerată. Când se întâmplă astfel, CO_2 este eliminat rapid din plămâni; CO_2 eliminat provine din descompunerea acidului carbonic, H_2CO_3 :



Altfel spus, cu cât în sânge se găsește mai mult acid, cu atât acidul carbonic din sânge este descompus și eliminat sub formă de CO_2 . În acest fel, cantități relativ mari de acid pot fi adăugate în sânge fără ca raportul de 1:20 dintre $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ și $[\text{HCO}_3^-]$ să se schimbe prea mult.

Rinichii au capacitatea de a regla echilibrul acido-bazic prin eliminarea și resorbția ionilor din fluidele care trec prin ei. Ionii prezenti în cantități mai mari în aceste fluide sunt: Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} (hidrogenofosfat); ionii dihidrogenofosfat (H_2PO_4^-) sunt concentrați într-o oarecare măsură în rinichi.

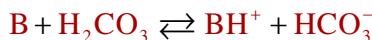
Dacă în sânge pătrund și alte substanțe mai acide decât acidul carbonic (notează HA), ele sunt transportate spre rinichi, unde cantități mari de hidrogenofosfat, HPO_4^{2-} sunt transformate în dihidrogenofosfat H_2PO_4^- , prin reacția:



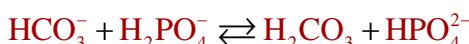
Ionii H_2PO_4^- și A^- astfel formați sunt eliminați mai ales prin urină; ionii HPO_4^{2-} ce nu au reacționat sunt reabsorbiți în rinichi și trec din nou în corp.

Un mecanism mai lent, dar eficient al rinichilor, de a compensa creșteri mari ale conținutului de acizi din sânge implică sinteza amoniacului în rinichi. Deoarece amoniacul, NH_3 , este bază, poate reacționa cu restul de acid producând ioni de amoniu, NH_4^+ , care sunt eliminați prin rinichi.

Substanțele bazice (noteate **B**) adăugate în sânge reacționează de obicei cu H_2CO_3 , formând ioni HCO_3^- :



În rinichi, unde concentrația fosfaților este relativ mare, excesul de ioni HCO_3^- formați în reacția precedentă poate reacționa cu H_2PO_4^- :



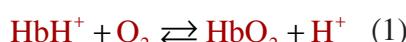
Pentru a compensa baza adăugată, rinichii își măresc viteza de eliminare a ionilor HCO_3^- și HPO_4^{2-} . Prin urmare, o creștere a nivelului de acizi din sânge poate avea ca rezultat eliminarea în rinichi a ionilor H_2PO_4^- și NH_4^+ ; o creștere a nivelului de *baze* din sânge poate avea ca rezultat eliminarea ionilor HCO_3^- și HPO_4^{2-} .

Deoarece organismul primește în mod normal o cantitate mai mare de *acizi* decât de *baze*, ca urmare a oxidării hranei, sarcina rinichilor este de a reține sau conserva bazele. Ori de câte ori este posibil, rinichii reabsorb ionii HCO_3^- din fluidele care trec prin ei și îi trimit în fluxul sanguin.

Acidoza este o boală care apare atunci când corpul reține acizii sau suferă o eliminare anormală a bazelor și astfel pH-ul scade sub valoarea de 7,35. Acidoza poate apărea, de exemplu, ca urmare a unui diabet zaharat necontrolat și însotită de către mai întotdeauna stopul cardiac. Ea poate fi controlată prin injecții intravenoase cu soluții de bicarbonat de sodiu (NaHCO_3).

O scădere a pH-ului săngelui sub valoarea de 7,4 este însotită de tulburări grave ale sănătății, iar dacă nivelul pH-ului scade sub 6,8 survin coma și moartea. Creșterea pH-ului peste valoarea de 7,45 (*alcaloza*) creează de asemenea probleme serioase, dar este mai rar întâlnită deoarece, în mod obișnuit, metabolismul generează mai mulți acizi decât baze. În acidozele și alcalozele mai grave, mecanismele din corp nu mai pot menține pH-ul constant.

Regularizarea pH-ului plasmei sanguine este direct legată de transportul efectiv de O_2 în țesuturile corpului. Oxigenul este transportat de proteina *hemoglobină* ce se găsește în celulele roșii ale săngelui. *Hemoglobină* (**Hb**) se leagă reversibil atât de H^+ cât și de O_2 . Aceste două substanțe concurează pentru **Hb**, fapt ce poate fi reprezentat prin echilibrul:



În perioade de efort îndelungat și profund, trei factori conlucră pentru a asigura transportul O_2 la țesuturile active:

- pe măsură ce O_2 se consumă, echilibrul:

$\text{HbH}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HbO}_2 + \text{H}^+$ (1) se deplasează spre stânga conform principiului Le Châtelier;

- efortul determină creșterea temperaturii corpului, deplasând la rândul ei echilibrul spre stânga;

• metabolismul produce cantități mari de CO_2 , ceea ce deplasează spre stânga echilibrul:

$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ determinând astfel scăderea pH-ului.

Alți acizi, precum acidul lactic, sunt produși în condiții de efort fizic susținut, pe măsură ce țesuturile au nevoie de mai mult O_2 .

Scăderea pH-ului deplasează echilibrul (1) spre stânga conducând la producerea unei cantități mai mari de O_2 . Totodată, scăderea pH-ului stimulează o creștere a respirației, ceea ce furnizează mai mult O_2 și elimină CO_2 . Fără acest proces complicat, O_2 din țesuturi s-ar consuma rapid și ar fi imposibilă desfășurarea altor activități.

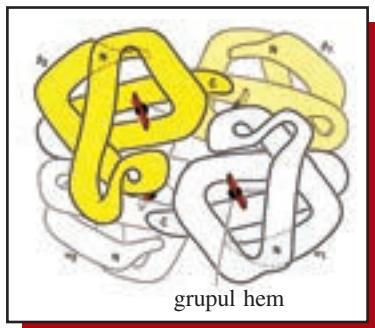


Fig. 87. Reprezentarea structurii hemoglobinei.

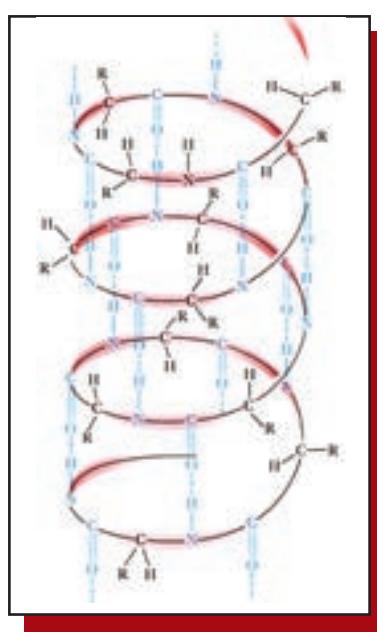
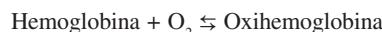


Fig. 88. Structura sub formă de elice (α -helix) reprezintă cel mai important și comun aranjament spațial al proteinei.

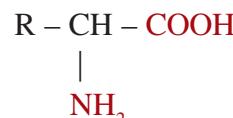
Oxigenul pătrunde în organism prin plămâni, unde trece în celulele roșii ale sângeului și se leagă de **hemoglobină** (fig. 87). Când săngele ajunge la țesuturi (în care concentrația de O_2 este redusă), echilibrul din transformarea (1) se deplasează spre stânga și O_2 este eliberat. O creștere a concentrației ionilor $[\text{H}^+]$ (scăderea pH-ului săngelui) deplasează de asemenea echilibrul spre stânga, similar creșterii temperaturii.

Aminoacizi – sisteme tampon

Amintește-ji!

- Aminoacizii sunt compuși organici cu grupe funcționale mixte, ce conțin în molecula lor grupe amino ($-\text{NH}_2$) și grupe carboxil ($-\text{COOH}$).*

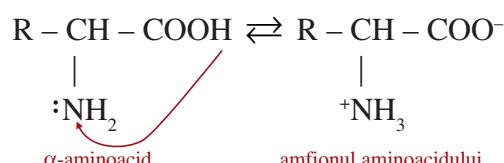
Aminoacizii care intră în compoziția proteinelor sunt **α -aminoacizi** – compuși în care atât grupa amino, cât și grupa carboxil sunt legate la același atom de carbon:



Un număr de **20 α -aminoacizi** se găsesc frecvent în structura proteinelor (fig. 88). Cei 20 de α -aminoacizi constituie **alfabetul proteinelor**. Distribuția lor calitativă și cantitativă într-o proteină determină **caracteristicile ei chimice, valoarea ei nutritivă și funcțiile sale metabolice în organism: catalizează și reglează reacțiile care au loc în organism, asigură mișcarea corpului și protecția împotriva bolilor, constituie învelișul exterior al organismului.**

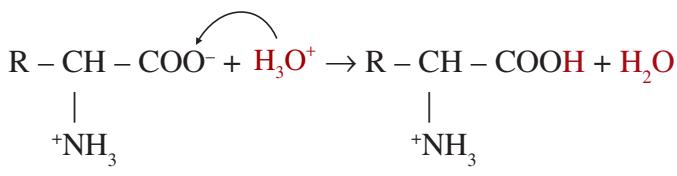
Dintre cei **20 α -aminoacizi** care se întâlnesc ușor în proteine, organismul uman și al vertebratelor sintetizează **12 α -aminoacizi**, numiți **aminoacizi neesențiali**; ceilalți **8 α -aminoacizi**, numiți **aminoacizi esențiali**, trebuie introdusi prin alimentație.

Datorită prezenței **grupei amino ($-\text{NH}_2$) și a grupei carboxil ($-\text{COOH}$)** aminoacizii prezintă o structură de sare internă numită **amfion (ion dipolar)**:

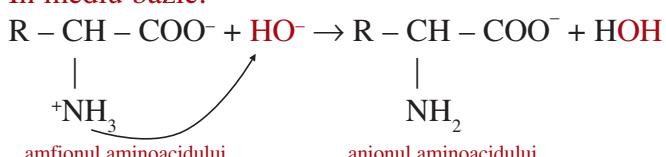


Structura amfionică explică faptul că **aminoacizii au caracter amfoter**, adică **în mediu acid se comportă ca baze** (acceptă protoni), iar **în mediu bazic se comportă ca acizi** (cedează protoni).

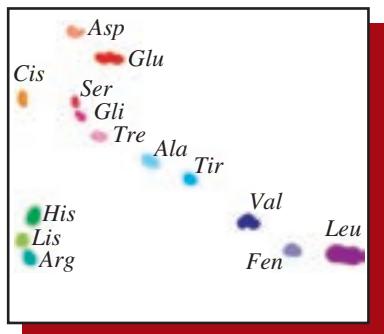
În mediul acid:



În mediul bazic:



Datorită acestei comportări, *la adăugarea unor cantități mici de acizi sau baze, acestea sunt neutralizate și astfel pH-ul soluțiilor respective ale α-aminoacizilor rămâne aproximativ constant*; soluțiile α-aminoacizilor care se comportă în acest mod se numesc **soluții tampon** și sunt utilizate în **domeniul biochimic**.



Cei 17 aminoacizi din structura insulinei pot fi separați utilizând cromatografia pe hârtie (redare parțială).

APLICAȚII – REACȚII ACIDO-BAZICE

1. Completați corespunzător spațiile libere:

a. Bazele formează în soluție anionul
prin disociere.

b. Ionul amoniu este conjugat
bazei numită

c. Soluțiile tampon sunt formate din
și baza conjugată și au proprietatea de a păstra
constantă valoarea

d. Constanta de aciditate are expresia
și are valoarea cu atât mai mică cu cât
este mai slab.

e. pH-ul soluțiilor acizilor tari reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentrației
a acidului.

2. Alege afirmația/afirmațiile corectă/corecte:

a. Amoniacul este o bază tare.
b. Operația de titrare se bazează pe reacția de
neutralizare.

c. pH-ul săngelui pentru o persoană sănătoasă
are valoarea între 6,8-7,2.

d. Cl^- și HBr constituie un cuplu acid-bază
conjugată.

e. Aminoacizii au caracter amfoter.

3. Explică diferența dintre:

a. un acid monoprotic și un acid diprotic; b. un
acid tare și un acid slab; c. un acid și o bază.

4. Calculează concentrația ionilor de hidroniu
pentru soluțiile ce prezintă valorile pH-ului:

a. 1; b. 13; c. 7

5. Calculează pH-ul pentru:

a. o probă de suc de lămăie ce are o concentrație
de ioni de hidroniu egală cu $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

b. o soluție pentru curățat geamuri ce are o
concentrație a ionilor hidroxid egală cu $0,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

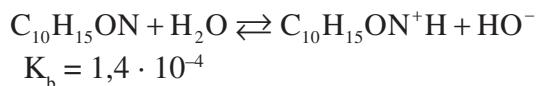
R a. 3,42; b. 8, 28.

6. **Antiacizii**, substanțe care neutralizează acizii,
sunt folosite pentru a diminua durerea gastrică și
pentru a trata unele forme ușoare de ulcer. Scrie ecua-
țiile reacțiilor ionice care au loc între HCl , prezent în
sucul gastric și fiecare din următoarele substanțe
utilizate ca antiacizi:

a. hidroxid de aluminiu; b. hidroxid de magne-
ziu; c. carbonat de magneziu; d. carbonat de calciu;
e. $\text{NaAl}_2(\text{CO}_3)_3\text{OH}$.

7. Efedrina, un stimulent al sistemului nervos central, este utilizată ca descongestionant la obținerea picăturilor pentru nas.

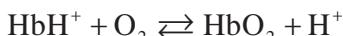
Acest produs este o bază organică slabă:



Calculează: **a.** pH-ul unei soluții de efedrină care are concentrația 0,035 M; **b.** valoarea pK_a a acidului conjugat efedrinei.

R a. 11,343

8. Hemoglobina este implicată într-o serie de echilibre de protonare-deprotonare și oxigenare-deoxigenare. Reacția totală poate fi reprezentată astfel:



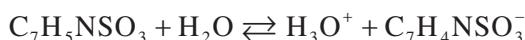
(Hb = hemoglobină; HbO_2 = oxihemoglobină)

a. Concentrația de oxigen este mai mare în plămâni și mai mică în țesuturi. Ce efect are o concentrație mărită de oxigen asupra echilibrului?

b. pH-ul normal al sângeului este 7,4. Calculează concentrația de ioni hidroniu din sânge și determină caracterul acestuia (bazic, acid sau neutru).

c. Dacă pH-ul sângeului este mai scăzut din cauza unei cantități mai mari de produși acizi din metabolism, cunoșcuți ca produși de acidoză, care este efectul scăderii pH-ului asupra capacitatei hemoglobinei de a transporta oxigenul?

9. Zaharina, un înlăitor al zahărului, are un caracter slab acid, $pK_a = 11,68$ și ionizează în soluție:



Calculează pH-ul unei soluții de zaharină 0,1 M.

R pH = 6,34

10. Componenta activă din aspirină este acidul acetilsalicilic, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, un acid monoprotic cu $K_a = 3,3 \cdot 10^{-4}$ la 25°C . Determină pH-ul unei soluții obținută prin dizolvarea în 250 mL apă a două tablete de aspirină, fiecare conținând 325 mg acid acetilsalicilic.

R pH = 2,66.

***11.** Masa molară a unui acid organic aromatic s-a determinat prin analiza sării sale de bariu. O cantitate de 4,290 g sare s-a transformat în acidul liber prin reacția cu 21,64 mL acid sulfuric 0,477 M. Sarea de bariu conține 2 moli apă de

hidratare pentru un mol Ba^{2+} , iar acidul este monoprotic. Determină:

a. masa molară a acidului; **b.** formula moleculară și structurală a acidului.

R $\mu = 122 \text{ g/mol}$; $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ – acid benzoic.

12. Argumentează afirmațiile corecte:

a. O soluție apoasă de CH_3COONa are un pH mai mare decât o soluție de NaCl de aceeași concentrație, deoarece anionul acetat este o bază mai tare decât anionul clorură.

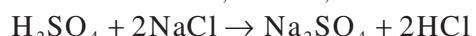
b. La adăugarea în soluția unui acid slab a unei cantități de acid tare, gradul de ionizare al acidului slab scade, deoarece surplusul de ioni hidroniu deplasează echilibrul de ionizare spre stânga.

13. Explică efectul (acido-bazic) pe care îl produce asupra solului adăugarea:

a. îngrășământului NH_4NO_3 ; **b.** calcarului (CaCO_3).

14. Justifică de ce ingerarea unei soluții de H_2SO_4 5% este nocivă, pe când ingerarea oțetului (5% acid acetic) nu este nocivă.

15. Acidul sulfuric reacționează cu sarea de bucătărie conform ecuației reacției chimice totale:



Acidul clorhidric gazos astfel obținut este folosit pentru obținerea soluției de HCl , iar sulfatul de sodiu este utilizat la fabricarea hârtiei, sticlei, săpunului și a unor substanțe chimice. Calculează masa (kg) de sulfat de sodiu care se obține din 10 kg H_2SO_4 de concentrație 98% și masa de clorură de sodiu necesară, de puritate 80%.

R 14,2 kg Na_2SO_4 ; 14,625 kg NaCl , p = 80%.

16. a. O probă de 3,58 g acid monoprotic organic, notat HX , este titrat cu NaOH 1 M, consumându-se 49,75 mL bază pentru neutralizarea completă. Calculează masa molară a acidului și determină formula moleculară a acestui acid.

b. Pentru neutralizarea completă a 3,58 g acid diprotic organic H_2X sunt necesare 49,75 mL soluție de bază monoprotică de concentrație 1M. Determină masa molară și formula moleculară a acidului.

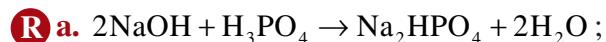
c. Justifică dacă este posibil să se determine natura mono- sau diprotică a unui acid, cunoscând masa de acid, volumul și concentrația bazei care neutralizează acidul.

- R** a. $\mu = 72 \text{ g/mol}; \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$;
b. $\mu = 144 \text{ g/mol}; \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$.

17. Deși acidul sulfuric este un electrolit puternic, o soluție apoasă de H_2SO_4 0,1 M nu reprezintă o soluție ce conține $[\text{H}^+]$ 0,2M. Justifică.

18. a. Într-un experiment au fost testați, până la punctul de echivalență, 25 mL soluție 2 M acid fosforic, H_3PO_4 , cu 33,85 mL soluție NaOH 2,954 M. Scrie ecuația reacției care a avut loc.

b. Calculează volumul de soluție de NaOH 2,954 M necesar neutralizării complete a întregii cantități de acid fosforic de la punctul a.



b. 50,78 mL sol. NaOH.

***19.** Calculează valoarea pH-ului la punctul de echivalență obținut la titrarea unei soluții de acid acetic 0,36 M cu o soluție de hidroxid de sodiu de aceeași concentrație. ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

R $\text{pH} = 9$.

***20.** Calculează pH-ul unei soluții ce conține 0,1 moli acid acetic, CH_3COOH , și 0,15 moli acetat de sodiu, CH_3COONa , într-un litru de soluție.

R $\text{pH} = 4,92$.

TEST DE EVALUARE

1. Alege termenul din paranteză care completează corect fiecare din afirmațiile următoare:

- a. Un acid Brönsted are conjugat(ă) (acid/bază).
b. Pentru acizii tari monoprotici, concentrația ionilor hidroniu este egală cu concentrația acidului (procentuală/molară).

2. Stabilește corespondența dintre noțiunile coloanei **A** și afirmațiile indicate în coloana **B**, înscriind în dreapta cifrelor din coloana **A**, literele corespunzătoare din coloana **B**:

A

1. soluție tampon
2. titrare
3. acid tare
*4. hidroliza sării
5. amfolit

B

- a. reprezintă reacția dintre ionii unei sări și moleculele de apă
b. reprezintă amestecuri de acizi și bazele lor conjugate
c. este total ionizat în soluție apoasă
d. se comportă ca acid în mediu bazic
e. reprezintă o metodă volumetrică folosită pentru determinarea unei concentrații necunoscute
f. are o bază conjugată slabă

3. Calculează pH-ul unei soluții de acid clorhidric, obținut prin dizolvarea unui volum de 22,4 L HCl (c. n.) în 10 L de apă.

4. Ionul hidrogenosulfit HSO_3^- este un amfolit acidobazic.

a. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care justifică caracterul amfoter al anionului HSO_3^- .

b. Identifică pentru fiecare ecuație perechile acid-bază conjugată.

5. Calculează volumul soluției (mL) de KOH 2 M necesar pentru a neutraliza până la hidrogenofosfat de potasiu un volum de 600 mL soluție H_3PO_4 , 3 M.

***6.** Calculează pH-ul unei soluții de cianură de sodiu, NaCN ($K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$).



Fig. 89. Tipuri de acumulatori.

Necesitățile noastre de energie sunt în continuă creștere, solicitând punerea la punct a unor surse de energie mai eficiente și mai puțin poluante care să folosească materii prime mai ieftine și mai abundente. Aceste nevoi ar putea fi satisfăcute prin dezvoltarea bateriilor solare, a pilelor de combustie și a altor surse electrochimice. Automobilele ar putea fi alimentate în viitor cu baterii de litiu, care necesită o reîncărcare mai rară decât alimentarea cu benzină. Orasele mici ar putea fi alimentate cu electricitate produsă de pile electrice, care nu poluează aerul, nu necesită răcire cu apă, sunt silențioase și mai ieftine decât generatoarele folosite în prezent. Casele și locurile de muncă ar putea fi încălzite sau răcite cu energie solară captată local și transformată direct în căldură sau lucru mecanic.

DE CE?

Electrochimia constituie una dintre cele mai importante modalități prin care percepem chimia în existența noastră, în viața cotidiană. Toate formele de viață depind de **procese redox**. Când te plimbi, vorbești, gândești, citești, mânânci, în corpul tău au loc procese redox; digestia, metabolismul, fotosinteza și multe alte procese din organismele vii sunt **procese redox**. Eliberarea energiei din alimente, precum și din combustibili sunt **procese redox** (arderi).

Electrochimia se ocupă de procesele care sunt astfel conduse încât să producă electricitate sau care sunt stimulate și controlate de electricitate. Datorită *importanței energiei electrice, electrochimia a devenit un domeniu cu considerabile aplicații industriale*. Pornirea automobilului, funcționarea unei game largi de aparatără electronică (calculatoare, telefoane, ceasuri, casetofoane) se datorează curentului electric produs de **baterii** în urma unor **procese redox** (fig. 89). Pe de altă parte, numeroase metale întâlnite în diferite instrumente, bijuterii, automobile, instalații din spitale sau din bucătării, învelișurile protectoare ale conductelor sau liniilor de comunicație ș.a. sunt rezultatul *fenomenul de electroliză* care are la bază tot **procese redox**.

În același timp, în *chimia analitică, tehniciile electrochimice* utilizează electrozi specifici pentru o anumită moleculă sau ion (inclusiv pH). Aceste metode, a căror importanță este în creștere sunt utilizate și pentru analiza urmelor de poluare din apele naturale sau pentru determinarea cantităților infime de substanțe din sângele uman, care pot indica dezvoltarea unei anumite boli.

Reacțiile redox sunt întâlnite și în procese nedorite; de exemplu, *coroziunea metalelor* este un astfel de proces. Identificarea modalităților de combatere a acesteia nu este posibilă fără cunoașterea *reacțiilor redox* ce se produc.

În esență, *electrochimia se bazează pe studiul interschimbării energiei chimice și electrice*, care presupune reacții de oxido-reducere. Astfel, *electrochimia* se ocupă în principal de *generarea curentului electric* în sisteme chimice numite *pile (celule) galvanice* (fig. 89) și de *utilizarea curentului electric* în *celule de electroliză*.

În acest capitol, după ce ne vom aminti câteva noțiuni despre **procesele redox**, vom afla despre funcționarea *celulelor electrochimice*, despre fenomenul de *electroliză și aplicațiile sale*.

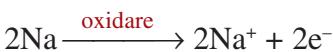
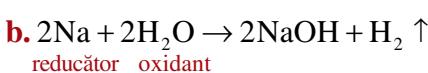
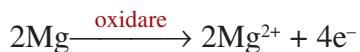
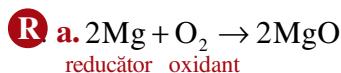
Amintește-ți!

Multe reacții pe care le-ai întâlnit în studiul chimiei sau le-ai efectuat în laborator sunt **procese redox**.

Activitate individuală

1. Indică procesele de oxidare și reducere, respectiv oxidantul și reducătorul care se produc la:

- a. arderea magneziului în oxigen.
- b. acțiunea apei asupra sodiului.



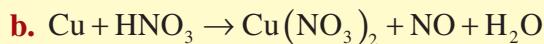
După cum ai aflat în clasa a IX-a, analiza reacțiilor de oxido-reducere este utilizată la stabilirea coeficienților proceselor redox. Cunoscând *numerele de oxidare* ale atomilor și faptul că într-un proces redox *numărul electronilor cedați este egal cu numărul electronilor acceptați*, se pot determina *coeficienții stoichiometrii ai reacțiilor redox*. În acest sens ai aflat în clasa a IX-a care sunt etapele pe care trebuie să le parcurgi.

Amintește-ți!

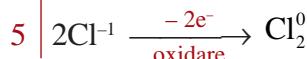
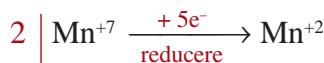
Algoritmul de stabilire a coeficienților stoichiometrii utilizând metoda redox.

Activitate individuală

1. Utilizând cunoștințele din clasa a IX-a, stabilește coeficienții proceselor redox; precizează oxidantul și reducătorul.



2. Scrie ecuațiile unor procese redox care să ilustreze caracterul oxidant al permanganatului de potasiu (KMnO_4) și al dicromatului de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) în prezența H_2SO_4 .



Oxidarea = procesul de cedare de electroni; particula care se oxidează se numește **reducător**.

Reducerea = procesul de acceptare de electroni; particula care se reduce se numește **oxidant**.

Oxidarea și reducerea sunt procese ce au loc simultan și se numesc **reacții de oxido-reducere (procese redox)**; într-un proces redox numărul de electroni cedați este egal cu numărul de electroni acceptați.

Numărul de oxidare (N.O.) reprezintă sarcina atribuită unui atom dintr-o substanță (elementară sau compusă) (fig. 90).

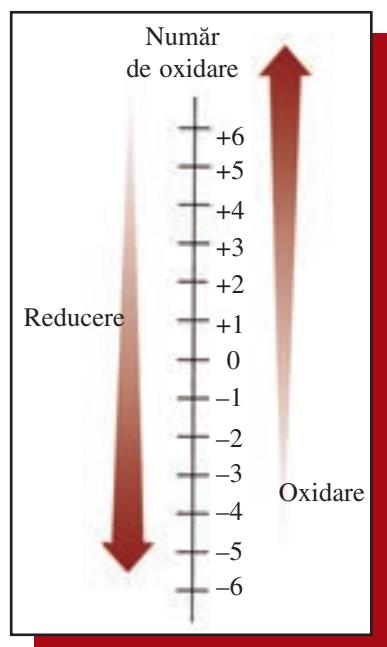


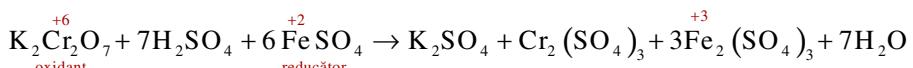
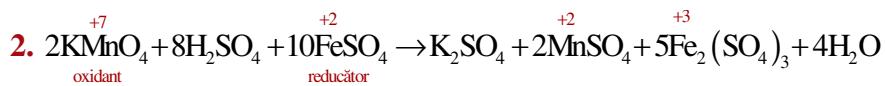
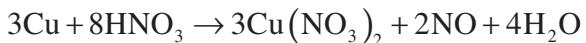
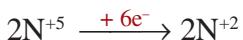
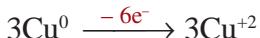
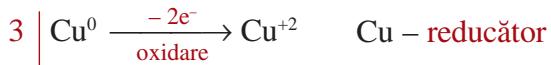
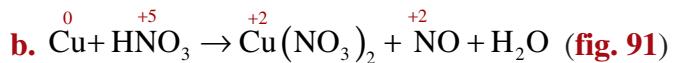
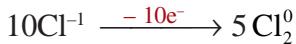
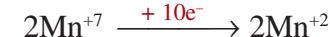
Fig. 90. Numere de oxidare.



Fig. 91. Reacția cuprului cu o soluție de AgNO_3 .

↓

Reacția este posibilă deoarece cuprul are o tendință de oxidare mai mare decât argintul (fig. 92).



* Cuplu redox

Activitate experimentală



Reacția cuprului cu azotatul de argint

- Pune într-o eprubetă 2mL soluție de azotat de argint, AgNO_3 .
- Introdu în eprubetă o sârmă (plăcuță, bară) de cupru.

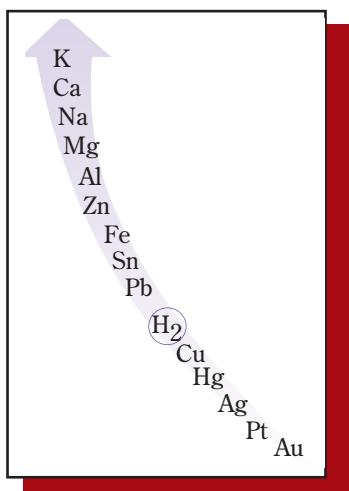


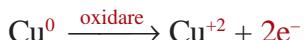
Fig. 92. Seria activității chimice a metalelor.

Se observă că pe sârmă arămie de cupru se depune argint (aspect strălucitor), iar soluția (înțial incoloră a AgNO_3) devine albastră-verzuie (fig. 91).

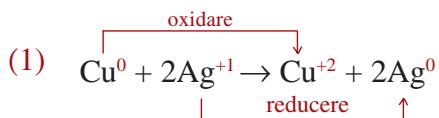
Reacția care a avut loc:



Procesele redox se pot scrie:



Întrucât procesele de oxidare și reducere au loc simultan, ecuația se poate scrie:





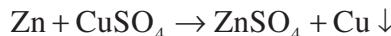
Activitate experimentală

Reacția zincului cu sulfat de cupru

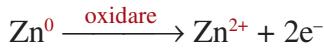
- Pune într-o eprubetă 2mL soluție de sulfat de cupru, CuSO_4 .
- Introdu în eprubetă o plăcuță (sârmă, bară) de zinc.

Se observă că plăcuța de zinc se acoperă cu un strat roșu-arămuș de cupru (fig. 93), iar soluția albastră de CuSO_4 se deschide la culoare.

Reacția care a avut loc:



Procesele redox:



sau

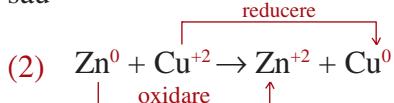
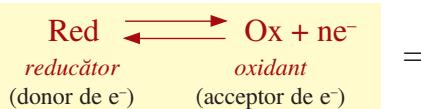


Fig. 93. Reacția zincului cu o soluție de CuSO_4 .



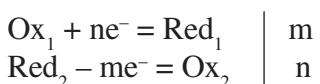
Cele două procese au loc ținând cont de tendință diferită de oxidare a metalelor, exprimată prin seria activității chimice a metalelor (fig. 92)

La studiul acizilor și bazelor ai aflat despre sistemele formate din acizii și bazele lor conjugate. Asemănător, pentru sistemele redox se definesc *cupluri oxidant-reducător conjugate*:

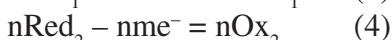
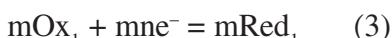


\Rightarrow Sistemul format dintr-un reducător (Red) și un oxidant (Ox) conjugat reprezintă cuplu reducător-oxidant sau cuplu redox

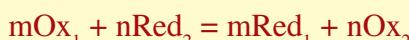
La un proces redox participă totdeauna două *cupluri redox*:



Întrucât numărul de electroni cedați este egal cu numărul de electroni acceptați:



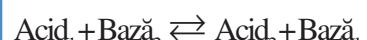
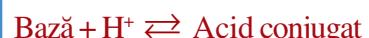
Adunând (3) cu (4) se obține *ecuația globală*:



În consecință:

Un oxidant mai puternic (Ox_1) reacționează cu reducătorul mai puternic (Red_2) formând oxidantul mai slab (Ox_2) și reducătorul mai slab (Red_1).

Amintește-ți!



$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1,99
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,09
$2\text{Hg}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0,91
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0,80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	0,68
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,52
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,16
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,036
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,35
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,50
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,73
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^-$	-2,23
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2,37
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,76
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05

Fig. 94. Seria potențialelor standard de reducere.

*Potențial de oxido-reducere standard

*Seria potențialelor standard de reducere

Din experimentele prezentate anterior se deduce că zincul este mai reactiv decât cuprul, sau, altfel spus, *zincul are putere de oxidare mai mare decât cuprul*. Cuprul este mai reactiv decât argintul, adică *puterea oxidantă a cuprului este mai mare decât a argintului*.

După cum s-a constatat, reactivitatea diferită a metalelor se poate explica ținând cont de *seria activității metalelor* despre care ai aflat în clasele anterioare:

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, **H₂**, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Amintește-ji!

În seria activității metalelor:

- metalele cele mai active sunt considerate cele situate înaintea H₂; acestea pot scoate H₂ din acizi, spre deosebire de cele situate după H₂, care nu pot dezlocui H₂ din acizi;
- un metal poate înlocui din compuși metalele care îi urmează și poate fi dezlocuit de metalele care îl preced.

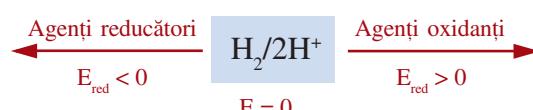
Tendința de a accepta, respectiv de a ceda electroni este foarte diferită de la un sistem la altul. O măsură a puterii oxidante sau reducătoare a unui sistem este dată de *valoarea potențialului standard*, determinată în raport cu *potențialul standard al electrodului de hidrogen*.

Comparând poziția metalelor în *seria activității* cu poziția acestora în *seria potențialelor standard de reducere* din coloana alăturată (fig. 94) se constată că acestea sunt asemănătoare. În consecință:

Cu cât un metal are un potențial standard de reducere mai mic (negativ), are tendință mai mare de a se oxida, deci este mai activ din punct de vedere chimic; este un reducător mai puternic.

Nemetalele pot fi încadrate în *seria potențialelor standard de reducere*, oxidantul cel mai puternic fiind fluorul.

Din valorile seriei potențialelor standard de reducere se poate deduce:



Determinarea valorilor potențialelor standard se bazează pe faptul că se pot imagina celule electrochimice care să corespundă oricărei reacții redox, după cum se va vedea în cele ce urmează.

Oxidarea fiind un proces de cedare de electroni, iar *reducerea* proces de acceptare de electroni, în condiții adecvate, *reacțiile redox* pot fi

utilizate pentru a produce curent electric în celule electrochimice; forța electromotoare (diferența de potențial) a celulei va caracteriza cantitativ afinitatea față de electroni a sistemelor redox implicate.

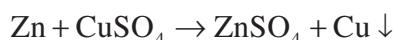
* Celule electrochimice

* Potențialul standard de electrod

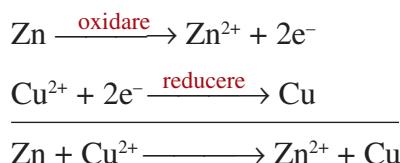
Amintește-ți!

În clasa a IX-a ai aflat că **celulele electrochimice** sunt dispozitive cu ajutorul cărora *energia chimică se transformă în energie electrică*, având la bază procese redox.

După cum s-a văzut anterior, la introducerea unei plăcuțe de zinc în soluție de CuSO_4 , se produce procesul redox:



pentru care transferul de electroni are loc între cele *două cupluri redox*:



Dacă procesele redox prezentate anterior (oxidarea Zn și respectiv reducerea Cu^{2+}) au loc în spații diferite, se formează o *celulă electrochimică*, care este alcătuită din *doi electrozi, punte de sare și un conductor metalic exterior*.

Electrod (semicelulă galvanică) = ansamblu format dintr-un metal (conductor sau plăcuță) și electrolitul său (în care se află introdus).

Un element galvanic este format din două semicelule, puntea de sare și conductorul metalic.

Puntea de sare închide circuitul electric și asigură neutralitatea soluțiilor.



Activitate experimentală

Construirea și funcționarea unei celule electrochimice (Zn–Cu)

Alcătuiește montajul din **figura 95, pag. 114**, utilizând:

- Un pahar Berzelius în care introduci 100 mL soluție 1M de azotat de zinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, și o plăcuță de zinc (**anod**).
- Un alt pahar Berzelius cu 100 mL soluție azotat de cupru, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1 M, și o plăcuță de cupru (**catod**).
- Un tub în formă de U (punte de sare) ce conține o soluție de azotat de sodiu, NaNO_3 , astupat la capete cu vată sau hârtie de filtru.
- Conductori metalici care leagă cei doi electrozi și aparatul de măsură (voltmetru).

Vei constata că acul voltmetrului nu este deviat până ce nu se închide circuitul electric prin intermediul punții de sare.

Conductorul metalic leagă cei doi electrozi și permite transportul electronilor de la anod la catod.

La închiderea circuitului electric, electronii se deplasează de la anod (electrodul negativ) la catod (electrodul pozitiv).

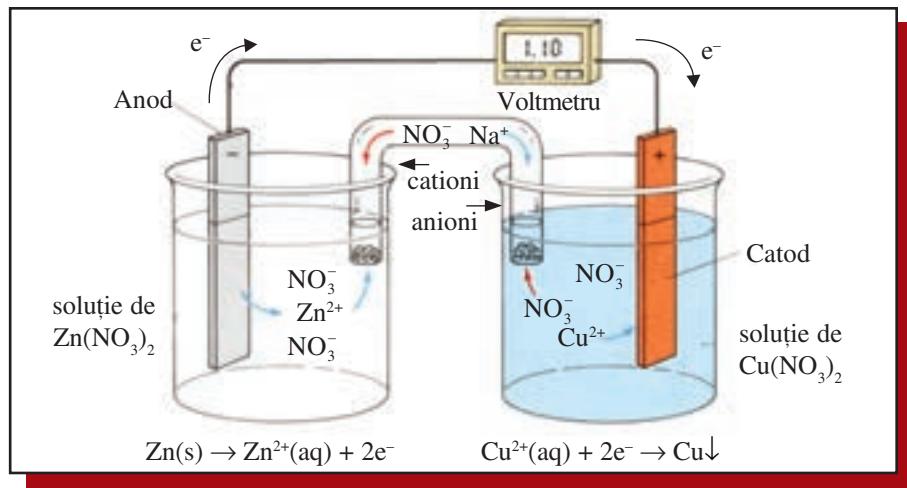
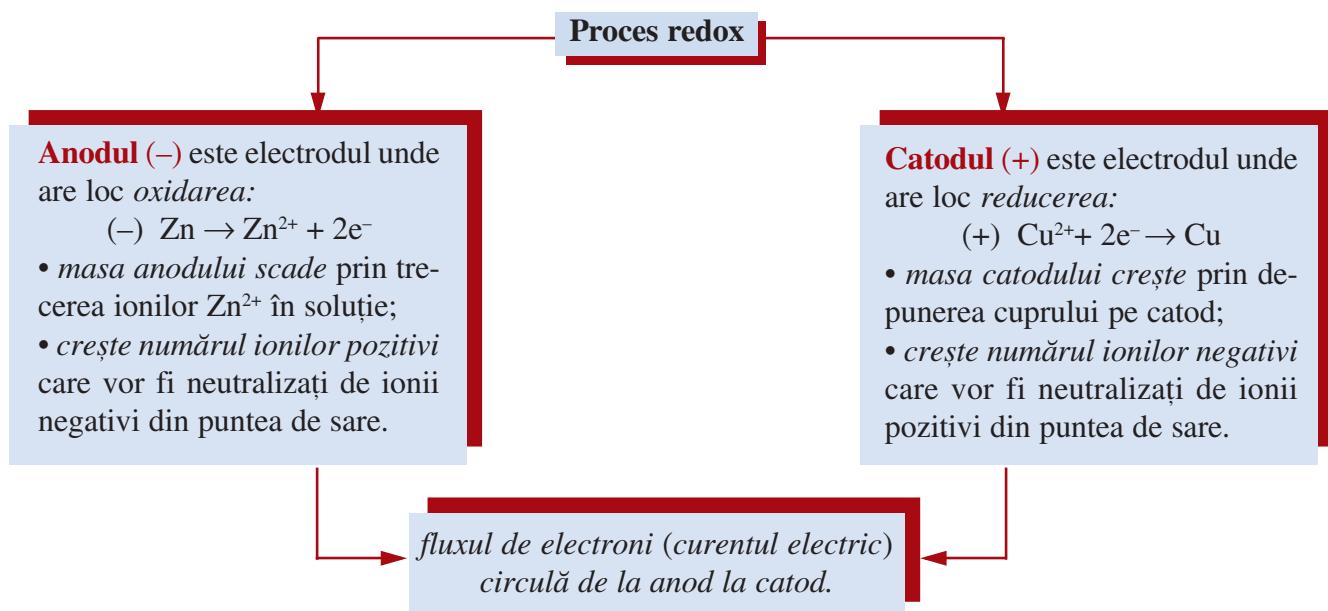


Fig. 95. Pila electrică Zn–Cu (Daniell) – prezentare schematică.



Reacția redox generatoare de curent este:



Simbolic, celula galvanică se notează:



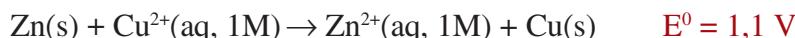
După cum se constată în experimentul efectuat anterior, acul voltmetrului s-a deplasat, măsurându-se astfel *diferența de potențial* dintre cei doi electrozi ai celulei electrochimice. Această diferență de potențial determină, atunci când circuitul este închis, trecerea curentului electric de la electrodul cu potențial mai ridicat la electrodul cu potențial mai scăzut. *Diferența de*

Activitate individuală

- Având la dispoziție plăcuțe de Zn, Ag, Fe și soluție de ZnSO_4 , AgNO_3 , FeSO_4 indică celulele electrochimice ce se pot construi; scrie procesele de oxidare și de reducere care au loc pentru fiecare celulă galvanică identificată.

potențial dintre electrozii unei celule galvanice poate fi considerată că reprezintă o „forță conducătoare” sau o „presiune electrică” având drept rol „împingerea” electronilor prin circuitul extern. Din acest motiv, *diferența de potențial* dintre electrozii unei celule galvanice se numește *forță electromotoare (f.e.m.)*, care se notează cu litera **E** și are ca unitate de măsură **voltul (V)**. Se măsoară direct cu un voltmetru cu rezistență internă mare.

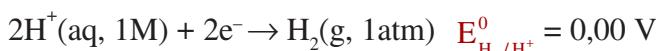
Pentru celula electrochimică descrisă anterior, valoarea forței electromotoare în *condiții standard* (soluții de concentrație 1M, t = 25°C, p = 1 atm) este de 1,1 V:



Întrucât orice proces redox se poate scrie sub forma unui sistem de două semireacții ce corespund celor două semicelule ale unei pile electrice, atunci valoarea forței electromotoare standard **E⁰** se poate scrie ținând cont de potențialul standard al semicelulei de la anod, numit **potențial de oxidare standard (E_{ox}⁰)** și potențialul standard al semicelulei de la catod, numit **potențial de reducere standard (E_{red}⁰)**:

$$E^0 = E_{\text{ox}}^0 + E_{\text{red}}^0$$

Nu este posibilă măsurarea izolată a *potențialului de oxidare sau a potențialului de reducere*; mărimea măsurabilă este *diferența de potențial* dintre cei doi electrozi ai unei *celule electrochimice*. Din acest motiv, pentru a stabili *valoarea potențialului standard de electrod al unei semicelule (E_{ox}⁰ sau E_{red}⁰)* se utilizează *un electrod de referință, al căruia potențial este considerat nul*; în acest scop se utilizează ca electrod de referință *electrodul normal de hidrogen*, al căruia potențial standard este considerat prin convenție egal cu zero.



Electrodul normal de hidrogen este format dintr-o plăcuță de platină platinată introdusă în soluția apoasă a unui acid tare de concentrație 1M peste care se barbotează un curent de hidrogen gazos pur, la presiunea de 1 atm (fig. 96). Plăcuța de platină asigură transferul electronilor.

Elecrodul normal de hidrogen se reprezintă:



în funcție de natura celuilalt electrod de care se leagă.

Pentru a determina experimental *potențialul standard de oxidare sau reducere al unui electrod* se formează o *celulă electrochimică* având *electrodul normal de hidrogen* și *electrodul cu potențial necunoscut*. Potențialul celulei galvanice formată din acești electrozi reprezintă *potențialul electrodului necunoscut*.

Astfel, dacă se formează celula electrochimică din *electrodul de zinc* și *electrodul normal de hidrogen* (fig. 97), voltmetrul măsoară o f.e.m. de 0,76 V în *condiții standard*.

Diferența de potențial între cei doi electrozi se măsoară în unități volt.

Un volt reprezintă diferența de potențial necesară pentru a raporta energia de 1 Joule (J), la o sarcină electrică de un coulomb (C):

$$1\text{V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

Întrucât E_{red}⁰ = -E_{ox}⁰, forța electromotoare, E⁰, se poate exprima și ca diferența dintre forma oxidată și forma redusă:

$$E^0 = E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0$$

*Nerst a indicat utilizarea ca electrod de referință a *electrodului normal de hidrogen*. Ținând cont că în soluție H⁺ există sub forma ionului hidroniu se poate scrie:*

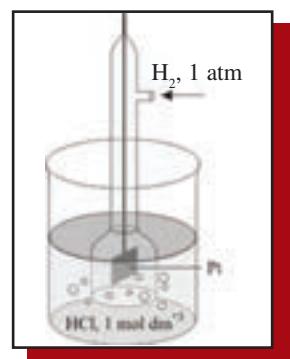
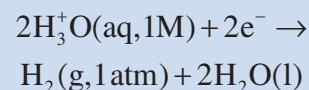


Fig. 96. *Electrodul normal de hidrogen.*

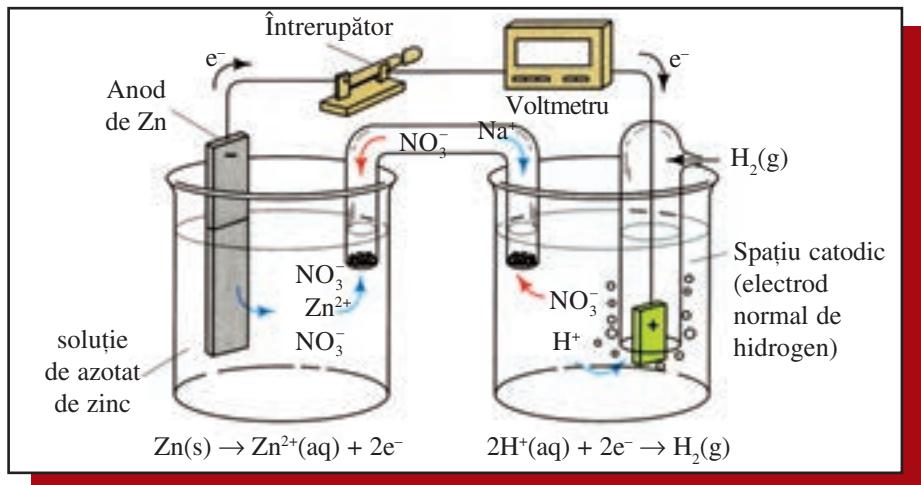
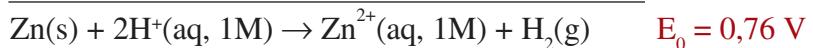
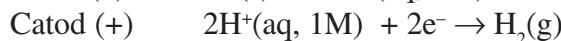
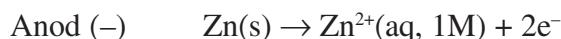
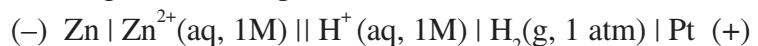


Fig. 97. Celula electrochimică pentru măsurarea potențialului de electrod al zincului.

Procesele redox din cele două semicelule și reacția globală sunt:

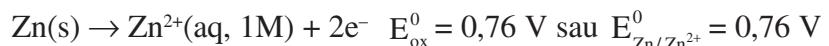


Elementul galvanic se reprezintă:

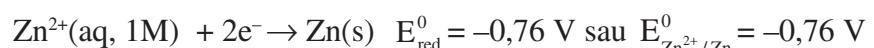


Întrucât: $E^0 = E_{\text{ox}}^0 + E_{\text{red}}^0$, iar $E_{\text{red}}^0 = E_{2H^+/H_2}^0 = 0,00\text{ V}$, rezultă că

$E_{\text{ox}}^0 = 0,76\text{ V}$ reprezintă *potențialul de oxidare* al zincului:

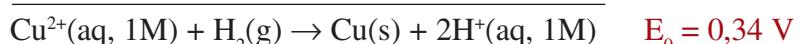


Întrucât *prin convenție* potențialele standard ale semicelulelor sunt tabelate ca **potențiale de reducere standard**, se deduce că pentru zinc potențialul standard de reducere este $-0,76\text{ V}$.



Asemănător se poate construi o celulă galvanică formată dintr-o semicelulă având ca electrod cupru introdus într-o soluție 1M de ioni Cu^{2+} și electrodul normal de hidrogen. În acest caz se măsoară o tensiune de $0,34\text{ V}$.

Procesele ce au loc sunt:



Elementul galvanic se reprezintă:



Întrucât $E_{\text{ox}}^0 = E_{H_2/2H^+}^0 = 0,00\text{ V}$, rezultă că $E_{\text{red}}^0 = 0,34\text{ V}$ reprezintă *potențialul de reducere* al cuprului:



Analizând valorile obținute pentru potențialul de oxidare al zincului, $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = 0,76 \text{ V}$ și pentru potențialul de reducere al cuprului $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$, se justifică valoarea înregistrată la voltmetru pentru elementul galvanic Zn-Cu (fig. 98).



$$E^0 = 0,76 \text{ V} + 0,34 \text{ V} = 1,1 \text{ V}$$

Valorile potențialelor standard de reducere, aranjate în ordine crescătoare corespund seriei potențialelor electrochimice, cu ajutorul căreia se poate determina dacă un proces redox se produce sau nu, dacă un element galvanic produce sau nu curent electric.

După cum se preciza în paginile anterioare, cu cât valoarea E_{red}^0 este mai scăzută (negativă), substanța/elementul are un caracter reducător mai puternic; metalele cu $E_{\text{red}}^0 < 0$ sunt situate înaintea hidrogenului în seria potențialelor de reducere și au proprietatea de a substitui hidrogenul din soluții de acizi. Nemetalele sunt caracterizate prin valori pozitive ale potențialului de reducere.

Se poate concluziona că orice reacție între un oxidant și un reducător are loc dacă, pentru reacția redox care se află la baza construirii unei celule electrochimice, f.e.m. este pozitivă:

$$E_{\text{ox}}^0 + E_{\text{red}}^0 > 0$$

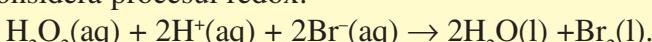
Activitate individuală

1. Utilizând valorile potențialelor standard de reducere (pag. 112), apreciază care dintre reacțiile de mai jos au loc în sensul indicat:

- $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
- $\text{Cu} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$

2. Utilizând valorile potențialelor standard de reducere apreciază care dintre specii este oxidantul cel mai puternic: a. $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$; b. $\text{I}_2(\text{s})$; c. $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ și care dintre specii este reducătorul cel mai puternic: a. $\text{F}^-(\text{aq})$; b. $\text{Zn}(\text{s})$; c. $\text{I}^-(\text{aq})$.

3. Se consideră procesul redox:



- Stabilește elementul galvanic asociat reacției.
- Indică semicelula anodului și semicelula catodului.
- Precizează sensul curentului în circuitul exterior.
- Calculează f.e.m. a elementului galvanic.

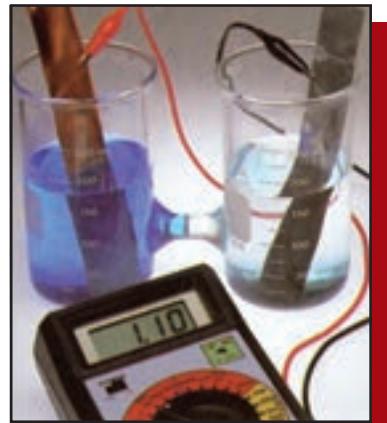


Fig. 98. Celula electrochimică zinc – cupru.

↑
Valoarea obținută teoretic este confirmată de experiment.

Știați că ...

... prima celulă galvanică a fost construită de fizicianul italian Alessandro Volta (1745–1827) fiind formată dintr-un vas cu soluție de acid sulfuric în care se aflau două plăci metalice, una de zinc și cealaltă de cupru.

... tensiunea electrică se numește Volt în onoarea fizicianului italian A. Volta.



Fig. 99. Reacția unui cui din fier cu soluție de sulfat de cupru.

Valoarea negativă a f.e.m. confirmă observația experimentală: cuprul nu poate scoate hidrogenul din aciul clorhidric.

Celulele electrochimice (pile electrice) sunt cunoscute și sub numele de celule galvanice după numele fizicianului Luigi Galvani (1737-1798) sau celule volتاice după numele fizicianului A. Volta (1745-1827), inventatorul bateriei.

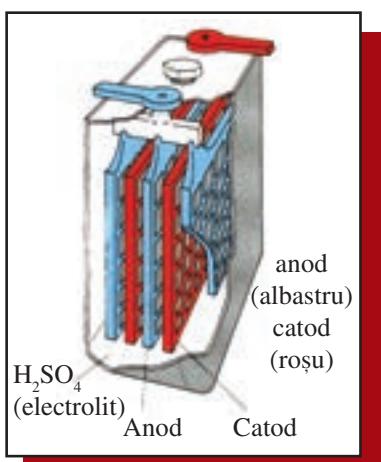


Fig. 100. Acumulatorul cu plumb.

R 1. a. $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ (fig. 99)

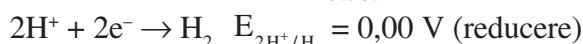
Celula electrochimică asociată reacției redox:



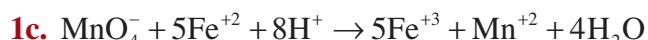
$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = 0,44 \text{ V} \text{ (potențial de oxidare)}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V} \text{ (potențial de reducere)}$$

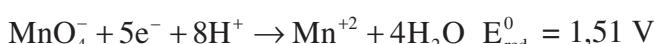
$$E = 0,44 \text{ V} + 0,35 \text{ V} = 0,78 \text{ V. Reacția este spontană în sensul indicat.}$$



$$E = -0,34 \text{ V} + 0,00 \text{ V} = -0,34 \text{ V. Reacția nu are loc.}$$

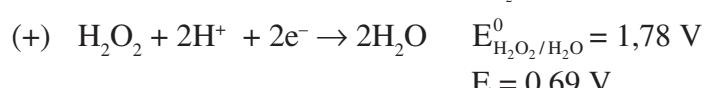
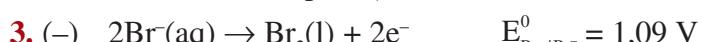


Celula electrochimică asociată reacției redox:



$$E^0 = 1,51 \text{ V} + (-0,77 \text{ V}) = 0,74 \text{ V. Reacția are loc.}$$

2. Ionul MnO_4^- (aq) are cea mai mare valoare a potențialului de reducere, este cel mai puternic oxidant; cel mai puternic reducător este Zn, deoarece are cea mai mare valoare a potențialului de oxidare.



*Aplicații ale celulelor electrochimice

Amintește-ți!

În clasa a IX-a ai studiat câteva din aplicațiile celulelor galvanice: acumulatorul cu plumb, pila Leclanché și.

În general, celulele galvanice utilizate în practică se clasifică în:

- celule primare (baterii) — sunt de unică folosință, nu se pot reîncărca (reactanții nu se pot refațe);
- celule secundare (acumulatori) — se reîncarcă prin electroliză (reactanții se refac prin electroliză).

Acumulatorul cu plumb

Bateria (acumulatorul) reprezintă un grup de celule galvanice legate în serie; cel mai utilizat pentru autoturisme este acumulatorul cu plumb (fig. 100) care furnizează 12 V prin intermediul celor 6 celule, fiecare producând câte 2 V. Primul acumulator cu plumb a fost construit în anul 1859

de fizicianul francez G. Planté. Electrozii acumulatorului sunt confecționați din plăci de plumb sub formă de grătare umplute cu:

- plumb spongios, la anod (-);
- dioxid de plumb, PbO_2 , la catod (+).

Electrozii sunt separați prin plăci de material plastic pentru a rezista la acțiunea acizilor și totodată pentru a împiedica deplasarea electrozilor.

Electrolitul în care sunt introdusi electrozii este o soluție de H_2SO_4 cu densitatea de $1,29 \text{ g/cm}^3$ și concentrația $c = 38\%$.

Ecuatiile proceselor redox ce au loc la electrozi:



Ecuația redox globală generatoare de curent este:



Prin funcționare, acumulatorul se descarcă formând apă și astfel soluția de H_2SO_4 se diluează; concentrația acesteia se verifică măsurând densitatea soluției. Reîncărcarea acumulatorului se realizează prin legarea electrozilor la redresor, având loc procesul redox invers — *electroliza*.

* Elemente galvanice uscate

Calculatoarele, ceasurile electronice, radiourile portabile, jucăriile, casetofoanele, obiecte ce ne sunt atât de familiare sunt puse în funcționare de baterii mici și eficiente, numite *elemente galvanice uscate (baterii uscate)*.

Pila Leclanché, inventată în 1867 de chimistul francez George Leclanché, este cea mai veche baterie uscată utilizată. Alcătuirea acesteia este prezentată în **figura 101**.

Anodul este format dintr-un cilindru mic de zinc umplut cu o pastă formată din NH_4Cl , ZnCl_2 și material inert de umplutură (electrolitul); în mijlocul cilindrului se introduce catodul format din grafit și înconjurat de MnO_2 . Reacțiile redox ce au loc sunt complexe, dar simplificat se reprezintă:



Astăzi se fabrică variante modificate, mai eficiente. De exemplu, la bateria alcalină, NH_4Cl se înlocuiește cu KOH , o bază alcalină (**fig. 102**). Reacția la anod implică tot oxidarea zincului, dar acesta este prezent sub formă de pudră în amestec cu electrolitul său; reacțiile la electrozi sunt:



Bateriile uscate alcaline sunt mai eficiente decât cele acide, în special pentru faptul că anodul de zinc se corodează mai lent în mediu bazic decât în mediu acid.

Atenție!

Plumbul este un metal toxic pentru oameni și pentru mediul înconjurător; pentru a evita poluarea mediului cu acest metal este necesară recuperarea plumbului din acumulatoarele descărcate (ce nu se mai pot folosi).

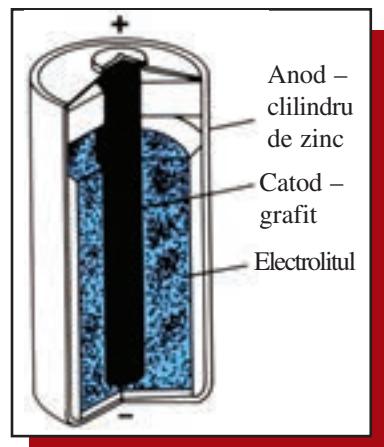


Fig. 101. Elementul Leclanché

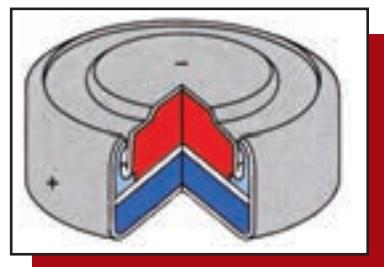


Fig. 102. Bateria alcalină $\text{Zn}-\text{MnO}_2$.

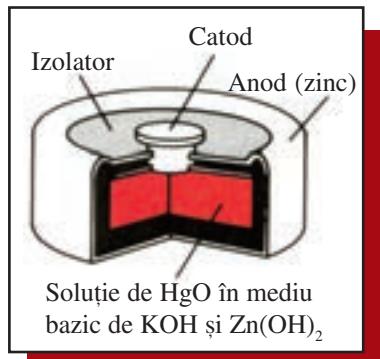
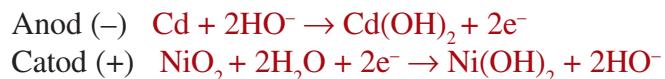


Fig. 103. Bateria cu oxid de mercur.

Un alt tip de baterie uscată îl reprezintă *bateria de argint cu anod de zinc*. Catodul acesteia utilizează Ag_2O ca agent oxidant în mediu bazic.

Bateria cu mercur, frecvent utilizată pentru minicalculoare, dispozitive auditive și stimulatoare cardiace, are anodul de zinc, iar catodul folosește HgO , ca agent oxidant în mediu bazic (fig. 103).

O baterie uscată deosebit de importantă este *bateria reîncărcabilă nichel-cadmiu*, pentru care procesele la electrozi sunt:



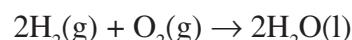
Avantajul utilizării bateriei nichel-cadmiu constă în faptul că poate fi reîncărcată practic fără restricție (de nenumărate ori, fără să se degradeze).

*Pile de combustie – celule electrochimice care generează electricitate din combustibili

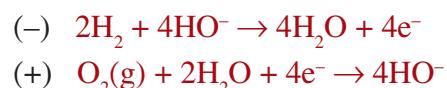
Energia termică eliberată prin arderea combustibililor este adesea transformată în energie electrică; căldura poate transforma apă în vaporii, care pun în funcțiune o turbină, ce la rândul ei acționează un generator. De regulă, maxim 40% din energia de combustie este transformată în electricitate, restul se pierde sub formă de căldură.

În principiu, producerea directă de electricitate din combustibili printr-o celulă galvanică crește gradul de convertire a energiei chimice în electricitate. Celulele galvanice care realizează această transformare folosind combustibili convenționali se numesc *pile de combustie*.

Au fost făcute numeroase încercări pentru a realiza *pile de combustie*. Una dintre cele mai mari probleme este temperatura crescută din timpul funcționării care irosește energie, accelerând în același timp procesul de coroziune a elementelor celulei. În acest sens, rezultate remarcabile s-au obținut cu pila ce folosește drept combustibil H_2 , dar costul actual al celulei o face nefiabilă pentru utilizarea la scară largă. Cu toate acestea, pila de combustie este utilizată în situații speciale, cum ar fi vehiculele spațiale. O astfel de celulă se bazează pe reacția dintre H_2 și O_2 :



Schematic, pila de combustie este reprezentată în figura 104. Reacțiile care se produc la electrozi sunt:



O astfel de baterie a fost folosită ca sursă principală de energie electrică în zborurile spre Lună ale navetelor spațiale, și în general, pentru vehicule extraterestre.

Pilele de combustie au fost proiectate și produse pentru a fi folosite ca surse auxiliare de energie în nave aerospatiale, submarine și alte

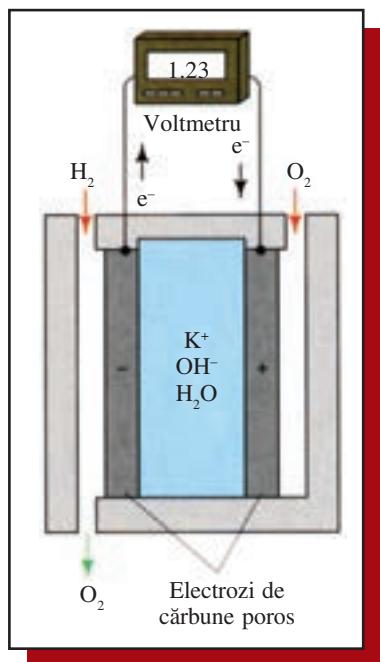


Fig. 104. Pila de combustie.

vehicule militare, pentru a înlocui la nevoie benzina sau motorina în motoarele automobilelor sau diesel, sau pentru a recicla resturile menajere. Din păcate, costul lor este încă prea mare pentru a le face competitive în raport cu sursele clasice de energie.

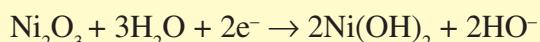
Activitate de documentare

Utilizând sursele de informare pe care le ai la dispoziție, întocmește un proiect intitulat „*Poluarea produsă prin utilizarea celulelor electrochimice*”, în care să prezinti rezultatele cercetărilor la nivel mondial privind diminuarea/eliminarea efectelor cauzate de utilizarea celulelor galvanice și recuperarea acestora.

Celulele electrochimice au constituit până la jumătatea secolului al XIX-lea singura sursă de curenț electric. În zilele noastre se utilizează o gamă variată de astfel de dispozitive pentru aparatul electronică, pentru toate tipurile de mașini, pentru apărate electrice portabile și a.

Activitate individuală

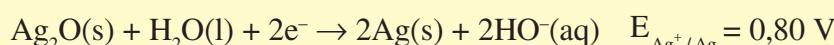
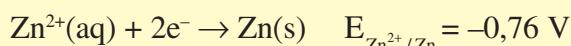
1. La unul dintre electrozi, într-o baterie alcalină folosită în cazul radioului sau al bliștei, are loc următorul proces chimic:



Stabilește procesul care are loc (oxidare sau reducere) și respectiv electrodul (anod sau catod) reprezentat prin acest proces.

2. În urma reacției din pila Leclanché se consumă 120 g zinc. Determină masa de dioxid de mangan care este necesară funcționării.

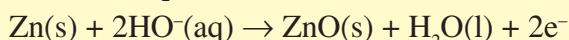
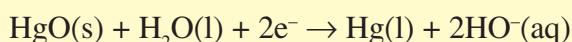
3. O pilă galvanică zinc-oxid de argint se utilizează pentru fabricarea aparatelor auditive și ceasurilor, având la bază următoarele procese:



a. Identifică anodul și catodul, determinând substanța care se oxidează, respectiv se reduce.

b. Calculează f.e.m. generată de această pilă în condiții standard.

4. Bateriile de oxid mercuric sunt adesea folosite în cazul în care este necesară o densitate mai mare de curent. Cele două procese redox sunt:



a. Scrie ecuația reacției totale.

b. Valoarea potențialului standard de reducere este 0,98 V. Potențialul unei baterii de acest gen este 1,35 V. Determină potențialul procesului de oxidare. Explică de ce acest potențial este diferit de potențialul de oxidare al zincului în mediu acid.

5. Pe parcursul descărcării unui acumulator cu plumb, la anod se transformă 600 g plumb în $\text{PbSO}_4(\text{s})$. Determină:

a. Masa de PbO_2 care se reduce în același timp la catod.

b. Masa soluției de H_2SO_4 38% consumată.

Știați că ...

...bateriile viitorului propun ca alternativă posibilă pentru motorul cu combustie internă un motor electric alimentat cu baterii. Aceasta și multe alte aplicații au stimulat cercetarea pentru obținerea de noi tipuri eficiente de baterii. Unele tipuri în curs de dezvoltare sunt capabile să producă de 5 până la 10 ori mai multă energie decât acumulatorii cu plumb.

...în zilele noastre a crescut interesul pentru materialele ceramice solide care transportă ionii într-o manieră foarte eficientă.

Coroziunea — proces redox nedorit

Coroziunea metalelor reprezintă procesul de degradare a metalelor sub acțiunea factorilor din mediul înconjurător; astfel au loc procese redox nedorite ce deteriorează metalele.

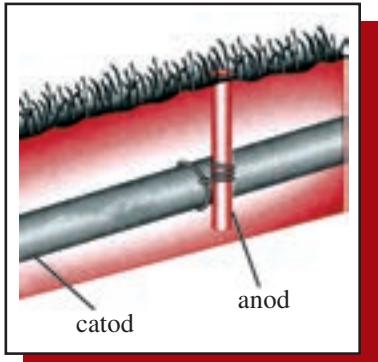
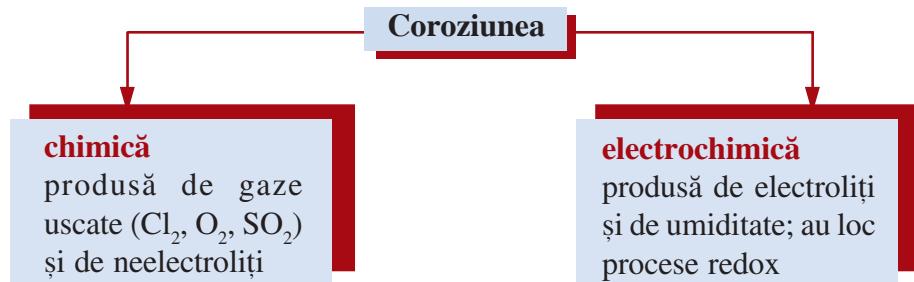


Fig. 105. Protecția catodică.

Protecția catodică reprezintă o metodă frecvent utilizată pentru protecția structurilor metalice ce intră în contact cu umiditatea (conducte, vapoare, stâlpi); această metodă constă în utilizarea unor bare de metal mai activ (Mg, Zn) având rol de anod, care se oxidează mai ușor decât fierul și astfel acesta este protejat (fig. 105).

Scrie procesele redox!



Coroziunea electrochimică este cauzată de formarea unor *micropile galvanice locale*; formarea acestora este cauzată de prezența impușătilor și a vaporilor de apă. Metalul (portiunea care are mai puțin contact cu oxigenul) funcționează ca *anod*, iar electronii cedați se deplasează prin bara de metal spre ionii de hidrogen în altă portiune a metalului (*catod*); închiderea circuitului electric se realizează prin pelicula de apă care are rol de punte de sare. Un astfel de exemplu îl constituie *coroziunea fierului*. Amintește-ți procesele redox care însotesc acest fenomen!

Activitate de documentare

Utilizând sursele de informare pe care le ai la dispoziție realizează un proiect cu tema „**Coroziunea — proces redox nedorit**” în care se vor face referiri la:

- tipuri de coroziune;
- daunele produse prin fenomenul de coroziune;
- metode de combatere a coroziunii – preocupări recente ale cercetării științifice privind protecția anticorozivă.

Electroliza

După cum s-a constatat în paginile anterioare, o *celulă* produce energie electrică atunci când *reacția de oxido-reducere* are loc spontan. Un dispozitiv asemănător, *celula electrolitică*, utilizează energie electrică pentru a produce transformări chimice.

Procesul de electroliză presupune trecerea unui curent electric printr-o celulă, având loc transformări ale substanțelor. Astfel, energia electrică face posibilă o reacție chimică (*proces redox*), care altfel nu este spontană.

Electroliza prezintă o importanță practică deosebită întrucât permite:

- *obținerea unor metale*: sodiu, aluminiu, calciu, magneziu, beriliu, litiu și.a.

- *electrorafinarea (purificarea) unor metale*: cupru, nichel, argint, aur și.a.
- *obținerea unor nemetale*: hidrogen, oxigen, clor, fluor și.a.
- *sintea unor substanțe compuse anorganice și organice*: hidroxizi alcalini, peroxizi, săruri.
- *combaterea coroziunii* prin acoperiri metalice (cromare, nichelare, cositorire) în celule de electroliză.

Electroliza reprezintă procesele ce se produc la trecerea curentului electric prin soluția sau topitura unui electrolit.

- Fenomenul este complex și, în esență, poate fi rezumat astfel:
- în soluția sau topitura unui electrolit se găsesc *ioni mobili*, a căror mișcare devine orientată la trecerea curentului electric, fiind dirijați spre *electrozi de semn opus sarcinii lor*:

- *ionii pozitivi* se îndreaptă spre *cated* (–) și din acest motiv se numesc cationi;
 - *ionii negativi* se îndreaptă spre *anod* (+) și din acest motiv se numesc anioni;
 - la electrozi au loc *procese redox*, numite și *reacții primare*:
 - la catod (–) $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ *reducere*
 - la anod (+) $Y^{n-} \rightarrow Y + ne^-$ *oxidare*
- Atomii rezultați se pot depune ca atare la electrozi.
- *reacțiile secundare* au loc între atomii (sau grupele de atomi) formați la electrozi fie între aceștia și moleculele solventului, sau cu electrodul.

Electroliza apei

Demonstrație experimentală

- Într-un voltametru Hoffmann (fig. 106) se introduce apă acidulată cu acid sulfuric.
- Se conectează voltametrul la o sursă de curent.

Se observă degajarea unor gaze, hidrogenul și oxigenul; la catod viteza gazului degajat este de două ori mai mare decât la anod.

În studiul chimiei din gimnaziu, un exemplu frecvent întâlnit l-a constituit *electroliza apei*, pentru a exemplifica *reacția de descompunere*, și în același timp, pentru a *ilustra obținerea industrială* a hidrogenului, care are loc conform procesului general:



După cum ai aflat în capitolul anterior, apa pură ionizează extrem de puțin și din acest motiv se supune electrolizei *apa acidulată*; astfel, în soluție vor fi prezenți ionii proveniți din ionizarea apei:

Atât în celulele galvanice, cât și în celulele de electroliză, *anodul constituie electrodul la nivelul căruia se produce oxidarea, iar catodul este electrodul unde are loc reducerea*.

Semnul potențialelor este însă invers: *în celulele galvanice anodul are semnul negativ, iar în celula de electroliză anodul are semnul pozitiv*.

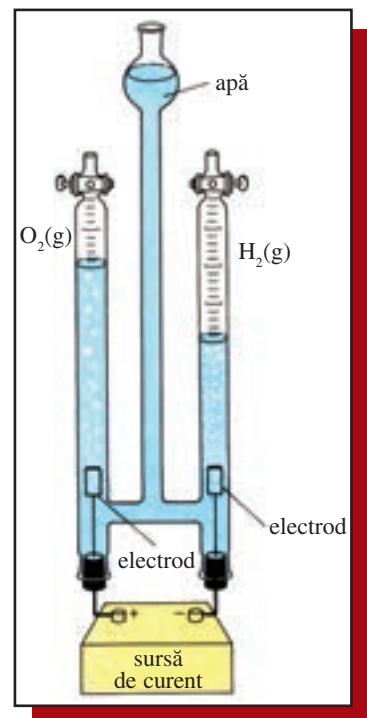


Fig. 106. Voltametrul Hoffmann.

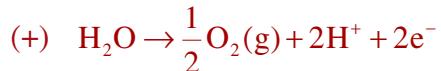
În apa pură:
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$



Reacțiile care se produc la electrozi se pot reprezenta:

Reacții primare	Reacții secundare
Catod (-) $\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{H}$	$2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$
Anod (+) $\text{HO}^- \rightarrow \text{HO} + 1\text{e}^-$	$2\text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Tinând cont de faptul că se supun procesului de electroliză moleculele de apă, reacțiile redox de la electrozi se pot reprezenta astfel:



În consecință, gazul degajat la catod este hidrogenul, iar la anod se degajă oxigenul.

*Legile electrolizei

Datorită importanței practice a proceselor electrolitice, menționate în paginile anterioare, este necesară cunoașterea aspectului cantitativ al fenomenului, adică a legilor electrolizei.

Pentru a exprima dependența masei de substanță separată la electrozi (a volumului de gaze degajat la electroliza apei) de intensitate și de timp, se studiază variația acestei cantități în funcție de:

- timpul t când intensitatea curentului electric I este constantă;
- intensitatea curentului electric I , când se aleg intervale de timp constante.

Variind parametrii precizați anterior se ajunge la următoarele concluzii:
 ○ Când intensitatea curentului electric este constantă, masa de substanță separată la electrozi este proporțională cu timpul de electroliză: $m \sim t$.

○ Când timpul este constant, masa de substanță separată la electrozi este proporțională cu intensitatea curentului electric: $m \sim I$.

Tinând cont de faptul că $I \cdot t = Q$ se enunță prima lege a lui Faraday:

Masa de substanță separată la electroliză este proporțională cu sarcina electrică Q transportată.

$$m = KQ \quad K = \text{echivalent electrochimic} \text{ (factor de proporționalitate)}$$

$$K = \frac{m}{Q} \quad \Rightarrow \text{dacă } Q = 1 \text{ Coulomb, atunci } K = m$$

Echivalentul electrochimic reprezintă masa de substanță separată la electroliză atunci când prin soluție trece o sarcină electrică de 1 Coulomb.

Legile fundamentale ale electrolizei au fost formulate în 1833 de fizicianul și chimistul Michael Faraday.

Parametrii care intervin în explicarea legilor ce guvernează fenomenul de electroliză sunt:

m = masa de substanță separată la electrozi,

t = timpul în care are loc procesul de electroliză,

I = intensitatea curentului electric,

Q = sarcina electrică,

K = echivalent electrochimic,

E_(g) = echivalent chimic (exprimat în grame),

E_(g) al unui element se calculează împărțind masa atomului-gram la numărul de electroni implicați (valență)

$$E_{(g)} = \frac{A \text{ (grame)}}{n}$$

A = masa atomică exprimată în grame,

n = numărul de electroni implicați (valență).

Pentru a stabili relația dintre masele separate la electrozi, atunci când prin soluție trece aceeași cantitate de electricitate, să ne imaginăm un experiment similar celui pe care l-a efectuat Faraday: prin trei celule electrolitice legate în serie, ce conțin soluțiile AgNO_3 , CuSO_4 și FeCl_3 , se trece aceeași sarcină electrică (fig. 107). După un timp t , dacă se căntăresc electrozii (a căror masă inițială se cunoaște), se constată că masele metalelor (respectiv Ag, Cu, Fe) depuse, se află în aceleși rapoarte ca și echivalenții chimici ai acestor elemente.

Prin calculul sarcinii electrice care a trecut prin soluție s-a ajuns la concluzia că:

Pentru depunerea unui echivalent-gram din orice element se consumă 96487C.

Sarcina de 96487 F (utilizată frecvent cu valoarea rotunjită – 96500 F) se numește **faraday** și se notează cu litera **F**.

Astfel, se enunță a doua lege a electrolizei:

Masele de substanțe separate la electrozi atunci când se utilizează aceeași cantitate de electricitate sunt proporționale cu echivalenții lor chimici.

Aplicând prima lege a electrolizei pentru depunerea unui echivalent-gram se obține:

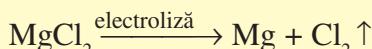
$$K = \frac{E_{(g)}}{F} \quad \text{întrucât} \quad E_{(g)} = \frac{A_{(g)}}{n} \quad \text{rezultă că} \quad K = \frac{A}{nF}.$$

Știind că $m = K \cdot I \cdot t$, înseamnă că masa formată la electrozi se poate exprima

$$m = \frac{A}{nF} \cdot It$$

Activitate individuală

1. Magneziul se obține prin electroliza topiturii de clorură de magneziu. Presupunând că randamentul de curent este 96%, calculează masa de magneziu formată prin trecerea unui curent de 97000 A timp de 24 ore.



2. Calculează câți faraday trec prin topitura de Al_2O_3 pentru a obține 54 kg de aluminiu.

3. Un acumulator de plumb de 12 V conține la anod 410 g plumb și o cantitate stoechiometrică de PbO_2 , la catod.

Determină:

- numărul maxim de coulombi ai sarcinii electrice care poate fi obținut fără reîncărcarea bateriei;
- timpul de funcționare al bateriei.

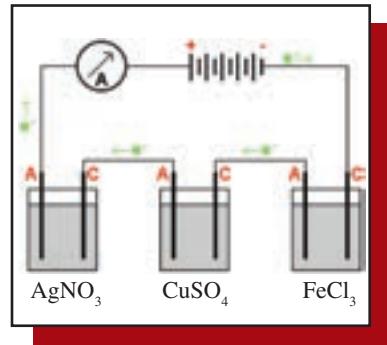


Fig. 107. Schema de electroliză pentru a ilustra legea lui Faraday.

$$E_{(g)\text{Ag}} = \frac{108}{1} \text{ g}$$

$$E_{(g)\text{Cu}} = \frac{63,5}{2} \text{ g}$$

$$E_{(g)\text{Fe}} = \frac{56}{3} \text{ g}$$

$$\frac{m_{\text{Ag}}}{E_{(g)\text{Ag}}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{E_{(g)\text{Cu}}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{E_{(g)\text{Fe}}}$$

Un atom gram dintr-un element conține N atomi ($N =$ numărul lui Avogadro).

Pentru a depune un echivalent-gram dintr-un element este necesară sarcina electrică de 1 faraday; în consecință se poate scrie:

$$F = N \cdot e^-$$

$e^- =$ sarcina electronului $= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Astfel se poate determina valoarea numărului lui Avogadro, N :

$$N = \frac{F}{e} = \frac{96487 \text{ C}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Randamentul de curent

Întrucât o parte din energia electrică se pierde, masa practică (m_p) depusă la electrozi este mai mică decât masa teoretică (m_t) calculată cu legea lui Faraday:



$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100$$

sau

$$\eta = \frac{Q_t}{Q_p} \cdot 100$$

Q_t = cantitatea de electricitate calculată teoretic

Q_p = cantitatea de electricitate necesară practic

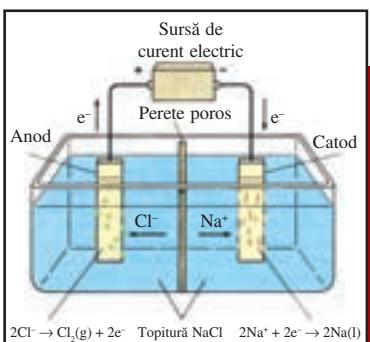
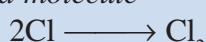


Fig. 108. Reprezentarea schematică a celulei electrolitice pentru topitura de NaCl.

La anod (+) au loc:
reacția primară – se formează atomi



reacția secundară – se formează molecule



4. O anumită cantitate de electricitate este trecută prin două celule de electroliză legate în serie, ce conțin soluții de $AgNO_3$, respectiv $SnCl_2$. Dacă se depun 2 g de argint în celula soluției de $AgNO_3$, calculează masa de staniu depusă în celală celulă.

5. a. Calculează cantitatea de electricitate necesară trecerii unui mol de electroni pe oră printr-o celulă electrolitică.

b. Câte grame de aluminiu și cadmiu se vor depune la trecerea unui mol de electroni?

R 1. $m = \frac{A_{(g)}}{nF} \cdot It \Rightarrow m_{t \text{ Mg}} = \frac{1}{96500C} \cdot \frac{24g}{2} \cdot 97000A \cdot 24 \cdot 3600s$

$$m_{t \text{ Mg}} = 1042 \text{ g}$$

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100$$

$$m_p = \frac{\eta \cdot m_t}{100} \Rightarrow m_p = \frac{96 \cdot 1042}{100} = 1000 \text{ g Mg}$$

2. Pentru a depune un $E_{(g)Al}$ este necesar 1 F:

$$E_{(g)Ag} = \frac{27g}{3} = 9 \text{ g}; \frac{54 \cdot 10^3}{9} \text{ F} = 6 \cdot 10^3 \text{ F}$$

3. a. $3,82 \cdot 10^5 \text{ C}$; **b.** $1,06 \cdot 10^2 \text{ h}$

4. $\frac{m_{Ag}}{E_{(g)Ag}} = \frac{m_{Sn}}{E_{(g)Sn}}; E_{(g)Ag} = \frac{108 \text{ g}}{1} = 108 \text{ g}; E_{(g)Sn} = \frac{119 \text{ g}}{2} = 59,5 \text{ g}$

$$\frac{2 \text{ g}}{108 \text{ g}} = \frac{m_{Sn}}{59,5 \text{ g}} \Rightarrow m_{Sn} = \frac{2 \cdot 59,5}{108} = 1,10 \text{ g Sn}$$

5. a. $26,8 \text{ A} \cdot \text{h}$; **b.** 9 g Al; 56 g Cd.

Aplicații ale electrolizei

După cum s-a precizat anterior, electroliza constituie o metodă importantă pentru *obținerea unor metale și nemetale*, precum și a unor *substanțe compuse*. În continuare vor fi prezentate câteva exemple de procese electrolitice în urma cărora se obțin unele metale și nemetale cu importanță practică deosebită.

Electroliza electrolitilor în stare topită

Electroliza clorurii de sodiu

Metoda industrială pentru obținerea sodiului constă în *electroliza clorurii de sodiu topite* (fig. 108). Electrolitul utilizat este format dintr-un amestec de NaCl topit și $CaCl_2$ topit. Clorura de calciu având p.t. = $600^\circ C$ se adaugă pentru a micșora temperatura de topire a NaCl (p.t. = $804^\circ C$).

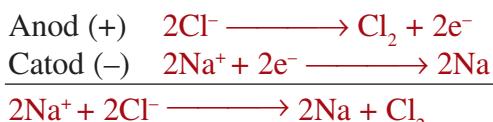
Reacția globală care însotește procesul de electroliză este:



Schematic, celula electrolytică este reprezentată în **figura 108**. În topitură, NaCl disociază:



La trecerea curentului electric, ionii migrează spre electrozii de semn contrar. Astfel, ionii de Na^+ se reduc la **catod**, în timp ce ionii de Cl^- se oxidează la **anod**.



Celula electrolytică utilizată frecvent în electrometalurgie are anodul de grafit și catodul de fier (otel); spațiul catodic este separat de cel anodic printr-un ecran de fier care previne contactul dintre Na și Cl_2 , ce ar reface NaCl. În același timp trebuie prevenit contactul sodiului cu O_2 , întrucât metalul se oxidează extrem de rapid. O celulă electrolytică frecvent utilizată în electrometalurgia sodiului este celula Downs (fig. 109)

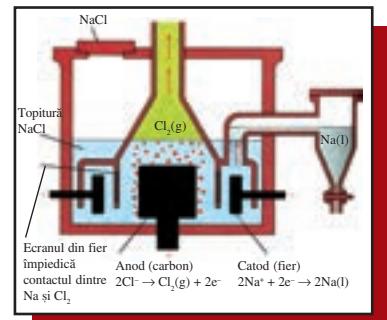


Fig. 109. Celula electrolytică Downs pentru obținerea sodiului.

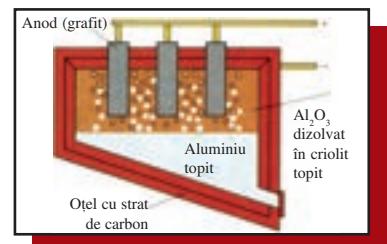


Fig. 110. Celula electrolytică pentru obținerea aluminiului.

Electroliza oxidului de aluminiu (alumină)

Aluminiu se obține industrial prin *electroliza topiturii de oxid de aluminiu (alumină)*. Pentru a micșora punctul de topire al Al_2O_3 și, în același timp pentru a mări conductibilitatea electrică a topiturii, se utilizează Al_2O_3 în *criolit topit* (Na_3AlF_6).

Schematic, celula electrolytică este reprezentată în **figura 110**. La **catod** (reprezentat chiar prin cuva de electroliză confectionată din oțel căptușit cu grafit) se depune Al, care la temperatură de lucru este topit; la **anod** (plăci de grafit) au loc reacții complexe, formându-se CO_2 și CO prin reacția oxigenului cu carbonul. Astfel, anodul se consumă în timpul electrolizei.

Alumina, Al_2O_3 , supusă electrolizei pentru obținerea aluminiului, se obține din bauxită, principalul mineral al acestui metal. Întrucât consumul comercial de aluminiu ocupă locul doi în lume (după fier), cercetările specialiștilor sunt orientate spre obținerea în condiții cât mai eficiente a acestui metal. Astfel, în schema din **figura 111** este prezentat consumul de materie primă și energie pentru a obține 1000 kg Al.

Electroliza soluțiilor apoase

Electroliza soluțiilor apoase se utilizează pentru obținerea metalelor care au valori pozitive ale potențialului de reducere, pentru obținerea

Activitate de documentare

Ținând cont de importanța aluminiului în economia unei țări, documentează-te și întocmește un proiect cu tema „*Importanța practică a aluminiului*”.

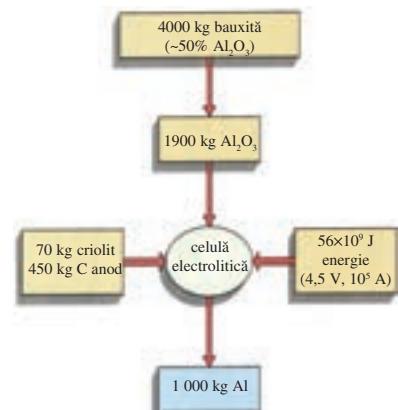


Fig. 111. Consumul de materie primă și energie pentru a obține 1000 kg Al.

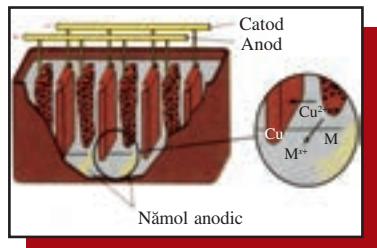


Fig. 112. Celula electrolitică pentru rafinarea cuprului. În timp ce anodul se dizolvă, masa catodului crește prin depunerea cuprului pur.

Electroliza cu anod solubil se utilizează frecvent și pentru acoperiri metalice (argintare, cromare, nichelare) ale unor obiecte, în scopul protecției anticorozive.

Obiectul care trebuie acoperit se așează într-o celulă electrolitică la catod; soluția conține ionii metalului ce va constitui stratul cu care va fi placat obiectul. În figura 113 este reprezentat schematic procesul prin care se argintează o linguriță.

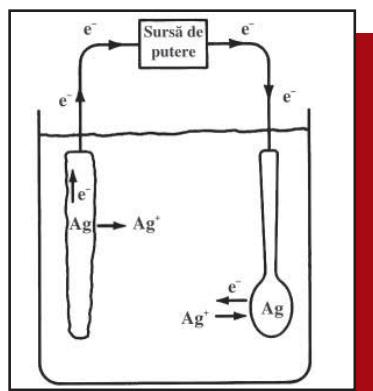


Fig. 113. Reprezentarea schematică a procesului electrolitic pentru argintarea unei lingurițe.

unor nemetale, precum și a unor substanțe compuse. În același timp, prin aceleasi procedee se purifică pe cale electrolitică unele metale (electrorafinarea). Rafinarea electrolitică este un procedeu utilizat pentru purificarea cuprului, aurului, argintului și a.

Rafinarea electrolitică a cuprului

Cuprul brut obținut prin diferite procedee (în special metode pirometallurgice) nu poate fi utilizat în electronică și electrochimie întrucât impuritățile reduc mult conductibilitatea electrică a metalului.

Purificarea avansată a cuprului se realizează prin metode electrolitice — *rafinarea cuprului*.

Schematic, celula electrolitică pentru rafinarea cuprului este reprezentată în **figura 112**.

Electrolitul utilizat pentru rafinarea cuprului constă într-o soluție de sulfat de cupru, CuSO_4 , acidulată cu H_2SO_4 . *Anodul* este format din plăci de cupru brut (impur), iar *catodul* din foițe (plăci foarte subțiri) de cupru pur, intercalate printre plăcile anodului.

Sursa de curent trebuie potrivită corespunzător astfel încât la *anod* să aibă loc *oxidarea cuprului*, iar la *catod reducerea ionilor Cu^{2+}* .

Procesele redox ce au loc la electrozi sunt:



Impuritățile care însotesc cuprul brut (anodul) includ în special: plumb, zinc, fier, nichel, cobalt, precum și metale nobile (Ag, Au, Pt). Impuritățile metalice care sunt mai active decât cupru (Zn, Fe, Ni, Co, Pb) au potențialul de reducere negativ și, în consecință, ionii acestora nu se pot reduce, rămânând ca ionii în soluție. Impuritățile metalelor nobile aflate în plăcile anodice de cupru se depun pe fundul celulei de electroliză formând aşa-numitul *nămol anodic* (care constituie o sursă pentru obținerea metalelor nobile). Întrucât anodul se consumă în timpul electrolizei, procesul este cunoscut și sub numele de *electroliză cu anod solubil*.

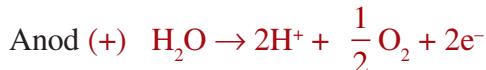
Activitate experimentală

Electroliza soluției de cupru cu electrozi inerți

- Introdu într-un pahar Berzelius o soluție concentrată de CuSO_4 .
- Pune în soluție doi electrozi de grafit.
- Conectează electrozii la o sursă de curent electric continuu.
- Alimentează cuva de electroliză câteva minute.

Se observă că pe suprafața catodului se depune cupru, iar soluția intens albastră se decolorează. În soluția inițială sunt prezente speciiile: Cu^{2+} , SO_4^{2-} și H_2O .

Reacțiile care se produc la electroliza soluției de CuSO_4 cu electrozi inerți (de grafit) se pot reprezenta:



În soluție rămân ionii SO_4^{2-} și molecule de apă.

Reacția globală a procesului de electroliză a soluției de CuSO_4 cu electrozi inerți este:



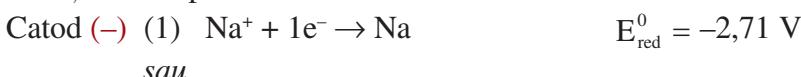
Electroliza soluției de clorură de sodiu

Când se produce electroliza unei soluții apoase trebuie avut în vedere, dacă au loc procese de oxidare sau reducere ale apei sau ale altui solvent (s-a observat și anterior).

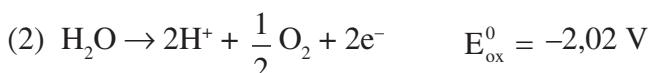
Conform cele prezentate la electroliza apei acidulate, apa se poate oxida formând O_2 , respectiv se poate reduce formând H_2 . Astfel, la electroliza soluției de clorură de sodiu nu se obține sodiu, întrucât apa se reduce mai ușor decât ionii Na^+ . Schematic, procesul de electroliză este reprezentat în **figura 114**.

În soluția inițială sunt prezente speciile chimice: Na^+ , Cl^- și H_2O .

Reacțiile care pot avea loc la electrozi:

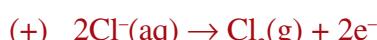


Din valorile potențialelor de reducere este evidentă degajarea H_2 la catod.



Potențialul de oxidare al apei are valoarea $E_{\text{ox}}^0 = -1,23 \text{ V}$, dar voltajul real este mai mare, respectiv $2,02 \text{ V}$, din cauza supratensiunii, adică a diferenței dintre tensiunea aplicată la electrozi pentru a se produce descompunerea electrolitului și f.e.m. a pilei corespunzând reacției inverse.

În consecință, procesele care au loc la electrozi sunt:



Reacția totală se scrie:

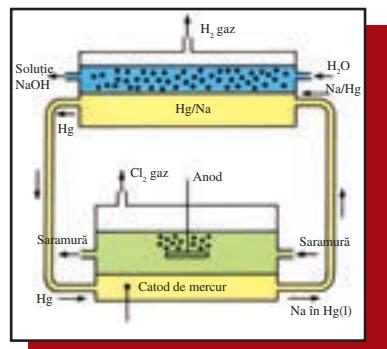
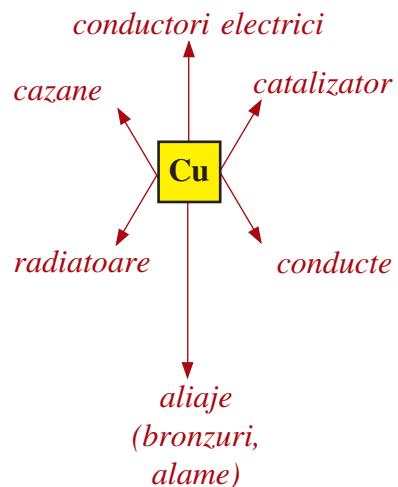
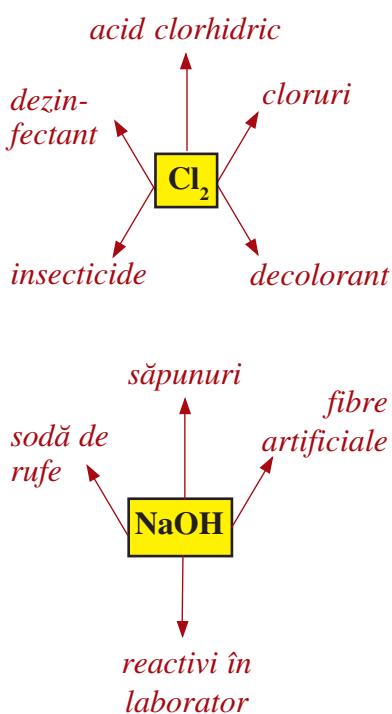
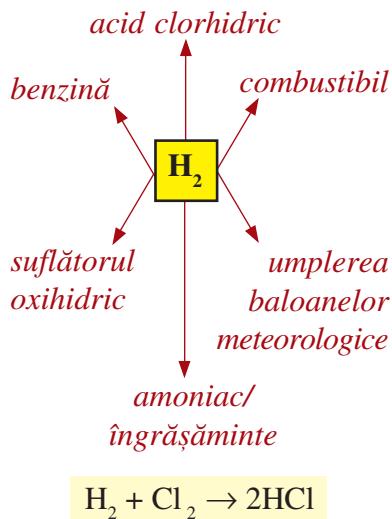


Fig. 114. Electroliza soluției de NaCl .

Activitate de documentare

Tinând cont că electroliza este un proces important în economia unei țări, documentează-ți și realizează un proiect cu tema: „*Efectele proceselor electrolitice asupra proprietăților persoanei și asupra mediului înconjurător*”.



Procesele redox care nu se produc sunt:

$$(+) \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \quad E_{\text{ox}}^0 = -2,02 \text{ V}$$

$$(-) \text{K}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{K} \quad E_{\text{red}}^0 = -2,92 \text{ V}$$


Ținând cont de produșii formați, *electroliza soluției de clorură de sodiu* constituie un *procedeu important* pentru *obținerea industrială a hidrogenului, clorului și hidroxidului de sodiu (soda caustică)*. O problemă importantă a instalației industriale de electroliză o reprezintă separarea spațiului anodic de cel catodic, pentru a evita reacțiile secundare nedorite dintre produșii de electroliză (reacția dintre Cl₂, degajat la anod, și soluția de NaOH). În acest scop se recurge la următoarele procedee:

- *procedeul cu diafragmă* — procedeu în care spațiul anodic este separat de cel catodic printr-un perete poros (diafragmă);
- *electroliza cu catod de mercur* se bazează pe proprietatea sodiului de a forma cu mercurul (Hg) amalgamul de sodiu, care în reacție cu apa formează NaOH.

 Activitate experimentală

Electroliza soluției de clorură de sodiu

- Introdu soluție concentrată de NaCl într-un tub în formă de U.
- Pune în fiecare braț al tubului câte un electrod de grafit.
- Conectează electrozii la sursa de curent electric continuu.
- Pune câteva picături de fenolftaleină în spațiul catodic.
- Alimentează câteva minute celula de electroliză.

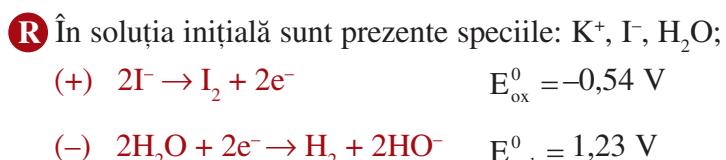
În spațiul anodic se observă degajarea clorului, recunoscut după mirosul sufocant și culoarea specifică galben-verzuie sau se identifică cu ajutorul unei hârtii iod-amidonate (hârtia se albăstrește); în spațiul catodic apare colorația roșu-violetă care indică mediul bazic (NaOH).

Electroliza soluției de iodură de potasiu

Electroliza soluției de iodură de potasiu decurge asemănător electrozilei soluției de clorură de sodiu, ținând cont de valorile comparabile ale potențialelor de reducere/oxidare standard ale ionilor pozitivi (Na⁺ și K⁺), respectiv ale ionilor negativi (Cl⁻ și I⁻).

Activitate individuală

- Utilizând informațiile dobândite la electroliza soluției apoase de NaCl și valorile potențialelor de reducere din **figura 94**, reprezintă procesele redox care au loc la electroliza soluției de KI.



Reacția globală este:



*Activitate experimentală

Electroliza soluției de iodură de potasiu

- Realizează un montaj pentru electroliză asemănător celui din experimentul anterior (tub în formă de U, electrozi, sursă de curent continuu).
 - Introdu în tub o soluție de iodură de potasiu, KI.
 - Adaugă în spațiul catodic câteva picături de fenolftaleină, iar în spațiul anodic soluție de amidon.



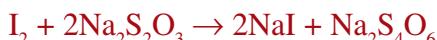
Culoarea roșu-violetă din zona spațiului catodic explică formarea KOH (fig. 115), iar culoarea din zona spațiului anodic se datorează formării iodului.

*Procese redox în chimia analitică. Volumetria bazată pe procese redox. Titrarea redox (iodometria)

Procesele redox sunt frecvent utilizate în analiza volumetrică. Similar analizei bazate pe reacțiile de neutralizare, pentru ca o reacție redox să fie utilizată în scopuri cantitative trebuie să îndeplinească anumite condiții: *reacția să fie totală, să aibă loc cu viteză mare, și să permită cu ușurință sesizarea punctului de echivalență*.

Metodele volumetrice bazate pe reacții redox cuprind procedee de determinare cantitativă care se bazează pe *titrarea substanelor reducătoare cu oxidanți și a substanelor oxidante cu reducători*.

Iodometria este o metodă de analiză volumetrică cantitativă cu multiple aplicații. Procesul redox care stă la baza metodei este reacția dintre iod și tiosulfat de sodiu:



Activitate experimentală



Determinarea tiosulfatului de sodiu prin titrare cu o soluție de iod

- Introdu într-o biuretă soluție de iod în iodură de potasiu, de concentrație cunoscută (de exemplu: 0,05M sau 0,1M).
- Pune într-un pahar Erlenmeyer un volum cunoscut (ex. 10 mL) dintr-o soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentrație necunoscută și câteva picături de soluție apoasă de amidon.
- Titrează soluția de tiosulfat cu soluția de iod în iodură de potasiu din biuretă până la apariția culorii albastre, care indică sfârșitul titrării.

Amintește-ți!

La studiul reacțiilor acido-bazice ai aflat despre metodele volumetrice de analiză bazate pe reacția de neutralizare — titrarea acido-bazică.

Amidonul, cel mai utilizat indicator în titrările iodometrice, formează cu iodul, în prezența iodurii de potasiu un produs colorat intens în albastru.

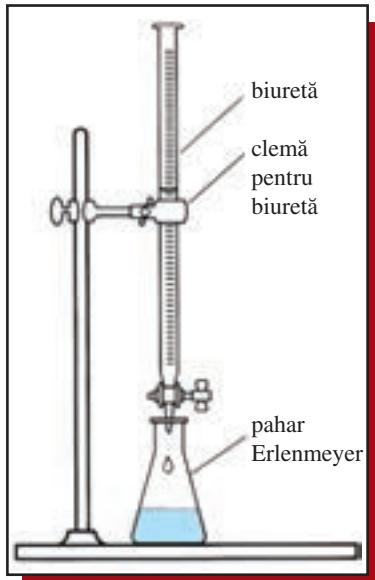


Fig. 116. Instalație pentru determinarea prin titrare iodometrică a concentrației unei soluții de sulfat de cupru.

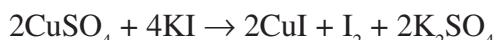
Activitate de documentare

Pornind de la considerațiile teoretice legate de utilizările electrolizei, căută informațiile necesare pentru a întocmi un proiect cu tema: „*Electroliza – metodă de obținere a substanțelor simple și a substanțelor compuse*”. Totușă, identifică cu ajutorul surselor de informare care sunt efectele produse de utilizarea proceselor electrolitice asupra propriei persoane și asupra mediului înconjurător.

- Citește la biuretă volumul soluției de iod folosit la titrare.
- Utilizând ecuația reacției de mai sus (dintre iod și tiosulfat de sodiu), calculează concentrația soluției de tiosulfat.

Cu ajutorul *iodometriei* se pot face numeroase *determinări cantitative ale unor metale, nemetale, oxizi, acizi, săruri și oxidanți*.

De exemplu, pentru dozarea cuprului, după transformarea acestuia într-o sare solubilă (de exemplu CuSO_4), se determină prin iodometrie cantitatea de CuSO_4 din soluție și în consecință masa de cupru din proba inițială (fig. 116). Reacția care stă la baza acestei metode este:



Activitate experimentală

Determinarea concentrației soluției de CuSO_4 prin iodometrie

- Introdu într-o biuretă soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentrație cunoscută.
- Pune într-un pahar Erlenmeyer un volum cunoscut dintr-o soluție de CuSO_4 de concentrație necunoscută (ex. 5mL).
- Adaugă soluție de KI în exces mare până se formează iodura cuproasă, CuI (precipitat alb) și I_2 .
- Titrează iodul format (I_2) cu soluția de tiosulfat din biuretă.
- Când soluția s-a decolorat, adaugă soluție de KSCN care determină ca iodul din precipitatul de CuI să treacă în soluție (formându-se precipitat de CuSCN).
- Adaugă câteva picături de amidon; culoarea soluției devine albastră, datorită iodului.
- Continuă titrarea până la decolorarea soluției.
- Citește la biuretă volumul de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumat.
- Utilizând ecuațiile reacțiilor determină concentrația soluției de CuSO_4 , respectiv masa cuprului din proba inițială.

Activitate de cercetare

Cu ajutorul iodometriei se pot face determinări variate, din punct de vedere cantitativ, al unor elemente (metale și nemetale), precum și a unor substanțe compuse (oxizi, acizi, săruri).

Utilizând cărțile de specialitate din domeniul analizei chimice, documentează-te din punct de vedere teoretic asupra determinărilor cantitative iodometrice, menționate anterior. În funcție de posibilitățile existente în laboratorul de chimie din școala ta efectuează experimental unele dintre acestea.

APLICAȚII – REACȚII OXIDO-REDUCERE

1. Completează corespunzător spațiile libere:

a. Într-un proces redox oxidantul este particula care se

b. Metalele care au potențialul standard de reducere sunt agenți reducători.

c. Într-o celulă galvanică, masa anodului în timp ce masa catodului

d. La trecerea curentului electric prin topitura unui compus ionic la catod are loc reducerea

2. Alege afirmația/afirmațiile corectă/corecte:

a. La un proces redox participă totdeauna două cupluri redox.

b. Agenții reducători sunt particule care acceptă electroni.

c. Puntea de sare asigură circulația fluxului de electroni de la anod la catod.

d. În electroliza soluției de NaCl se formează sodiu și clor.

e. Metalul care se purifică constituie catodul celulei de electroliză.

3. O soluție de acid azotic reacționează cu 0,6 moli metal divalent, situat după hidrogen în seria potențialelor standard, formând 194,4 g sare. Calculează masa atomică a metalului.

R 200

***4.** O probă de sulfat de fier (II) cu masa de 2 g se titră cu 60 mL soluția acidă de $K_2Cr_2O_7$ 0,033 M. Calculează conținutul în sulfat feros al probei.

R 89,6%

***5.** O sârmă de aluminiu cu masa de 5 g se introduce într-o soluție de sulfat de cupru (II) 1M. După reacție, sârma cântărește 6,38 g. Determină:

a. masa de metal dizolvat;

b. masa metalului depus;

c. volumul soluției de sulfat de cupru (II) necesar.

R **a.** 0,54 g Al; **b.** 1,92 g Cu;

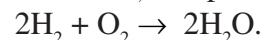
c. 30 mL sol. $CuSO_4$

***6. a.** Calculează cantitatea de electricitate debitată de elementul galvanic construit din aluminiu și argint, dacă anodul și-a modificat masa cu 0,2 atomi-gram.

b. Determină masa de metal cu care s-a modificat catodul.

R **a.** 57900C ; **b.** 64,8 g Ag

***7.** O pilă de combustie folosită pentru navele spațiale este pusă în funcțiune prin reacția:



Pila produce un curent de 10 A și consumă hidrogen dintr-un recipient de 100 L la 13,61 atm și 31°C. Calculează timpul de funcționare al pilei și exprimă rezultatul în secunde și zile.

R $1,05 \cdot 10^6$ s (12,2 zile)

***8.** O celulă de electroliză conține o soluție de sulfat de cupru și un anod de cupru impur. Calculează masa de cupru ce va fi rafinată în 12 h, la un curent de 150 A.

R 2,148 kg Cu

***9.** Cantitatea de electricitate necesară pentru depunerea a 2,158 g Ag a fost trecută prin soluția unei sări de aur, depunându-se 1,314 g Au. Calculează:

a. echivalentul-gram al aurului;

b. starea de oxidare a acestuia în sarea respectivă, cunoscând $E_{g\text{ Ag}} = 107,9$.

R **a.** 65,7 g; **b.** 3.

***10. a.** Determină cantitatea de electricitate necesară acoperirii unei bare de protecție pentru autoturism ce are o suprafață de $0,32\text{ m}^2$, cu un strat de crom de grosime 0,23 mm, dacă se utilizează o soluție ce conține CrO_4^{2-} ($\rho_{\text{Cr}} = 7,02\text{ g/cm}^3$).

b. Determină intensitatea de curent necesară pentru această acoperire prin electroliză, dacă timpul scurs este 100 minute.

R **a.** $5,8 \cdot 10^6\text{C}$; **b.** 965 A.

***11.** La obținerea aluminiului prin circuitul exterior se trece un curent de 11,2 A asigurând f.e.m. de 6 V. Calculează:

a. timpul necesar pentru depunerea a 453,6 g aluminiu metalic;

b. puterea (kWh) necesară obținerii celor 453,6 g aluminiu metalic dacă randamentul de curent este 40%. ($P(\text{kWh}) = Q_p \cdot \text{f.e.m.}$)

R **a.** $1,2 \cdot 10^2\text{h}$; **b.** 20,26kWh.

TEST DE EVALUARE

1. Alege termenul din paranteză care completează corect fiecare din afirmațiile:

a. Agentul reducător este particula care se într-un proces redox. (oxidează/reduce)

b. Într-un element galvanic la anod se descarcă elemenul cu cea mai valoare a potențialului standard de reducere. (mică/mare)

2. Stabilește corespondența dintre conținuturile coloanei **A** și afirmațiile coloanei **B**, înscriind în dreapta cifrelor din coloana **A**, literele corespunzătoare din coloana **B**.

A

***1.** *cuplu redox

2. electroliza topiturii de NaCl

3. rafinarea electrolitică

***4.** forța electromotoare

B

a. reprezintă diferența de potențial dintre electrozii unei celule galvanice.

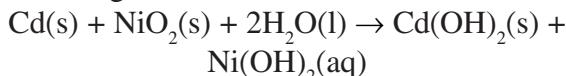
b. constituie o metodă importantă pentru obținerea sodiului.

c. este o metodă pentru purificarea metalelor prin electroliză.

d. are loc cu depunerea la catod a metalului pur.

e. este format din reducător și oxidantul său.

***3.** Bateria nichel-cadmiu este un element galvanic uscat, utilizat frecvent pentru funcționarea obiectelor casnice și are la bază următoarea reacție redox care generează electricitate:



Precizează: **a.** anodul; **b.** catodul; **c.** agentul oxidant; **d.** agentul reducător.

4. Aluminiul se obține industrial prin electroliza oxidului de aluminiu, Al_2O_3 . Utilizând ecuația ce

urmează, calculează energia necesară obținerii a 500 g aluminiu:



5. Explică de ce electroliza unei soluții de sulfat de sodiu ce conține turnesol are loc cu apariția unei culori albastre la catod și roșie la anod.

***6.** Calculează timpul necesar pentru a obține un volum de 44,8 L Cl_2 în condiții normale, la electroliza NaCl, dacă prin celula electrolitică trece un curent de 1000 A.

BIBLIOGRAFIE

1. Avram M. – *Chimie organică*, vol. I-II, Editura Academiei, 1983.
2. V. Bednar, H. Bednar – *Chimie fizică generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1978.
3. M. Brezeanu, P. Spacu – *Chimia combinațiilor complexe*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1974.
4. G.C. Constantinescu, M. Negoiu, C. Constantinescu – *Chimie anorganică*, vol. I-II, Editura Tehnică, București, 1986.
5. Durupthya ș.a. – *Chimie*, Hachette, 1989.
6. L. Kékedy – *Chimie analitică calitativă*, Editura Scrisul Românesc, 1982.
7. A.L. Lehninger – *Biochimie*, vol. I, Editura Tehnică, București, 1987.
8. W.T. Lippincott, Al.B. Garrett, F.H. Verhoek – *Chimie*, Editura Științifică, 1994.
9. C. Liteanu, E. Hopirtean – *Chimie analitică cantitativă*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972.
10. Gh. Marcu, M. Brezeanu, A. Bâlcă, C. Bejan, R. Cătunescu – *Chimie anorganică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981.
11. C.M. Monciu și colab. – *Analiza calitativă*, Editura Tehnoplast Company, București, 2000.
12. Mortimer – *Chemistry*, USA, 1986.
13. D. Negoiu – *Tratat de chimie anorganică*, vol. I-II, Editura Tehnică, București, 1972.
14. C.D. Nenătescu – *Chimie generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972.
15. Rosenberg J ș.a. – *College Chemistry*, eighth edition, Mc Graw-Hill, 1997.
16. T. Roșu, M. Negoiu – *Bazele chimiei anorganice*, Editura Ars Docendi, 1999.
17. P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Stan, M. Brezeanu – *Tratat de chimie anorganică*, Editura Tehnică, București, 1978.
18. Georgeta Tănăsescu, Maria Negoiu – *Chimie C1, manual pentru clasa a IX-a*, Editura Corint, 2004.
19. Georgeta Tănăsescu, Adalgiza Ciobanu – *Chimie C1, manual pentru clasa a XI-a*, Editura Corint, 2006.
20. R. Vâlcu – *Termodinamică chimică*, Editura Tehnică, București, 1975.
21. *** *Enciclopedia de chimie*, Editura Științifică și Enciclopedică, vol. 1-6.

CUPRINS

1. Introducere	3
2. Noțiuni de termochimie	5
Modificări energetice în reacțiile chimice.	
Căldură de reacție	7
Relația dintre variația energiei interne, căldura de reacție și lucrul mecanic	8
Fenomene endoterme. Fenomene exoterme	9
Entalpia de reacție	9
Căldura de formare	11
Legea lui Hess	13
Determinări termochimice	17
Determinarea căldurii de dizolvare	17
Determinarea căldurii de neutralizare	18
Determinarea căldurii de combustie	19
*Energia în sistemele biologice	21
*Rolul ATP și ADP în procesele energetice din sistemele biologice	21
Aplicații – Noțiuni de termochimie	25
Test de evaluare	27
3. Noțiuni de cinetică chimică	28
Viteză de reacție	28
Legea vitezei de reacție	31
*Energia de activare. Complex activat	32
Factorii care influențează viteză de reacție	34
Ecuația lui Arrhenius	36
*Enzime	39
Aplicații – Noțiuni de cinetică chimică	41
Test de evaluare	42
4. *Mecanisme de reacție	43
Intermediari în reacțiile chimice din chimia organică.	
Intermediari radicalici și ionici	44
Clorurarea metanului	46
Sinteza acidului clorhidric	47
Clorurarea etenei cu acid clorhidric	49
Clorurarea catalitică a benzenului	50
Aplicații – Mecanisme de reacție	51
*Test de evaluare	52
5. Combinări complexe.	
Reacții de complexare	53
Combinări complexe	53
Proprietățile combinărilor complexe	57
Aplicații ale combinărilor complexe. Obținerea combinărilor complexe	58
*Verificarea calitativă a legii Lambert-Beer. Stabilirea concentrației unei probe de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	61
*Aplicații	62
6. Reacții de precipitare	63
Reacții de precipitare. Produs de solubilitate	63
Reacții de identificare a unor cationi	66
Reacții de identificare a unor anioni	69
Aplicații – Reacții de complexare.	
Reacții de precipitare	72
Test de evaluare	72
7. Reacții acido-bazice	74
Soluții apoase de acizi și baze	76
Teoria protolitică a acizilor și bazelor	77
Acizi și baze conjugate	78
Amfoliți acido-bazici. Caracter amfoter	79
Ionizarea apei. Produsul ionic al apei	80
Concentrația ionilor de hidrogen. pH-ul soluțiilor	81
Acizi tari și acizi slabii. Constanta de aciditate	83
Baze tari și baze slabe. Constanta de bazicitate	84
Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi monoprotici tari și baze monoprotice tari	85
Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi monoprotici slabii și baze monoprotice slabii	87
Reacția de neutralizare	92
Titrarea acid tare-bază tare	94
*Hidroliza sărurilor	96
Soluții tampon	100
Aplicații – Reacții acido-bazice	105
Test de evaluare	107
8. Reacții de oxido-reducere	108
*Cuplu redox	110
*Potențial de oxido-reducere standard	112
*Celule electrochimice	113
*Aplicații ale celulelor electrochimice	118
Electroliza	122
Electroliza apei	123
*Legile electrolizei	124
Aplicații ale electrolizei	126
Electroliza electrolitilor în stare topită	126
Electroliza soluțiilor apoase	127
*Procese redox în chimia analitică. Volumetria bazată pe procese redox. Titrarea redox (iodometria)	131
Aplicații – Reacții de oxido-reducere	133
Test de evaluare	134
Bibliografie	135