Lei 14

ISBN 973-30-0603-3

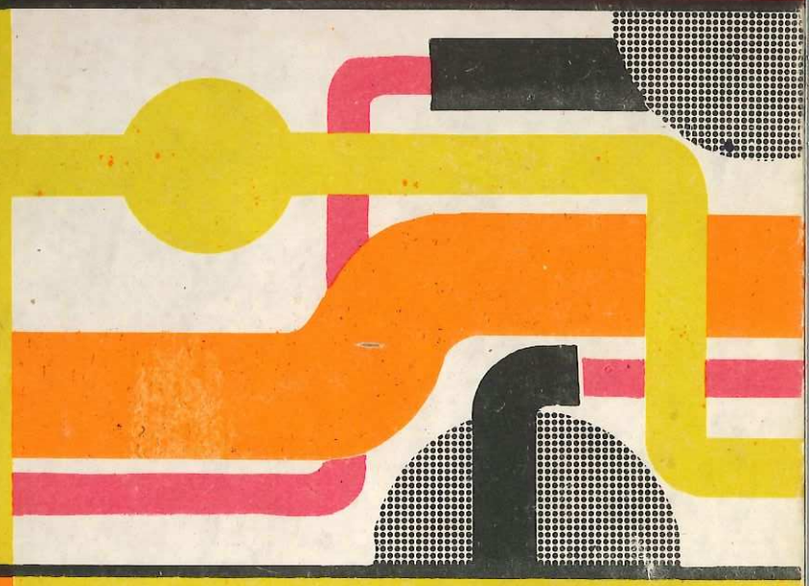
MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

SANDA FĂTU CORNELIA COSTIN

XI

Chimie

Manual pentru clasa a XI-a



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI — 1990

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Dr. SANDA FĂTU
Dr. CORNELIA COSTIN

Chimie

Manual pentru clasa a XI-a

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ,
BUCUREȘTI

Manualul a fost elaborat în anul 1978 și revizuit în 1980 pe baza programei aprobate de Ministerul Învățământului

Capitolele 1, 2, 3 și parțial 4 au fost elaborate de lector dr. **SANDA FĂTU**
Capitolul 4 (parțial) a fost elaborat de conf. dr. **CORNELIA COSTIN**

Referenți: prof. univ. dr. doc. **Brezeanu Maria** Universitatea — București
prof. gr. I **Cojocaru Lia** — București

ISBN 973-30-0603-3

Redactor de carte: prof. **Mihaela Enceanu**
Tehnoredactor: **Sanda Dumitrașcu**
Coperta: **Nicolae Sîrbu**

1.

ASPECTE ENERGETICE ALE REACȚIILOR CHIMICE. NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

Încă din cele mai vechi timpuri, omul a folosit procesul de ardere a combustibililor pentru a obține lumină și căldură.

Cu toate acestea, problema utilizării raționale a combustibililor s-a putut pune de-abia după ce termochimia a formulat cu claritate legile care guvernează efectele termice ale reacțiilor chimice. Cunoașterea acestor legi a permis stabilirea condițiilor de temperatură și presiune în care o reacție chimică se poate desfășura, precum și calculul cantității maxime de energie ce se eliberează sau se absoarbe.

Rentabilizarea marilor întreprinderi metalurgice s-a realizat între altele și datorită faptului că chimia a răspuns la întrebarea: „ce este arderea?" și a abordat problema combustiei atît din punct de vedere termodinamic, cît și cinetic.

Studiul proceselor electrochimice a deschis o nouă cale — aceea a pilelor de combustie — pentru transformarea directă și continuă, cu randament superior, a energiei chimice în energie electrică.

O preocupare actuală a chimiștilor o constituie captarea și stocarea energiei solare prin transformarea acesteia în energie chimică, electrică etc.

Cele cîteva exemple arată că în etapa actuală chimia ocupă un loc de avangardă între științele care concură la rezolvarea problemelor majore ale economiei.

„Energia" este una din problemele principale ce intră în preocupările oamenilor de știință contemporani. În primele două capitole vom căuta să privim reacțiile chimice din punct de vedere energetic, ca surse și consumatoare de energie.

Se știe că în orice transformare se respectă legea conservării energiei totale. De asemenea, transformarea unei forme de energie în alta se face prin procese specifice, care limitează posibilitățile de conversie. Schema din figura 1.1 indică modalitățile de transformare a energiei chimice în alte forme de energie.

Energia chimică poate fi transformată în energie electrică în celule galvanice (pile). De asemenea, energia electrică poate fi transformată în energie chimică prin electroliză. Prin arderea combustibililor energia chimică a acestora se poate transforma în energie electrică.

Energia electrică poate fi transformată în energie termică. De asemenea, energia termică poate fi transformată direct în energie electrică cu sisteme: termoelectrice, termoionice și magnetohidrodinamice. În general, de aceste transformări se ocupă fizica.

Energia chimică poate fi produsă și prin procese complexe ce au loc la nivelul celulelor. Despre aceste procese se știe încă destul de puțin pentru a le putea dirija. Aceste transformări vor fi aprofundate în lecțiile de biologie.

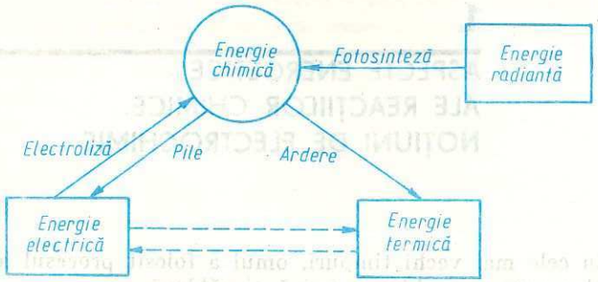


Fig. 1.1. Modalitățile de transformare a energiei chimice în alte forme de energie.

Electrochimia *studiază legătura dintre energia chimică și cea electrică și transformările lor reciproce.* Reacțiile chimice pot servi ca sursă directă de energie electrică, în sistemele denumite *elemente galvanice.* Pe de altă parte, trecerea curentului continuu prin soluția sau topitura unui electrolit conduce la descompunerea acestuia. Un astfel de fenomen, constînd în *transportul și neutralizarea ionilor la electrozi, se numește* **electroliză.**

1.1. REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRONI

În anii precedenți, în orele de chimie ați efectuat o serie de experiențe, ați scris ecuațiile reacțiilor chimice ce au avut loc, iar apoi, uneori, ați interpretat din punct de vedere electronic fenomenele. Să urmăm aceeași cale în studiul unei alte serii de transformări chimice.

E. *a)* Se ia într-un clește de fier o bucățică de panglică de magneziu. Se aprinde panglica de magneziu și se introduce într-un cilindru în care în prealabil s-a obținut oxigen.

Observație. Se formează o pulbere de culoare albă.

E. *b)* Se așază cu grijă într-o lingură de ars o bucățică de sodiu. Se introduce lingura într-un cilindru în care s-a preparat clor, prin reacția dintre clorat de potasiu $KClO_3$ (solid) și o soluție de acid clorhidric.

Observație. Rezultă un fum de culoare albă format din particule de clorură de sodiu.

E. *c)* Într-un cristalizor în care s-au introdus apă și cîteva picături de fenolftaleină se pune cu grijă o bucățică de sodiu metalic.

Observație. Soluția din cristalizor capătă o colorație roșie, datorită formării hidroxidului de sodiu, iar bucățica de sodiu se aprinde și se rotește cu viteză mare pe suprafața apei din cristalizor.

E. *d)* Într-o eprubetă se toarnă soluție de azotat de argint. Se introduce în soluție o bucată de cupru metalic.

Observație. Argintul metalic se depune pe suprafața cuprului.

Să scriem ecuațiile reacțiilor chimice executate experimental și să le interpretăm din punct de vedere electronic.

a) $2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$

Magneziul s-a transformat în ioni Mg^{2+} *cedînd* cei doi electroni care au fost *acceptați* de oxigen, acesta devenind ion O^{2-}. Oxidul de magneziu este deci un compus ionic: $Mg^{2+}O^{2-}$.

$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\,e^-$; $O_2 + 4\,e^- \rightarrow 2\,O^{2-}$

b) $2\,Na + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl$

Prin arderea sodiului în clor, sodiul *cedează* un electron de pe ultimul strat pe care îl *acceptă* clorul. Astfel se formează compusul clorură de sodiu: Na^+Cl^-.

$Na \rightarrow Na^+ + e^-$; $Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$

c) $2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2$ | $Na \rightarrow Na^+ + e^-$; $H_2O + e^- \rightarrow HO^- + \frac{1}{2}H_2$

În această reacție sodiul a *cedat* electroni moleculei de apă care *acceptîndu-i* se transformă în grupări HO^- și molecule H_2.

d) $2\,AgNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\,Ag$

Cuprul cedează electronii pe care îi acceptă ionii de Ag^+ și astfel argintul se depune:

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$; $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

Se constată că toate reacțiile executate experimental au loc cu transfer de electroni, ele denumindu-se *oxido-reduceri* sau *reacții redox.*

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

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

Reactantul care cedează electroni, oxidîndu-se, se numește *agent reducător.* Reactantul care acceptă electroni și se reduce se numește *agent oxidant.*

Deci procesele de oxidare și reducere se petrec simultan.

Temă. Executați experimental reacția dintre zinc și acid clorhidric, scrieți ecuația reacției și stabiliți care este agentul oxidant și care este agentul reducător.

1.1.1. NUMĂRUL DE OXIDARE

E. Într-o lingură se arde o mică cantitate de sulf. Se aprinde sulful și se introduce lingura într-un cilindru în care s-a obținut mai înainte oxigen.

Observație. Se formează un fum înecăcios de dioxid de sulf.

În primii ani de studiu al chimiei, s-a învățat că reacțiile cu oxigenul se numesc oxidări. Deci, prin ardere, sulful se oxidează. Mai sus s-a definit oxidarea ca un proces de cedare de electroni. Ar urma ca produsul reacției, SO_2, să fie un compus ionic. În realitate SO_2 este un compus tipic covalent.

După cum s-a constatat, la reacțiile redox pot participa și molecule. În astfel de cazuri, deci, nu poate fi vorba de un transfer de electroni. Aceasta a impus introducerea unei alte noțiuni numită *număr de oxidare* sau *stare de oxidare.*

Numărul de oxidare *al unui atom sau ion este egal cu numărul de electroni proprii implicați în formarea de legături ionice sau covalente.*

Deci numărul de oxidare reprezintă sarcini reale pentru ionii din compușii ionici sau sarcini formale pentru elementele compușilor covalenți. Numărul de oxidare se notează prescurtat N.O.

Atomii elementelor pot prezenta diferite numere de oxidare. În general N.O. se notează cu numerele romane, —V, +IV etc., dar pentru a păstra unitatea cu notațiile utilizate anterior vom folosi cifrele arabe —5, +4 etc.

Pentru a putea lucra cu numere de oxidare este necesar să cunoaștem o serie de reguli :

1) Numărul de oxidare pentru substanțele elementare este zero. De exemplu : $\overset{0}{Na}$, $\overset{0}{K}$, $\overset{0}{Zn}$, $\overset{0}{H_2}$, $\overset{0}{N_2}$, $\overset{0}{S}$, $\overset{0}{O_2}$.

2) Numărul de oxidare pentru ionii mono- și poliatomici este egal cu sarcina ionului. De exemplu :

ionul Na^+ are N.O. = +1, ceea ce se notează $\overset{+1}{Na}$

ionul Cl^- are N.O. = —1, se notează $\overset{-1}{Cl}$

ionul Ca^{2+} are N.O. = +2, se notează $\overset{+2}{Ca}$

ionul sulfat SO_4^{2-} are N.O. = —2, se notează $\overset{-2}{\widetilde{SO}_4}$

ionul azotat NO_3^- are N.O. = —1, se notează $\overset{-1}{\widetilde{NO}_3}$

3) Numărul de oxidare al hidrogenului în compuși covalenți este întotdeauna egal cu +1. De exemplu în : HCl, H_2O, NH_3, CH_4.

În hidrurile metalelor alcaline hidrogenul are N.O. = —1. De exemplu în : NaH, LiH.

4) Numărul de oxidare al oxigenului este egal cu —2. De exemplu în : H_2O, H_2SO_4, HNO_3, CO_2, CH_3OH. În compușii ce prezintă legătură covalentă —O—O— (peroxizi) numărul de oxidare al oxigenului este —1. De exemplu : în H_2O_2, BaO_2 etc.

5) Numărul de oxidare depinde de electronegativitățile elementelor. De exemplu în CH_4, carbonul are N.O. = —4, în timp ce în CCl_4 carbonul are N.O. = +4, clorul avînd o electronegativitate mai mare decît carbonul.

6) Suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor atomilor dintr-o moleculă neutră este întotdeauna egală cu zero. De exemplu în H_2SO_4 :

hidrogenul are N.O. = +1	$2\cdot(+1)$
sulful are N.O. = +6	$+6$
oxigenul are N.O. = —2	$4\cdot(-2)$
	$+8 - 8 = 0$

$\sum$N.O. (atomii componenți) = 0

7) Suma algebrică a numerelor de oxidare ale atomilor ce intră în compoziția unui ion trebuie să fie egală cu sarcina ionului. De exemplu :

ionul sulfat SO_4^{2-} are	N.O. = —2
sulful are	N.O. = +6
oxigenul are	N.O. = —2
	$+6+4\cdot(-2) = -2$

În figura 1.2 sînt prezentate numerele de oxidare pentru o serie de elemente. După cum se constată, examinînd desenul, unele elemente pot prezenta mai multe stări de oxidare.

Temă. Stabiliți numerele de oxidare ale elementelor în următorii compuși : $FeCl_2$; $FeCl_3$; $PbCl_2$; PbO_2 ; Na_2O_2 ; N_2O ; N_2O_5 ; $H_2C_2O_4$; H_3P ; $KMnO_4$; $K_2Cr_2O_7$.

1.1.2. STABILIREA COEFICIENȚILOR ÎN REACȚIILE DE OXIDO-REDUCERE

În lecția anterioară s-a stabilit că reacțiile cu transfer de electroni sînt rezultatul a două procese, unul de oxidare și altul de reducere. În toate reacțiile redox numărul electronilor cedați trebuie să fie egal cu cel al electronilor acceptați. Acest principiu stă la baza stabilirii coeficienților în reacțiile de oxido-reducere.

E. Într-un cilindru se introduce o cantitate mică de dioxid de mangan, peste care se toarnă acid clorhidric concentrat.

Observație. Se formează un gaz galben-verzui, cu miros înecăcios și iritant. Acesta este clorul. Reacția decurge mai repede la temperatura de 90°C.

Pentru a scrie corect ecuația reacției redox efectuată, se parcurg o serie de etape care sînt valabile pentru orice sistem redox și anume :

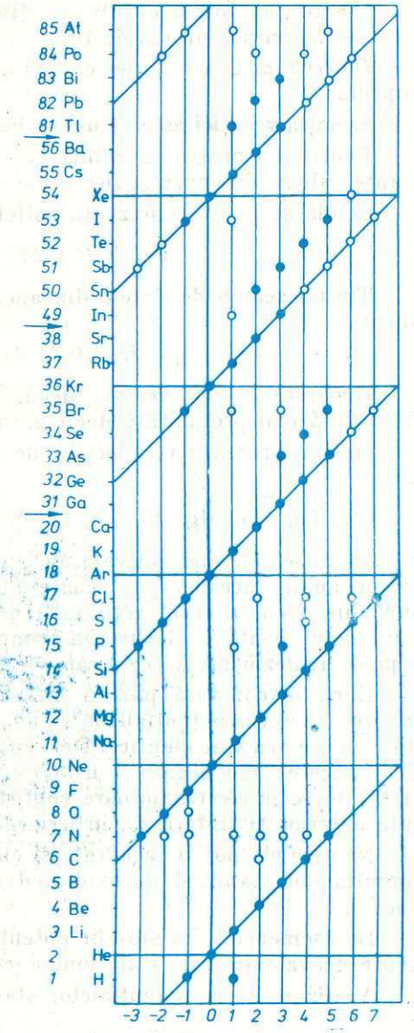


Fig. 1.2. Numerele de oxidare ale unor elemente.
Cercurile pline reprezintă valori des întîlnite, cercurile goale reprezintă valori mai puțin întîlnite.

1. Scrierea formulelor reactanților și produșilor de reacție :

$$MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O + Cl_2$$

2. Marcarea elementelor al căror număr de oxidare se modifică în decursul reacției chimice :

$$\overset{+4}{MnO_2} + \overset{-1}{HCl} \rightarrow \overset{+2\ -1}{MnCl_2} + H_2O + \overset{0}{Cl_2}$$

3. Scrierea ecuațiilor proceselor de oxidare și reducere :

$\overset{+4}{Mn} + 2e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn}$ reducere (agent oxidant)

$2\,\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2e^-$ oxidare (agent reducător)

4. Întrucît numărul electronilor cedați trebuie să fie același cu numărul electronilor acceptați se alcătuiește „bilanțul electronic" și se completează ecuația procesului cu numărul atomilor ce se oxidează și se reduc.

$$\begin{array}{l|l} \overset{+4}{Mn} + 2e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn} & \cdot 1 \\ 2\,\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2e^- & \cdot 1 \end{array}$$

Pentru acest proces numărul electronilor cedați este egal cu cel al electronilor acceptați, dar trebuie să se țină seama de cei doi ioni Cl^- din $MnCl_2$, care nu-și modifică numărul de oxidare. Deci

$$\overset{+4}{MnO_2} + 4\,H\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2\,-1}{MnCl_2} + H_2O + \overset{0}{Cl_2}$$

(+2e⁻ la Mn^{+4}; −2e⁻ la $2Cl^{-1}$)

5. Completarea ecuației, ținînd seama de bilanțul atomic, deci respectînd legii conservării numărului atomilor:

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$

O altă metodă pentru obținerea clorului în laborator o constituie reacția dintre permanganatul de potasiu și acidul clorhidric.

E. Într-un cilindru se introduc cîteva cristale de permanganat de potasiu peste care se toarnă acid clorhidric concentrat.

Observație. Se formează un gaz galben-verzui, clorul.

1. Se scriu formulele reactanților și ale produșilor :

$$KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + H_2O + Cl_2$$

2. Se marchează elementele care își modifică N.O. În această reacție :

$$\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + H\overset{-1}{Cl} \rightarrow K\overset{-1}{Cl} + \overset{+2}{Mn}\overset{-1}{Cl_2} + H_2O + \overset{0}{Cl_2}$$

3. Se scriu ecuațiile proceselor de oxidare și reducere :

$\overset{+7}{Mn} + 5e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn}$ reducere

$2\,\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2e^-$ oxidare

Atenție ! Manganul în ionul MnO_4^- prezintă starea de oxidare +7. Nu s-a identificat un ion cu șapte sarcini pozitive.

4. Se face bilanțul electronic și se completează coeficienții ținînd seama de acesta:

$$\begin{array}{l|l|l} \overset{+7}{Mn} + 5e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn} & \cdot 2 & 2\,\overset{+7}{Mn} + 10e^- \rightarrow 2\,\overset{+2}{Mn} \\ 2\,\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2e^- & \cdot 5 & 10\,\overset{-1}{Cl} \rightarrow 5\,\overset{0}{Cl_2} + 10e^- \end{array}$$

$$2\,KMnO_4 + 10\,HCl \rightarrow KCl + 2\,MnCl_2 + H_2O + 5\,Cl_2$$

5. Se aplică legea conservării numărului de atomi și pentru alte elemente, respectiv pentru potasiu

$$2\,KMnO_4 + 10\,HCl \rightarrow 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + H_2O + 5\,Cl_2$$

6. Se constată că șase ioni de clor nu și-au modificat numărul de oxidare, deci aceștia trebuie adăugați la cei 10 care și-au modificat N.O. Se aplică din nou legea conservării numărului atomilor pentru toate elementele și se scrie ecuația procesului redox complet :

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl \rightarrow 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 5\,Cl_2$$

E. *a*) Într-o eprubetă conținînd 2 ml soluție $K_2Cr_2O_7$ și acid sulfuric se adaugă o soluție de $FeSO_4$.

Observație. Se produce o schimbare a culorii de la portocaliu la verde-cenușiu.

Ecuația reacției este :

$$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

E. *b*) Într-un creuzet de porțelan se ia o cantitate mică de sulfat de mangan, puțin azotat de potasiu, cîteva granule de hidroxid de sodiu și o cantitate mică de carbonat de sodiu. Se încălzește amestecul pînă se obține o masă topită verde.

Ecuația reacției este :

$$MnSO_4 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2MnO_4 + KNO_2 + Na_2SO_4 + CO_2$$

E. *c*) Dizolvați în apă topitura obținută și acidulați-o cu cîteva picături de acid acetic.

Ecuația reacției este :

$$Na_2MnO_4 + CH_3COOH \rightarrow NaMnO_4 + H_2MnO_3 + CH_3COONa + H_2O$$

Teme. *a.* Să se stabilească coeficienții celor trei ecuații.

b. Examinînd reacțiile indicate, cît și cele discutate anterior, stabiliți toate numerele de oxidare ale manganului și indicați modalitățile prin care acesta poate trece dintr-o stare de oxidare în alta.

Exemplele prezentate arată că *în procesele de oxidare, valoarea numărului de oxidare crește, iar în cele de reducere — scade.*

Această constatare poate fi verificată examinînd tabelul 1.1 care conține principalii agenți oxidanți și reducători.

Temă. Dați exemple și efectuați experimental reacții chimice în care să intervină unii dintre agenții oxidanți și reducători menționați în tabelul 1.1.

1.1.3. CÎTEVA PROCESE REDOX ÎNTÎLNITE ÎN STUDIUL CHIMIEI ORGANICE

A. Metanolul, substanță deosebit de toxică, poate fi oxidată de agenți diferiți în mai multe etape, produșii intermediari de oxidare fiind și ei la fel de toxici.

$$\underset{\text{metanol}}{\overset{-2}{CH_3OH}} \rightarrow \underset{\text{formaldehidă}}{\overset{0}{H_2CO}} \rightarrow \underset{\text{acid formic}}{\overset{+2}{HCO_2H}} \rightarrow \overset{+4}{CO_2} + H_2O$$

Tabelul 1.1

Agenți oxidanți	1. Nemetale care devin ioni negativi	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2\,O^{2-}$ $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2\,Cl^-$ $S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$
	2. Ioni pozitivi care devin neutri	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
	3. Ioni ce trec dintr-o stare de oxidare superioară în alta inferioară	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ (sau se mai poate scrie Cu^{2+}/Cu^+) $(\overset{+7}{Mn}O_4)^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn} + 4\,H_2O$ $NO_3^-, NO_2, NO, N_2O, NH_4^+$ $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$
Agenți reducători	1. Metale care au tendința de a deveni ioni	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $Na \rightarrow Na^+ + e^-$ $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$
	2. Nemetale ce se combină cu alte nemetale (O sau F) pentru a forma compuși	$3\,C + Fe_2O_3 \rightarrow 3\,CO + 2\,Fe$
	3. Ioni ce trec dintr-o stare de oxidare inferioară în alta superioară	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ (sau Fe^{2+}/Fe^{3+}) $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,H^+ + 2e^-$ (sau SO_3^{2-}/SO_4^{2-}) $NO + 2\,H_2O \rightarrow NO_3^- + 4\,H^+ + 3e^-$ (sau NO/NO_3^-)

Produsul final de oxidare, respectiv dioxidul de carbon, nu exte toxic.

B. Etilenglicolul este o substanță ce se utilizează pentru obținerea antigelului.

Industrial, etilenglicolul se obține prin oxidarea etenei cu o soluție apoasă de permanganat de potasiu.

Ecuația procesului este :

$$\overset{-2}{H_2}\overset{-2}{C} = CH_2 + \overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2O \rightarrow HO - \overset{-1}{C}H_2 - \overset{-1}{C}H_2 - OH + \overset{+4}{Mn}O_2 + KOH$$

Fiecare atom de carbon din etenă are N.O. = −2, iar în etilenglicol carbonul are N.O. = −1.

$$\begin{array}{rl} \overset{+7}{Mn} + 3e^- \rightarrow \overset{+4}{Mn} & \mid \cdot 2 \\ 2\,\overset{-2}{C} \rightarrow 2\,\overset{-1}{C} + 2e^- & \mid \cdot 3 \end{array}$$

$$3\,H_2C = CH_2 + 2\,KMnO_4 + H_2O \rightarrow 3\,HO - CH_2 - CH_2 - OH + 2\,MnO_2 + KOH$$

Se aplică legea conservării numărului de atomi pentru : potasiu, oxigen și hidrogen și se scrie ecuația corectă a procesului redox :

$$3\,H_2C = CH_2 + 2\,KMnO_4 + 4\,H_2O \rightarrow 3\,HO - CH_2 - CH_2 - OH + 2\,MnO_2 + 2\,KOH$$

După cum se observă, în compuși organici carbonul poate prezenta numere de oxidare variabile, în funcție de structura compușilor.

1.1.4. PROCESE REDOX ÎN CHIMIA ANALITICĂ

În chimia analitică o serie de reacții redox servesc pentru efectuarea unor analize calitative și cantitative.

Într-o primă etapă în analiza calitativă pe cale umedă se urmărește trecerea metalelor în soluție și apoi precipitarea lor. În esență acesta este un proces redox :

$$M + 2\,HCl \rightarrow MCl_2 + H_2\uparrow$$

Ionii poliatomici, conținînd elemente în stări de oxidare diferite, pot prezenta culori specifice. În acest fel de cazuri, trecerea dintr-o stare de oxidare în alta este însoțită de o anumită schimbare de culoare.

Chimia analitică a manganului și a cromului utilizează frecvent sisteme redox care conțin aceste elemente în următoarele stări de oxidare : Mn + 2, +4, +6, +7, și Cr +3, +6.

Astfel ionul Mn^{2+} — incolor — este oxidat la ionul MnO_4^- — violet — care apoi sub influența diverșilor reducători se transformă în Mn^{2+}. Ionul Cr^{3+} — verzui — este oxidat la ionul $[Cr_2O_7]^{2-}$ — portocaliu (în mediu acid) — sau la ionul $[CrO_4]^{2-}$ — galben (în mediu neutru sau alcalin) — care sub influența anumitor reducători trece din nou la Cr^{3+}.

O mare parte din reacțiile recomandate la identificarea fierului, cuprului, mercurului, staniului, stibiului precum și a altor elemente ce prezintă cel puțin două stări de oxidare constă în procese redox.

E. Într-o eprubetă se introduc 2 ml soluție $FeCl_3$, cîteva picături de H_2SO_4 și se toarnă 2 ml soluție KI.

Temă. Să se observe fenomenul și să se scrie ecuația reacției.

Chimia analitică a anionilor care conțin halogen, sulf, seleniu, telur, sau a anionilor NO_2^-, NO_3^-, PO_3^{3-}, PO_4^{3-}, $HCOO^-$, $C_2O_4^{2-}$ etc., se bazează, în procedeele de identificare, pe reacții de oxido-reducere caracteristice.

Unele reacții redox servesc pentru efectuarea analizelor cantitative. O problemă deosebită o constituie calculul concentrațiilor substanțelor care își modifică numărul de oxidare în decursul reacției. Pentru acestea echivalentul-gram se calculează :

$$E_g = \frac{\text{masa molară}}{\text{variația numărului de oxidare}}$$

Acesta se mai numește *echivalentul de oxidare* sau *de reducere.*

Să considerăm reacția prin care:

$$\overset{+7}{KMnO_4} \rightarrow \overset{+4}{MnO_2} + \ldots$$

$$E_{KMnO_4} = \frac{(39,1 + 54,9 + 64,0)}{(7 - 4)} = 52,7$$

iar pentru:

$$\overset{+7}{KMnO_4} \rightarrow \overset{+2}{Mn} + \ldots$$

$$E_{KMnO_4} = \frac{(39,1 + 54,9 + 64,0)}{(7 - 2)} = 31,6$$

Întrucît numărul de electroni cedați de reducător este egal cu numărul de electroni acceptați de oxidant rezultă că numărul de echivalenți-gram de oxidant care au reacționat va fi egal cu numărul de echivalenți-gram de reducător

$$N_{ox} \cdot V_{ox} = N_{red} \cdot V_{red}$$

unde N și V reprezintă normalitățile și volumele soluțiilor de oxidant și reducător.

Această relație este frecvent folosită în prelucrarea datelor obținute prin titrare redox.

Temă. Calculați normalitatea unei soluții de permanganat de potasiu din care s-au folosit 20 ml pentru oxidarea a 35,2 ml soluție ce conține ioni Fe^{2+}, de concentrație 0,305 N.

(Manganul se reduce de la $\overset{+7}{Mn}$ la $\overset{+2}{Mn}$.)

1.1.5. PROCESE REDOX ÎN SISTEMELE BIOLOGICE

Organismele vii folosesc oxigenul atmosferic necesar reacțiilor de oxido-reducere. În procesele de oxidare un rol deosebit îl joacă citocromul c. Acesta se găsește în celulele organismelor animale și reprezintă o moleculă complexă în care o parte proteică este legată de gruparea hemului ce conține fier. Fierul joacă un rol important în procesele cu transfer de electroni. Citocromul c acceptă un electron de la o moleculă care se oxidează iar fierul se reduce de la starea de oxidare +3 la +2. Ulterior citocromul c transferă un electron oxigenului care se reduce, iar fierul este regenerat în starea superioară de oxidare (+3). Reacțiile parțiale precum și procesul global se reprezintă astfel:

$$4[\text{Cito c } (Fe^{2+})] \rightarrow 4[\text{Cito c } (Fe^{3+})] + 4e^-$$

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2\,O^{2-}$$

$$4[\text{Cito c}(Fe^{2+})] + O_2 \rightarrow 4[\text{Cito c}(Fe^{3+})] + 2\,O^{2-}$$

Oxigenul redus se combină cu ionii de hidrogen pentru a forma apa:

$$O^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2O$$

iar energia eliberată servește organismului pentru procesele vitale.

1.2. ELEMENT GALVANIC

Experimental s-a constatat încă din anul 1800 că reacțiile redox permit transformarea energiei chimice în energie electrică. Dispozitivul în care se petrece această transformare se numește element galvanic sau pilă electrică. În principiu, funcționarea unui element galvanic se datorește *tendinței diferite* a metalelor de a se transforma în ioni pozitivi.

E. Se pregătesc trei pahare Berzelius. În primul pahar se toarnă soluție de azotat de zinc în care se introduce o sîrmă de zinc, în al doilea pahar se toarnă soluție de sulfat de cupru și se introduce o sîrmă de cupru, iar în al treilea în soluția de sulfat de cupru se introduce o sîrmă de zinc.

Observație. În primul și al doilea pahar nu au loc transformări vizibile, deci nu se produce o reacție chimică. Pe sîrma din paharul al treilea se observă depunerea de cupru metalic.

Fenomenul observat este o reacție redox:

$$CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

care se datorește faptului că zincul are o tendință mai pronunțată de a trimite ioni pozitivi în soluție, decît cuprul.

E. Să se construiască montajul simplu indicat în figura 1.3. Pentru aceasta se utilizează paharele 1 și 2 din experiența precedentă. Cu ajutorul unui fir metalic se realizează legătura dintre sîrma de cupru și cea de zinc. În acest circuit se introduce un voltmetru V și un întrerupător I. Legătura dintre soluțiile din cele două pahare se realizează printr-un tub de sticlă în formă de U sau un tub îndoit de două ori în unghi drept în care s-a introdus soluția saturată a unei sări (KCl, NH_4NO_3, $NaNO_3$). La capete, tubul este astupat cu hîrtie de filtru sau cu vată. Acest tub se numește *punte de sare*. În locul tubului de sticlă se poate utiliza o hîrtie de filtru îmbibată în soluția saturată a uneia din sărurile menționate mai sus.

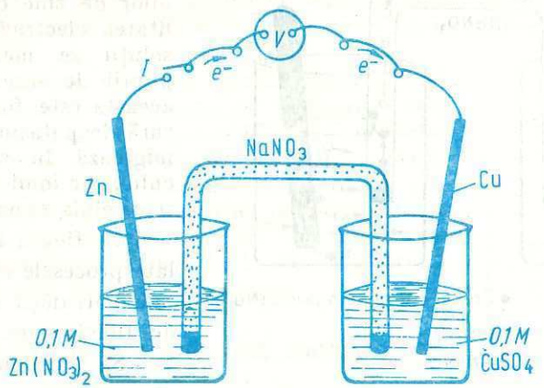


Fig. 1.3. Schema unui element galvanic.

Observație. La închiderea circuitului se observă o deviație a acului voltmetrului, deci se sesizează prezența unei diferențe de potențial. După un interval de timp se constată depunerea cuprului pe electrodul de cupru și dizolvarea electrodului de zinc.

Montajul realizat reprezintă un element galvanic (pilă). Într-o primă etapă se va discuta rolul fiecărui element din montaj, iar apoi se vor explica fenomenele observate.

1. Electrozii (în cazul acesta de Cu și Zn) permit contactul electric între soluție și circuitul exterior.

2. Puntea de sare realizează contactul electric între soluții prin intermediul ionilor, dar împiedică amestecarea soluțiilor.

3. Voltmetrul permite măsurarea diferenței de potențial dintre cei doi electrozi.

La închiderea întrerupătorului, în cele două pahare Berzelius au loc anumite procese redox. Fiecare pahar în parte poate fi considerat o semicelulă.

După cum am constatat experimental, zincul are tendința de a trimite ioni în soluție, iar cuprul de a se depune. Ecuațiile proceselor ce au loc în cele două semicelule sînt:

$$\underset{\text{oxidare}}{Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-} \qquad \underset{\text{reducere}}{Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu}$$

Deci în semicelula zincului are loc un proces de oxidare, iar în semicelula cuprului un fenomen de reducere.

În circuitul exterior **electronii** circulă de la zinc la cupru, zincul fiind *electrodul negativ*, iar cuprul este *electrodul pozitiv*.

În general, atît în elementele galvanice, cît și în celulele de electroliză *anodul constituie electrodul la nivelul căruia are loc oxidarea, iar catodul este electrodul la care are loc reducerea.*

Semnul potențialelor diferă însă: în elementele galvanice anodul are un potențial negativ, iar în celulele de electroliză anodul are un potențial pozitiv.

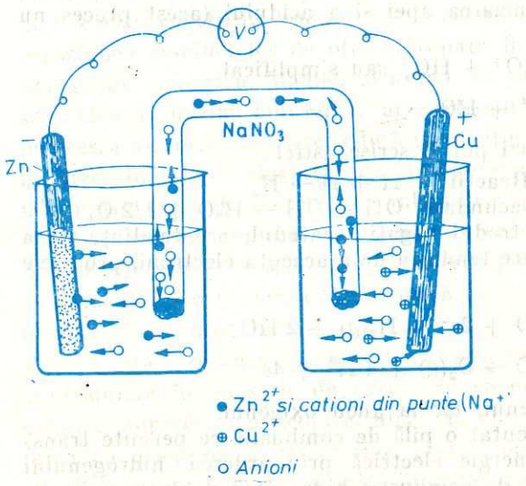


Fig. 1.4. Modelarea proceselor ce se petrec într-un element galvanic.

În decursul proceselor de oxidare și reducere concentrația ionilor de cupru scade, în timp ce concentrația ionilor de zinc crește. Neutralitatea electrică a celor două soluții se menține datorită punții de sare. Astfel, dacă aceasta este formată din clorură de potasiu, ionii de clor migrează în semicelula zincului, iar ionii de potasiu în semicelula cuprului.

În figura 1.4 sînt modelate procesele ce au loc în celula galvanică după un timp de funcționare.

Să presupunem că dorim să construim o celulă galvanică cu electrozi de cupru și argint. Soluțiile în acest caz sînt de sulfat de cupru și azotat de argint. Procesele ce au loc în cele două semicelule sînt:

$$\underset{\text{oxidare}}{Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-}$$

$$\underset{\text{reducere}}{2\,Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2\,Ag}$$

În acest caz cuprul este anodul iar argintul este catodul. Se poate scrie și un bilanț al celor două procese:

$$Cu + 2\,Ag^+ \rightarrow 2\,Ag + Cu^{2+}$$

Fiecare celulă galvanică sau pilă poate fi reprezentată astfel:

$$Zn \mid Zn^{2+} \mid\mid Cu^{2+} \mid Cu$$

unde prin linia simplă se marchează limita de separare solid-lichid, iar prin linia dublă se notează puntea de sare. Prin convenție se scrie mai întîi semicelula în care are loc oxidarea.

Deci pila formată din cupru și argint se va putea reprezenta:

$$Cu \mid Cu^{2+} \mid\mid Ag^+ \mid Ag$$

Temă. Presupunînd că avem la dispoziție electrozi de Cu, Fe, Sn și soluții de $CuSO_4$, $FeSO_4$, $SnCl_2$, cîte celule galvanice se pot construi? Scrieți ecuațiile proceselor de oxidare și reducere din cuplurile de semicelule, bilanțul proceselor ce au loc la electrozi și reprezentați fiecare celulă.

1.2.1. ELECTRODUL NORMAL DE HIDROGEN

S-a constatat pe cale experimentală că între cei doi electrozi ce formează celula galvanică apare o diferență de potențial. Această diferență de potențial determină, în momentul în care circuitul este închis, trecerea curentului electric de la electrodul cu potențial mai ridicat către electrodul cu potențial electric mai scăzut. Diferența de potențial este denumită forță electromotoare (f.e.m.), notată cu E: se măsoară direct cu un voltmetru cu rezistență internă mare, cu ajutorul unui montaj prin compensație și se exprimă în volți.

Pentru a stabili valoarea potențialului (notat cu ε) unei semicelule este necesară utilizarea unui electrod de referință al cărui potențial este considerat nul. În acest scop se utilizează electrodul normal de hidrogen ($\varepsilon_{H_2} = 0{,}000$ V). Electrodul de hidrogen constă dintr-o plăcuță de platină introdusă într-o soluție de acid de concentrație 1M. În sistem este barbotat hidrogen la presiunea de 1 atm. Figura 1.5 reprezintă electrodul normal de hidrogen.

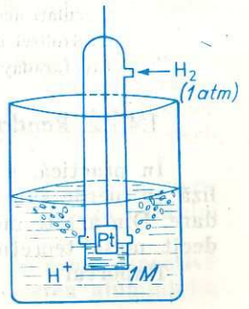


Fig. 1.5. Electrodul normal de hidrogen.

1.2.2. POTENȚIAL DE OXIDO-REDUCERE STANDARD

Potențialul standard de electrod pentru diferite sisteme redox poate fi măsurat construind semicelule

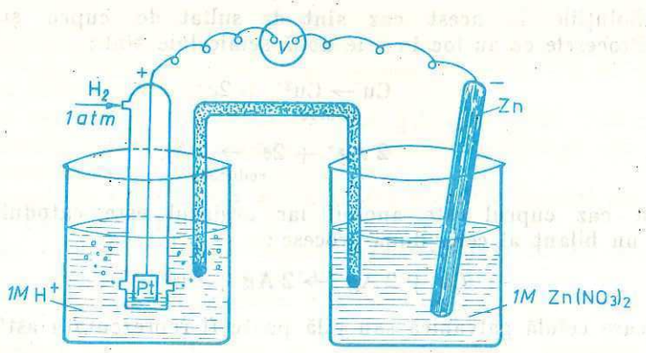


Fig. 1.6. Celulă galvanică construită din electrodul normal de hidrogen și semicelula zincului.

și conectîndu-le cu electrodul normal de hidrogen (fig. 1.5). Forța electromotoare a pilei astfel obținute este egală cu potențialul standard al sistemului.

De exemplu, se poate măsura valoarea ε pentru sistemul $Zn^{2+} \mid Zn$ alcătuind montajul din figura 1.6. Cu ajutorul voltmetrului se măsoară o f.e.m. de ~0,76 V constatîndu-se că zincul constituie electrodul negativ, iar electrodul de hidrogen este polul pozitiv. Procesele ce au loc în cele două semicelule, precum și reacția globală se exprimă astfel :

$$(-)\ Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$(+)\ 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
$$\overline{Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2}$$

Conform convenției enunțate elementul galvanic considerat se notează $Zn \mid Zn^{2+}(1M) \mid\mid H^+(1M) \mid H_2$ (1 atm), Pt.

Potențialul negativ al electrodului de zinc arată că acesta are tendința mai pronunțată de a se oxida decît hidrogenul. Ionii Zn^{2+} trec în soluție, iar electronii rămîn pe placa metalică conferindu-i un potențial negativ. În consecință zincul prezintă un potențial de oxidare pozitiv în raport cu hidrogenul.

Tendința zincului de a se reduce este mai mică decît tendința hidrogenului de a se reduce. Vom exprima aceasta notînd că zincul are potențialul de reducere negativ. În general :

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

În același mod se poate construi o celulă galvanică formată dintr-o semicelulă avînd ca electrod cupru introdus într-o soluție 1*M* de ioni Cu^{2+} și electrodul normal de hidrogen. La voltmetru se măsoară o tensiune de ~ 0,34 V. Reacțiile ce au loc sînt următoarele :

$$(+)\ Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$
$$(-)\ H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Bilanțul celor două procese este :

$$H_2(g) + Cu^{2+} \rightarrow 2H^+ + Cu$$

Celula galvanică se poate prezenta sub forma :

$$Pt,\ H_2\ (1\ atm) \mid H^+(1M) \mid\mid Cu^{2+}(1M) \mid Cu$$

Potențialul pozitiv al electrodului de cupru arată că acesta are o tendință mai scăzută de a se oxida decît hidrogenul, deci are un potențial de oxidare negativ, iar potențialul de reducere pozitiv. I.U.P.A.C.* recomandă utilizarea potențialelor de reducere : în acest caz potențialul standard coincide ca mărime și semn cu potențialul electric al semicelulei cuplate cu electrodul normal de hidrogen.

Tensiunile măsurate în celulele galvanice construite din electrodul normal de hidrogen și semicelule corespunzătoare diferitelor procese redox sînt tabelate (vezi tabelul 1.2 și anexa 1).

Tabelul 1.2

Reacția de oxidare	ε_{ox}(volți)	Reacția de reducere	ε_{red}(volți)
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	+0,762	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0,762
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	+0,440	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0,440
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	+0,136	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0,136
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0,000	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,000
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	−0,345	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,345
$Ag \rightarrow Ag^+ + 1e^-$	−0,800	$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$	+0,800

Dacă se reprezintă pe o diagramă potențialele standard față de hidrogen ale zincului și cuprului (fig. 1.7), se observă că diferența dintre potențialele semicelulelor $Cu^{2+} \mid Cu$ și $Zn \mid Zn^{2+}$ este pe această diagramă de 1,10 V, ceea ce concordă cu valoarea găsită experimental în cazul elementului galvanic

$$Zn \mid Zn^{2+} \mid\mid Cu^{2+} \mid Cu$$

Rezultă că în general forța electromotoare a unui element galvanic (E) se poate calcula cu ajutorul relației

$$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)}$$

în care $\varepsilon_{(+)}$ și $\varepsilon_{(-)}$ reprezintă potențialele standard ale semicelulei în care are loc procesul de reducere, respectiv de oxidare. Întrucît $\varepsilon_{ox} = -\varepsilon_{red}$ se mai poate scrie :

$$E = \varepsilon_{ox} + \varepsilon_{red}.$$

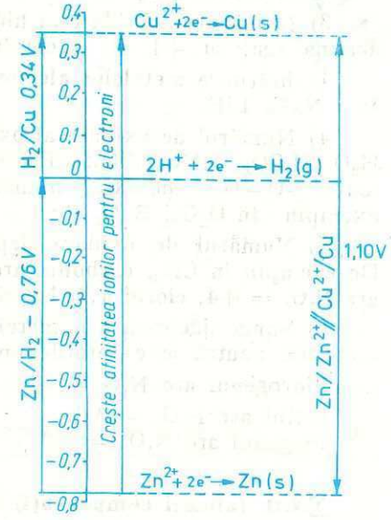


Fig. 1.7. Reprezentarea schematică a relației dintre valorile potențialelor normale de electrod pentru elementul galvanic Zn-Cu.

* I.U.P.A.C. — International Union of Pure and Applied Chemistry (Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată).

E. Se toarnă într-o eprubetă cîțiva mililitri de soluție de $CuSO_4$.
Se introduce un cui de fier.

Observație. Cuiul de fier capătă o culoare brun roșcată datorită depunerii cuprului.

Ecuația reacției este : $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$

Pentru a construi o celulă galvanică este nevoie de următoarele substanțe : sîrme de cupru și fier cît și soluții de $FeSO_4$ și $CuSO_4$.

Celula se poate reprezenta astfel :

$$Fe \mid Fe^{2+}\ (1M) \mid\mid Cu^{2+}\ (1M) \mid Cu$$

Ținînd seama de datele din anexă și de relația de calcul a f.e.m. se obține:

$$E = 0{,}44 + 0{,}35 = 0{,}79\ V.$$

Deoarece $E > 0$, reacția decurge spontan, tendința de oxidare a fierului fiind mai pronunțată decît a cuprului.

În anii precedenți în lecțiile de chimie s-a învățat *seria activității metalelor* :

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Metalele cele mai active erau considerate cele care erau situate înaintea hidrogenului ; acestea pot scoate hidrogenul din acizi. Metalele care sînt după hidrogen în seria activității nu pot scoate hidrogenul din acizi. Fiecare metal poate dezlocui din combinațiile lor, metalele care îi urmează și poate fi dezlocuit de cele care îl preced.

Dacă se compară poziția metalelor în „seria activității" cu poziția acestora în seria potențialelor standard de oxido-reducere (anexa 1) se constată că acestea sînt identice. Deci cu cît un element are un potențial standard (de reducere) mai negativ, cu atît caracterul reducător este mai accentuat. Teoria forțelor electromotoare confirmă deci rezultatele experimentale obținute anterior și sintetizate în seria activității metalelor.

Nemetalele pot fi încadrate și ele în *seria tensiunilor electrochimice* (seria potențialelor standard de oxido-reducere), oxidantul cel mai puternic fiind fluorul.

De asemenea s-au stabilit potențialele redox ale unor ioni în mai multe trepte de valență, cît și ale ionilor complecși.

Analizînd seria potențialelor standard se poate deduce schema :

$$\leftarrow \text{agenți reducători} \quad \boxed{H_2} \quad \text{agenți oxidanți} \rightarrow$$

ε_{red} negativ — ε_{red} pozitiv

$\varepsilon_{red} < 0 \qquad \varepsilon = 0 \qquad \varepsilon_{red} > 0$

Spontaneitatea reacțiilor chimice este determinată și de concentrația reactanților (potențialele standard de oxido-reducere au fost determinate la concentrație 1 *M*).

E. Într-o eprubetă se introduce o cantitate mică de MnO_2 peste care se toarnă o soluție de acid clorhidric 1 *M*.

Observație. Nu se degajă gazul galben-verzui (Cl_2) după cum ne-am aștepta.

Ecuația reacției care ar fi putut avea loc este :

$$MnO_2 + 4\ HCl \rightarrow MnCl_2 + 2\ H_2O + Cl_2$$

Deci ecuațiile proceselor redox ce ar putea avea loc din punct de vedere teoretic sînt :

$MnO_2 + 4\ H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$ $\qquad \varepsilon_{Mn^{4+}|Mn^{2+}} = +1{,}28\ V$

$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $\qquad \varepsilon_{2Cl^-|Cl_2} = -1{,}36\ V.$

F.e.m. a celulei este :

$$E = +1{,}28\ V - 1{,}36\ V = -0{,}08\ V.$$

Întrucît f.e.m. este negativă, reacția nu decurge spontan.

Totuși această reacție constituie o metodă de obținere a clorului în laborator, deoarece se lucrează cu acid clorhidric concentrat și la temperaturi de circa 90°C.

1.2.4. CELULE GALVANICE UTILIZATE ÎN TEHNICĂ

Celula galvanică este o sursă de curent continuu bazată pe transformarea energiei chimice în energie electrică.

Primul element galvanic (celulă galvanică) a fost construit de fizicianul italian Volta, fiind constituit dintr-un vas cu soluție de acid sulfuric în care se aflau două plăci metalice : una de zinc și cealaltă de cupru.

Pila Daniel (fig. 1.8) este formată dintr-un vas avînd două compartimente despărțite printr-o diafragmă poroasă. Într-unul din ele se introduce un electrod de zinc într-o soluție de $ZnSO_4$, iar în celălalt se introduce un electrod de cupru într-o soluție de $CuSO_4$ (este celula galvanică Cu—Zn, discutată în paragrafele precedente ; puntea de sare este înlocuită însă cu o diafragmă care împiedică amestecarea soluțiilor dar permite trecerea ionilor SO_4^{2-}).

În general, elementele galvanice cu electrolit lichid prezintă dezavantajul de a nu putea fi transportate cu ușurință, cît și faptul că se dezactivează rapid.

1.2.4.1. Elemente galvanice uscate

Pilele uscate (de ex. pila Leclanchè) sînt folosite frecvent pentru alimentarea aparatelor de radio cu tranzistori, a lămpilor electrice de buzunar etc.

O *pilă uscată* (fig. 1.9) este formată dintr-un cilindru mic de zinc, ce constituie polul negativ, umplut cu o pastă formată din : clorură de amoniu, clorură de zinc, apă și un material inert de umplutură (de ex. rumeguș de lemn, amidon). În mijlocul cilindrului, în amestecul păstos se introduce un electrod de cărbune înconjurat

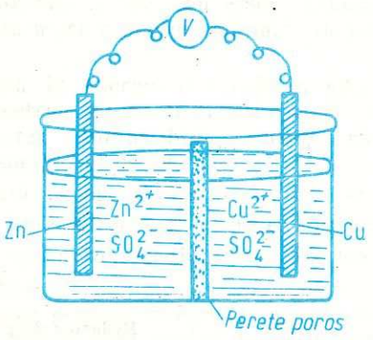


Fig. 1.8. Pila Daniel.

În cele ce urmează se vor face referiri numai la coroziunea electrochimică, aceasta fiind datorată formării unor microelemente galvanice locale, cauzate de prezența impurităților și a vaporilor de apă. Deci coroziunea metalelor este un proces redox. De exemplu, fierul poate fi oxidat de oxigenul molecular sau de un acid, în atmosferă umedă, reacțiile producîndu-se cu o viteză apreciabilă.

Oxidare $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $\varepsilon = +0{,}41$ V

Reducere $\frac{1}{2} O_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2\,HO^-$ $\varepsilon = +0{,}40$ V

$2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ $\varepsilon = 0{,}00$ V

Prin ruginire fierul trece în starea de oxidare +2 sau +3, iar rugina este formată din FeO(OH) sau alți oxizi de fier.

Coroziunea aluminiului implică reacția :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \qquad \varepsilon = +1{,}66 \text{ V}$$

Potențialul standard de oxido-reducere al aluminiului indică faptul că aluminiul este mai susceptibil de a se oxida decît fierul. Experimental nu se constată aceasta, în anumite medii, întrucît aluminiul se acoperă cu un strat compact de oxid protector. Acest strat protector împiedică accesul agenților corosivi la suprafața metalului. O modalitate de prevenire a coroziunii fierului sau a altor metale și aliaje constă în acoperirea acestora cu un strat superficial impenetrabil pentru oxigen și umiditate : vopsire, emailare, fosfatare (acoperire cu un strat de fosfat de mangan și fier). O metodă mai eficientă constă în protejarea obiectelor metalice prin depunerea electrolitică pe suprafața acestora a unui strat de metal mai rezistent la coroziune (nichelare, cromare, cositorire etc.) sau prin adăugarea unor substanțe inhibitoare, care micșorează viteza de coroziune.

Pentru a împiedica coroziunea fierului, acesta poate fi pus în contact cu un metal cu potențial de reducere mai negativ, ca de exemplu : zinc, magneziu etc. În acest mod se formează un element galvanic în care metalul mai reactiv constituie anodul, iar fierul catodul. Astfel, pentru a împiedica coroziunea conductelor de oțel îngropate în pămînt, de acestea sînt legate blocuri de magneziu. Magneziul avînd un potențial mai negativ decît fierul se oxidează formînd ioni Mg^{2+}, iar electronii sînt cedați fierului menținîndu-l pe acesta din urmă în stare redusă (protecție catodică). Metoda este eficientă, deoarece înlocuirea blocurilor de Mg care constituie anozii de sacrificiu costă mai puțin decît dezgroparea și înlocuirea întregii conducte.

Formele variate sub care apare coroziunea și pierderile mari determinate de efectele ei pun în atenția tuturor țărilor industriale problema studierii științifice a cauzelor, a legilor după care se produc și sub care apar aceste fenomene de coroziune.

Cercetări recente au arătat că procesele de coroziune sînt amorsate și stimulate într-o serie de cazuri de elemente biologice : bacterii, actinomicete, ciuperci microscopice, alge, flagelate, protozoare. Aceasta a determinat o orientare a cercetărilor spre „coroziunea microbiologică".

Combaterea coroziunii microbiologice constituie una din căile de prevenire a risipei de metal și de economisire a metalelor și a celorlalte materiale.

1.4. ELECTROLIZA – EFECT CHIMIC AL CURENTULUI ELECTRIC

Înainte de anul 1890, energia electrică avea o utilizare foarte limitată în industria chimică, cu toate că primele cercetări de laborator în domeniul electrochimiei datează încă de la începutul secolului al XIX-lea. Dezvoltarea largă a electrochimiei industriale a început abia după inventarea și perfecționarea dinamului.

Un rol important în dezvoltarea electrochimiei îi revine lui M. Faraday care a formulat legile fundamentale ale electrolizei.

1.4.1. ELECTROLIZA ȘI LEGILE EI

Fenomenul de electroliză a fost studiat în clasele anterioare atît în lecțiile de chimie cît și în lecțiile de fizică. Să arătăm pe scurt în ce constă acest fenomen.

Electroliza este un proces ce se petrece la trecerea curentului electric continuu prin soluția sau topitura unui electrolit.

Fenomenul este complex și constă atît în migrația ionilor pozitivi către catod și a ionilor negativi spre anod, cît și în neutralizarea acestora. Astfel la electrozi, ionii captează, respectiv cedează electroni, transformîndu-se în atomi neutri sau grupe de atomi. Aceștia se pot depune ca atare pe electrod sau pot reacționa : cu moleculele dizolvantului, cu electrodul, sau între ei. Se formează astfel produși secundari ai electrolizei.

De fapt procesele la electrozi avînd loc cu transfer de electroni sînt transformări redox.

În continuare se vor analiza fenomenele ce au loc la electroliza unor substanțe, ținînd seama că la electrozi au loc procese de oxidare și reducere.

1.4.1.1. Electroliza apei

Experimental s-a constatat din primul an de studiu al chimiei că prin electroliza apei acidulate se obține hidrogen și oxigen. Deci în soluție sînt prezenți ionii proveniți prin ionizarea apei și a acidului (acest proces nu se consideră).

$$2\,H_2O \rightarrow H_3O^+ + HO^- \text{ sau simplificat}$$

$$H_2O \rightarrow H^+ + HO^-$$

Reacțiile ce se petrec la electrozi pot fi scrise astfel :

catod (−) $H^+ + e^- \rightarrow H$ Reacții $H + H \rightarrow H_2$

anod (+) $HO^- - e^- \rightarrow OH$ secundare $OH + OH \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2$

Ținînd seama de faptul că electrodul negativ, catodul, are tendința de a ceda electronii, iar anodul (+) are tendința de a accepta electroni, procesele mai pot fi scrise sub forma

$$(-)\ 2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,HO^-$$

$$(+)\ 2\,H_2O \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+ + 4e^-$$

Deci la catod se degajă hidrogenul, iar la anod oxigenul.

În paragraful 1.2.4 s-a prezentat o pilă de combustie ce permite transformarea energiei chimice în energie electrică prin arderea hidrogenului în oxigen. Prin utilizarea pilelor de combustie hidrogenul devine combustibilul viitorului, iar apa este purtătorul de energie.

Această sarcină electrică se numește *faraday* și se notează cu litera F.

Raportînd masa corespunzătoare unui echivalent-gram la sarcina electrică necesară pentru depunerea acesteia prin electroliză se obține echivalentul electrochimic

$$K = \frac{E(g)}{F}.$$

Întrucît $E(g) = \frac{A}{n}$, unde A reprezintă masa atomică, iar n numărul de electroni implicați în proces, egal cu sarcina ionului depus la electrod, se mai poate scrie :

$$K = \frac{A}{nF}.$$

Cu această precizare masa depusă la electrozi se poate exprima astfel :

$$m = \frac{A}{nF} I \cdot t$$

Temă. Cît cupru se va depune prin electroliza unei soluții de sulfat de cupru, trecînd un curent de 2,5 A timp de 30 min ($A_{Cu} = 63,6$).

Un atom-gram din orice element conține N atomi (N fiind numărul lui Avogadro). În cazul argintului ($A_{Ag} = 107,87$) 107,87 g din acest element conțin N atomi. Deoarece în soluția de azotat de argint numărul de oxidare al argintului este +1, echivalentul gram este de asemenea egal cu 107,87 și conține N ioni. Pentru a reduce un singur ion este necesar un electron, iar depunerea unui echivalent-gram necesită N electroni.

Întrucît pentru depunerea unui echivalent-gram este necesară o sarcină electrică de 1 faraday (1 F) se poate scrie

$$F = N \cdot e^-.$$

Deci un faraday reprezintă o sarcină electrică echivalentă cu sarcina a N electroni. Cunoscînd sarcina electronului $e^- = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, relația precedentă se poate utiliza pentru a determina valoarea numărului lui Avogadro :

$$N = \frac{F}{e^-} = \frac{96\,487 \text{ C}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Teme. 1. Definiți noțiunile : echivalent gram, echivalent electrochimic și echivalent redox. Calculați aceste mărimi luînd în considerare procesele care au loc la catod în decursul electrolizei unor soluții de $FeCl_3$ și $FeSO_4$.

2. Cîți faraday sînt necesari pentru a depune 20 g cupru dintr-o soluție de $CuSO_4$?

1.4.1.2. Randamentul de curent

În practică, o parte din energia electrică furnizată celulei de electroliză se pierde sub formă de căldură sau se consumă în unele reacții secundare. Din aceste motive masa practică depusă la electrozi m_p este mai mică decît masa teoretică m_t, calculată din relația lui Faraday.

Raportul

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100, \text{ sau } \eta = \frac{Q_t}{Q_p} \cdot 100$$

se numește *randament de curent.*

Q_t reprezintă cantitatea de electricitate calculată, iar

Q_p — cantitatea de electricitate necesară practic pentru depunerea aceleiași mase de substanță.

1.4.2. APLICAȚIILE ELECTROLIZEI

Industriile electrochimice s-au dezvoltat în ultimele decenii devenind o ramură cu o sferă largă de aplicații deosebit de importante pentru economia națională. Aplicarea electrochimiei permite să se obțină pe o cale relativ simplă și ieftină cantități mari de produse importante, cum sînt : hidrogenul, oxigenul, clorul, hidroxizii alcalini, peroxizii, oxiclorurile etc.

Prin electroliza substanțelor topite (în special a sărurilor) se obțin mari cantități de : sodiu, calciu, magneziu, aluminiu și alte metale. Datorită metodelor electrochimice s-a reușit să se realizeze pe scară industrială obținerea unor metale ca : bariu, cesiu, litiu etc.

O altă aplicație a metodelor electrochimice o constituie obținerea metalelor pure, de exemplu : zinc, nichel, argint, aur.

Procedeele electrochimice se folosesc cu succes în unele procese de sinteză organică.

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

1.4.2.1. Electroliza – metodă de obținere a metalelor și nemetalelor

Metalele din grupele I, a II-a și a III-a principală se obțin industrial prin electroliza topiturilor. În tabelul 1.4 (v. pag. 31) sînt indicate substanțele prin a căror electroliză se obțin astfel de metale, natura electrozilor precum și procesele care au loc la electrozi.

Metalele grupei I ce nu sînt prezentate în tabel (Li, Rb, Cs) se obțin tot prin electroliza topiturilor clorurilor respective.

Beriliul metalic se obține prin electroliza unui amestec topit de BeF_2 și o fluorură alcalină iar stronțiul, un alt metal al grupei a II-a se obține similar cu calciul.

Cu toate că prin aceste procedee electrochimice se consumă cantități însemnate de energie electrică, ele sînt utilizate pe scară largă întrucît permit obținerea metalelor pure necesare în tehnică, laboratoare și industrie. Procedeele electrochimice sînt singurele care fac posibilă obținerea metalelor cu potențial de oxidare mare.

Astfel, sodiul și litiul sînt utilizate pentru obținerea aliajelor, deoarece în adaosuri mici îmbunătățesc mult calitățile acestora. Dintre metalele grupei a II-a, magneziul este utilizat în cantități mari în industrie și tehnică (pentru obținerea de redresoare, în pirotehnie, cît și pentru obținerea derivaților organomagnezieni utilizați în sinteze organice).

Obținerea aluminiului este un proces tehnologic complex care cuprinde două etape distincte : obținerea aluminei din bauxite și electroliza oxidului de aluminiu.

La noi în țară alumina se obține la Oradea, întrucît în zona respectivă există rezerve importante de bauxită. Uzina pentru obținerea aluminiului a fost construită la Slatina.

— datorită supratensiunii* ionii clor pot fi oxidați la clor gazos.

$$2\,Cl^- \rightarrow 2\,e^- + Cl_2(g) \qquad \varepsilon = -1{,}36\ V$$

Examinînd reacțiile ce pot avea loc la catod se constată că valoarea potențialului de reducere al sodiului este de 2,71 V, în timp ce valoarea potențialului de reducere al apei este de 0,41 V, deci mult mai mică. Aceasta ne conduce să afirmăm că la catod se reduce apa, fiind necesară pentru acest proces o energie mai mică (în valoare absolută).

La anod oxidarea apei necesită −2,02 V, iar oxidarea ionului clor presupune −1,36 V. Deci la anod se va oxida clorul avînd un potențial mai scăzut.

În concluzie, reacțiile ce au loc la electrozi sînt :

$$(+)\ 2\,Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \qquad \varepsilon = -1{,}36\ V$$
$$(-)\ 2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,HO^- \qquad \varepsilon = -0{,}41\ V$$

Reacția totală :

$$2\,H_2O + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2\,HO^- \qquad \varepsilon_t = -1{,}77\ V$$

Semnul negativ al potențialului reacției totale indică faptul că sistemului trebuie să i se dea energie electrică pentru ca reacția să aibă loc. Tensiunea aplicată la electrozii celulei trebuie să fie mai mare de 1,77 V pentru ca reacția să aibă loc.

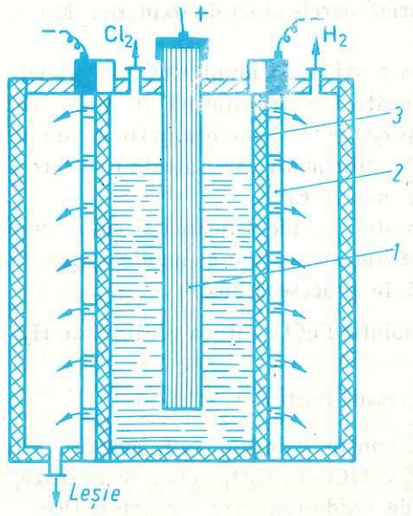


Fig. 1.14. Celula de electroliză cu diafragmă :
1 — *anod din grafit ;* 2 — *catod din fier perforat ;* 3 — *diafragmă.*

Reacția totală confirmă observațiile experimentale și anume că prin electroliza clorurii de sodiu se degajă hidrogen și clor, iar în spațiul catodic se sesizează prezența mediului bazic datorită ionilor hidroxid.

Mediul acid identificat în spațiul anodic se datorește reacției clorului cu apa :

$$Cl_2 + 2\,H_2O \rightarrow HClO + Cl^- + H_3O^+$$

În instalația utilizată spațiul catodic a fost separat de spațiul anodic prin intermediul maselor filtrante ale paharelor. Dacă nu s-ar lua aceste precauții s-ar produce o serie de reacții nedorite între produșii de electroliză.

În industrie, spațiul catodic este separat de spațiul anodic printr-un perete poros denumit diafragmă (fig. 1.14). Procedeul industrial folosit

* Supratensiunea este diferența dintre tensiunea aplicată la electrozi, pentru a se produce descompunerea electrolitului, și f.e.m. (E) a pilei, corespunzătoare reacției inverse (sinteza apei).

Pentru electrozii de gaz (O_2, H_2) se indică potențialul de descărcare, care este diferit de cel standard.

pentru obținerea hidroxidului de sodiu în care sînt utilizate celulele de electroliză cu diafragmă se numește *procedeul cu diafragmă.* Produsele obținute sînt : hidrogenul, clorul și leșia, formată din soluții de hidroxid de sodiu și clorură de sodiu. La noi în țară acest procedeu este utilizat la Combinatul Chimic Borzești, Combinatul Chimic Rm. Vîlcea și Combinatul Chimic Giurgiu.

Pentru a evita reacțiile secundare se folosește în industrie și *procedeul cu catod de mercur.*

Acest procedeu se aplică la noi în țară la : Combinatul Chimic Tîrnăveni, la Uzinele Chimice Turda și la Combinatul Chimic Borzești.

Cele două procedee aplicate industrial (cu diafragmă și catod de mercur) continuă să coexiste în prezent.

Pe plan mondial, se observă utilizarea cu prioritate a celulelor cu diafragmă, pentru a evita poluarea mediului înconjurător cu mercur.

În țara noastră, instalațiile construite în ultima vreme (Combinatul Chimic Giurgiu) sau care sînt în curs de execuție sînt dotate cu celule cu diafragmă.

Obținerea unor substanțe organice prin electroliză

La ionizarea sărurilor acizilor carboxilici se obțin ioni carboxilat $RCOO^-$ și ioni pozitivi metalici

$$RCOONa \rightarrow RCOO^- + Na^+$$

Introducînd sistemul într-o celulă de electroliză procesele ce au loc la electrozi sînt :

la anod : $RCOO^- \rightarrow RCOO\cdot + e^-$

la catod : $Na^+ + e^- + H_2O \rightarrow NaOH + 1/2\,H_2$

Radicalii carboxilat $RCOO\cdot$ se descompun rapid în radicalul hidrocarbonat $R\cdot$ și în CO_2. Apoi radicalul hidrocarbonat se dimerizează.
Deci tot la anod au loc reacțiile :

$$RCOO\cdot \rightarrow R\cdot + CO_2$$
$$2\,R\cdot \rightarrow R - R$$

Acest tip de electroliză, denumită electroliză Kolbe, are aplicații sintetice limitate.

Temă. Indicați mecanismul de obținere a *n*-hexanului prin electroliza *n*-butiratului de potasiu.

1.4.2.3. Electroliza – metodă de purificare a metalelor

Toate celulele electrolitice discutate pînă în prezent utilizează electrozi care nu participă la reacții, ci servesc numai pentru transportul de electroni sau ca suprafețe pe care se depun alte metale. De aceea sînt denumiți *electrozi inerți.*

Se consideră într-o primă etapă electroliza unei soluții de sulfat de cupru cu electrozi inerți (de platină). Au loc următoarele reacții redox la electrozi

la catod : $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$

la anod : $2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$

Se presupune acum că în celula de electroliză sînt montaţi electrozi de cupru. Reacţia la catod rămîne aceeaşi ca în cazul electrodului inert, depunîndu-se cupru. La anod se pot lua în considerare următoarele reacţii de oxidare :

$2\,SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,e^-$ $\qquad \varepsilon = -2{,}01$ V

$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$ $\qquad \varepsilon = -1{,}23$ V

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$ $\qquad \varepsilon = -0{,}34$ V

Se observă că tendinţa de oxidare a electrodului de cupru la Cu^{2+} este mai mare decît tendinţa de oxidare a apei şi a ionilor SO_4^{2-}.

În consecinţă, la electroliza soluţiei de $CuSO_4$ cu electrozi de cupru au loc următoarele reacţii :

la catod : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

la anod : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

Reacţia totală : $Cu^{2+} + Cu \rightarrow Cu \rightarrow Cu^{2+}$

Procesul global constă în deplasarea cuprului de la anod şi depunerea acestuia la catod. Concentraţia soluţiei de sulfat de cupru nu se modifică.

Una din aplicaţiile electrolizei cu *anozi activi* (care se consumă în decursul electrolizei) o constituie *electrorafinarea* (rafinarea electrolitică). Această metodă este utilizată în procesul de obţinere a cuprului de mare puritate şi pentru recuperarea metalelor preţioase.

De fapt, rafinarea electrolitică constituie ultima etapă în metalurgia cuprului.

În baia de electroliză ce conţine ca electrolit o soluţie acidulată de $CuSO_4$ se introduc o serie de plăci groase de cupru impur şi se leagă de anodul sursei de curent. Între plăcile anodice se intercalează plăci foarte subţiri de cupru pur, legate de polul negativ al sursei de curent (fig. 1.15, *a*). Procesele ce au loc la electrozi sînt cele menţionate mai sus. În aceste condiţii trec în soluţie din plăcile anodice numai ionii de cupru şi ionii impurităţilor metalice (Fe, Zn, Ni, Co), care se găsesc în seria tensiunilor electrochimice înaintea cuprului. La catod se descarcă numai ionii de cupru, potenţialul de descărcare al celorlalţi ioni fiind mai ridicat, aceştia rămîn în soluţie. Celelalte impurităţi (Ag, Au, Pt), cu potenţialul mai electropozitiv, aflate în plăcile anodice de cupru se acumulează prin depunere pe fundul băii de electroliză, formînd aşa-numitul *nămol anodic* (fig. 1.15, *b*) care constituie, la rîndul său, o sursă pentru obţinerea acestor elemente.

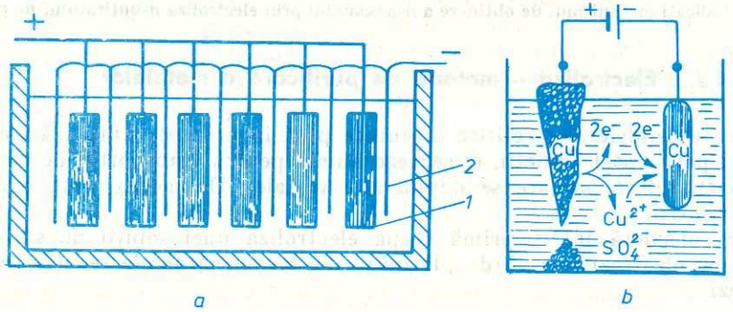


Fig. 1.15. Rafinarea cuprului :
a — *baia de electroliză* ; 1 — *plăci anodice* ; 2 — *plăci catodice din cupru pur* ;
b — *procese redox ce au loc la rafinarea cuprului.*

Rafinarea electrolitică este un procedeu utilizat şi pentru purificarea aurului, argintului, plumbului şi aluminiului.

Construcţia celulelor se bazează pe acelaşi principiu : metalul brut constituie anodul, iar catodul este format din lame de metal foarte pur. Acest procedeu este utilizat pentru obţinerea metalelor de o înaltă puritate (99,95—99,99%).

ÎNTREBĂRI - PROBLEME

1. Scrieţi formulele următorilor compuşi : sulfură de aluminiu, carbonat acid de sodiu (hidrogenocarbonat de sodiu), sulfit de calciu, fosfat de nichel (II), fosfat disodic (hidrogenofosfat de sodiu) şi determinaţi numerele de oxidare ale atomului central.
2. Definiţi ce este un agent oxidant, respectiv reducător, din punctul de vedere al transferului de electroni. Daţi cîteva exemple.
3. Care sînt numerele de oxidare ale : Zr şi, respectiv, Cr în compuşii ZrO_2 ; H_2CrO_4 ; $K_2Cr_2O_7$; $Na_2[ZrCl_6]$.
4. Cunoscînd numerele de oxidare ale : Cs(+1), Ra(+2), Rb(+1), Sc(+3), Co(+2), Co(+3), $IO_3(-1)$, $SiO_3(-2)$, $BO_3(-3)$, $SiO_4(-4)$ scrieţi formulele următorilor compuşi :

ortosilicat de scandiu	borat de rubidiu
iodat de radiu	ortosilicat de radiu
metasilicat de cesiu	borat de scandiu
borat de cobalt (III)	iodat de cobalt (II)

(*Indicaţie :* acidul ortosilicic are formula H_4SiO_4, iar cel metasilicic — H_2SiO_3).

5. Calculaţi numerele de oxidare ale elementelor subliniate din ionii sau moleculele indicate :

$\underline{P}H_3$; $\underline{N}F_3$; $Mg_3\underline{N}_2$; $H_2\underline{O}_2$; $(\underline{S}_2O_8)^{2-}$; $(\underline{V}O_2)^+$; $[\underline{Ag}(NH_3)_2]^+$.

6. Calculaţi numerele de oxidare ale ionilor subliniaţi din compuşii :

$H\underline{N}O_3$, $Ni\underline{N}O_2$, $Na_4[\underline{Fe}(\underline{C}N)_6]$, $\underline{Sn}O_2$, $\underline{Ni}_2[Fe(\underline{C}N)_6]$.

7. Substanţele enumerate conţin elementul azot în diferite stări de oxidare :

HNO_3, KNO_2, KNO_3, NH_4Cl, N_2O_5, NO_2, N_2H_4, N_2, NH_3, N_2O_4.

Aranjaţi aceste substanţe în ordinea crescătoare a numerelor de oxidare ale azotului. Indicaţi reacţiile care permit trecerea azotului dintr-o stare de oxidare în alta.

8. Stabiliţi coeficienţii următoarelor reacţii :

$H_2S + HNO_3 \rightarrow S + NO + H_2O$ $\qquad$ $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$

$SnCl_2 + HCl + O_2 \rightarrow SnCl_4 + H_2O$ $\qquad$ $KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl$

$H_2SO_4 + HBr \rightarrow SO_2 + Br_2 + H_2O$

9. Care este diferenţa între conductibilitatea firelor metalice şi conductibilitatea soluţiilor ?
10. Considerăm o celulă galvanică formată din fir de argint, soluţie de azotat de argint, fir de zinc, soluţie de azotat de zinc.
    a) Indicaţi care sînt catodul şi anodul în această celulă galvanică.
    b) Scrieţi reacţiile care au loc la electrozi.
    c) Explicaţi rolul punţii de sare.
    d) Dacă puntea de sare este înlocuită cu un fir metalic, va mai funcţiona celula ?
    e) Care va fi sensul real al curentului în circuitul exterior ?

11. Indicați construcția celulelor galvanice care au la bază următoarele reacții. Stabiliți materialele necesare, indicați polaritatea celulei și sensul curentului în circuitul exterior:

a) $Cu + 2\,Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2\,Fe^{2+}$

b) $Cd + Pb^{2+} \rightarrow Pb + Cd^{2+}$

c) $Zn + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

d) $Hg + 2\,Ce^{4+} \rightarrow Hg^{2+} + 2\,Ce^{3+}$

e) $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,Br^- \rightarrow 2\,H_2O + Br_2$

12. Calculați f.e.m. a celulelor galvanice indicate:

a) $Fe \mid Fe^{2+} \parallel Br_2, Br^- \mid Pt$

b) $Ag \mid Ag^+ \mid \parallel Cr_2O_7^{2-}; H^+, Cr^{3+} \mid Pt$

c) $Pb \mid PbSO_4 \mid SO_4^{2-} \mid \parallel SO_4^{2-} \mid H^+ \mid PbSO_4 \mid PbO_2$

13. Fierul (+3) poate fi redus la fier (+2) de fierul metalic?

14. Folosind tabelul potențialelor standard indicați cîteva metale care pot fi folosite pentru a reduce ionii de cupru (+2).

15. Care sînt mărimile ale căror unități de măsură sînt: volt, coulomb, amper, ohm? Indicați relațiile de legătură între aceste mărimi.

16. Pentru electroliza soluțiilor apoase ale următoarelor substanțe: a) HCl conc., b) CaI_2, c) $CdSO_4$, d) $Mg(ClO_4)_2$, e) $CH_3-COONa$ s-au utilizat electrozi de platină. Scrieți ecuațiile reacțiilor ce au loc la anod și la catod și a reacției globale.

17. Cîte grame de plumb, fier, cupru și argint vor fi depuse prin trecerea a 24,125 coulombi prin soluțiile conținînd ioni Pb^{4+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} și Ag^+?

18. Prin electroliza KCl topită se obține potasiu metalic. Ce intensitate va avea curentul necesar producerii a 2 g K în 15 minute?

19. Piesele inoxidabile care intră în construcția caroseriei automobilelor sînt alcătuite din fier acoperit cu un strat relativ gros de nichel, iar deasupra acestuia este depus un strat subțire de crom. Aranjați aceste metale în ordinea crescătoare a tendinței de oxidare. Care este rolul stratului de nichel și crom?

ÎNTREBĂRI CU RĂSPUNS LA ALEGERE

1. Cînd un atom pierde electroni, numărul de oxidare: (1) crește, (2) descrește, (3) rămîne același.

2. Cînd un atom acceptă electroni, acesta: (1) se oxidează, (2) se reduce, (3) nu suferă modificarea numărului de oxidare.

3. Un compus al fierului este oxidat. Acest proces poate consta în: (1) transformarea ionului Fe^{3+} în Fe^{2+}, (2) ionului Fe^{2+} în Fe^{3+}, (3) ionului Fe^{3+} în fier elementar.

4. În reacția: $2\,NaBr + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl + Br_2$, ionul de brom (1) cedează electroni, (2) este redus, (3) este agent de oxidare.

5. Care dintre următoarele reacții nu este un proces redox: (1) obținerea hidrogenului din acizi, (2) reacția de combinare dintre hidrogen și clor, (3) reacția dintre azotatul de argint și acidul clorhidric.

6. Una dintre următoarele substanțe acționează în mod obișnuit ca agent reducător: (1) Cl_2, (2) $Fe_2(SO_4)_3$, (3) H_2S.

7. Numărul de oxidare al fierului în pirită este (1) +2, (2) +3, (3) +4.

8. În reacția a cărei ecuație este:

$$MnO_2 + 2I^- + 4\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2\,H_2O$$

ionii H^+ joacă un rol de: (1) agent oxidant, (2) agent reducător, (3) mediu de reacție.

9. În reacția $Pb + 2\,Ag^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2\,Ag$ agentul reducător este: (1) Pb, (2) Ag^+, (3) Pb^{2+}.

10. Care dintre perechile de semicelule poate fi utilizată pentru a determina potențialul standard de oxidare al zincului:

(1) Zn, Zn^{2+} (1 *M*) și Ag, Ag^+ (1 *M*) (3) Zn, Zn^{2+} (1 *M*) și Cu, Cu^{2+} (1 *M*)

(2) Zn, Zn^{2+} (1 *M*) și H_2, H^+ (1 *M*)

11. În orice celulă galvanică (1) f.e.m. are valoarea negativă, (2) oxidarea are loc la anod în timp ce reducerea are loc la catod, (3) electronii circulă de la o semicelulă la alta prin puntea de sare.

12. Pe baza potențialelor standard, indicați care dintre reacțiile menționate sînt spontane:

(1) $F^-(aq) + Cl_2(g) \rightarrow$ (2) $Ag^0(s) + H^+(aq) \rightarrow$ (3) $Cr^0(s) + Ni^{2+}(aq) \rightarrow$

13. Tensiunea maximă care poate fi obținută cu ajutorul unei celule formată din zinc metalic și ioni Ni^{2+} este

(1) −0,25 V, (2) +0,51 V, (3) +1,01 V.

14. Considerînd o celulă galvanică în care are loc reacția:

$$Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$$

potențialul maxim al celulei va fi: (1) +2,03 V, (2) +2,71 V, (3) −2,03 V.

15. Dacă un mol de Mg reacționează conform ecuației de mai sus, numărul total de moli de electroni transferați va fi: (1) 3, (2) 2, (3) 1.

16. Prin electroliza unei soluții de $AgNO_3$ ionii de argint sînt: (1) reduși la anod, (2) reduși la catod, (3) oxidați la anod.

17. Se efectuează electroliza unei soluții de $CuSO_4$ folosind electrozi de grafit. În timpul procesului numărul ionilor din soluție: (1) crește, (2) scade, (3) rămîne același.

18. Utilizînd electrozi de cupru, se trece prin soluția de $CuSO_4$ o sarcină electrică $Q = 2F$. Numărul de grame de cupru depus la catod este: (1) 0, (2) 31,78, (3) 63,55.

19. Numărul de electroni necesar depunerii unui mol de ioni de crom (+3) este: (1) 1 *N*, (2) 2 *N*, (3) 3 *N*.

20. Prin electroliza unei soluții de azotat de argint, utilizînd un curent de 2 A timp de 15 min se depune o cantitate de argint de aproximativ: (1) 0,03 g, (2) 0,5 g, (3) 2 g.

PROBLEME

1. Cîte grame de fier sînt necesare pentru a reacționa complet cu 4 l soluție 2 *M* de clorură de staniu? (IV). Ecuația reacției este:

$$SnCl_4 + Fe \rightarrow FeCl_2 + SnCl_2$$

R. 448 g Fe

2. Calculați volumul de soluție 0,5 *M* $SnCl_2$ necesar pentru a reacționa total cu 40 ml soluție 0,25 *M* $FeCl_3$.

R. 10 ml

3. Ce volum de soluție 0,2 *M* $SnCl_2$ este necesar pentru a reduce 100 g Hg_2Cl_2 la mercur metalic?

R. ≈1,06 l

4. Scrieți reacția descompunerii termice a cloratului de potasiu. Calculați volumul de oxigen rezultat prin descompunerea a 50 g $KClO_3$.

R. 13,7 l

5. Se dă ecuația reacției:

$$Pb + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2O + NO.$$

Stabiliți coeficienții și calculați cantitatea de plumb necesară pentru a se forma 2 litri de oxid de azot precum și volumul de soluție 0,1 *M* de HNO_3 consumat.

R$_1$. 27,8 g

R$_2$. 3,58 l sol 0,1 *M* HNO_3

6. Acidul sulfhidric se poate obține prin reacția dintre iodură de potasiu și acid sulfuric conform ecuației:

$$KI + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + I_2 + H_2S + H_2O$$

Stabiliți coeficienții și calculați volumul de H_2S gaz (în condiții normale de temperatură și presiune) care se va obține prin tratarea a 133 g KI cu 300 ml H_2SO_4 de concentrație 6 *M*.

R. $\approx$ 2,24 l H_2S

(*Indicație:* stabiliți și cantitatea de H_2SO_4 în exces.)

7. Prin prăjirea a 73,6 g calcopirită ($CuFeS_2$) în 400 l aer (în condiții normale) se formează Cu_2S, Fe_2O_3 și SO_2. Scrieți ecuația reacției și determinați conținutul procentual al amestecului gazos care se formează.

R. 81,3 % N_2, 3,4 % SO_2; 15,3 % O_2.

8. Două plăci de metal constituite din același metal și având aceeași masă sînt introduse una într-o soluție de cupru, iar cealaltă în soluție de sulfat de mercur (+2). După un timp oarecare se constată că masa plăcii introduse în soluția de $CuSO_4$ scade cu 3,6 %, iar masa celei de a doua plăcuțe crește cu 6,675 %. Scăderea concentrației molare a ambelor soluții este aceeași. Să se stabilească despre ce metal este vorba și să se calculeze echivalentul chimic al acestuia, știind că are tendința de a forma ioni încărcați cu două sarcini. Scrieți ecuațiile reacțiilor redox.
(*Indicație:* notați cu *a* masa plăcii, cu Δm — variația masei plăcii, cu *n* — numărul de moli schimbați cu soluția și cu *A* — masa atomică a metalului.)

R. $A = 112$, deci este cadmiu; $E = 56$.

9. Se trece un curent de 10 A prin clorură de magneziu topită timp de 15 minute.

a) Scrieți ecuațiile proceselor ce au loc la electrozi.
b) Ce cantitate de magneziu metalic se depune?
c) Ce volum de clor gazos se degajă la anod (în condiții normale)?

R. 1,12 g Mg; 1 l Cl_2.

10. Se supune electrolizei o soluție de $CdSO_4$ utilizînd electrozi inerți.

a) Scrieți ecuația proceselor care au loc la electrozi.
b) În cît timp se vor depune la catod 3 g de cadmiu dacă se folosește un curent de 3,2 A?
c) Calculați volumul de oxigen ce se degajă la anod.

R. 27 min; 0,3 l.

11. În cît timp se degajă 2 l de oxigen (măsurați în condiții normale de temperatură și presiune) prin electroliza unei soluții de acid sulfuric, folosind un curent de 2 A?

R. 4,79 ore

12. Care este intensitatea curentului necesar pentru a elibera 0,1 moli hidrogen prin electroliza unei soluții acide timp de o oră?

R. 5,36 A

13. Un aliaj al argintului cu zincul conține 80 % argint, 2 g din acest aliaj sînt trecute în soluție iar soluția astfel obținută este supusă electrolizei cu ajutorul unor electrozi de Pt. Ce sarcină electrică este necesară pentru depunerea integrală a celor două metale?

R. 2 611,93 C

14. Prin electroliza unei soluții saturate de $KHSO_4$ utilizînd electrozi de platină și valori ridicate ale intensității curentului se constată că la catod se degajă un gaz, iar în vecinătatea anodului se depune un precipitat alb. Analiza precipitatului uscat arată că acesta conține 28,77 % K, 23,65 % S și 47,58 % O_2 (în procente de masă). Masa moleculară a compusului ce formează precipitatul este 270. Care este formula moleculară a precipitatului?

R. $K_2S_2O_8$

2.
ENERGIA CHIMICĂ ŞI ENERGIA TERMICĂ

Pînă în secolul nostru unica sursă de energie utilizată a fost energia solară. Aceasta se înmagazinează sub formă de energie chimică, prin procesul de fotosinteză, în surse regenerative (apele, lemnul) sau în combustibili fosili (cărbune, petrol, gaze), a căror formare durează milioane de ani.

Energia chimică a combustibililor se poate transforma în energie termică (vezi fig. 1.1) în decursul reacţiilor chimice. Astfel, din cantitatea totală de materiale supuse proceselor chimice, mai mult de jumătate, adică aproximativ $3 \cdot 10^9$ tone sînt consumate anual în întreaga lume pentru producerea de energie.

Cantităţi uriaşe de cărbune, cocs, ţiţei, gaze naturale şi lemn supuse reacţiei chimice cu oxigenul, respectiv arderii, pun în libertate căldură care este transformată în lucru mecanic util.

Pentru obţinerea energiei electrice se consumă cantităţi mari de cărbuni, şisturi şi hidrocarburi. Deoarece rezervele de hidrocarburi se epuizează rapid, pe plan mondial, în viitor va creşte mai ales producţia de energie electrică pe bază de cărbuni şi se vor utiliza mai mult energia hidroelectrică şi cea electro-nucleară.

În viitor, în dezvoltarea bazei energetice se pune accentul pe utilizarea combustibililor solizi, extinderea construcţiei de hidrocentrale, construirea de centrale nucleare şi folosirea formelor noi de energie — solară, geotermică, a vînturilor, biogazul — restrîngîndu-se consumul de hidrocarburi.

În scopul evaluării cantităţilor de căldură obţinute prin arderea combustibililor, este necesar să se cunoască efectele termice ale acestor reacţii precum şi legile care guvernează astfel de transformări. Din aceste motive, în cele ce urmează se vor prezenta unele noţiuni şi legi fundamentale ale termochimiei.

Termochimia *este ramura chimiei ce se ocupă cu studiul efectelor calorice ce însoţesc reacţiile chimice.*

Chimia, una din ştiinţele naturii, studiază fenomenele chimice atît din punct de vedere microscopic cît şi macroscopic. În anii precedenţi în învăţarea chimiei s-a pus un accent deosebit pe: structura substanţelor, interacţiile ce apar între particulele constituente (atomi, ioni, molecule), proprietăţile acestor substanţe determinate de tipul de interacţie caracteristică. Într-o măsură mai mică s-a studiat aspectul macroscopic al fenomenelor chimice : degajare de căldură, schimbare de culoare, formare de precipitat etc.

În studiul sistemelor din punct de vedere macroscopic nu se ţine seama de structura internă (corpusculară) a acestora, ci numai de mărimi măsurabile, ca : masă, volum, temperatură, presiune etc.

Prin **sistem** *se înţelege un ansamblu de corpuri care poate fi delimitat convenţional de mediul înconjurător şi care în timpul evoluţiei se comportă ca un întreg.* Starea unui sistem este definită prin totalitatea proprietăţilor lui măsurabile.

Sistemele pot fi omogene sau eterogene.

Sistemele omogene *sînt acelea în care orice porţiune, oricît de mică, are proprietăţi identice cu restul sistemului.* Spre exemplu : gazele, soluţiile. Putem spune că un sistem omogen este format dintr-o singură fază.

Prin **fază** *se înţelege o porţiune dintr-un sistem, cu proprietăţi identice în toată masa ei şi separată de restul sistemului prin suprafeţele de separare.* De exemplu, soluţia de zahăr este un sistem monofazic, deci un sistem omogen ; la fel aerul, un amestec de gaze. Sistemul ulei-apă este format din două faze, iar sistemul format din gheaţă-apă-vapori de apă este un sistem trifazic.

Sistemele formate din două sau mai multe faze se numesc **sisteme eterogene.**

Aceste noţiuni sînt absolut necesare în înţelegerea studiului energetic al reacţiilor chimice.

2.1. FENOMENE EXOTERME ŞI FENOMENE ENDOTERME

În general, fenomenele fizice şi chimice sînt însoţite de absorbţie sau degajare de căldură, numită *efect termic.*

E. În două pahare Erlenmeyer se iau cîte 50 ml apă distilată şi în fiecare pahar se montează cîte un termometru, prin intermediul unui dop găurit. Se măsoară apoi temperatura în fiecare pahar. În primul pahar se introduc 10 g NaOH solid, în al doilea 10 g NH_4Cl solidă şi se agită în ambele cazuri. Se măsoară temperatura soluţiilor obţinute.

Observaţie. Se constată că temperatura soluţiei în primul pahar creşte, pe măsură ce are loc dizolvarea, în timp ce în cel de-al doilea pahar temperatura soluţiei scade. Deci, dizolvarea are loc cu degajare sau absorbţie de căldură.

E. Se iau într-o eprubetă floare de sulf şi pilitură de fier în cantităţi stoechiometrice (raport de masă 4/7) şi se încălzeşte amestecul.

Observaţie. Se constată că după începerea reacţiei, chiar dacă se îndepărtează sursa de căldură, masa de reacţie rămîne în continuare incandescentă, topind chiar sticla eprubetei. Aceasta se poate explica numai printr-o degajare mare de căldură.

E. Într-un pahar Erlenmeyer se introduc 30 ml soluţie hidroxid de bariu (0,4 *N*) şi se măsoară temperatura soluţiei. Se adaugă apoi 20 ml soluţie concentrată de sulfocianură de amoniu (1 *N*).

Observaţie. După cîteva minute se simte un miros de amoniac şi măsurînd temperatura soluţiei se constată că aceasta a scăzut. În această experienţă sistemul a absorbit căldură din mediul înconjurător.

În concluzie, din punctul de vedere al modului în care are loc schimbul de căldură cu mediul înconjurător, fenomenele pot fi : exoterme şi endoterme.

În continuare, vom căuta să aprofundăm aspectul energetic al reacțiilor chimice.

a. **Reacții exoterme** *sau* **exoenergetice** *sînt reacțiile în care se degajă căldură.* Spre exemplu, reacția de sinteză a sulfurii de fier. Pentru reprezentarea corectă a fenomenului se scrie ecuația termochimică a reacției în care apare și căldura de reacție, notată cu Q. De asemenea, se notează și starea de agregare a reactanților și produșilor de reacție. Pentru starea solidă se folosește notația (s); pentru starea lichidă notația (l); pentru starea gazoasă notația (g). Necesitatea de a indica starea de agregare rezidă în faptul că valoarea căldurii de reacție depinde de starea de agregare atît a reactanților cît și a produșilor. Pentru soluții apoase se folosește notația (aq).

Ecuația reacției de sinteză a sulfurii de fier, ținînd seama de efectul termic, este:

$$Fe(s) + S(s) \rightarrow FeS(s) + Q$$

Căldura de reacție în acest caz este notată cu $+Q$, deoarece aceasta poate fi considerată ca un produs al reacției.

b. **Reacțiile endoterme** *sau* **endoenergetice** *sînt reacțiile în care se absoarbe căldură.* De exemplu, reacția dintre hidroxidul de bariu și sulfocianura de amoniu.

Ecuația termochimică a reacției din experiența a treia se poate scrie:

$$Ba(OH)_2(aq) + 2\,NH_4SCN(aq) + Q \rightarrow$$
$$\rightarrow Ba(SCN)_2(aq) + 2\,NH_3(g) + 2\,H_2O(l)$$

în care căldura de reacție apare ca un participant la reacție, ca un reactant, fiind scrisă în membrul stîng al ecuației. În mod obișnuit, căldura de reacție se trece în membrul drept al ecuației și în reacțiile endoterme, dar cu semnul —, astfel că ecuația reacției devine:

$$Ba(OH)_2(aq) + 2\,NH_4SCN(aq) \rightarrow$$
$$\rightarrow Ba(SCN)_2(aq) + 2\,NH_3(g) + 2\,H_2O(l) - Q$$

Exemplele date pînă acum ridică unele probleme, și anume:

— Ce cantitate de căldură poate fi degajată sau absorbită într-o reacție chimică?

— De unde provine această căldură?

— În ce condiții energetice poate avea loc o reacție chimică?

La toate aceste întrebări răspunde *termochimia.*

Teme. 1. Într-o capsulă puneți o cantitate mică de oxid de calciu, iar deasupra adăugați cîteva cristale de iod. Cu o pipetă lăsați să cadă cîteva picături de apă peste substanțele solide. Observați ce fenomene au loc și explicați de ce se degajă vapori violeți? Ce fel de reacție este stingerea varului? Scrieți ecuația termochimică a reacției.

2. Într-o eprubetă introduceți o soluție de azotat de argint. Măsurați temperatura soluției și apoi introduceți o bucățică de bandă de magneziu. Urmăriți variația de temperatură și scrieți ecuația termochimică a reacției.

2.2. CĂLDURA DE REACȚIE

2.2.1. ENERGIA INTERNĂ

Experiențele executate în laborator, precum și numeroasele procese utilizate în tehnologia chimică arată că sistemele care suferă transformări chimice se încălzesc sau se răcesc. Pentru a fi menținute la temperatură constantă, aceste sisteme trebuie să cedeze, respectiv să preia căldură de la mediul exterior.

E. Într-o eprubetă se introduce o granulă de zinc peste care se adaugă o soluție diluată de acid clorhidric. Se constată că eprubeta se încălzește cedînd căldură mediului exterior și că are loc o degajare de hidrogen.

Deci pe lîngă efectul termic al reacției se constată o modificare a volumului. Luînd în considerare un mol de zinc, reacția acestuia produce degajarea unui mol de hidrogen care la temperatura camerei (27°C) dezlocuiește un volum de 24 l aer. Prin aceasta sistemul efectuează un lucru mecanic de expansiune.

Variația totală a energiei sistemului se datorește atît schimbului de căldură cît și lucrului mecanic de expansiune. Interacția sistemului cu mediul înconjurător este prezentată schematic în figura 2.1.

$$L = -F \cdot \Delta l,$$

unde F este forța, iar Δl deplasarea. Semnul minus intervine deoarece sistemul cedează energie sub formă de lucru. Înmulțind și împărțind cu S (aria), relația devine:

$$L = -\frac{F}{S} \cdot \Delta l \cdot S.$$

Ținînd seama de definiția presiunii, $p = \frac{F}{S}$, precum și de faptul că variația de volum $\Delta V = S \cdot \Delta l$, se obține:

$$L = -p \cdot \Delta V.$$

Dar din legea gazelor perfecte:

$$p\Delta V = \Delta n RT,$$

unde pentru exemplul nostru: $\Delta n = 1$ mol, $T = 300$ K, $R = 8{,}31$ J·grad^{-1}·mol^{-1} se pot calcula:

$$L = -1 \text{ mol} \cdot 300 \text{ K} \cdot 8{,}31 \text{ J/mol·K} = -2\,493 \text{ J} =$$
$$= -2{,}5 \text{ kJ}$$

Căldura cedată de sistem (notată de asemenea cu semnul minus) se poate măsura cu ajutorul calorimetrului, obținîndu-se 152,15 kJ.

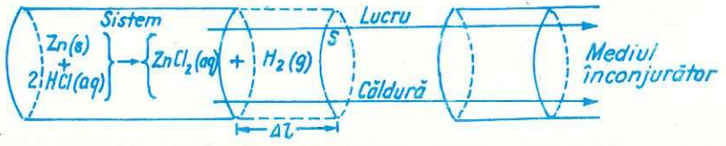


Fig. 2.1

Variația totală a energiei sistemului (denumită energie internă), se notează cu ΔU, se obține prin însumarea lucrului de expansiune L și a căldurii Q:

$$\Delta U = L + Q.$$

Sau, ținînd seama de expresia lucrului de expansiune

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

pentru sistemul considerat

$$\Delta U = -2{,}5 - 152{,}15 = -154{,}65 \text{ kJ}$$

Valoarea absolută a energiei interne într-o anumită stare (U_1) nu se poate evalua. Sînt accesibile determinărilor numai variațiile acesteia, cînd sistemul trece într-o altă stare energetică, U_2 ($\Delta U = U_2 - U_1$).

Variația energiei interne a unui sistem este egală cu suma variației energiei interne a elementelor ce alcătuiesc sistemul.

Energia internă, lucrul mecanic și căldura se măsoară în aceleași unități.

În S.I. unitatea pentru energie este joule, în termochimie se folosește frecvent o unitate tolerată: *caloria*. (Măsurători precise au arătat că sînt necesari 4,185 jouli pentru a ridica temperatura unui gram de apă cu 1° de la 14,5°C la 15,5°C. Această cantitate de energie poartă denumirea de calorie).

Variația energiei interne are loc ca urmare a variației energiei de translație ($\Delta U_{trans.}$), de vibrație ($\Delta U_{vibr.}$) și de rotație ($\Delta U_{rotat.}$) a particulelor constituente ale sistemului, precum și a variației energiilor de legătură intramoleculară ($\Delta U_{intra.}$) și intermoleculară ($\Delta U_{inter.}$). Deci, se poate scrie:

$$\Delta U = \Delta U_{trans.} + \Delta U_{vibr.} + \Delta U_{rot.} + \Delta U_{intra.} + \Delta U_{inter.}$$

Primii trei termeni definesc energia termică a sistemului, iar ultimii doi termeni definesc energia de legătură. Termenul $\Delta U_{intra.}$ reprezintă energia necesară pentru a rupe legăturile dintre atomii care alcătuiesc molecula, iar $\Delta U_{inter.}$ se referă la interacțiile dintre molecule.

În figura 2.2 sînt reprezentate cele trei forme de mișcare a particulelor care intră în structura moleculelor: de translație (*a*), de rotație (*b*), de vibrație (*c*) — particularizat la molecula de H_2O.

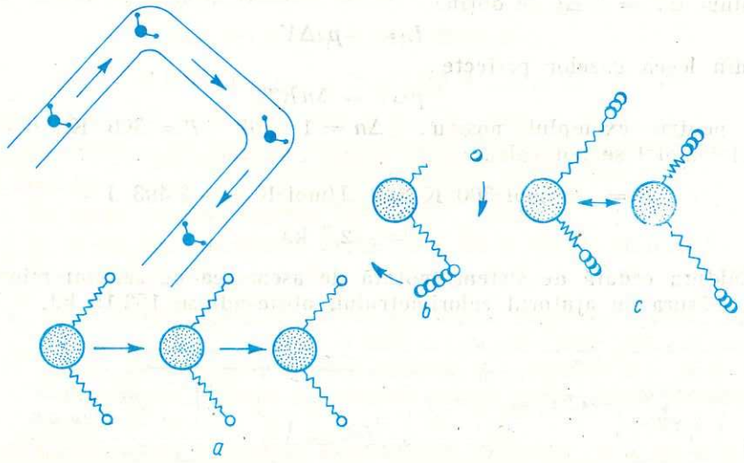


Fig. 2.2. Modelarea mișcării unei molecule de apă:
a — *mișcare de translație*; b — *mișcare de rotație*; c — *mișcare de vibrație*.

În stare gazoasă, toate cele trei forme de mișcare sînt posibile, energia cinetică a moleculei fiind egală cu suma energiilor caracteristice celor trei forme de mișcare. În stare lichidă, libertatea de mișcare a moleculelor scade, iar în stare solidă mișcarea se reduce la vibrația moleculei în jurul unei poziții fixe, deci și energia cinetică scade.

Reacțiile chimice se pot efectua, practic, la volum constant sau la presiune constantă.

Dacă reațiile au loc la *volum constant*, variația de volum va fi egală cu zero ($\Delta V = 0$), deci lucrul mecanic de expansiune va fi nul.

$$L = -p\Delta V = 0$$

Ca urmare, în astfel de cazuri variația energiei interne este egală cu căldura de reacție:

$$\Delta U = Q_v$$

La volum constant, căldura absorbită de sistem servește exclusiv la creșterea energiei sale interne.

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

În condiții izobare (p = constant) expresia variației energiei interne $\Delta U = Q - p \cdot \Delta V$ se poate scrie:

$$\Delta U = Q - \Delta(p \cdot V)$$

de unde

$$Q_p = \Delta U + \Delta(pV), \text{ sau}$$

$$Q_p = \Delta(U + pV)$$

Paranteza, reprezentînd *însumarea energiei interne cu lucrul necesar ocupării de către sistem a volumului său propriu la presiune constantă, se numește entalpie* și se notează cu H. Deci, prin definiție,

$$\boxed{H = U + pV}$$

Cu această notație expresia căldurii de reacție la presiune constantă devine:

$$\boxed{Q_p = \Delta H}$$

În concluzie, căldura de reacție, în cazul reacțiilor chimice la presiune constantă, este egală cu variația de entalpie a sistemului, adică cu diferența dintre entalpia finală a sistemului și entalpia inițială a acestuia

$$\Delta H = \Sigma H_{\text{produși de reacție}} - \Sigma H_{\text{reactanți}}$$

2.2.2. CĂLDURA DE FORMARE

Să considerăm reacția de ardere a carbonului (grafit):

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + Q$$

Reacția este puternic exotermă. Pentru a se forma un mol de CO_2 dintr-un mol de carbon și un mol de oxigen sistemul cedează 393,2 kJ.

Variația de entalpie a sistemului în reacția de sinteză a unui mol de substanță din elementele componente reprezintă **căldura de formare.**

Entalpia de formare a unei substanțe depinde de condițiile în care se găsește substanța. În scopul utilizării lor în calcul, se iau în considerație valorile entalpiilor de formare în aceleași condiții.

Pentru a obține mărimi echivalente, compușii și elementele în stare pură din care acestea se formează sînt luați convențional în starea standard, adică la presiunea de 1 atm și o temperatură de 25°C. Convențional, *entalpia unui element este considerată zero.* Dacă o substanță există sub mai multe stări alotrope, ca stare standard se alege forma cea mai stabilă. În cazul soluțiilor, ca stare standard se consideră soluțiile de concentrație 1 *M*. Entalpiile de formare standard se notează cu H_f°, se exprimă în kJ/mol și sînt date în tabelul din anexa 2, fiind măsurate la 25°C și la presiunea de 1 atm.

Să examinăm datele prezentate în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1

Reacția	Denumirea compusului format	Căldura molară de formare	Entalpia molară de formare H_f°
$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	apă-gaz	+241,60	−241,60
$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	apă	+285,49	−285,49
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	dioxid de carbon	+393,2	−393,2
$C(s) + 2\ H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$	metan	+ 74,82	− 74,82
$Ca(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CaO(s)$	oxid de calciu	+634,94	−634,94
$2\ Al(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s)$	oxid de aluminiu	+1 670	−1 670
$Ca(s) + C(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow CaCO_3(s)$	carbonat de calciu	+1 205,93	−1 205,93
$1/2\ N_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow NO(g)$	oxid de azot (+2)	− 90,29	+ 90,29
$C(s) + 2\ S(s) \rightarrow CS_2(g)$	sulfură de carbon	− 87,78	+ 87,78

Pentru a evita confuziile legate de existența în literatură a două convenții diferite pentru stabilirea semnelor efectelor termice precizăm următoarele : din punct de vedere termochimic, semnul efectului termic se definește în raport cu mediul exterior. Dacă mediul exterior primește căldura de la sistemul de reacție, efectul termic Q se consideră pozitiv, iar dacă mediul exterior cedează energie sistemului, efectul termic este considerat negativ.

O altă convenție foarte des utilizată constă în a aprecia schimbul de căldură în raport cu sistemul. Astfel, dacă sistemul absoarbe căldură, efectul termic se consideră pozitiv, iar dacă cedează căldură efectul termic este negativ. Efectul termic este egal ca mărime și semn cu variația de entalpie H.

De exemplu, procesul de ardere a grafitului se poate exprima prin ecuația termochimică de tipul :

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 393{,}2\ kJ$$

sau indicînd variația de entalpie :

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393{,}2\ kJ$$

În cele ce urmează vom utiliza această ultimă convenție.

În funcție de valoarea căldurii de formare a diferitelor substanțe se pot trage concluzii asupra stabilității substanțelor. Astfel, întrucît în reacția de sinteză a apei se degajă căldură, înseamnă că energia potențială a sistemului scade și, conform principiului minimului de energie, sistemul trece într-o stare mai stabilă, $H^\circ_{f_{H_2O}} < 0$.

În reacția de sinteză a acidului iodhidric :

$$1/2\ H_2(g) + 1/2\ I_2(g) \rightleftarrows HI(g)$$

$$\Delta H = 25{,}9\ kJ$$

se absoarbe căldură, deci $H^\circ_{f_{HI(g)}} = 25{,}9$ kJ/mol.

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

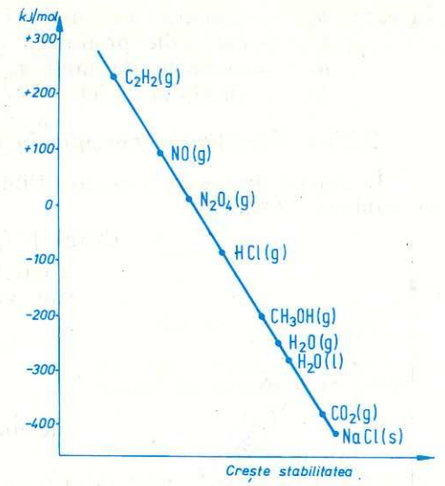


Fig. 2.3. Stabilitatea substanțelor în funcție de căldurile de formare.

În concluzie, *o substanță este cu atît mai stabilă cu cît entalpia ei de formare este mai mică.*

În figura 2.3 sînt reprezentate cîteva călduri de formare și este indicată creșterea stabilității în funcție de acestea.

Teme. 1. Cunoscînd căldurile de formare ale hidracizilor, indicați variația stabilității acestora.

2. Comparînd entalpiile de formare standard (din anexa 2) ale următorilor oxizi : $H_2O(g)$, $SO_2(g)$, $NO(g)$, $CO_2(g)$, aranjați-i în ordinea descrescătoare a stabilității lor.

2.2.3. VARIAȚII DE ENTALPIE ÎN REACȚIILE CHIMICE

În reacția de oxidare a aluminiului se degajă 1 670 kJ pentru a se forma un mol de oxid de aluminiu

$$2\ Al(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s) \qquad \Delta H_1 = -1\ 670\ kJ$$

Dacă se formează doi moli de oxid de aluminiu, conform reacției :

$$4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ Al_2O_3(s)$$

căldura de reacție este : $\Delta H_2 = -3\ 340$ kJ.

Prin urmare, într-o reacție chimică variația de entalpie este funcție de numărul de moli ai fiecărui component participant la reacție. Generalizînd se poate scrie :

$$\boxed{\Delta H = \Sigma n_p H_p - \Sigma n_r H_r}$$

în care : n_p = numărul de moli ai produșilor de reacție,
H_p = entalpiile produșilor de reacție,
n_r = numărul de moli ai reactanților,
H_r = entalpiile reactanților.

2.2.3.1. Variația de entalpie în reacțiile exoterme

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

$$CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Pentru această reacție, variația de entalpie va fi :

$$\Delta H = H_{CO_2(g)} - (H_{CO(g)} + 1/2\ H_{O_2(g)}) = -282{,}57 \text{ kJ}$$

de unde rezultă că :

$$H_{CO_2(g)} < H_{CO(g)} + 1/2\ H_{O_2(g)}$$

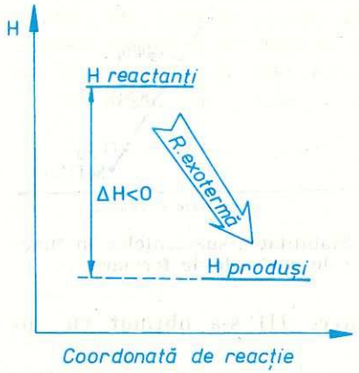


Fig. 2.4. Variația entalpiei de reacție în procesele exoterme.

Deci *reacțiile exoterme* sînt reacțiile în care entalpia totală a reactanților este mai mare decît entalpia totală a produșilor de reacție (fig. 2.4) *variația de entalpie fiind mai mică decît zero,*

$$\boxed{\Delta H < 0}$$

Diferența de entalpie este căldura de reacție cedată mediului înconjurător.

Toate sistemele în care au loc transformări, deci și reacții chimice, au tendința de a trece într-o stare cu energie minimă. În consecință, marea majoritate a reacțiilor chimice care se produc spontan sînt reacții exoterme, în care $\Delta H < 0$.

2.2.3.2. Variația de entalpie în reacțiile endoterme

În reacția de obținere a gazului de sinteză, prin trecerea vaporilor de apă peste cărbune la 600°C, se absoarbe continuu căldură. Experimental s-a măsurat că pentru obținerea unui mol de oxid de carbon și a unui mol de hidrogen sînt absorbiți 131,25 kJ.

Reacția care are loc este :

$$H_2O(g) + C(s) \rightarrow CO(g) + H_2(g),$$

iar variația de entalpie a sistemului va fi :

$$\Delta H = (H_{CO(g)} + H_{H_2(g)}) - (H_{H_2O(g)} + H_{C(s)}) = 131{,}25 \text{ kJ}$$

de unde rezultă :

$$H_{CO(g)} + H_{H_2(g)} > H_{H_2O(g)} + H_{C(s)}$$

Prin urmare, *reacțiile endoterme* sînt reacțiile în care entalpia totală a reactanților este mai scăzută decît cea a produșilor de reacție și deci *variația de entalpie este mai mare ca zero* (fig. 2.5).

$$\boxed{\Delta H > 0}$$

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

Temă. 1. Calculați variația de entalpie a reacției de stingere a varului și reprezentați grafic această variație (utilizați datele din anexa 2).

2. Calculați variația de entalpie pentru reacția :

$$C_2H_6O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l) + C_2H_2(g)$$

Reprezentați grafic variația de entalpie

$$H^0_{f\,C_2H_6O_2(g)} = -526{,}68 \text{ kJ}$$

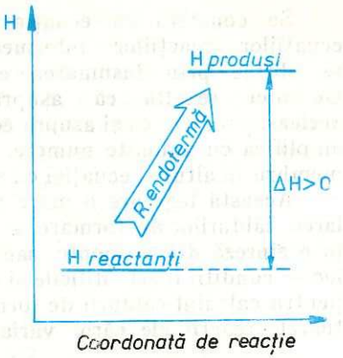


Fig. 2.5. Variația entalpiei de reacție în procesele endoterme.

2.2.4. LEGEA LUI HESS

În reacția de oxidare completă a grafitului (ardere) pentru un mol de substanță s-a determinat experimental o degajare de căldură de 393,2 kJ.

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393{,}2 \text{ kJ}$$

Aceeași cantitate de grafit (1 mol) prin oxidare numai pînă la monoxid de carbon produce o degajare de 110,4 kJ.

$$C(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad \Delta H_1 = -110{,}4 \text{ kJ}$$

Experimental s-a măsurat căldura de reacție și la oxidarea unui mol de monoxid de carbon :

$$CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$
$$\Delta H_2 = -282{,}8 \text{ kJ}$$

Schematic, cele trei reacții se pot reprezenta ca în figura 2.6.

Se observă că suma celor două călduri de reacție, de oxidare parțială a grafitului și de oxidare a monoxidului de carbon, reprezintă tocmai căldura de ardere (oxidare completă) a unui mol de grafit, și anume că :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H.$$

Date experimentale confirmă că la obținerea unui mol de dioxid de carbon se degajă 393,2 kJ, indiferent dacă reacția are loc direct, pornind de la elemente (C și O_2) sau dacă reacția are loc în etape, intermediar obținîndu-se monoxid de carbon.

În 1840, fizicianul rus G. H. Hess, în urma unor experiențe și a studierii din punct de vedere termochimic a unor reacții chimice, a emis o lege, numită **legea lui Hess :** *căldura absorbită sau degajată într-o reacție chimică este constantă și este determinată numai de starea inițială și de starea finală a sistemului, indiferent de calea urmată de reacție.*

Prin urmare, dacă o reacție are loc în mai multe etape, suma algebrică a căldurilor de reacție este egală cu căldura totală a reacției.

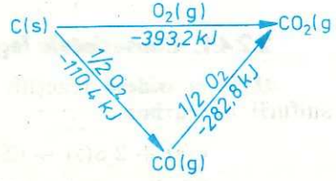


Fig. 2.6. Schema reacției de obținere a CO_2.

Se constată că ecuația reacției globale se obține prin însumarea ecuațiilor reacțiilor intermediare. De asemenea, efectul termic global se obține prin însumarea efectelor termice ale etapelor intermediare. De aici rezultă că asupra ecuațiilor termochimice se pot efectua aceleași operații ca și asupra ecuațiilor algebrice, adică se pot aduna, scădea, amplifica cu anumite numere. De asemenea, termenii se pot trece dintr-un membru în altul al ecuației cu semn schimbat.

Această lege are o mare aplicabilitate practică, întrucît permite calcularea căldurilor de formare a unor substanțe care nu se pot obține direct prin sinteză din elemente, sau a căldurilor de reacție ale unor reacții ce au loc în condiții foarte dificile și care, practic, nu se pot măsura. Spre exemplu, pentru calculul căldurii de formare a amoniacului se poate pleca de la următoarele reacții ale căror variații de entalpie se cunosc:

(1) $4\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,N_2(g) + 6\,H_2O(g)$ $\quad \Delta H_1 = -1\,265{,}7$ kJ

(2) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$ $\quad \Delta H_2 = -483{,}2$ kJ

Căldura de formare a amoniacului reprezintă, după cum am văzut, variația de entalpie a reacției:

$$1/2\,N_2(g) + 3/2\,H_2(g) \rightarrow NH_3(g) \qquad \Delta H = ?$$

Se observă că triplînd ecuația reacției (2) și scăzînd-o din ecuația reacției (1) se obține:

(3) $4\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,N_2(g) + 6\,H_2O(g)$ $\quad \Delta H_1 = -1\,265{,}7$ kJ

$-6\,H_2(g) - 3\,O_2(g) \rightarrow -6\,H_2O(g)$ $\quad \Delta H_3 = 3\,\Delta H_2 = -1\,449{,}6$ kJ

(4) $4\,NH_3(g) - 6\,H_2(g) \rightarrow 2\,N_2(g)$ $\quad \Delta H_4 = \Delta H_1 - 3 \cdot \Delta H_2 = +184$ kJ

Dar ecuația (4) poate fi scrisă:

(5) $2\,N_2(g) + 6\,H_2(g) \rightarrow 4\,NH_3(g)$ $\quad \Delta H_5 = -184$ kJ

Se observă că valoarea entalpiei reacției (5) reprezintă căldura de formare a 4 moli $NH_3(g)$. Pentru un mol de gaz valoarea entalpiei va fi de 4 ori mai mică, adică

$$1/2\,N_2 + 3/2\,H_2(g) \rightarrow NH_3(g) \qquad \Delta H = -46 \text{ kJ}$$

Temă. Calculați căldura reacției:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) = CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = ?$$

cunoscînd căldurile de formare ale metanului, dioxidului de carbon și apei (vezi anexa 2).

2.2.4.1. Consecințele legii lui Hess

a) Se consideră **reacțiile de formare și respectiv de descompunere a sulfurii de carbon:**

$C(s) + 2\,S(s) \rightarrow CS_2(l)$ $\quad \Delta H_1 = +87{,}78$ kJ

$CS_2(l) \rightarrow C(s) + 2\,S(s)$ $\quad \Delta H_2 = -87{,}78$ kJ

Se constată că $\Delta H_1 = -\Delta H_2$.

Deci, *în reacțiile reversibile căldura reacției directe este egală cu căldura reacției inverse (legea Lavoisier-Laplace).*

b) Dacă în două reacții chimice se pornește de la două stări inițiale diferite și se ajunge la aceeași stare finală, diferența dintre căldurile de reacție ale celor două reacții reprezintă tocmai căldura absorbită sau degajată la trecerea dintr-o stare în alta. Spre exemplu, pentru formarea unui mol de CO_2 dintr-un mol de carbon grafit se degajă 393,2 kJ, iar dacă se pornește de la diamant se degajă 395,08 kJ.

Diferența de 1,88 kJ reprezintă variația de entalpie la transformarea diamantului în grafit.

$C(grafit) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H_1 = -393{,}2$ kJ

$C(diamant) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H_2 = -395{,}08$ kJ

$C(diamant) \rightarrow C(grafit)$ $\quad \Delta H_2 - \Delta H_1 = -1{,}88$ kJ

Această transformare este redată prin diagrama nivelurilor entalpiilor sistemului în diferite stări (fig. 2.7).

c) Dacă în două reacții chimice se pornește de la aceeași stare inițială și se ajunge la două stări finale diferite, diferența dintre căldurile de reacție ale celor două reacții reprezintă tocmai variația de entalpie la transformarea unei stări finale în cealaltă.

Spre exemplu, dacă se hidrogenează un mol de acetilenă, obținîndu-se un mol de etenă și respectiv, în altă reacție, un mol de etan, în prima reacție se degajă 174,26 kJ, iar în cea de-a doua se degajă 311,12 kJ. S-a măsurat experimental că la hidrogenarea unui mol de etenă se degajă 136,86 kJ, adică tocmai diferența dintre cele două călduri de reacție:

$C_2H_2(g) + H_2(g) = C_2H_4(g)$ $\quad \Delta H_1 = -174{,}26$ kJ

$C_2H_2(g) + 2\,H_2(g) = C_2H_6(g)$ $\quad \Delta H_2 = -311{,}12$ kJ

$C_2H_4(g) + H_2(g) = C_2H_6(g)$ $\quad \Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -136{,}86$ kJ

În figura 2.8 sînt reprezentate entalpiile proceselor ce au fost examinate.

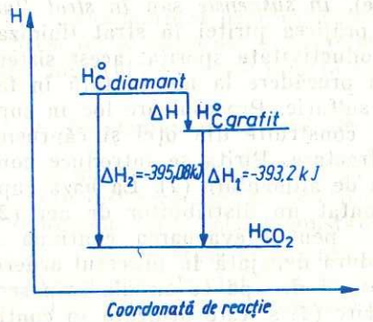


Fig. 2.7. Diagrama entalpiilor de reacție utilizate în calcularea entalpiei la transformarea C (diamant) la C (grafit).

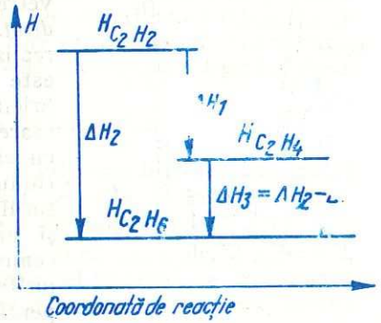


Fig. 2.8. Diagrama variației de entalpii de reacție, folosită pentru calculul entalpiei reacției de hidrogenare a etenei la etan.

2.2.4.2. Utilizarea legii lui Hess pentru evaluarea efectului termic al procesului de prăjire a piritei

Acidul sulfuric este unul dintre cele mai importante produse ale industriei chimice, nivelul de producție și consum al acestuia reprezentînd unul din indicii de bază pentru aprecierea gradului de dezvoltare a industriei chimice dintr-o țară.

În țara noastră materia primă pentru obținerea acidului sulfuric este pirita, prin arderea căreia se obține dioxidul de sulf, care apoi este oxidat catalitic la trioxid de sulf.

Obținerea gazelor sulfuroase prin prăjirea piritei este un proces complex, format dintr-o serie de reacții. Dintre acestea menționăm:

$$4\,FeS_2 \rightarrow 4\,FeS + 4\,S(s) \qquad \Delta H = +207{,}33\ kJ$$

$$4\,S(s) \rightarrow 4\,S(g) \qquad \Delta H = +260{,}83\ kJ$$

$$4\,S(g) + 4\,O_2 \rightarrow 4\,SO_2 \qquad \Delta H = -1\,446{,}28\ kJ$$

$$4\,FeS + 7\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2 \qquad \Delta H = -2\,429{,}42\ kJ$$

Reacția globală a procesului este:

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2 \qquad \Delta H = -3\,407{,}54\ kJ$$

Efectul termic al reacției, obținut prin însumarea efectelor termice ale reacțiilor parțiale, este de −3 407,54 kJ, deci reacția este puternic exotermă. Degajarea sulfului gazos favorizează desfacerea granulelor de pirită, intensificînd procesul de ardere. În aer insuficient, procesul merge pînă la obținerea oxidului Fe_3O_4:

$$3\,FeS_2 + 8\,O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6\,SO_2 \qquad \Delta H = -2\,432{,}72\ kJ$$

$$FeS_2 + 16\,Fe_2O_3 \rightarrow 11\,Fe_3O_4 + 2\,SO_2 \qquad \Delta H = +449{,}77\ kJ$$

Procesul de ardere a sulfurilor metalice este o reacție în sistem eterogen care decurge la suprafața de contact solid-gaz.

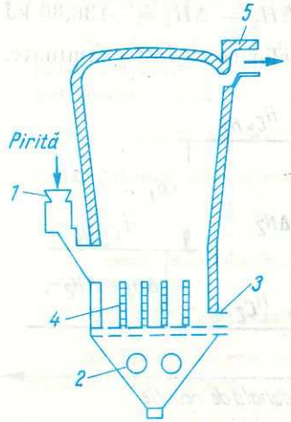


Fig. 2.9. Cuptorul de prăjire a piritei în strat fluidizat.

Creșterea temperaturii favorizează primele două reacții endoterme, astfel temperatura la care este condus procesul este de 700—800°C. Arderea se poate face *în strat fix* (în cuptor cu vetre suprapuse), *în suspensie* sau *în strat fluidizat*. Întrucît prăjirea piritei în strat fluidizat realizează o productivitate sporită, acest sistem este utilizat cu precădere la noi în țară în fabricile de acid sulfuric. Procesul are loc în cuptoare (fig. 2.9) construite din oțel și căptușite cu cărămizi refractare. Pirita se introduce continuu prin gura de alimentare (*1*). La baza cuptorului este montat un distribuitor de aer (*2*) și un dispozitiv pentru evacuarea continuă a cenușii (*3*). Căldura degajată în procesul arderii piritei este preluată de apa ce circulă prin serpentinele de răcire (*4*) și este utilizată în continuare în procesul tehnologic. Gazele de ardere, ce conțin un procent ridicat de dioxid de sulf, se evacuează pe la partea superioară (*5*).

Oxidarea în strat fluidizat se realizează prin suflarea aerului necesar arderii pe la partea inferioară, astfel încît curentul de aer produce agitarea stratului format din granule de pirită, acestea căpătînd aspectul unui lichid în fierbere. Se realizează astfel un contact intim între solid și gaz, iar arderea este mai intensă.

Metoda oxidării în strat fluidizat prezintă însă dezavantajul că se produc gaze sulfuroase cu o mare cantitate de praf, care apoi trebuie purificate.

Teme. 1. Știind că reacția de ardere a piritei este un proces redox, stabiliți coeficienții stoechiometrici ai ecuației chimice corespunzătoare.

2. După prăjirea a 73,6 g pirită (FeS_2) în 400 l aer (în condiții normale de temperatură și presiune) s-au format Fe_2O_3 și SO_2. Să se stabilească conținutul procentual al amestecului de gaze.

2.2.5. CĂLDURA DE DIZOLVARE. CĂLDURA DE NEUTRALIZARE

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

La dizolvarea unei substanțe într-un solvent apare un efect termic. *Căldura degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate foarte mare de solvent se numește* **căldură molară de dizolvare.**

Reacția de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare este descrisă în ecuația

$$H_3O^+ + HO^- \rightarrow H_2O + H_2O + Q$$

deoarece atît acidul cît și baza sînt complet ionizați în soluții diluate.

Prin **căldura de neutralizare** *se înțelege căldura degajată cînd un ion-gram de hidroniu reacționează în soluție diluată cu un ion-gram de ioni hidroxid pentru a forma o moleculă-gram de apă.* Căldura de neutralizare a acizilor tari cu bazele tari în soluție apoasă diluată nu depinde de natura reactanților și este totdeauna egală cu −57,27 kJ/echivalent de acid sau bază.

Prin experiențele ce urmează se urmărește determinarea căldurii de dizolvare și neutralizare a hidroxidului de sodiu. Calorimetrul utilizat poate fi un vas Dewar sau un pahar din material plastic cu pereți dubli. Într-o primă aproximație se neglijează căldura absorbită de calorimetru ($Q_{calorimetru}$). În acest fel se introduce o eroare sistematică, care în final nu afectează apreciabil bilanțul de energie luat în considerare pentru verificarea legii lui Hess.

A. Determinarea căldurii de dizolvare a NaOH solid

E. Se măsoară exact 200 ml apă distilată și se introduc într-un calorimetru sau într-un pahar cu pereții termoizolatori. Se agită cu un termometru, pînă la temperatura constantă, măsurată cît mai exact, (t_0).

Se cîntăresc la balanță, cu precizie de două zecimale, 2 g NaOH, într-o fiolă de cîntărire. Se trece tot hidroxidul de sodiu în calorimetru și se agită pînă la dizolvarea completă. Se măsoară temperatura, notînd cea mai ridicată temperatură atinsă (t_1).

Calculul efectului termic la dizolvare:

a) Diferența de temperatură a soluției:

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

b) Căldura absorbită de soluție se calculează conform relației:

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

considerați $c = 4{,}18$ J/g°C și $\rho_{sol} \approx 1$ g/cm³

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

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

d) Număr moli NaOH

$$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{M} = \frac{m_{NaOH}}{40} = \frac{?}{40}$$

e) Căldura degajată la dizolvarea unui mol de NaOH

$$\frac{Q_1}{n_{NaOH}} = \Delta H_1$$

B. Determinarea căldurii de neutralizare a NaOH solid cu o soluție de HCl

E. Modul de lucru este identic cu cel din experiența anterioară, utilizînd în locul apei distilate 200 ml HCl 0,25 *M*.

Calculul efectului termic al reacției de neutralizare

$$NaOH(s) + HCl(aq) = NaCl(aq) + H_2O(l) + Q_2 \qquad \Delta H = ?$$

a) Diferența de temperatură a soluției:

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

în care: t_1 = temperatura maximă a soluției după adăugarea NaOH(s), t_0 = temperatura inițială a soluției de HCl.

b) Căldura absorbită de soluție:

$$Q_2 = mc(t_1 - t_0) = \dots$$

c) Numărul de moli NaOH

$$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{40} = \dots$$

d) Variația de entalpie pentru 1 mol de NaOH solid la neutralizarea completă cu o soluție de HCl.

$$\Delta H_2 = \frac{Q_2}{n_{NaOH}}.$$

C. Determinarea căldurii de neutralizare a unei soluții de hidroxid de sodiu cu o soluție de acid clorhidric

E. Se măsoară exact 100 ml soluție HCl 0,5 *M* și se introduc într-un pahar cu pereți termoizolanți. Separat, într-un pahar Berzelius se iau 100 ml soluție NaOH 0,5 *M*. Se aduc ambele soluții la aceeași temperatură (temperatura camerei) care se măsoară cît mai exact (t_0). Se adaugă soluția de NaOH peste cea de HCl. Se agită cu termometrul și se măsoară temperatura maximă atinsă (t_1).

Calculul efectului termic al reacției de neutralizare:

$$(Na^+ + HO^-) + (H^+ + Cl^-) = Na^+ + Cl^- + H_2O + Q$$

$$\Delta H = ?$$

a) Diferența de temperatură a soluției:

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

b) Căldura absorbită de soluție:

$$Q_3 = m \cdot c \cdot \Delta t = \dots$$

c) Numărul de moli NaOH:

$$n_{NaOH} = [NaOH] \cdot V_{sol \cdot NaOH} =$$

$$= 0{,}5 \text{ moli/l} \cdot 0{,}1 =$$

$$= 0{,}05 \text{ moli NaOH}$$

d) Căldura degajată la neutralizarea unui mol de NaOH în soluție:

$$\Delta H_3 = \frac{Q_3}{n_{NaOH}} = ?$$

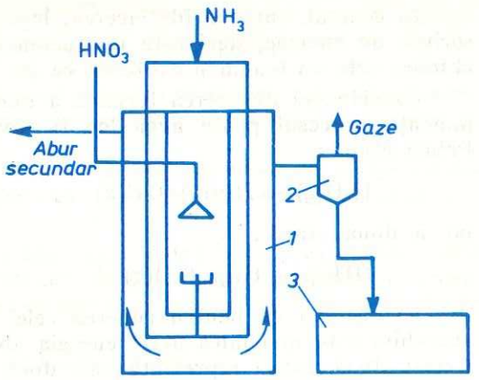


Fig. 2.10. Reactorul pentru obținerea azotatului de amoniu:
1 — *reactor pentru neutralizarea* HNO_3 *cu* NH_3; 2 — *separator de gaze*; 3 — *rezervor pentru soluția diluată.*

Temă. Comparați valorile obținute pentru ΔH în cele trei experiențe. Găsiți o relație între cele trei mărimi? Ce lege se verifică prin cele trei lucrări executate mai sus?

Aplicație. O reacție de neutralizare utilizată în industria de îngrășăminte chimice este reacția dintre amoniac și acid azotic, în scopul obținerii azotatului de amoniu. Procesul decurge conform ecuației:

$$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

Reacția este puternic exotermă ($\Delta H = -51{,}5$ kJ). Căldura degajată este utilizată pentru concentrarea soluției de azotat de amoniu prin intermediul aburului secundar. Astfel, în reactorul de neutralizare (fig. 2.10) se introduc acidul azotic și amoniacul. Reacția de neutralizare are loc la 110—120°C. Soluția conținînd 60—70% azotat de amoniu este evacuată prin separatorul de gaze în rezervor. Apoi, această soluție este concentrată utilizînd căldura aburului secundar.

2.2.6. RELAȚIA ÎNTRE VARIAȚIA DE ENTALPIE ȘI ENERGIA DE LEGĂTURĂ

Așa cum s-a mai arătat, entalpia de formare este o măsură a stabilității substanțelor, respectiv a forțelor de atracție între atomii ce formează moleculele acestora.

Variațiile de energie care însoțesc reacțiile chimice se datoresc și ruperii legăturilor dintre atomii reactanților și formării de noi legături chimice între aceștia.

În reacția de descompunere a apei în elemente se rup legăturile H—O, în același timp formîndu-se legături H—H și O—O.

În general, ruperea (desfacerea) legăturilor chimice este însoțită de absorbție de energie, deci este un fenomen endoterm. Formarea de legături chimice este un fenomen exoterm, ce are loc cu degajare de energie.

Considerînd disocierea termică a unei molecule de apă în atomii componenți, procesul poate avea loc în două etape.
Prima etapă :

$$H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g) \qquad \Delta H = +501{,}2 \text{ kJ}$$

iar a doua etapă :

$$OH(g) \rightarrow H(g) + O(g) \qquad \Delta H = +423 \text{ kJ}$$

Se observă că pentru ruperea celei de-a doua legături O—H energia absorbită este mai mică decît energia absorbită la ruperea primei legături. Aceste două valori reprezintă cele două energii de disociere.

În cazul moleculelor poliatomice, energia de legătură nu este egală cu energia de disociere, ci ea reprezintă o valoare medie a energiilor de disociere. Energia de legătură O—H este valoarea medie a energiilor de disociere a celor două legături O—H din molecula de apă. Deci pentru fiecare legătură O—H

$$\mathcal{E}_{O-H} = \frac{501{,}2 + 423}{2} = 462{,}1 \text{ kJ}$$

unde cu $\mathcal{E}$ se notează energia de legătură.

După cum am văzut, energia de disociere *este energia necesară ruperii unei legături date dintr-un anumit compus*, în timp ce energia de legătură *este media energiilor de disociere pentru un anumit tip de legătură*. Energia de legătură pentru același tip de atomi în diferiți compuși poate avea valori diferite, dar apropiate. Spre exemplu, energia legăturii O—H în apă este de 462 kJ/mol și de 426,3 kJ/mol în alcool. În calcule se utilizează de obicei o medie a acestora.

În tabelul din anexa 3 sînt date o serie de energii de legătură.

Temă. Calculați energia de legătură C—H din următoarele date :

$CH_4 \rightarrow CH_3 + H\cdot$ $\quad \Delta H_1 = 430{,}5$ kJ/mol CH_4
$CH_3 \rightarrow CH_2 + H\cdot$ $\quad \Delta H_2 = 372$ kJ/mol CH_3
$CH_2 \rightarrow CH + H\cdot$ $\quad \Delta H_3 = 514$ kJ/mol CH_2
$CH \rightarrow C + H\cdot$ $\quad \Delta H_4 = 338{,}6$ kJ/mol CH

Cunoscînd energia necesară ruperii tuturor legăturilor existente într-un mol de substanță, precum și energia de legătură a unui anumit tip de legătură, se poate calcula energia de legătură pentru alte tipuri de legături, existente în moleculă.

Spre exemplu, energia de disociere a tuturor legăturilor din etan este 2 819,8 kJ/mol.

$$C_2H_6(g) \rightarrow 2\,C(g) + 6\,H(g) \qquad \Delta H = 2\,819{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Știind că energia de legătură C—H este de 413,8 kJ/mol se poate calcula energia de legătură C—C în felul următor. Energia totală necesară ruperii celor șase legături C—H este :

$$6 \cdot 413{,}8 \text{ kJ/mol} = 2\,482{,}8 \text{ kJ/mol}$$

de unde rezultă că energia de legătură C—C este :

$$\mathcal{E}_{C-C} = 2\,819{,}8 - 2\,482{,}8 = 337 \text{ kJ/mol}$$

Teme. 1. Calculați energia legăturii C=C știind că energia de disociere a etenei în elemente este 2 273,9 kJ. (În calcule utilizați pentru energia de legătură C—H valoarea de 413,8 kJ.)

2. Calculați energia de legătură C≡C știind că energia de disociere a acetilenei în elemente este de 1 638,5 kJ. Comparați datele obținute cu cele din anexa 3.

Cu cît energia de legătură este mai mare (adică la ruperea legăturii este necesară o cantitate mai mare de energie), cu atît legătura este mai puternică. Comparînd tăria celor trei legături carbon-carbon se vede clar că ea crește în următoarea ordine :

$$C-C < C=C < C\equiv C$$

fapt care explică proprietățile hidrocarburilor care conțin în moleculă astfel de legături.

S-a arătat mai sus că în reacția de sinteză a apei se degajă o mare cantitate de căldură. Variația de entalpie a sistemului poate fi explicată prin faptul că energia totală necesară ruperii atît a legăturilor H—H cît și a legăturilor O—O este mai mică decît energia totală degajată la formarea legăturilor O—H din molecula de apă.

$$\mathcal{E}_{H-H} + \frac{1}{2}\mathcal{E}_{O-O} < 2\mathcal{E}_{O-H}$$

Experimental s-a constatat că variația de entalpie (ΔH) în reacția de sinteză a 2 moli de acid iodhidric este 51,8 kJ.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g) \qquad \Delta H = +51{,}8 \text{ kJ}$$

reacția este deci endotermă.

Se poate trage concluzia că în acest caz energia totală absorbită pentru ruperea legăturilor H—H și I—I este mai mare decît energia degajată la formarea a două legături H—I.

$$\mathcal{E}_{H-H} + \mathcal{E}_{I-I} > 2\mathcal{E}_{H-I}.$$

Prin urmare, variația de entalpie ΔH a unei reacții chimice este egală cu diferența dintre suma energiilor tuturor legăturilor care se rup și suma energiilor tuturor legăturilor care se formează.

$$\Delta H = \Sigma \mathcal{E}_{\text{legături desfăcute}} - \Sigma \mathcal{E}_{\text{legături formate}}$$

sau

$$\Delta H = \Sigma \mathcal{E}_{\text{reactanți}} - \Sigma \mathcal{E}_{\text{produși de reacție}}$$

De exemplu, pentru reacția :

$$3\,C(\text{grafit}) + 4\,H_2(g) \rightarrow C_3H_8\,(g)$$

variația de entalpie poate fi calculată cu un bilanț al energiilor de legătură

$$\Delta H = (3\mathcal{E}_{C-C_{gr.}} + 4\,\mathcal{E}_{H-H}) - (3\mathcal{E}_{C-C} + 8\,\mathcal{E}_{C-H}) = 104{,}5 \text{ kJ}$$

Experimental, entalpia de formare standard a propanului $H^0_{f C_3H_8}$ s-a găsit 103,7 kJ. Diferența dintre cele două valori (calculată și experimentală) se datorește faptului că în calcul s-au utilizat energiile de legătură și nu cele de disociere.

Tema. Calculați variația de entalpie pentru reacția de hidrogenare a etenei cunoscînd valorile energiilor de legătură din datele de mai sus.

2.3. ENTROPIA, O ALTĂ MĂRIME CE CARACTERIZEAZĂ SISTEMUL

2.3.1. FENOMENE SPONTANE

Așa cum s-a arătat, o reacție chimică poate fi însoțită de degajare de căldură sau de absorbție de căldură.

Luînd în considerație numai variația de entalpie într-o reacție chimică, este de așteptat ca reacțiile exoterme să se desfășoare de la sine, în mod spontan, întrucît ele conduc sistemul de la o stare de energie mai ridicată la o stare de energie mai scăzută. Multă vreme s-a crezut că numai reacțiile în care $\Delta H < 0$ sînt reacții spontane. Cu timpul a devenit evident faptul că variația de entalpie nu este singurul factor care determină spontaneitatea unei reacții chimice.

S-a observat că, deși nu are loc nici un fel de variație a conținutului în energie, totuși în momentul în care două gaze (clor și azot) sînt puse în contact, ele se amestecă în mod spontan, formînd un sistem omogen (fig. 2.11).

În mod asemănător se produce dizolvarea zahărului în apă, dizolvare ce este însoțită de o absorbție de căldură.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \xrightarrow{H_2O(l)} C_{12}H_{22}O_{11}(aq) \qquad \Delta H = +5{,}52 \text{ kJ}$$

Deși dizolvarea zahărului în apă este un fenomen endoterm, totuși ea are loc în mod spontan.

Se consideră reacția chimică dintre vaporii de apă și cărbune :

$$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H = +131{,}25 \text{ kJ}$$

În această reacție este necesară o anumită cantitate de căldură pentru a iniția reacția (vaporii de apă reacționează cu cărbunele incandescent). O dată începută, reacția continuă de la sine, este spontană, deși este endotermă.

Analizînd cele trei fenomene de mai sus, se constată că în toate cele trei cazuri crește gradul de dezordine al sistemului.

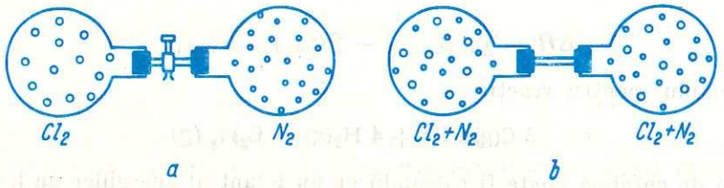


Fig. 2.11. Dispozitiv pentru realizarea unui amestec de două gaze : a — *stare inițială (gaze separate)* ; b — *stare finală (amestec de gaze).*

În primul caz, atîta timp cît fiecare gaz (clorul și respectiv azotul) se găsesc separate în cele două baloane de sticlă, clema nepermițînd contactul între ele, există un anumit grad de ordine, fiecare balon conținînd numai cîte un fel de molecule. La deschiderea clemei, cele două gaze se amestecă spontan, culoarea lor omogenizîndu-se.

Starea în care moleculele celor două gaze sînt răspîndite unele printre altele în mod dezordonat este mult mai probabilă decît cea în care moleculele celor două gaze ar sta neamestecate, deși nu are loc nici un fel de scădere a entalpiei sistemului.

În cazul al doilea, inițial moleculele de zahăr sînt aranjate ordonat în rețeaua cristalină. În timpul dizolvării, moleculele de zahăr se rup din rețeaua cristalină și se împrăștie în mod uniform printre moleculele de apă. În soluția rezultată moleculele de zahăr circulă liber printre moleculele de solvent, iar sistemul are un grad de dezordine mai mare. Și în acest caz starea cu un grad mai mare de dezordine este starea cu probabilitatea mai mare, deși fenomenul are loc cu o creștere a entalpiei.

În cazul obținerii gazului de apă, reacția chimică decurge spontan deși $\Delta H > 0$. Explicația constă în faptul că în carbonul solid atomii de carbon se găsesc într-o stare ordonată, în timp ce în amestecul de gaze moleculele de monoxid de carbon și de hidrogen au o mare libertate de mișcare, deci un grad de dezordine mai mare.

2.3.2. ENTROPIA

Entropia este o mărime caracteristică fiecărui sistem izolat aflat într-o anumită stare. *Entropia* se notează cu litera S și *reprezintă o măsură a gradului de dezordine internă a unui sistem.*

Cu cît entropia unei stări este mai mare, cu atît probabilitatea ca sistemul studiat să existe în această stare este mai mare.

În cazul în care un sistem absoarbe într-un proces reversibil o anumită cantitate de căldură (Q), la o temperatură dată (T), variația de entropie este dată de raportul

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

Dacă sistemul absoarbe căldură din mediul înconjurător, într-un proces ireversibil, la temperatura T, variația de entropie este mai mare decît raportul Q/T

$$\Delta S > \frac{Q}{T}.$$

În 1877, fizicianul austriac L. Boltzmann a arătat că entropia are o semnificație moleculară fundamentală.

Valoarea entropiei unui sistem (format din substanțe care reacționează chimic) trebuie corelată cu gradul de dezordine la un moment dat și este dată de relația

$$S = k \ln W$$

în care W reprezintă numărul de moduri echivalente prin intermediul cărora se poate realiza o stare a sistemului, iar k, constanta lui Boltzmann. Valoarea

lui k rezultă din raportul dintre constanta universală a gazelor ideale R și numărul lui Avogadro, N

$$k = \frac{R}{N} = 1{,}38054 \cdot 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Se consideră un amestec de iod cristalizat și vapori de iod la temperatură dată. Dacă sistemul absoarbe căldură din mediul înconjurător, dar temperatura sa se menține constantă se va observa că tot iodul sublimează : procesul are loc spontan, iar entropia sistemului crește.

Moleculele în stare de vapori au mai multă libertate de mișcare în comparație cu moleculele din cristal care ocupă poziții fixe.

Este evident că entropia moleculelor din vaporii de iod este mai mare ($S_{I_2\,(g)} = 260{,}4$ J/mol·grad) decît a moleculelor din cristale de iod ($S_{I_2(s)} = 116{,}6$ J/mol·grad).

Entropia unei substanțe este cu atît mai mare cu cît temperatura ei la un moment dat este mai mare, fapt explicat prin creșterea energiei de mișcare a moleculelor și a atomilor în molecule. Această dependență de temperatură a entropiei sugerează că dacă temperatura tinde către 0 K, energia cinetică a particulelor tinde către zero, ele se vor găsi într-o ordine perfectă, iar entropia tinde și ea către zero.

Legătura dintre entropia unei substanțe și proprietățile fizice pe care aceasta le prezintă la un moment dat apare evidentă din datele următoare, în care valoarea entropiei se exprimă în J/mol·grad.

A. Entropia crește cu masa moleculară.

$F_2(g)$	$Cl_2(g)$	$Br_2(g)$	$I_2(g)$	$O(g)$	$O_2(g)$	$O_3(g)$
203	222,9	224,5	260,41	160,9	204,8	237,4

B. Entropia unei substanțe crește la vaporizarea sau sublimarea sa.

$I_2(s)$	$I_2(g)$	$Br_2(l)$	$Br_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$
116,6	260,41	152,15	224,5	69,81	188,52

C. Entropia crește la dizolvarea unui solid sau lichid în apă :

HCOOH(l)	HCOOH(aq)	$Na^+Cl^-(s)$	$Na^+(aq)Cl^-(aq)$
128,8	163,4	72,3	60,2 + 55,2

D. Entropia scade la dizolvarea unui gaz în apă, moleculele acestuia trecînd, dintr-o stare de dezordine relativ mare la o stare cu un grad mai mic de dezordine.

$CH_3OH(g)$	$CH_3OH(aq)$	HCl(g)	$H^+(aq)Cl^-(aq)$
237,5	132,1	186,7	0 + 55,2

E. Entropia scade pe măsură ce tăria legăturilor între atomi crește.

C(diamant)	C(grafit)
0,58	1,36

Temă. Explicați de ce în cazul hidracizilor halogenilor entropia în stare gazoasă crește, după cum urmează :

HCl 186,7 ; HBr 198,5 ; HI 206,3.

2.3.3. VARIAȚIA DE ENTROPIE ÎNTR-O REACȚIE CHIMICĂ

Pentru a determina variația de entropie într-o reacție chimică, trebuie să se cunoască entropia fiecărei substanțe la temperatura la care are loc reacția, precum și numărul de moli din fiecare substanță participantă la reacție.

Pentru o reacție :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\Delta S = S_{\text{prod. de reacție}} - S_{\text{reactanți}} = (cS_C + dS_D) - (aS_A + bS_B)$$

Deci

$$\boxed{\Delta S = \Sigma n_p S_p - \Sigma n_r S_r}$$

Convențional, ca și în cazul entalpiei, se ia în calcul entropia standard, adică entropia substanței la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm pentru gaze sau la o concentrație de 1 mol/litru, în cazul soluțiilor. Entropia standard se notează cu simbolul S^0.

Prin urmare, variația de entropie într-o reacție chimică este :

$$\Delta S = \Sigma n_p S_p^0 - \Sigma n_r S_r^0$$

Entropiile standard ale unor substanțe uzuale sînt date în anexa 2.

2.3.4. SENSUL ÎN CARE O REACȚIE CHIMICĂ DECURGE SPONTAN

Neglijînd variația de entalpie, o reacție chimică tinde să aibă loc în sensul creșterii entropiei. Considerînd reacția de sinteză a apei

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

la 25°C și presiune de 1 atm și cunoscînd că

$$S^0_{H_2} = 130{,}5\ \text{J/mol} \cdot \text{grad}$$

$$S^0_{O_2} = 204{,}8\ \text{J/mol} \cdot \text{grad}$$

$$S^0_{H_2O} = 188{,}5\ \text{J/mol} \cdot \text{grad}$$

se calculează : $\Delta S^0 = 188{,}5 - (130{,}5 + 1/2 \cdot 204{,}8) = -44{,}4$ J/mol·grad.

Dacă nu se ia în considerație variația de entalpie ΔH a acestei reacții ΔS^0 fiind negativă ($\Delta S^0 < 0$), am putea trage concluzia că reacția este spontană în sens invers, adică în sensul formării hidrogenului și oxigenului, prin descompunerea apei. Dacă însă $\Delta S^0 > 0$, atunci relația este spontană, adică are loc exact în sensul în care s-a făcut calculul. Acest fapt este ilustrat în reprezentările grafice din figura 2.12.

Temă. Arătați dacă reacția de obținere a varului din piatra de var este sau nu spontană, făcînd abstracție de variația de entalpie și cunoscînd entropiile standard din anexa 2.

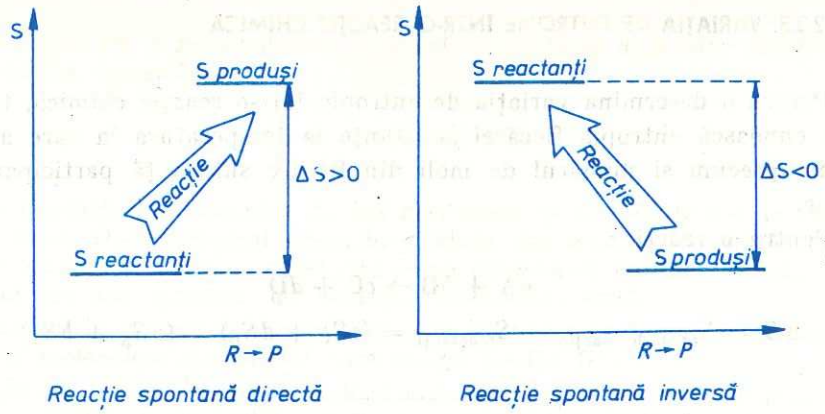


Fig. 2.12. Variația entropiei reacțiilor.

2.4. ENTALPIA LIBERĂ

Din cele discutate pînă acum se evidențiază două aspecte caracteristice ale fenomenelor fizice și chimice :

— tendința sistemelor de a trece într-o stare caracterizată de un minimum de energie,

— tendința sistemelor de a trece într-o stare de dezordine maximă. Studiind reacția

$$N_2(g) \rightleftarrows 2\,N(g)$$

starea de energie cea mai scăzută o constituie molecula de azot, deoarece la formarea legăturii triple N ≡ N din atomii independenți se degajă o mare cantitate de căldură, și anume 940,5 kJ/mol.

Pentru disocierea azotului molecular conform ecuației de mai sus corespunde o variație de entalpie $\Delta H > 0$, ceea ce determină aprecierea că reacția nu este spontană, ea fiind însoțită de absorbție de energie.

Pe de altă parte, starea sistemului format din atomi de azot (în care numărul de particule este mai mare decît în azotul molecular, pentru aceeași cantitate de gaz), constituie starea de maximă dezordine a sistemului în reacție, ceea ce ne-ar determina să presupunem că reacția este spontană, variația de entropie fiind $\Delta S > 0$.

Aceste două tendințe conduc reacția în sensuri opuse.

Se pune întrebarea care proprietate măsurabilă sau calculabilă determină sensul de evoluție naturală, spontană, a reacției ?

Se consideră sistemul în care are loc reacția :

$$Cu(s) + 2\,Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

reprezentat schematic în figura 2.13.

Se vor interpreta fenomenele ce au loc dacă reacționează 1 atom-gram de cupru și o soluție conținînd 2 ioni-gram de argint, în condiții normale.

Pentru a menține temperatura constantă este necesar ca sistemul să cedeze mediului înconjurător o cantitate de căldură $Q_p = \Delta H$. Această cantitate se poate măsura calorimetric găsindu-se valoarea

$$\Delta H = -147{,}1 \text{ kJ/atom-gram.}$$

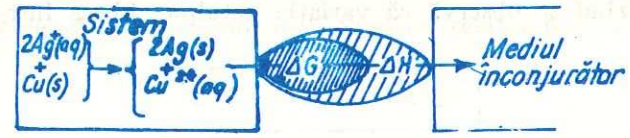


Fig. 2.13

Această reacție redox poate fi folosită într-un element galvanic pentru a furniza energie electrică.

Se observă din figură că numai o parte din căldura de reacție ΔH poate fi transformată în energie electrică, respectiv în lucru mecanic util.

Partea din căldura de reacție care poate fi valorificată sub formă de lucru util se numește **entalpie liberă** și se notează cu ΔG (fig. 2.13).

Pentru sistemul studiat aceasta are valoarea :

$$\Delta G = -88{,}2 \text{ kJ/atom-gram.}$$

În timpul funcționării sistemul se încălzește ; astfel, pentru a menține temperatura constantă trebuie să se cedeze mediului exterior o cantitate de căldură Q, egală cu −58,9 kJ/atom-gram care nu poate fi utilizată.

Deci :

$$\Delta H = \Delta G + Q.$$

Relația de definiție a entropiei (la $T = \text{const.}$)

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

arată că entropia unui sistem care cedează căldură ($Q < 0$) scade ($\Delta S < 0$).

Rezultă că cedarea unei cantități de căldură

$$Q = T\Delta S$$

este însoțită de scăderea gradului de dezordine a sistemului. Într-adevăr, desfășurarea reacției redox conduce la scăderea numărului de atomi din soluție, deoarece fiecare atom de cupru care se oxidează și trece în soluție sub formă de ioni Cu^{2+} conduce la reducerea a doi ioni Ag^+, care se depun sub formă de argint metalic, formînd un sistem ordonat (rețeaua metalică). Acest termen $T\Delta S$ reprezintă *energia de organizare.*

Pe baza acestor considerații rezultă :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

sau

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

Deci variația entalpiei libere care însoțește o reacție chimică la presiune și temperatură constantă reprezintă diferența dintre variația de entalpie ΔH a sistemului și energia de organizare a particulelor, $T \cdot \Delta S$, în care T este temperatura exprimată în K.

Variația entalpiei libere într-o reacție chimică poate fi calculată, conform celor studiate pînă acum, folosind relația :

$$\Delta G = (\Sigma n_p H_p - \Sigma n_r H_r) - T(\Sigma n_p S_p - \Sigma n_r S_r)$$

de aici rezultă că entalpia liberă a sistemului la un moment dat este

$$G = H - T \cdot S.$$

Generalizînd se observă că variația entalpiei libere într-o reacție chimică este :

$$\Delta G = \Sigma n_p G_p - \Sigma n_r G_r$$

Și în acest caz se folosesc entalpiile libere standard (G_f^0), adică valorile entalpiilor libere ale substanțelor la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm (sau în soluții 1 molare).

Entalpiile libere standard ale unor substanțe uzuale sînt notate în anexa 2.

Temă. Calculați variația entalpiei libere în reacția

$$NO_2 \rightarrow NO + 1/2\, O_2$$

la 25°C.

2.4.1. ENTALPIA LIBERĂ, CRITERIUL DE SPONTANEITATE A UNEI REACȚII CHIMICE

Variația entalpiei libere într-o reacție chimică exprimă relația între variația de entalpie și variația de entropie la o anumită temperatură, respectiv reprezintă interdependența dintre tendința sistemelor către un minim de energie și un maxim de dezordine.

Deci *variația entalpiei libere este factorul determinant în evoluția unei reacții chimice.*

Starea optimă de manifestare a celor două tendințe apare pentru o entalpie liberă minimă.

Dacă în orice moment al reacției, entalpia liberă a produșilor de reacție (G_p) este mai mică decît entalpia liberă a reactanților (G_r) reacția continuă să evolueze în sensul formării produșilor de reacție pînă în momentul în care entalpia liberă atinge o valoare minimă.

În acest moment $G_p = G_r$

deci

$$\Delta G = 0$$

iar sistemul atinge starea de echilibru.

Prin urmare, orice reacție chimică decurge spontan în sensul în care

$$G_p < G_r, \text{ adică}$$

$$\Delta G = \Sigma n_p G_p - \Sigma n_r G_r < 0$$

Temă. Arătați dacă reacția de hidrogenare a acetilenei este spontană la temperatura de 200°C.

Așa cum s-a mai arătat, calculul variației entalpiei libere a unui sistem în care are loc o reacție chimică dă indicații asupra sensului în care reacția este spontană.

A. De exemplu, să se calculeze variația entalpiei libere la descompunerea benzenului, $C_6H_6(l)$, în elemente la 25°C. Ecuația reacției este

$$C_6H_6(l) \rightarrow 3\, H_2(g) + 6\, C(s)$$

a) Se stabilește variația entalpiei utilizînd relația :

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

deci

$$\Delta H = [0 + 0] - [(1 \text{ mol}) \ (48{,}9 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H = -48{,}9 \text{ kJ}$$

b) Se calculează variația entropiei folosind relația generală :

$$\Delta S = \Sigma n_p S_p - \Sigma n_r S_r,$$

deci

$$\Delta S = [(3 \text{ moli}) \ (130{,}5 \text{ J/mol·grad}) + (6 \text{ mol}) \ (5{,}85 \text{ J/mol·grad})] -$$

$$- [(1 \text{ mol}) \ (173 \text{ J/mol·grad})]$$

$$\Delta S = 253{,}6 \text{ J/grad}$$

c) Se înlocuiesc valorile numerice ale lui ΔH și ΔS în expresia entalpiei libere :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = -48{,}9 - \frac{298 \cdot 253{,}6}{1\,000}$$

$$\Delta G = -124{,}5 \text{ kJ, deci } \Delta G < 0.$$

Deci toate reacțiile pentru care $\begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$ *sînt spontane.*

B. Chiar fără a face un calcul, în cazul sistemelor

$$\begin{cases} \Delta H > 0 \\ \Delta S < 0 \end{cases}$$

indiferent la ce temperatură s-ar lucra, reacția chimică *nu este spontană.*

C. Să se calculeze variația entalpiei libere (ΔG) pentru reacția de hidrogenare a etenei și să se stabilească dacă acest proces este spontan la 25°C.

Ecuația reacției este : $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

a) Se stabilește variația de entalpie :

$$\Delta H = [(1 \text{ mol}) \ (-84{,}44 \text{ kJ/mol})] - [(1 \text{ mol}) \ (52{,}25 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H = -136{,}7 \text{ kJ}$$

b) Se calculează variația entropiei :

$$\Delta S = [(1 \text{ mol}) \ (229{,}5 \text{ J/mol·grad})] - [(1 \text{ mol}) \ (130{,}5 \text{ J/mol·grad}) +$$

$$+ (1 \text{ mol}) \ (219{,}5 \text{ J/mol·grad})]$$

$$\Delta S = -120{,}5 \text{ J/grad}$$

c) Se calculează variația de entalpie liberă :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = -136{,}7 - \frac{(298) \cdot (-120{,}5)}{1\,000} = -136{,}7 + 35{,}9$$

$$\Delta G = -100{,}8 \text{ kJ}$$

Reacția este spontană la această temperatură. Dacă se lucrează la temperaturi mai ridicate, astfel încît produsul $T \cdot \Delta S$ să devină mai mare decît ΔH reacția nu mai este spontană.

Deci în cazul sistemelor în care $\begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0, \end{cases}$
reacțiile *sînt spontane numai pînă la o anumită valoare a temperaturii.*

D. În cazul sistemelor în care $\begin{cases} \Delta H > 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$ reacțiile *sînt spontane numai peste o anumită valoare a temperaturii,* astfel încît produsul $T\Delta S$ să fie mai mare decît ΔH.

Căldura de vaporizare (ΔH) a apei la 105°C este 40 066 J/mol·grad. Variația de entropie este 107,4 J/mol·grad. Ce variație de entalpie liberă se va produce la conversia unui mol de apă lichidă în vapori?

Variația entalpiei libere este:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

înlocuind cu datele numerice se obține

$$\Delta G = 40\,066 - (378)\cdot(107{,}4)$$

$$\Delta G = 40\,066 - 40\,597 = -531 \text{ J/mol.}$$

Deci la această temperatură fenomenul este spontan.

Dacă se calculează variația de entalpie liberă pentru același sistem la 100°C se obține valoarea zero. Deci la echilibru $\Delta G = 0$.

Pentru a stabili sensul în care au loc procesele spontane este absolut necesară studierea variației entalpiei libere. După cum s-a constatat, fără a face calcule laborioase, cunoscînd semnul variației entalpiei libere, se poate aprecia sensul reacției chimice.

2.5. ENERGIA CHIMICĂ ȘI PROCESELE BIOLOGICE

După cum s-a arătat în schema din figura 1.1 este posibilă transformarea energiei radiante în energie chimică prin procesul de *fotosinteză.* Aceasta constă în sinteza zaharidelor din dioxid de carbon și apă. Procesul fiind endoterm, se absoarbe o cantitate de energie radiantă care este stocată sub formă de energie chimică în moleculele zaharidelor și oxigenului.

Mijlocul cel mai simplu pentru a elibera energia conținută în zaharide constă în arderea acestora. Prin arderea unui mol de glucoză (180,16 g) se degajă o cantitate de căldură de 2 813,1 kJ. Un astfel de procedeu nu este economic deoarece, presupunînd că se utilizează o mașină termică, se poate transforma numai o foarte mică parte din această cantitate de căldură în lucru mecanic util. Procesul de transformare a energiei chimice în lucru mecanic util are loc cu un randament mult mai mare în organismele animalelor. Explicația constă în aceea că în metabolismul animalelor glucoza este transformată treptat în mai multe etape, iar energia eliberată în fiecare etapă este stocată în legăturile diferiților compuși.

Organismul animal folosește această energie cu un randament ridicat pentru îndeplinirea funcțiilor vitale (mișcare, creștere, menținerea temperaturii constante etc.).

În figura 2.14 este reprezentat ciclul transformării energiei solare în căldură.

Pentru a înțelege unele procese ce au loc în celulele animalelor și vegetalelor (procese biochimice) este necesară cunoașterea structurii unor molecule, a unor legături ce intră în compoziția acestora.

În lecțiile de termochimie s-a menționat faptul că formarea legăturilor chimice este un proces exoterm, în timp ce ruperea legăturilor chimice este un proces endoterm, orice legătură chimică fiind caracterizată printr-o anumită energie (energie de legătură).

În reacțiile biochimice un rol deosebit îl au legăturile fosfat din grupele fosfat. În figura 2.15 este reprezentată formarea unei legături fosfat dintr-o moleculă organică notată A—H și acidul fosforic.

În mod obișnuit gruparea fosfat se notează prin simbolul Ⓟ iar procesul prin care se formează se numește *fosforilare.* De obicei fosforilarea este o reacție de deshidratare ce are loc cu absorbție de energie și este catalizată de enzime.

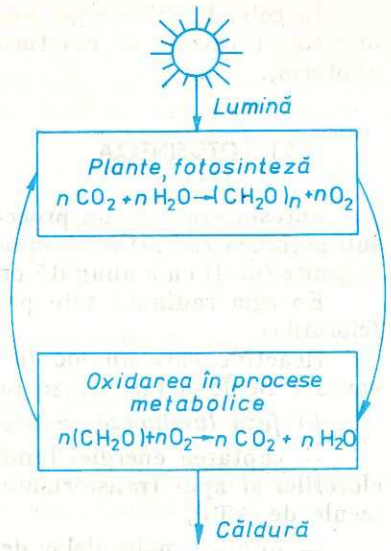


Fig. 2.14. Schema transformării energiei solare în căldură.

Energia absorbită în procesul de fosforilare poate fi degajată apoi prin reacția de hidroliză.

Legăturile fosfat formate pe această cale pot fi de două tipuri: *a)* legături bogate în energie, care presupun absorbția a aproximativ 33,5 kJ/mol și se notează ~ Ⓟ și *b)* legături sărace în energie, de aproximativ 17 kJ/mol, care se reprezintă — Ⓟ.

Principalul purtător de energie din toate celulele este compusul adenozin trifosfat care se notează curent ATP. În compoziția ATP intră: adenina (o bază purinică), riboza (o zaharidă cu 5 atomi de carbon) și trei grupe fosfat (fig. 2.16). Compusul adenozin difosfat ADP conține numai două grupe fosfat, deci este mai sărac în energie decît ATP.

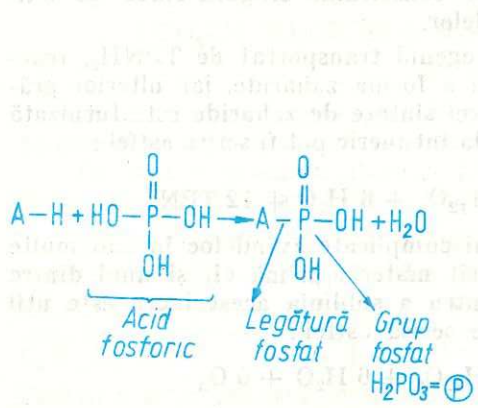


Fig. 2.15. Formarea legăturii fosfat.

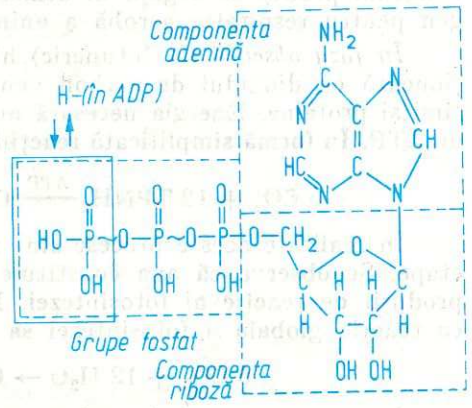


Fig 2.16. Adenozin trifosfat (ATP).

În celulele vii energia necesară fosforilării ADP-ului cu formarea ATP-ului este furnizată de reacția de oxidare a glucozei (aceasta fiind un proces exoterm).

2.5.1. FOTOSINTEZA

Fotosinteza este un proces natural complex ce are loc în plantele verzi, sub acțiunea radiațiilor luminoase. De fapt, acest proces are loc în anumite organite (părți cu o anumită organizare) care se numesc *cloroplaste*.

Energia radiantă este preluată de plantă prin intermediul pigmenților (clorofila).

Reacțiile care au loc în decursul procesului de fotosinteză pot fi încadrate în două faze : faza luminoasă și faza obscură.

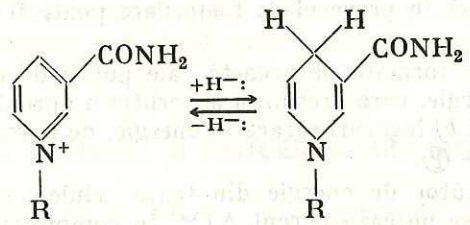
În faza luminoasă se produc următoarele procese :

— captarea energiei luminoase prin excitarea electronilor din molecula clorofilei și apoi transformarea acesteia în energie chimică stocată în molecule de ATP,

— fotoliza moleculelor de apă cu formare de oxigen și hidrogen,

— degajarea oxigenului în afara celulei.

Hidrogenul este acceptat de trifosfopiridin nucleotidă (TPN) care joacă rolul de acceptor sau donor de electroni potrivit mecanismului :



Această etapă poate fi reprezentată prin ecuația :

$$2\,H_2O + 2\,TPN + ADP + \textcircled{P} \xrightarrow[\text{clorofilă}]{h\nu} 2\,TPNH_2 + ATP + O_2$$

Oxigenul produs se degajă în atmosferă constituind singura sursă de oxigen pentru respirația aerobă a animalelor.

În faza obscură (la întuneric) hidrogenul transportat de $TPNH_2$, reacționează cu dioxidul de carbon pentru a forma zaharide, iar ulterior grăsimi și proteine. Energia necesară acestei sinteze de zaharide este furnizată de ATP. În formă simplificată reacțiile la întuneric pot fi scrise astfel :

$$6\,CO_2 + 12\,TPNH_2 \xrightarrow{ATP} C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O + 12\,TPN$$

În realitate aceste procese sînt mai complicate avînd loc în mai multe etape. Se observă că apa constituie atît materia primă cît și unul dintre produșii de reacție ai fotosintezei. Pentru a sublinia acest lucru este util ca reacția globală a fotosintezei să fie scrisă astfel :

$$6\,CO_2 + 12\,H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O + 6\,O_2$$

În reacția precedentă s-a luat în considerare procesul de fotosinteză a glucozei.

2.5.2. OXIDAREA ÎN PROCESELE METABOLICE

Metabolismul constă în preluarea de către animale a zaharidelor, grăsimilor, proteinelor și descompunerea acestora pînă la dioxid de carbon și apă cu degajare de energie.

În funcție de necesitățile organismului, intermediarii chimici care rezultă din degradarea oxidativă a zaharidelor pot fi utilizați într-o serie de sinteze producînd compuși chimici necesari în formarea țesuturilor. Prin aceasta moleculele mici (monomerii) se pot combina în diverse moduri dînd naștere unei mari varietăți de compuși macromoleculari (proteine, acizi nucleici, polizaharide).

În consecință distingem două tipuri de reacții care iau parte la metabolismul celulei :

1. Reacții care furnizează energia necesară funcțiilor celulei.
2. Reacții care sintetizează noi componente celulare asigurînd necesitățile de creștere și regenerare.

În cele ce urmează se va considera procesul de degradare a glucozei în celula vie, îndeosebi aspectul energetic al fenomenului

Acest prèces are loc în două etape :

— *Faza anaerobă* în care glucoza (în absența aerului) se transformă, printr-o succesiune de reacții, în acidul piruvic ($CH_3-CO-COOH$).

— *Faza aerobă* (în prezența oxigenului) în care acidul piruvic este transformat conducînd în final la apă și dioxid de carbon.

Faza anaerobă care conduce la transformarea glucozei în acid piruvic este comună atît pentru procesul de respirație cît și pentru procesele de fermentație (alcoolică, lactică). Într-o primă etapă în celule glucoza se transformă în etanol, iar în condiții anaerobe unele tipuri de bacterii produc acetonă.

În mușchiul uman, în decursul unui efort intens, glucoza se transformă în acid lactic producînd o cantitate însemnată de energie.

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,CH_3-CH(OH)-COOH \qquad \Delta G = -198\ kJ.$$

Tocmai această acumulare de acid lactic este cea care creează spasme musculare, cînd efortul este brusc, iar oxigenul se află în țesut în cantități insuficiente. Pe măsură ce oxigenul ajunge în mușchi, acidul lactic se transformă în acid piruvic, produsul normal al degradării aerobe.

$$2\,CH_3CH(OH)COOH + O_2 \rightarrow 2\,CH_3CO-COOH + 2\,H_2O$$
$$\Delta G = -387{,}5\ kJ.$$

În continuare acidul piruvic se transformă în acid acetic, iar acesta în dioxid de carbon și apă — produșii finali ai oxidării metabolice.

De fapt degradarea glucozei presupune o serie de etape intermediare în care se formează acizi di- și tricarboxilici, aldehide și hidroxiacizi.

Se va prezenta bilanțul energetic general al degradării glucozei :

$C_6H_{12}O_6 + 2\,O_2 \rightarrow 2\,CH_3COOH + 2\,H_2O + 2\,CO_2$ $\quad \Delta G = 1\,103{,}5$ kJ

$2\,CH_3COOH + 4\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 4\,H_2O$ $\quad \Delta G = 1\,764$ kJ

$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$ $\quad \Delta G = 2\,867{,}5$ kJ

Pentru a scrie bilanțul energetic referitor la grupele de reacții care folosesc produșii de degradare ai glucozei pentru *sintetizarea* de noi compuși vom ține seama de faptul că dintr-un mol de glucoză se obțin 38 moli de ADP.

Acesta la rîndul său se transformă în ATP cu formare de legături fosfat noi, bogate în energie (33,5 kJ). Cu aceste precizări bilanțul energetic poate fi prezentat astfel :

$$38\ ADP + 38\ Fosfat \rightarrow 38\ ATP \qquad \Delta G = 1\,273\ kJ$$

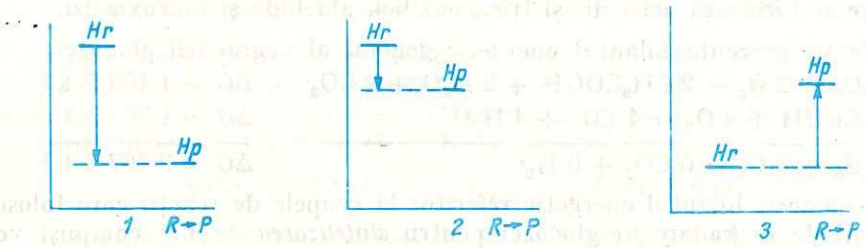
Făcînd raportul acestor energii rezultă $1\,273/2\,867{,}5 \cdot 100 = 45\%$. Aceasta arată că 45% din energia eliberată prin oxidarea glucozei este stocată în ATP iar restul este pierdută sub formă de căldură. Deci degradarea biochimică este deosebit de eficientă sub raport energetic. Pentru a pune în evidență aceasta este suficient să arătăm că o mașină cu abur transformă în lucru util cel mult 15% din energia carburanților, iar un motor de automobil 25%.

ÎNTREBĂRI

1. Ce forme de energie însoțesc reacțiile chimice ?
2. Care este legătura dintre stabilitatea unei substanțe chimice și căldura ei de formare ?
3. Explicați de ce ΔH a unei reacții, în care se degajă căldură, este negativă.
4. Explicați ce determină ca într-o reacție chimică să se degaje sau să se absoarbă căldură.
5. De ce este importantă legea lui Hess ?
6. Ce este căldura de neutralizare ?
7. Cum variază entropia la transformarea gheții în apă și a acesteia în vapori ?
8. Cum poate fi apreciat sensul în care o reacție chimică evoluează spontan ?
9. Care este diferența între o reacție spontană și o reacție rapidă ?
10. Care sînt cei doi factori de care depinde energia de organizare ?

ÎNTREBĂRI CU RĂSPUNSURI LA ALEGERE

1. În care caz reacția este endotermă ? (1) Cînd $\Delta H < 0$; (2) cînd $\Delta H > 1$; (3) cînd $\Delta H > 0$.
2. Entalpia de formare standard a clorului gazos și a bromului lichid este : (1) $H_f^0Cl_2(g) > H_f^0Br_2(l)$; (2) $H_f^0Cl_2(g) = H_f^0Br_2(l)$; (3) $H_f^0Cl_2(g) < H_f^0Br_2(l)$.
3. Știind că energia de legătură H—O este 455,6 kJ/mol, iar H—S este 355 kJ/mol, (1) căldura de formare a apei este mai mare decît căldura de formare a H_2S ; (2) căldura de formare a H_2O este mai mică decît căldura de formare a H_2S ; (3) cele două călduri de formare sînt egale.
4. Care dintre următoarele reprezentări grafice (fig. 2.17) ilustrează că o reacție chimică este puternic exotermă ?



5. Care din următoarele perechi de reacții chimice credeți că au o variație totală de entalpie egală cu zero ?

(1) $\begin{cases} S + O_2 = SO_2 \\ SO_2 + 1/2\ O_2 = SO_3 \end{cases}$ (2) $\begin{cases} N_2 + O_2 = 2\ NO \\ 2\ NO + O_2 = 2\ NO_2 \end{cases}$

(3) $\begin{cases} CO + 1/2\ O_2 = CO_2 \\ CO_2 = CO + 1/2\ O_2 \end{cases}$

6. Variația de entropie la dizolvarea sării de bucătărie în apă este : (1) $\Delta S < 0$; (2) $\Delta S = 0$; (3) $\Delta S > 0$.
7. La arderea carbonului : (1) ΔS și ΔH sînt pozitive ; (2) ΔS și ΔH sînt negative : (3) ΔS este pozitivă, iar ΔH negativă ; (4) ΔS este negativă, iar ΔH pozitivă.
8. O reacție chimică este spontană dacă : (1) $\Delta H < 0$; (2) $\Delta S > 0$; (3) $\Delta G < 0$.
9. Entropia clorului gazos scade cînd : (1) clorul se dizolvă în apă ; (2) clorul este lichefiat ; (3) clorul reacționează cu hidrogenul.
10. O reacție spontană corespunde unei variații de entalpie liberă : (1) $\Delta G < 0$; (2) $\Delta G = 0$: (3) $\Delta G > 0$.

PROBLEME

1. Calculați variația de entalpie pentru reacția :

$$SiH_4(g) + 4\ HCl(g) = SiCl_4(g) + 4\ H_2(g)$$

în funcție de energiile de legătură date în anexa 3 și arătați dacă reacția este exotermă sau endotermă.

R. -367 kJ

2. Calculați căldura care se degajă la arderea a 12,5 g etenă dacă :

$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) = 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H = -1\,386{,}1$ kJ

R. $-618{,}79$ kJ

3. Se dau următoarele 3 ecuații termochimice :

$Ca(s) + 2\ H_2O(l) = Ca^{2+}(aq) + 2\ HO^-(aq) + H_2(g) + 430{,}54$ kJ

$CaO(s) + H_2O(l) = Ca^{2+}(aq) + 2\ HO^-(aq) + 81{,}5$ kJ

$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O(l) + 285{,}5$ kJ

Determinați variația de entalpie pentru reacția :

$$Ca(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CaO(s)$$

R. $\Delta H = -634{,}54$ kJ

4. Reacția termitului este spectaculoasă și puternic exotermă. Prin reacție se produce fier topit în cîteva secunde. Dîndu-se :

$2\ Al(s) + 3/2\ O_2(g) = Al_2O_3(s) \qquad \Delta H_1 = -1\,672$ kJ/mol

$2\ Fe(s) + 3/2\ O_2(g) = Fe_2O_3(s) \qquad \Delta H_2 = -836$ kJ/mol

calculați căldura degajată în reacția unui mol de Fe_2O_3 cu aluminiul.

R. $\Delta H = -836$ kJ/mol

5. Calculați entalpia de formare a C_2H_5OH din următoarele date :

a) $C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H_a = -1\,365$ kJ/mol

b) $1/2\ O_2(g) + H_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_b = -\ 285{,}5$ kJ/mol

c) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_c = -\ 392{,}9$ kJ/mol

R. $H_f^0 = -277{,}3$ kJ

6. Calculați energia triplei legături în acetilenă știind că energia totală de descompunere a acesteia în elemente este 1 638,56 kJ/mol, iar energia de legătură C—H o găsiți în anexa 3.

R. $\mathcal{E}_{C\equiv C} = 810{,}9$ kJ

7. Arătați dacă reacția

$$2\,CH_4(g) + 2\,C_2H_6(g) \rightarrow 2\,C_3H_8(g) + 2\,H_2(g)$$

ar fi spontană dacă variația de entalpie ar fi nulă. Folosiți datele din anexa 2.

R. $\Delta S = -30{,}78$ J/grad — reacția nu este spontană.

8. Considerînd că descompunerea pietrei de var ar avea loc fără nici o variație de entalpie, calculați entropia standard a CaO(s), dacă variația de entropie în timpul reacției este $\Delta S = 160{,}5$ J/mol, iar entropiile standard ale $CaCO_3$ și CO_2 sînt indicate în anexa 2.

R. $\Delta S = 39{,}7$ J/mol·grad

9. Arătați în ce sens reacția de izomerizare a izobutanului este spontană la 25°C, dacă se dau următoarele date pentru:

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_3 \rightleftarrows CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

	H_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol·grad)
izobutan	— 131,7	294,3
n-butan	— 124,6	309,7

R. $\Delta G = 2{,}51$ kJ. Reacția inversă este spontană.

10. Știind că entalpia liberă de formare a apei este $-228{,}23$ kJ/mol, iar a apei oxigenate este $-103{,}25$ kJ/mol, demonstrați că reacția de descompunere a apei oxigenate este spontană la temperatură obișnuită ($t = 25$°C).

R. $\Delta G = -124{,}98$ kJ; reacția este spontană

3.

REACȚII CHIMICE — FENOMENE CE SE PETREC ÎN TIMP

3.1. INTRODUCERE

În laborator am efectuat o serie de reacții chimice care au fost reprezentate prin ecuații stoechiometrice, în acestea indicîndu-se reactanții și produșii de reacție. În marea majoritate a acestora transformarea reactanților în produși avea loc într-un timp foarte scurt. Un studiu atent al reacțiilor chimice arată totuși că în alte cazuri este nevoie de un interval de timp apreciabil pentru atingerea stării finale. Dacă comparăm cîteva reacții bine cunoscute, din punctul de vedere al timpului în care au loc (arderea hîrtiei, reacția dintre clorură de sodiu și azotat de argint, reacția fierului cu acidul clorhidric sau ruginirea fierului) ajungem la concluzia că reacțiile chimice sînt fenomene care se petrec în timp. Toate fenomenele ce se petrec în timp se caracterizează prin *viteză*. Primele două reacții menționate se petrec cu viteză foarte mare, iar ultimele cu viteză mai mică.

Temă. Repartizați în următoarele trei grupe reacțiile de mai jos, în funcție de viteza cu care se desfășoară:

a) reacții rapide,
b) reacții cu viteză moderată,
c) reacții lente.

1) $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(g)$
2) $CaCO_3 \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
3) Coroziunea metalelor
4) $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$
5) $2\,Al + 6\,HCl \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2$
6) Fermentația alcoolică

În capitolul precedent s-au stabilit criteriile energetice conform cărora reacțiile chimice pot avea loc în anumite condiții. Astfel s-a ajuns la concluzia că reacțiile chimice sînt spontane numai dacă variația energiei libere este negativă. În afară de aspectul energetic al reacțiilor chimice, o problemă importantă este stabilirea vitezei (în special pentru reacțiile cu aplicabilitate în practică), a factorilor care influențează viteza, cît și a mecanismului acestor reacții (etapele intermediare pe care le parcurge o reacție chimică). Rezolvarea acestor probleme face obiectul cineticii chimice, ramură a chimiei.

3.2. TEORIA CIOCNIRILOR. COMPLEX ACTIVAT. ENERGIA DE ACTIVARE

În general, pentru ca o reacție chimică să se producă, este necesar ca o serie de legături dintre particule să se rupă, iar altele să se formeze. Conform teoriei cinetico-moleculare, particulele constituente ale materiei sînt într-o continuă mișcare avînd energii diferite. În lumina acestei teorii, redistribuirea legăturilor chimice are loc în urma ciocnirii dintre particulele reactante. Nu toate ciocnirile dintre particulele reactante sînt eficace, astfel

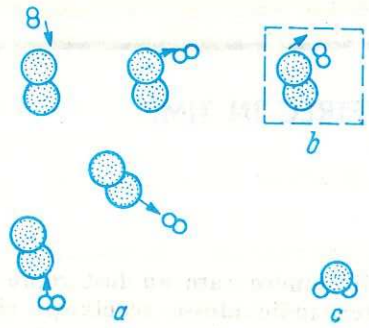


Fig. 3.1. Ciocniri între molecule : a — *ciocniri neeficace ;* b — *ciocniri eficace ;* c — *structura moleculei obținute.*

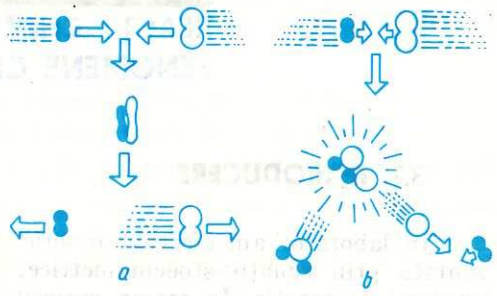


Fig. 3.2. Formarea complexului activat : a — *reacția chimică nu are loc ;* b — *reacția a avut loc.*

încît să conducă la produșii finali de reacție. Particulele care se ciocnesc trebuie să aibă de asemenea o orientare favorabilă formării produșilor de reacție, adică redistribuirii legăturilor chimice (fig. 3.1).

Dacă energia particulelor care se ciocnesc depășește o anumită valoare E — denumită *energie de activare* — reacția se produce, iar particulele care satisfac această condiție sînt activate. Prin ciocnirea dintre acestea se formează o asociație temporară bogată în energie, denumită *complex activat.*

Particulele care se ciocnesc au o anumită energie cinetică. Prin ciocnire o parte din energia cinetică se transformă în energie potențială a complexului activat. Dacă moleculele care se ciocnesc au o energie scăzută, legăturile existente nu pot fi rupte, după ciocnire particulele se separă fără o modificare a structurii acestora (reacția chimică nu a avut loc, vezi figura 3.2, *a*). În cazul în care particulele care se ciocnesc au o energie suficient de mare, pentru a se produce ruperea legăturilor existente și formarea altora noi, au loc reacții chimice (fig. 3.2, *b*). Această energie minimă a particulelor, necesară pentru formarea complexului activat, se numește *energie de activare.*

Moleculele unui gaz au energii cinetice diferite, proporționale cu masa și pătratul vitezei de deplasare a acestora. Un calcul statistic permite trasarea unei curbe care indică repartiția energiei între moleculele gazului (fig. 3.3). Această curbă arată că majoritatea moleculelor posedă o energie apropiată de o anumită valoare E_w, numită valoare probabilă a energiei. Se observă că numărul de molecule care au energii mult mai mari sau mai mici decît această valoare este redus. Aceasta ne permite să explicăm de ce nu toate ciocnirile sînt eficace. Pe diagramă se indică de asemenea valoarea energiei de activare E_a. Moleculele care satisfac condiția energetică $E > E_a$ aparțin zonei hașurate din figura 3.3.

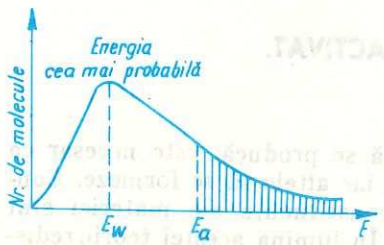


Fig. 3.3. Repartiția energiei între moleculele gazului.

Să considerăm cazul general al reacțiilor de tipul : $A_2 + B_2 \rightarrow 2\,AB$. În mo-

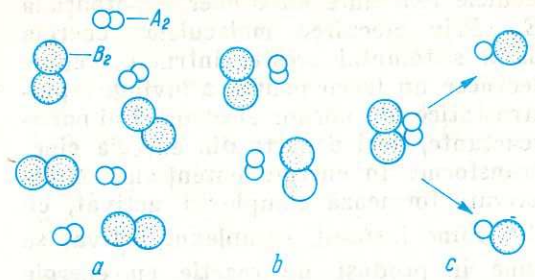


Fig. 3.4. Ciocnirea moleculelor A_2 și B_2 : a — *orientare nefavorabilă ;* b — *orientare favorabilă ;* c — *formarea complexului activat și a produșilor de reacție.*

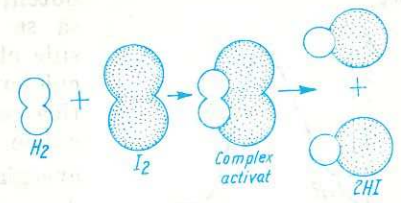


Fig. 3.5. Modelarea reacției chimice : $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

mentul ciocnirii moleculelor de tipul A_2 cu cele de tipul B_2, acestea pot avea o orientare nefavorabilă formării complexului activat (fig. 3.4, *a*) sau o orientare favorabilă (fig. 3.4, *b*). Dacă este satisfăcută această condiție de orientare (fig. 3.4, *b*) reacția va avea loc numai în cazul în care moleculele au o energie suficient de mare pentru a forma un complex activat (fig. 3.4, *c*) cu o energie potențială mai mare decît a reactanților și a produșilor.

Conform teoriei complexului activat, pentru a avea loc o reacție chimică, particulele reactante trebuie să se ciocnească, dar nu toate ciocnirile sînt eficace, ci numai acelea care satisfac condiția geometrică (de orientare) și energetică.

Să particularizăm acest mecanism pentru reacția dintre H_2 și I_2 cu formare de acid iodhidric. Prin ciocnirea a două molecule (ciocnire dimoleculară), cu orientare favorabilă se va forma un complex activat cu o energie suficient de mare pentru a se produce o redistribuire a legăturilor conducînd la formarea de noi legături H—I (fig. 3.5).

Să considerăm acum cazul general al unei reacții de tipul :

Reactanți → Produși

Pentru toate reacțiile chimice, exoterme și endoterme, complexul activat este starea cu energia cea mai ridicată, atît față de reactanți cît și față de produși. Să prezentăm grafic variația energiei potențiale a sistemului în funcție de o coordonată de reacție (sensul de evoluție a reacției) (fig. 3.6).

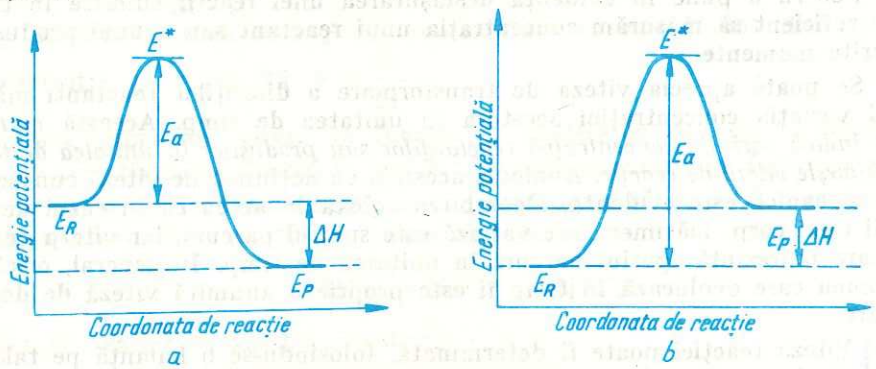


Fig. 3.6. Variația energiei potențiale în reacțiile chimice :
a) $\Delta H = E_P - E_R < 0$ (r. exotermă)
b) $\Delta H = E_P - E_R > 0$ (r. endotermă)

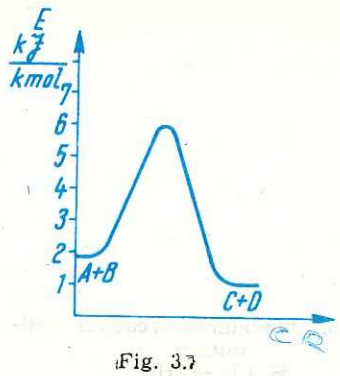


Fig. 3.7

Moleculele reactante au o energie potențială medie E_R. Prin ciocnirea moleculelor energia potențială a sistemului crește, întrucît trebuie să se efectueze un lucru pentru a învinge repulsiile electrostatice ale norilor electronici ai particulelor reactante, deci o parte din energia cinetică se transformă în energie potențială. Moleculele activate formează complexul activat, cu energia E^*. Fiind instabil, complexul activat se descompune în produși de reacție cu energie potențială medie E_p mai scăzută. De fapt, deși complexul activat nu reprezintă o substanță care poate fi izolată și observată, se consideră totuși că are o serie de proprietăți asemănătoare moleculelor, cum ar fi: masă moleculară, legături chimice, unghiuri între aceste legături, energie etc.

Energia de activare a procesului este egală cu diferența dintre energia complexului E^* și energia reactanților: $E_a = E^* - E_R$ (fig. 3.6). Căldura de reacție ΔH, atît pentru reacțiile exoterme cît și pentru reacțiile endoterme este independentă de viteza de reacție și de energia de activare.

Temă. În cazul reacției A + B → C + D, dependența energiei potențiale de coordonata de reacție *C.R.* este reprezentată în figura 3.7. Din grafic stabiliți: *a)* valoarea energiei de activare, atît în cazul reacției directe, cît și în cazul reacției inverse; *b)* căldurile de reacție.

3.3. VITEZA DE REACȚIE

Observațiile experimentale arată că transformarea unor reactanți în produșii corespunzători de reacție necesită un timp îndelungat. Astfel, transformarea unui mol de glucoză în alcool etilic, prin procesul de fermentație alcoolică, durează mai multe zile. Dimpotrivă, reacția de neutralizare a unui acid cu o bază are loc într-un timp extrem de scurt.

Pentru a pune în evidență desfășurarea unei reacții chimice în timp este suficient să măsurăm concentrația unui reactant sau a unui produs în diferite momente.

Se poate aprecia viteza de transformare a diferiților reactanți măsurînd variația concentrației acestora în unitatea de timp. Această *mărime care indică variația concentrației reactanților sau produșilor în unitatea de timp se numește viteză de reacție.* Analogia acesteia cu noțiunea de viteză cunoscută din mecanică este evidentă. Deosebirea constă în aceea că în cazul deplasării unui corp, mărimea care variază este spațiul parcurs, iar viteza de deplasare reprezintă spațiul parcurs în unitatea de timp. În general, oricărui fenomen care evoluează în timp îi este proprie o anumită viteză de desfășurare.

E. Viteza reacției poate fi determinată, folosindu-se o balanță pe talerul căreia se plasează vasul cu reactanți: carbonatul de calciu (marmură) și acidul clorhidric (fig. 3.8). La intervale regulate de timp se stabilește, prin cîntărire, scăderea masei în urma reacției chimice:

$$CaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow$$
$$\rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Să presupunem că într-un interval de un minut s-a produs o scădere a masei de 0,076 g folosindu-se 100 ml de acid. Referindu-se la faza lichidă, viteza de reacție poate fi măsurată urmărind scăderea concentrației acidului (ionilor de hidroniu) sau creșterea concentrației ionilor de calciu din soluție.

Se poate calcula numărul de moli de CO_2 care s-au degajat, ca fiind egal cu $\frac{0{,}076}{44}$ ($M_{CO_2} = 44$). Dar la formarea fiecărui mol de CO_2 se formează și 1 ion-gram de Ca^{2+}. Volumul soluției fiind de 100 ml, creșterea concentrației în ioni de Ca^{2+} va fi dată de raportul:

$$\frac{0{,}076 \cdot 10}{44} \quad \frac{\text{ioni-gram}}{1}.$$

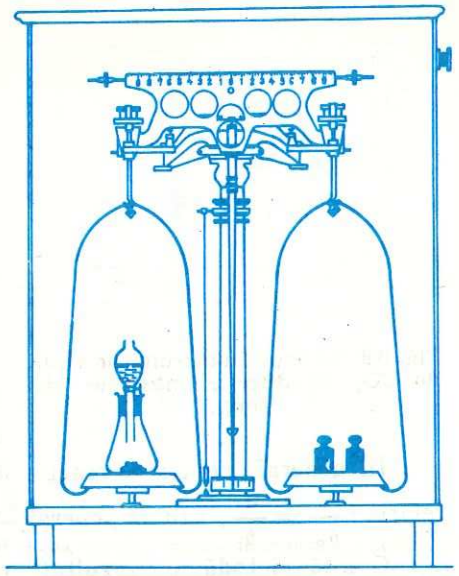


Fig. 3.8. Instalație pentru stabilirea vitezei de reacție.

Creșterea concentrației de ioni de Ca^{2+} într-un anumit interval de timp, în cazul nostru un minut, se exprimă astfel:

$$\frac{[Ca^{2+}]t_2 - [Ca^{2+}]t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[Ca^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0{,}076 \cdot 10}{44 \cdot 60} =$$
$$= 2{,}88 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{ioni-gram}}{1 \cdot s}.$$

Raportul $\frac{\Delta[Ca^{2+}]}{\Delta t}$ reprezintă viteza medie a reacției în intervalul de timp Δt și se notează cu $\bar{v}_{Ca^{2+}}$ (Δ reprezintă o variație finită). Sau notînd concentrația cu c rezultă $\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$.

Dacă exprimăm viteza în funcție de cantitatea de acid consumată, deci de variația concentrației în ioni H^+, trebuie să remarcăm faptul că pentru formarea fiecărui mol de CO_2 se consumă doi moli de HCl. Variația de concentrație în ioni de H^+ se poate exprima:

$$[H^+]_{t_2} - [H^+]_{t_1} = \Delta[H^+];$$

viteza de reacție în acest caz este:

$$\bar{v}_{H^+} = -\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} \quad \frac{\text{ioni-gram}}{1 \cdot s}$$

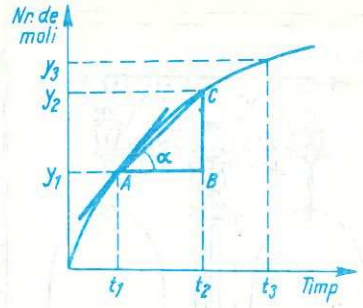


Fig. 3.9. Variația numărului de moli de CO_2 la diferite intervale de timp.

semnul minus indicînd scăderea în concentrație a reactanților. Înlocuind datele numerice se obține pentru $\bar{v}_{H^+}$ relația :

$$\bar{v}_{H^+} = \frac{2 \cdot 0{,}076 \cdot 10}{44 \cdot 60} = 5{,}76 \cdot 10^{-4} \frac{\text{ioni} \cdot \text{g}}{\text{l} \cdot \text{s}}.$$

Se observă că $\frac{\bar{v}_{HCl}}{\bar{v}_{Ca^{2+}}} = \frac{2}{1}$.

Vitezele cu care se consumă sau se formează reactanții, respectiv produșii de reacție, sînt proporționale cu coeficienții stoechiometrici.

În general, pentru o reacție de tipul $aA + bB \rightarrow cC + dD$ se verifică relația : $\frac{\bar{v}_A}{\bar{v}_B} = \frac{a}{b}$, sau în general $\frac{\bar{v}_A}{a} = \frac{\bar{v}_B}{b} = \frac{\bar{v}_C}{c} = \frac{\bar{v}_D}{d}$.

O altă metodă, cu rezultate mai bune, care permite stabilirea vitezei medii, cît și a vitezei la un moment dat, este metoda grafică. Folosind datele din experiența anterioară se reprezintă numărul de moli de CO_2 sau ioni Ca^{2+} formați la anumite intervale de timp.

Se obține astfel curba din figura 3.9. La momentul t_1 concentrația în Ca^{2+} ioni·g/l are o anumită valoare y_1 ; la momentul t_2 concentrația în ioni Ca^{2+} este y_2, la momentul t_3 este y_3 și așa mai departe.

Valoarea $y_2 - y_1$ reprezintă tocmai variația concentrației în ioni de Ca^{2+}, deci $\Delta[Ca^{2+}]$, iar $t_2 - t_1$ este Δt.

Examinînd triunghiul ABC se constată că

$\operatorname{tg} \widehat{BAC} = \frac{\overline{BC}}{\overline{AB}}$ sau $\operatorname{tg} \alpha = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1}$, deci $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta[Ca^{2+}]}{\Delta t} = \bar{v}$ (viteza medie).

Din punct de vedere geometric viteza medie este numeric egală cu tangenta unghiului α. Dacă intervalul Δt se scurtează foarte mult, deci t_2 se apropie de t_1, unghiul α se mărește. În acest caz putem considera că

$$\bar{v} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta[Ca^{2+}]}{\Delta t}.$$

Coarda $\overline{AC}$ devine tangentă la curbă, iar $\operatorname{tg} \alpha$ în punctul t_1 reprezintă viteza la un moment dat.

Această expresie reprezintă o derivată $v = \frac{d[Ca^{2+}]}{dt}$ sau se poate scrie $v = \frac{dc}{dt}$. Deci viteza la un anumit moment reprezintă derivata concentrației în funcție de timp.

În figura 3.10 este reprezentată o metodă grafică de calcul al vitezei în diferite momente — deci al vitezei la un moment dat. Astfel, la momentul t_1 viteza este $\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{z_1}{x_1}$; la momentul t_2, $\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{z_2}{x_2}$; iar la momentul t_3 viteza este $\operatorname{tg} \alpha_3 = \frac{z_3}{x_3}$.

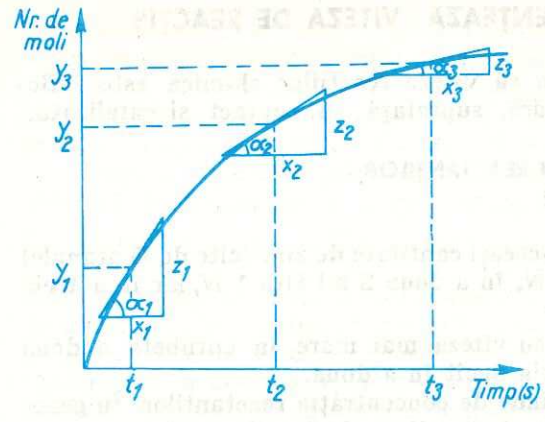


Fig. 3.10. Calculul vitezei de reacție prin metoda grafică.

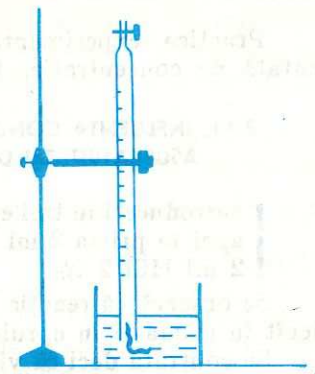


Fig. 3.11.

Temă. E. Măsurați volumul de hidrogen degajat în urma reacției dintre magneziu și acid clorhidric cu ajutorul unei instalații de felul celei prezentate în figura 3.11 (se va folosi o soluție HCl 0,1 *N*). Umpleți biureta și cristalizorul cu acid clorhidric, iar apoi introduceți o panglică de magneziu (în biuretă). Citind volumul de hidrogen degajat, din minut în minut, se poate trasa graficul reprezentînd volumul de gaz degajat la anumite intervale de timp. Calculați viteza medie a acestui proces.

Reacția de esterificare, cît și reacția de hidroliză, sînt procese lente, reversibile, care pot fi studiate din punct de vedere cinetic.

Teme. 1. Studiind reacția de hidroliză a acetatului de etil s-au obținut datele din tabelul

3.1. Trasați curba $[CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5] = f(t)$ și calculați panta în punctul $t = 60$ minute.

Tabelul 3.1

t (min)	$[CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5]$ $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
0	0,20
30	0,19
60	0,13
90	0,082
120	0,053
150	0,035

Tabelul 3.2

timp (s)	viteză moli/l·min
0	0
184	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$
319	$1{,}26 \cdot 10^{-3}$
526	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$
867	$0{,}94 \cdot 10^{-3}$

2. Viteza reacției : $2\,N_2O_5 \rightleftarrows 4\,NO_2 + O_2$ variază în timp conform datelor din tabelul 3.2 de mai jos. Folosind aceste date trasați graficul $v = f(t)$.

Dacă examinăm valorile vitezelor de reacție obținute în studiul unei serii de reacții chimice se ajunge ușor la concluzia că viteza de reacție scade în timp (fig. 3.12).

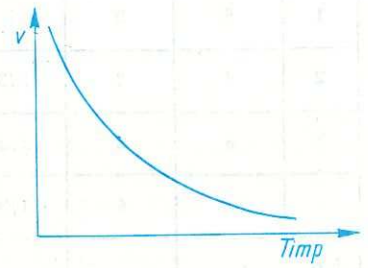


Fig. 3.12. Variația vitezei reacțiilor chimice în timp.

3,4. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ VITEZA DE REACȚIE

Practica experimentală arată că viteza reacțiilor chimice este influențată de concentrație, temperatură, suprafață de contact și catalizator.

3.4.1. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI REACTANȚILOR ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

E. Introduceți în trei eprubete aceeași cantitate de zinc (cîte două granule) apoi în prima 2 ml HCl 0,1 *N*, în a doua 2 ml HCl 1 *N*, iar în a treia 2 ml HCl 2 *N*.

Se observă că reacția decurge cu viteză mai mare în eprubeta a doua decît în prima și în eprubeta a treia decît în a doua.

Se constată deci că viteza depinde de concentrația reactanților. În general, cînd se mărește concentrația acestora, viteza de reacție crește.

Conform teoriei ciocnirilor, viteza unei reacții este dată de numărul ciocnirilor eficace ce au loc în unitatea de timp. Prin mărirea concentrației unuia dintre reactanți sau a ambilor numărul particulelor din unitatea de volum crește, deci probabilitatea ca acestea să se ciocnească în unitatea de timp este mai mare. În consecință viteza de reacție crește cu mărirea concentrației.

E. Efectuați reacția dintre tiosulfat de sodiu și acid sulfuric și stabiliți dependența: viteză — concentrație. În urma reacției:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$$

sulful precipită. Se lucrează la concentrații diferite de tiosulfat, concentrația în acid rămînînd constantă.

Timpul de reacție este considerat timpul scurs de la amestecarea reactanților pînă la apariția primelor particule de precipitat. Se vor folosi soluții de $Na_2S_2O_3$ — 75 g/l și de H_2SO_4 concentrat ($\rho = 1{,}83$ g/cm³) — 15 ml/l. Se introduc în patru eprubete soluții de tiosulfat de diferite concentrații obținute conform indicațiilor din tabelul 3.3. În alte patru eprubete se introduce soluție de H_2SO_4 (cîte 6 ml în fiecare eprubetă). După pregătirea

Tabelul 3.3

Nr. eprubetei	Volumul în ml		Conc. sol. $Na_2S_2O_3$	Volum H_2SO_4 ml	Timp t (s)	Viteza $v = 1/t$	lg v	lg $[Na_2S_2O_3]$
	$Na_2S_2O_3$ (a)	H_2O (b)	$\frac{a}{a+b}$					
1	6	0	1	—				
2	4	2	2/3	—				
3	3	2	1/2	—				
4	2	4	1/3	—				
5,6, 7,8	—	—	—	cîte 6 ml				

celor 8 eprubete cu soluție se trece la efectuarea reacției chimice și la măsurarea timpului pînă la apariția primelor particule de precipitat. Se introduce conținutul unei eprubete cu 6 ml H_2SO_4 în prima eprubetă cu tiosulfat, se măsoară timpul (cu un cronometru) pînă la apariția sulfului coloidal. Se repetă experiența cu eprubetele 2, 3, 4 și cu cîte o eprubetă cu acid.

După completarea primelor rubrici din tabel referitoare la concentrația reactanților și timp se va calcula viteza reacțiilor pentru fiecare experiență. S-a stabilit relația $\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ (viteza reprezintă variația concentrației în unitatea de timp). Se va lua în considerare faptul că sulful coloidal care rezultă în urma reacției devine observabil în momentul cînd concentrația acestuia atinge o anumită valoare. Acestei valori îi corespunde în toate experiențele variația Δc a concentrației reactantului ($Na_2S_2O_3$). Se poate alege, în mod arbitrar, mărimea Δc ca unitate de măsură a variației concentrației ($\Delta c = 1$). În aceste condiții viteza de reacție este numeric egală cu valoarea reciprocă a intervalului de timp scurs din momentul amestecării reactanților și pînă în momentul cînd apar particule vizibile de sulf coloidal. Așadar, pentru calculul vitezei de reacție se poate utiliza relația $v = 1/t$.

Cu datele obținute se trasează graficul dependenței vitezei reacției de concentrația soluțiilor de $Na_2S_2O_3$ utilizate în cele patru experiențe (fig. 3.13). După cum era de așteptat, viteza de reacție crește cu creșterea concentrației în tiosulfat. Deci într-o primă etapă se poate scrie: $v = f(c)$, adică viteza depinde de concentrație.

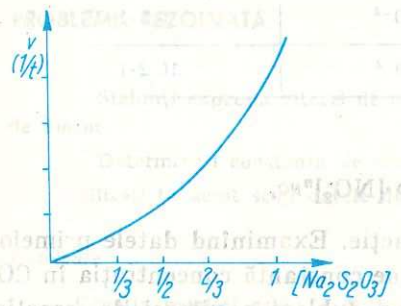


Fig. 3.13

Tabelul 3.4

timp (min)	N_2O_5 (mol/l)	viteza $\bar{v}$
0	2,33	
184	2,08	
319	1,91	
526	1,67	
867	1,35	

Temă. Studiindu-se reacția de descompunere a pentaoxidului de diazot $2\,N_2O_5 \rightarrow 4\,NO_2 + O_2$ s-au obținut datele din tabelul 3.4. Stabiliți *viteza medie* pentru fiecare interval de timp. Cunoscînd definiția vitezei de reacție stabiliți unitățile de măsură pentru aceasta. Trasați graficul de dependență: viteză — concentrație.

3.4.1.1. Ordin de reacție. Molecularitate

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

$$v = k \cdot [A]^{n_A} [B]^{n_B}$$ care reprezintă *legea vitezei*.

n_A și n_B, puterile la care apar concentrațiile în ecuația de viteză, sînt definite ca ordine parțiale de reacție (față de componentul A sau față de B). Ordinul total de reacție se obține însumînd ordinele parțiale $n_A + n_B = n$.

Ordinele parțiale de reacție n_A și n_B diferă uneori de coeficienții stoechiometrici a respectiv b. Suma coeficienților $a + b = m$ reprezintă molecularitatea reacției. Aceste două mărimi: ordin de reacție și molecularitate coincid numai în cazul reacțiilor elementare foarte simple.

Studiind reacția $CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$ pentru diferite concentrații în oxid de carbon și dioxid de azot se obțin diferite viteze de reacție (datele sînt prezentate în tabelul 3.5).

Tabelul 3.5

Nr. crt.	CO $\left[\frac{mol}{l}\right]$	NO_2 $\left[\frac{mol}{l}\right]$	v $\left[\frac{mol}{l \cdot s}\right]$
1	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}17 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$
2	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}34 \cdot 10^{-4}$	$3{,}4 \cdot 10^{-8}$
3	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}68 \cdot 10^{-4}$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$
4	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}34 \cdot 10^{-4}$	$3{,}4 \cdot 10^{-8}$
5	$10{,}2 \cdot 10^{-4}$	$0{,}34 \cdot 10^{-4}$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$
6	$15{,}3 \cdot 10^{-4}$	$0{,}34 \cdot 10^{-4}$	$10{,}2 \cdot 10^{-8}$

Ecuația de viteză va fi:

$$v = k[CO]^{n_{CO}} \cdot [NO_2]^{n_{NO_2}}$$

unde n_{CO} și n_{NO_2} sînt ordine parțiale de reacție. Examinînd datele primelor trei experiențe se constată că dacă se menține constantă concentrația în CO, dublarea concentrației în NO_2 conduce la o dublare a vitezei de reacție. Deci n_{NO_2} trebuie să fie egal cu unitatea, ordinul parțial în raport cu NO_2 este 1. Datele experiențelor 4, 5 și 6 obținute la concentrații constante în NO_2 indică faptul că la dublarea concentrației oxidului de carbon se dublează și viteza. Și în acest caz $n_{CO} = 1$, deci și față de acest component ordinul de reacție este egal cu unitatea. În aceste condiții ordinul total de reacție este doi. Molecularitatea, reprezentînd suma coeficienților stoechiometrici ai CO și NO_2, este doi. Acesta este deci o reacție chimică pentru care ordinul de reacție corespunde cu molecularitatea.

O altă metodă folosită pentru stabilirea ordinului de reacție este cea grafică. Ne propunem să stabilim ordinul de reacție față de tiosulfatul de sodiu în reacția acestuia cu acidul sulfuric. În acest scop folosim datele obținute și înregistrate în tabelul 3.3. Ecuația vitezei de reacție pentru acest proces este:

$$v = k[Na_2S_2O_3]^{n_{Na_2S_2O_3}} \cdot [H_2SO_4]^{n_{H_2SO_4}}$$

Întrucît concentrația în acid sulfuric este constantă în toate experiențele, ea poate fi inclusă în constanta k, aceasta notîndu-se în acest caz cu k' deci:

$$v = k' \cdot [Na_2S_2O_3]^{n_{Na_2S_2O_3}}$$

Logaritmăm expresia și obținem:

$$\lg v = \lg k' + n_{Na_2S_2O_3} \cdot \lg[Na_2S_2O_3]$$

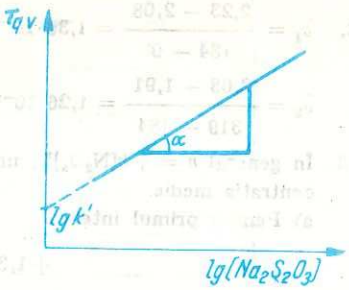


Fig. 3.14

relație care exprimă o dependență liniară între $\lg v$ și $\lg[Na_2S_2O_3]$ (ecuația generală a unei drepte fiind $y = a + bx$); $x = \lg[Na_2S_2O_3]$; $y = \lg v$; $a = \lg k'$; $b = n_{Na_2S_2O_3}$. Deci panta dreptei obținute (tg α) este ordinul de reacție în raport cu tiosulfatul de sodiu (fig. 3.14).

Pentru trasarea graficului completați tabelul 3.3 la ultimele două rubrici, $\lg v$ și $\lg[Na_2S_2O_3]$. Cu datele obținute trasați graficul.

Temă. 1. Expresia vitezei reacției chimice: $H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$ este $v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$. Care este molecularitatea și ordinul de reacție pentru fiecare reactant?

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

— Stabiliți expresia vitezei de reacție pentru reacția de descompunere a pentaoxidului de diazot.

— Determinați constanta de viteză.

Utilizați în acest scop datele din tabelul 3.6.

Rezolvare

1. — Ecuația reacției este: $2\,N_2O_5 \rightarrow 4\,NO_2 + O_2$

2. — Calculăm viteza medie și înregistrăm datele în tabelul 3.6.

3. — Utilizînd vitezele medii ale primului și ultimului interval stabilim ordinul de reacție.

4. — Scriem ecuația vitezei.

5. — Calculăm constanta de viteză utilizînd vitezele medii și concentrațiile medii.

Tabelul 3.6

timp (min)	$[N_2O_5]$ (mol/l)	$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ (mol/l·min)	$\bar{c} = \frac{c_1 + c_2}{2}$ (mol/l)	k (min^{-1})
0	2,33	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	2,20	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$
184	2,08	$1{,}26 \cdot 10^{-3}$	2,00	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$
319	1,91	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$	1,79	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
526	1,67	$0{,}94 \cdot 10^{-3}$	1,51	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$
867	1,35			

2. $\bar{v}_1 = \dfrac{2{,}23 - 2{,}08}{184 - 0} = 1{,}36 \cdot 10^{-3}$ mol/l·min

$\bar{v}_2 = \dfrac{2{,}08 - 1{,}91}{319 - 184} = 1{,}26 \cdot 10^{-3}$ mol/l·min

3. În general $v = +k[N_2O_5]^n$; unde n reprezintă ordinul de reacție, iar $[N_2O_5]$ este concentrația medie.

a) Pentru primul interval

$$+1{,}36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l·min} = +k[2{,}20]^n \text{ mol/l}$$

b) Pentru ultimul interval

$$+0{,}94 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l·min} = +k[1{,}51]^n \text{ mol/l}$$

Se face raportul celor două viteze:

$$\frac{+1{,}36 \cdot 10^{-3}}{+0{,}94 \cdot 10^{-3}} = \frac{+k[2{,}20]^n}{+k[1{,}51]^n}$$

deci

$$1{,}45 = 1{,}46^n$$

— Logaritmînd obținem $\lg 1{,}45 = n \lg 1{,}46$ sau

$$0{,}161 = n(0{,}164)$$

$$n = 1$$

4. Expresia vitezei de reacție devine

$$v = k \cdot [N_2O_5]$$

reacția fiind de ordinul 1.

5. Utilizăm expresia vitezei stabilită mai sus și înlocuind viteza medie și concentrația medie cu datele din tabel obținem:

$$1{,}36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l·min} = k \cdot 2{,}20 \text{ mol/l}$$

$$k = 6{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Să examinăm acum reacția $2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$ din punct de vedere cinetic, aceasta fiind o reacție cu importanță deosebită în industria acidului sulfuric și azotic. Ecuația vitezei este:

$$v = k[NO]^2[O_2]$$

Deci atît ordinul total de reacție cît și molecularitatea sînt 3. Dacă se lucrează în exces de oxigen ordinul de reacție devine 2, întrucît concentrația de oxigen este constantă și poate fi introdusă în constanta k, ecuația de viteză devine $v = k[NO_2]^2$. Cînd reacția are loc la concentrații foarte mari de NO_2, valoarea acestora poate fi introdusă în constanta de viteză și ecuația de viteză este: $v = k[O_2]$. Ordinul de reacție în acest caz este 1. În ambele cazuri a avut loc o degenerare de ordin, ordinul de reacție nu mai corespunde molecularității.

Temă. Cum variază viteza de reacție: $v = k[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}$ în funcție de concentrație pentru valorile n_A și n_B indicate în tabelul 3.7 de mai sus? Completați rubricile libere și arătați de cîte ori crește viteza cînd concentrația se dublează și se triplează.

Tabelul 3.7

[B] = constant	$n_A = 0$	$n_A = 1$	$n_A = 2$	$n_A = 3$
[A] = a		ka		
[A] se dublează		$k2a$		
[A] se triplează		$k3a$		
[A] = constant	$n_B = 0$	$n_B = 1$	$n_B = 2$	$n_B = 3$
[B] = b			kb^2	
[B] se dublează			$k\,(2b)^2$	
[B] se triplează			$k\,(3b^2)$	

Care sînt ordinele de reacție în cazul în care concentrația variază în raportul

1 : 2 : 3 dacă

v variază în rapoartele: 1 : 1 : 1 ; 1 : 4 : 9 ; n_A sau n_B = ?
1 : 2 : 3 ; 1 : 8 : 27

3.4.1.2. Clasificarea reacțiilor chimice din punct de vedere cinetic

Din punct de vedere cinetic reacțiile se pot clasifica după ordin în reacții de ordinul 1, de ordinul 2 etc. De asemenea s-au pus în evidență și ordine de reacție fracționare. Reacțiile se pot clasifica și în funcție de molecularitate în reacții monomoleculare, dimoleculare etc. Ordinul de reacție coincide cu molecularitatea numai în cazul reacțiilor simple, care decurg într-o singură etapă.

Reacții de ordinul 1

Expresia generală a unei reacții de acest tip este:

$$A \rightarrow \text{Produși}$$

Din această categorie fac parte numeroase reacții studiate în chimia organică, anorganică și nucleară, ca de exemplu:

— descompunerea bromurii de etil: $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$,

— descompunerea diazoderivaților: descompunerea diazometanului decurge conform reacției: $CH_3 - N = N - CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$,

— izomerizarea unor compuși organici: ciclobutenă → 1,3-butadienă,

— dezintegrările elementelor radioactive (naturale și artificiale) (tabelul 3.8).

Tabelul 3.8

Izotop	Reacție	Timp de înjumătățire $t_{1/2}$
$^{14}_{6}C$	$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + e + \tilde{\nu}$	$5{,}76 \cdot 10^3$ ani
$^{131}_{53}I$	$^{131}_{53}I \rightarrow {}^{131}_{54}Xe + e + \tilde{\nu}$	8 zile
$^{235}_{92}U$	$^{235}_{92}U \rightarrow {}^{231}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$	$7 \cdot 10^{-3}$ ani

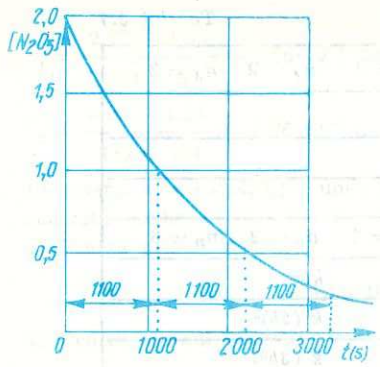


Fig. 3.15. Stabilirea timpului de înjumătățire prin metoda grafică pentru reacția de descompunere a N_2O_5.

Pentru toate aceste procese ecuația de viteză este de forma: $v = k_1[A]$ (k_1 este constanta de viteză pentru reacțiile de ordinul 1). Viteza v se exprimă în $\frac{mol}{l \cdot s}$, concentrația în $\frac{mol}{l}$, deci k_1 în s^{-1}.

Reacțiile de ordinul 1 se caracterizează prin timpul de înjumătățire $t_1/_2$, mărime definită ca timpul în care a reacționat jumătate din cantitatea inițială de substanță. Pentru reacțiile de ordinul 1 acesta este o constantă specifică fiecărei reacții, caracteristică dependentă numai de $k\left(t_1/_2 = \frac{0{,}639}{k}\right)$.

În tabelul 3.8 sînt date valorile timpilor de înjumătățire pentru o serie de reacții de dezintegrare.

Să considerăm reacția de descompunere a $N_2O_5\left(N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2\right)$ și să reprezentăm grafic variația concentrației pentaoxidului de diazot în timp (dedusă din variația de presiune, așa cum rezultă din legea gazelor perfecte) (fig. 3.15).

Din grafic se poate vedea clar că scăderea concentrației pentaoxidului la jumătate (de la 2 la 1) are loc într-un interval de 1 100 s. Scăderea concentrației de la 1 la 0,5 se produce tot într-un interval de timp egal cu 1 100 s și așa mai departe. Deci timpul de înjumătățire pentru această reacție este de 1 100 s.

Reacții de ordinul 2

Forma generală a reacțiilor de ordinul 2 este: $A + B \rightarrow$ Produși. Ca exemple de reacții de ordinul 2 pot fi date următoarele reacții:

— esterificarea alcoolilor, de exemplu formarea acetatului de etil:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

— reacții între molecule simple în fază gazoasă:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI\,;\quad C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

Ecuația de viteză pentru toate procesele de acest tip se poate scrie astfel: $v = k_2 \cdot [A] \cdot [B]$ (k_2 este constanta de viteză pentru reacțiile de ordinul 2).

Pentru a stabili unitățile în care se exprimă k_2 înlocuim ecuația vitezei fiecare termen cu unitățile sale de măsură (viteza are ca unitate de măsură $\frac{mol}{l \cdot s}$, iar concentrația $\frac{mol}{l}$):

$$\frac{mol}{l \cdot s} = k_2 \frac{mol}{l} \cdot \frac{mol}{l},\ \text{deci}\ k_2 = \frac{l}{mol \cdot s}.$$

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

În tabelul 3.9 sînt date vitezele de reacție dintre compușii A și B pentru diferite concentrații ale acestora. Stabiliți ordinul de reacție pentru fiecare reactant și valoarea constantei de viteză.

Tabelul 3.9

	Conc. inițială [A] mol/l	Conc. inițială [B] mol/l	Viteza inițială mol/l·s
I	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$
II	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	$4{,}16 \cdot 10^{-3}$
III	$9{,}2 \cdot 10^{-4}$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$

1. Expresia generală a vitezei pentru reacții de tipul

$$aA + bB \rightarrow \text{Produși},$$

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

2. Facem raportul dintre vitezele (II) și (III)

$$\frac{+4{,}16 \cdot 10^{-3}}{+1{,}66 \cdot 10^{-2}} = \frac{+k(4{,}6 \cdot 10^{-4})^{n_A}(6{,}2 \cdot 10^{-5})^{n_B}}{+k(9{,}2 \cdot 10^{-4})^{n_A}(6{,}2 \cdot 10^{-5})^{n_B}}$$

$$0{,}25 = 0{,}50^{n_A} \text{ deci } n_A = 2.$$

3. Pentru a stabili valoarea lui n_B facem raportul dintre vitezele (I) și (II)

$$\frac{+5{,}2 \cdot 10^{-4}}{+4{,}16 \cdot 10^{-3}} = \frac{+k(2{,}3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (3{,}1 \cdot 10^{-5})^{n_B}}{+k(4{,}6 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (6{,}2 \cdot 10^{-5})^{n_B}}$$

$$0{,}125 = (1/4)\left(\frac{1}{2}\right)^{n_B},\ \text{deci}\ n_B = 1.$$

4. Expresia legii vitezei este: $v = +k[A]^2 \cdot [B]^1$.

5. Înlocuim datele din tabelul 3.9 pentru procesul (I) în ecuația generală și calculăm k

$$+5{,}2 \cdot 10^{-4} = +k(2{,}3 \cdot 10^{-4}) \cdot (3{,}1 \cdot 10^{-5})$$

$$k = 7{,}2 \cdot 10^4\ l^2/mol^2 \cdot s.$$

Teme. **1.** Scrieți ecuația de viteză pentru un proces de tipul $2A \rightarrow$ Produși.

2. S-a studiat reacția dintre trietilamină $(CH_3CH_2)_3N$ și iodură de metil (CH_3I) în soluție de nitrobenzen. Valorile vitezei de reacție pentru diferite concentrații ale reactanților sînt indicate în tabelul 3.10. Stabiliți ordinele de reacție. Scrieți ecuația de viteză a acestui proces și calculați constanta de viteză.

Tabelul 3.10

v mol/l·s	$(CH_3CH_2)_3N$ mol/l	CH_3I mol/l
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,02	0,02
$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,02	0,04
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,01	0,04

Reacţiile de ordinul 3 sînt mult mai complicate (A + C + B → Produşi), iar tratarea lor din punct de vedere cinetic este dificilă. O reacţie de acest tip poate fi considerată oxidarea oxidului de azot la dioxid

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

3.4.1.3. Mecanisme de reacţie

În studiul cinetic al reacţiilor operăm cu diferite tipuri de ecuaţii: ecuaţii stoechiometrice ale reacţiilor chimice, ecuaţii cinetice care exprimă viteza de reacţie în funcţie de concentraţiile iniţiale ale substanţelor şi ecuaţii stoechiometrice ale reacţiilor parţiale.

Ecuaţiile chimice (stoechiometrice) nu dau indicaţii asupra „drumului" parcurs de reactanţi pentru a produce o reacţie chimică — nu precizează deci mecanismul de reacţie. Să încercăm să comparăm mecanismele de reacţie dintre hidrogen şi iod şi dintre hidrogen şi clor. Într-o primă etapă am fi tentaţi să afirmăm că aceste mecanisme pot fi asemănătoare avînd în vedere natura reactanţilor şi a produşilor (hidrogen, halogen şi acid halogenat). Un studiu al acestor două reacţii stabileşte faptul că reacţia dintre hidrogen şi iod este o reacţie reversibilă, dimoleculară, care se produce prin ciocnirea unei molecule de hidrogen cu una de iod (după cum s-a studiat). Reacţia dintre hidrogen şi clor are loc în prezenţa luminii, molecula de clor se rupe formîndu-se atomi foarte activi

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} 2\,Cl\cdot \qquad \Delta H = +273{,}42\ kJ \qquad (1)$$

Aceştia dau naştere unei succesiuni de reacţii:

$$Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot \qquad \Delta H = +4{,}18\ kJ \qquad (2)$$

$$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot \qquad \Delta H = -187{,}26\ kJ \qquad (3)$$

care poate fi întreruptă prin reacţii de tipul:

$$2\,Cl\cdot \rightarrow Cl_2 \qquad (4)$$

$$H\cdot + Cl\cdot \rightarrow HCl \qquad (5)$$

Astfel de procese se numesc *reacţii în lanţ* şi se caracterizează prin trei etape importante: iniţierea lanţului (1), propagarea (2, 3) şi întreruperea acestuia (4, 5).

Această reacţie de sinteză $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$, cu mecanism în lanţ, este utilizată şi în industrie la obţinerea acidului clorhidric în combinatele chimice de la Govora şi Borzeşti.

Arderea hidrogenului în clor are loc la circa 1 500°C. Reacţia este favorizată de prezenţa luminii şi se realizează în sobe de sinteză (fig. 3.16), confecţionate din cuarţ, materiale ceramice sau oţeluri speciale. Se folosesc aceste materiale întrucît acidul clorhidric are o acţiune puternic corosivă.

Soba, de formă cilindrică, se compune din mai multe tuburi de cuarţ care se introduc unul în altul (fig. 3.16 — *1*). La partea inferioară a sobei este montat arzătorul (*2*) compus din două tuburi de cuarţ concentrice, pentru admisia hidrogenului şi respectiv a clorului. Dispozitivul *3* este denumit vizor şi este utilizat pentru aprinderea hidrogenului la punerea în funcţiune a sobei.

Din soba de sinteză, acidul clorhidric iese pe la partea superioară, este răcit şi apoi se absoarbe în apă în scopul obţinerii unor soluţii concentrate (30—33%) care pot fi uşor de transportat şi utilizat. Întrucît soluţiile de acid clorhidric sînt foarte corosive, instalaţiile necesare absorbţiei se execută din cuarţ, gresie antiacidă sau grafit.

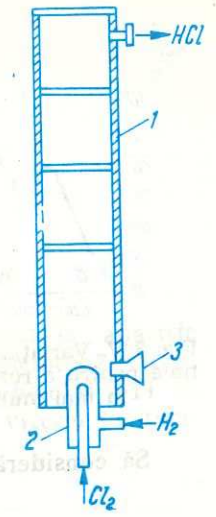


Fig. 3.16. Reactorul pentru obţinerea HCl.

Temă. **Scrieţi reacţia de clorurare a metanului, indicînd etapele de iniţiere, propagare şi întrerupere a lanţului.**

O reacţie chimică poate avea loc într-o singură etapă, sau în mai multe etape. Suma ecuaţiilor etapelor intermediare reprezintă ecuaţia stoechiometrică globală. Astfel, unei reacţii care are loc în urma unui proces care se desfăşoară în două etape de forma

$$A + A \rightarrow C \qquad (1)$$

$$C + B \rightarrow D \qquad (2)$$

îi corespunde următoarea ecuaţie stoechiometrică:

$$2\,A + B \rightarrow D$$

Elucidarea mecanismului unei reacţii prin punerea în evidenţă a etapelor intermediare şi a speciilor active (C în exemplul precedent) constituie una dintre problemele cele mai dificile cu care este confruntată cinetica chimică.

Dacă una din etape este mai lentă (în cazul nostru 1) ea este determinantă de viteză, deci ea controlează viteza de reacţie. În acest caz $v = k\cdot[A]^2$, iar C este un intermediar.

Să considerăm reacţia de hidroliză a unui derivat halogenat:

$$(CH_3)_3CI + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C - OH + HI$$

ecuaţia de viteză este de forma $v = k[(CH_3)_3CI]$. Mecanismul posibil pentru această reacţie se poate exprima prin ecuaţiile:

$$(CH_3)_3CI \rightarrow (CH_3)_3C^+ + I^- \text{ etapă lentă,}$$

$$(CH_3)_3C^+ + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C{-}OH + H^+ \text{ etapă rapidă}$$

$$H^+ + I^- \rightarrow HI \text{ etapă rapidă.}$$

Temă. **Pentru reacţia de adiţie a acidului clorhidric la etenă s-a propus următorul mecanism:**

$$H^+ + CH_2 = CH_2 \rightarrow \overset{+}{C}H_2CH_3, \text{ etapă lentă}$$

$$CH_3\overset{+}{C}H_2 + Cl^- \rightarrow CH_3 - CH_2 - Cl \text{ etapă rapidă}$$

Scrieţi expresia vitezei de reacţie şi ecuaţia reacţiei globale.

Dacă o reacţie chimică (A + B → C) are loc în mai multe etape, în diagrama de variaţie a energiei potenţiale vor apărea o serie de maxime corespunzătoare complexului activat al fiecărei etape (fig. 3.17). Căldura de reacţie nu este influenţată de mecanismul reacţiei chimice, deoarece în expresia acesteia:

$$\Delta H = E_P - E_R$$

intervine doar energia stării iniţiale şi finale.

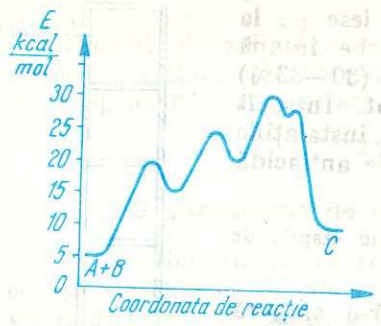


Fig. 3.17. Variația energiei potențiale pentru o reacție ce decurge în mai multe etape.

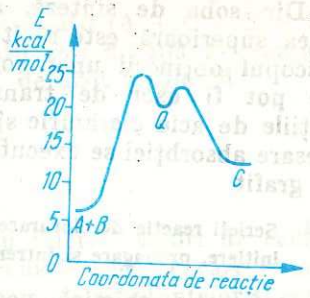


Fig. 3.18

Să considerăm o reacție A + B → C care are loc în două etape:

$$A + B \rightarrow Q$$

$$Q \rightarrow C.$$

Diagrama energiei potențiale este prezentată în figura 3.18. Maximele curbei corespund celor doi complecși activați ai celor două procese. Al doilea proces va fi mai rapid întrucît energia de activare este mai scăzută.

Temă. Din diagrama prezentată în figura 3.18 stabiliți energia de activare a fiecărei etape.

3.4.2. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

În general viteza reacțiilor chimice se modifică considerabil sub acțiunea temperaturii. Marea majoritate a reacțiilor chimice au loc cu o viteză mai mare la temperaturi mai ridicate. Creșterea temperaturii produce o creștere a vitezei particulelor reactante, fenomen ce este reprezentat în figura 3.19. Creșterea temperaturii produce o creștere considerabilă a vitezei, deci a energiei cinetice. Numărul ciocnirilor eficace dintre particulele care ating energia de activare E_a crește în unitatea de timp, deci viteza procesului crește de asemenea.

Pentru a studia influența temperaturii asupra vitezei de reacție vom examina comportarea sistemului tiosulfat de sodiu-acid sulfuric la diferite temperaturi.

În acest caz menținem constante concentrațiile tiosulfatului de sodiu și acidului sulfuric și măsurăm vitezele de reacție (la fel ca și în cazul influenței concentrației asupra vitezei de reacție) la diferite temperaturi.

E. În patru eprubete se introduc cîte 4 cm³ soluție de tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$) de concentrație 75 g/l, iar în alte patru eprubete se introduc cîte 4 cm³ soluție H_2SO_4 (15 ml/l). Se pun toate eprubetele într-un pahar Berzelius cu apă care se încălzește. În apă este introdus un termometru cu ajutorul căruia se măsoară temperatura. Se va măsura viteza reacției dintre tiosulfatul de sodiu și acidul sulfuric la: 30°C, 40°C, 50°C, 60°C. La temperaturile indicate se scot cîte două eprubete (1 — 1a, 2—2a etc.) din paharul Berzelius și se amestecă conținutul lor.

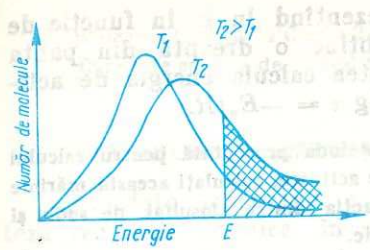


Fig. 3.19

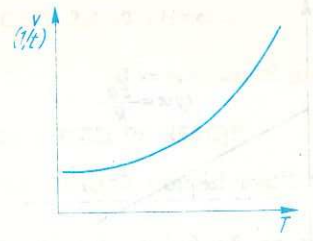


Fig. 3.20

Se notează timpul scurs de la amestecarea soluțiilor pînă la apariția primelor particule de precipitat, adică de sulf. Apoi se calculează viteza de reacție cu ajutorul reacției $v = 1/t$. După completarea tabelului 3.11 cu datele experimentale, se trasează graficul de dependență a vitezei de temperatură (fig. 3.20).

Tabelul 3.11

Nr. eprubetei	Vol. sol. $Na_2S_2O_3$	Vol. sol. H_2SO_4	Temperatura t°C	Temperatura T K	Timp t (s)	Viteză $v = 1/t$	$\ln \frac{1}{t}$	$1/T$
1	4 ml	(1a) 4 ml	30	303				
2	4 ml	(2a) 4 ml	40	313				
3	4 ml	(3a) 4 ml	50	323				
4	4 ml	(4a) 4 ml	60	333				

Din grafic se vede clar faptul că viteza acestei reacții chimice crește cu creșterea temperaturii.

Influența concentrațiilor reactanților asupra vitezei de reacție apare explicit în ecuația de viteză: $v = k[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}$.

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

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

unde E_a este energia de activare, T — temperatura absolută, R — constanta gazelor ideale, iar A este o constantă caracteristică fiecărei reacții ($A = \rho \cdot Z$; Z este numărul de ciocniri pe care moleculele le execută într-o secundă și ρ este fracțiunea de ciocniri eficace).

Cunoscînd relația de dependență a constantei de viteză de temperatură se poate stabili, printr-o metodă grafică, energia de activare a diferitelor procese. În acest scop se logaritmează ecuația lui Arrhenius și se obține:

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln e \quad (\ln e = 1) \text{ deci:}$$

$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$. Această expresie este o funcție liniară prin reprezentarea căreia se obține o dreaptă ($y = a - b \cdot x$), unde

$x = 1/T$, $y = \ln k$, $a = \ln A$, $b = -E_a/R$ (fig. 3.21).

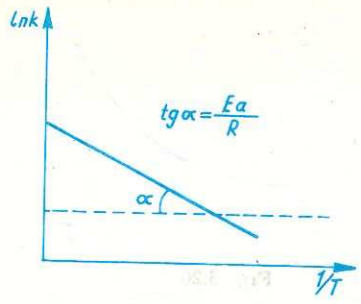


Fig. 3.21

Deci reprezentînd ln k în funcție de $1/T$ se va obține o dreaptă din panta căreia se va putea calcula energia de activare, întrucît $\operatorname{tg}\alpha = -E_a/R$.

Temă. **Folosind metoda prezentată pentru calculul energiei de activare, calculați această mărime pentru reacția dintre tiosulfat de sodiu și acid sulfuric.**

Indicații. Expresia vitezei de reacție este de forma :

$$v = k[Na_2S_2O_3]^{n_{Na_2S_2O_3}} \cdot [H_2SO_4]^{n_{H_2SO_4}}$$

Înlocuind pe v cu $1/t$ și pe k cu relația lui Arrhenius, se obține :

$$\frac{1}{t} = A \cdot e^{E_a/RT}[Na_2S_2O_3]^{n_{Na_2S_2O_3}} \cdot [H_2SO_4]^{n_{H_2SO_4}}$$

Introducem toate constantele în constanta k'. (Atît A cît și concentrațiile sînt constante, deoarece s-a lucrat cu aceleași soluții de tiosulfat și de acid). Expresia vitezei devine :

$$\frac{1}{t} = k' \cdot e^{-E_a/RT}$$

Logaritmînd această expresie se obține : $\ln \frac{1}{t} = \ln k' - \frac{E_a}{RT}$.

Cu valorile calculate în prealabil ale $\ln \frac{1}{t}$ și $1/T$, notate în tabelul 3.11, trasați graficul și calculați, din panta dreptei, energia de activare.

Pentru a determina experimental energia de activare a unei reacții chimice este necesar să se cunoască constantele de viteză la diferite temperaturi. Astfel cunoscînd constanta de viteză la temperatura T_1 : $\ln k_1 = \ln A - (E_a/RT_1)$ și la temperatura T_2 : $\ln k_2 = \ln A - (E_a/RT_2)$ se poate elimina mărimea $\ln A$ prin scăderea celor două ecuații, obținîndu-se expresia :

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -E_a/RT_2 + E_a/RT_1 \text{ sau}$$

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

din care se poate calcula energia de activare

$$E_a = -R\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Temă. **Să considerăm reacția dintre ionul hexaacvacrom (+3) și ionul tiocianat cu formarea unui ion complex :**

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightarrow [Cr(H_2O)_5SCN]^{2+} + H_2O$$

avînd ecuația de viteză :

$$v = k \cdot [[Cr(H_2O)_6]^{3+}] \cdot [SCN^-]$$

Valoarea lui k la 14°C este $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ l/mol·s, iar la 30°C este $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ l/mol·s. Care este energia de activare în acest caz ?

(R = 8,31 J/mol·grad)

3.4.3. INFLUENȚA SUPRAFEȚEI DE CONTACT ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

Suprafața de contact este un factor care influențează considerabil viteza reacțiilor chimice, în sistem eterogen.

E. În trei pahare conice se introduc azotat de plumb și iodură de potasiu, după cum urmează : în primul se pun cîteva cristale de azotat de plumb și cîteva cristale de iodură de potasiu, în al doilea, pulbere de azotat și iodură, iar în al treilea, soluții de azotat de plumb și iodură de potasiu.

În toate cazurile are loc reacția chimică a cărei ecuație stoechiometrică este

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,KI \rightarrow PbI_2 \downarrow + 2\,KNO_3$$

PbI_2 rezultată este un precipitat de culoare galbenă.

Se constată că reacția are loc practic instantaneu în soluție și cu viteză mică în amestecul pulverulent ; cînd reactanții sînt sub formă de cristale, viteza reacției este mai mică decît în cazul precedent.

Care este explicația variației vitezei de reacție în cele trei cazuri ?

În soluție, reactanții se amestecă la nivel molecular, iar reacția decurge cu viteză mare, deoarece probabilitatea ciocnirii a două particule (ioni Pb^{2+} și I^-) este foarte mare în masa fluidului. Dimpotrivă, în amestecul pulverulent reacția nu are loc în întreaga masă a sistemului, ci este localizată la nivelul punctelor în care granulele de $Pb(NO_3)_2$ și KI vin în contact.

În cazul cristalelor numărul punctelor de contact este și mai mic.

Evident, numărul punctelor de contact care se stabilesc între granulele reactanților solizi este cu atît mai mare cu cît aceștia au un grad de dispersie mai mare (cu cît diametrul particulelor este mai mic).

Concluzie. Faptul că viteza de reacție în pulbere este mai mare decît cea observată în amestecul de cristale dovedește că în sistemele eterogene desfășurarea procesului chimic este favorizată de existența unor suprafețe de contact cît mai mari.

Temă. **În două eprubete cu tub lateral se introduce aceeași masă de fier : în prima pilitură de fier, iar în a doua o sîrmă de fier. Se adaugă apoi în ambele eprubete cîte 3 ml HCl 2 N. Hidrogenul obținut se colectează sub apă. Stabiliți în care eprubetă reacția decurge cu viteză mai mare și explicați de ce ?**

3.4.4. INFLUENȚA CATALIZATORILOR ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

3.4.4.1. Clasificarea reacțiilor catalitice

Catalizatorii sînt substanțe care modifică viteza reacțiilor chimice, acționînd asupra mecanismului lor. Aceștia participă la reacția chimică, dar se regăsesc cantitativ la sfîrșitul ciclului de reacție. În lecțiile de chimie de pînă acum ați întîlnit o serie de reacții chimice în care se foloseau diferiți catalizatori : reacția de descompunere a cloratului de potasiu în prezență de dioxid de mangan, reacția de obținere a amoniacului pe catalizator

de fier, reacția de oxidare a dioxidului de sulf în prezență de pentaoxid de vanadiu sau oxizi de azot, reacția de dehidrogenare a unor hidrocarburi în prezență de catalizatori metalici etc.

E. Efectuați reacția de descompunere a apei oxigenate (H_2O_2) în absența și în prezența cîtorva substanțe : MnO_2, Fe_2O_3, SiO_2, soluție de $MnCl_2$ cu NH_3 în soluție apoasă, soluție de $FeCl_3$ cu $CuCl_2$. Observațiile sistematizați-le în tabelul 3.12.

Tabelul 3.12

Sistemul studiat	Observații (viteza procesului)	Nr. de faze din sistem	Concluzii
H_2O_2			
H_2O_2 și MnO_2			
H_2O_2 și Fe_2O_3			
H_2O_2 și SiO_2			
H_2O_2 și sol. $MnCl_2$, NH_3			
H_2O_2 și sol. $FeCl_3$, $CuCl_2$			

Examinînd rezultatele din tabel se constată că unele substanțe au o acțiune catalitică mai puternică mărind considerabil viteza de reacție, altele au o acțiune mai slabă, iar altele nu acționează deloc asupra vitezei reacției chimice.

O altă concluzie care se desprinde este că sistemul reactanți-catalizatori poate fi format dintr-o singură fază (porțiune omogenă dintr-un sistem, separată de restul sistemului prin suprafețe de separare) sau din faze diferite (solid-gaz, solid-lichid, două lichide nemiscibile etc.).

Reacțiile în care catalizatorul și reactanții aparțin aceleiași faze se încadrează în *cataliza omogenă*, iar cele în care catalizatorul constituie o fază independentă în *cataliza eterogenă*.

Temă. Studiați reacția de descompunere a $KClO_3$ în prezență de MnO_2, Fe_2O_3, CuO, SiO_2. Indicați care dintre aceste substanțe are acțiune catalitică și care dintre catalizatori are acțiunea cea mai eficientă. (Rezultatele le puteți prezenta sub formă de tabel.)

În studiul chimiei organice s-au examinat o serie de reacții care au loc sub acțiunea unor enzime (substanțe organice cu structură proteică). Acestea, în concentrații foarte mici, au acțiune catalitică într-o serie de reacții biochimice. Aproape toate transformările chimice care au loc în celulele vii, cum ar fi oxidarea, care generează energie și sinteza, care produce substanțe chimice pentru celulă necesită mai mulți biocatalizatori — în general cîte unul pentru fiecare ciclu de reacții. Toate aceste procese se încadrează în *cataliza enzimatică*.

Toate reacțiile de fermentație (alcoolică, acetică, lactică etc.) studiate pînă în prezent au loc sub acțiunea unor enzime.

Temă. Scrieți reacțiile de obținere a alcoolului etilic și a acidului acetic prin fermentație.

În concluzie, fenomenele catalitice pot fi : omogene, eterogene sau enzimatice.

3.4.4.2. Proprietățile generale ale catalizatorilor

Orice catalizator este caracterizat prin *activitate catalitică*. Aceasta se poate măsura ca viteza de reacție exprimată prin numărul de molecule ce reacționează în unitatea de timp pe unitatea de spațiu de reacție (adică volumul pentru cataliza omogenă și suprafața pentru cea eterogenă). Pentru evaluări ale activității catalitice, în scopuri tehnologice, în locul suprafeței se poate utiliza volumul sau masa de catalizator.

Activitatea catalizatorilor scade treptat în timp — se dezactivează. De aceea din timp în timp catalizatorii trebuie reactivați.

O clasă de substanțe denumite *promotori* măresc considerabil activitatea catalizatorilor. Este de subliniat că promotorii, în absența catalizatorilor, nu modifică viteza de reacție. Astfel alumina, Al_2O_3, nu catalizează sinteza amoniacului, în schimb fierul obținut prin reducerea oxidului Fe_3O_4 are proprietăți catalitice în această sinteză. Se constată că în prezență de alumină (Al_2O_3) acțiunea catalitică a fierului crește considerabil, deci alumina întrunește calitățile unui promotor.

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

E. Unele fructe și legume ca : merele, piersicile, cartofii se înnegresc cînd sînt tăiate și expuse în aer.

Mojarați o tabletă de vitamina C (acid ascorbic) și dizolvați-o în 50 ml apă, agitați soluția. Tăiați două felii subțiri de cartof și înmuiați una din ele în soluție de acid ascorbic, iar alta în apă și lăsați-le în aer pe o hîrtie. După 20 min se observă că felia tratată cu vitamina C nu s-a înnegrit, pe cînd cea introdusă în apă se închide la culoare.

Înnegrirea fructelor sau legumelor se datorește unei reacții de oxidare în aer, care se produce sub acțiunea unei enzime numită tirozinaza. Acidul ascorbic (vitamina C) împiedică această reacție de oxidare, acționînd ca inhibitor.

Acetanilida ($C_6H_5NHCOCH_3$) este inhibitor al reacției de descompunere a apei oxigenate.

De asemenea tetraetil plumbul ($Pb(C_2H_5)_4$) este un inhibitor al reacției de oxidare spontană a hidrocarburilor înainte de comanda prin scînteie, în cilindrii motoarelor cu explozie ; tetraetil plumbul este numit și antidetonant, deoarece înlătură fenomenul de detonație.

O caracteristică importantă a catalizatorilor este *selectivitatea*, manifestată prin aceea că ei favorizează numai una din mai multe reacții posibile. Astfel alcoolul etilic, în prezență de alumină la 350°C poate suferi o reacție de deshidratare :

$$C_2H_5 - OH \xrightarrow[350^\circ C]{Al_2O_3} \underset{\text{etenă}}{C_2H_4} + H_2O$$

Folosind catalizatorul de cupru metalic la 200°C are loc reacția :

$$C_2H_5 - OH \xrightarrow[250^\circ C]{Cu} \underset{\text{acetaldehidă}}{CH_3CHO} + H_2$$

deci o reacție de dehidrogenare. Dacă folosim același reactant și același catalizator dar modificăm temperatura (250°C), are loc reacția:

$$2\ C_2H_5 - OH \xrightarrow[250°C]{Cu} \underset{\text{acetat de etil}}{CH_3COOC_2H_5} + 2\ H_2$$

Catalizatorii își modifică astfel selectivitatea în funcție de condițiile de lucru.

3.4.4.3. Autocataliza

Fenomenul de autocataliză are loc în cazul în care unul dintre produșii de reacție are acțiune catalitică asupra reacției chimice din care rezultă. De exemplu, hidroliza esterilor este catalizată de ionii H_3O^+:

$$C_2H_5ONO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + C_2H_5OH$$

dar acidul azotic format ionizează, pune în libertate ioni H_3O^+, în consecință reacția este autocatalizată prin formarea acidului azotic.

E. Urmăriți reacția de oxidare a acidului oxalic de către permanganatul de potasiu în mediu acid, ca fenomen autocatalitic. Se pregătesc două pahare Berzelius de 250 ml soluție de acid oxalic (6 g acid oxalic în 300 ml apă distilată), 10 ml soluție H_2SO_4 concentrat, 100 ml soluție $KMnO_4$ (0,01 *M*), cristale de $MnCl_2$.

În fiecare pahar Berzelius se introduc: 150 ml soluție acid oxalic, 5 ml soluție acid sulfuric concentrat și 50 ml soluție de permanganat de potasiu. Într-unul dintre pahare se introduce un cristal mic de $MnCl_2$. Se agită ambele soluții și se notează timpul scurs din momentul amestecării soluțiilor pînă la decolorare pentru ambele soluții. Se va observa că soluția în care s-a adăugat clorură de mangan se decolorează mai repede decît cealaltă.

Ecuația globală a procesului redox care a avut loc este:

$$5\ H_2C_2O_4 + 2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

Această reacție nu se produce însă direct; o picătură de soluție de permanganat nu se decolorează imediat cînd este adăugată într-o soluție conținînd exces de acid oxalic și sulfuric. Culoarea roz a soluției (datorată prezenței ionului MnO_4^-) persistă, dispărînd numai după un anumit interval de timp. Dacă se adaugă mai multe picături de $KMnO_4$, timpul necesar pentru decolorarea fiecărei picături descrește din ce în ce mai mult ca, în final, culoarea să dispară imediat după adăugarea picăturii de permanganat, pînă cînd întreg acidul oxalic este consumat. Această particularitate, ce nu se observă în alte reacții de oxidare cu permanganat, indică faptul că ecuația precedentă nu dă informații referitoare la mecanismul reacției. Faptul că la început reacția este lentă, iar viteza acesteia crește pe măsură ce procesul redox avansează, arată că în perioada inițială lentă se creează condiții pentru accelerarea reacției. Decolorarea soluției se produce datorită reducerii manganului de la starea de oxidare (VII) la (III) — etapa întîi (1). Apoi manganul de la starea de oxidare (III) trece practic instantaneu

în starea de oxidare (II) — aceasta este etapa a doua (2). Manganul din starea de oxidare (II) reacționează rapid cu ionul MnO_4^-(VII), formîndu-se Mn (III) foarte reactiv — etapa (3).

(1) $Mn\ (VII) + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn\ (III) + CO_2$ (lent)

(2) $Mn\ (III) + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn\ (II) + CO_2$ (instantaneu)

(3) $Mn\ (II) + Mn\ (VII) \rightarrow Mn\ (III)$ (rapid)

În stadiul inițial viteza reacției este controlată de etapa lentă (1). De îndată ce concentrația ionilor Mn (II) devine apreciabilă, reducerea permanganatului poate să se desfășoare (independent de etapa (1)) pe calea reprezentată de procesele (2) și (3). Așadar, creșterea vitezei de reacție se explică prin schimbarea mecanismului, datorită prezenței manganului în starea de oxidare (II).

În acest caz catalizatorul nu a fost introdus din afară în sistem, ci s-a format în timpul perioadei lente, deci are loc un fenomen de autocataliză.

Perioada lentă de inițiere a reacției acidului oxalic cu permanganat poate fi eliminată prin introducerea, înainte de începerea reacției, a ionilor Mn^{2+}, activi din punct de vedere catalitic. Această experiență indică existența unei perioade de inerție în reacția dintre permanganat de potasiu și acid oxalic și posibilitatea de micșorare a acestei perioade prin introducerea ionilor Mn^{2+}.

3.4.4.4. Mecanismul reacțiilor catalitice

Experimental s-a constatat că viteza reacțiilor în care intervin catalizatorii este diferită de viteza acelorași reacții în absența catalizatorilor. Aceasta se datorează modificării mecanismului reacțiilor și scăderii, în general, a energiei de activare a procesului.

E. Într-un pahar Erlenmeyer introduceți 12 ml soluție de tartrat dublu de sodiu și potasiu ($KNaC_4H_4O_6$) 10% și încălziți la 70°C. Adăugați 8 ml H_2O_2 5% în soluția caldă de tartrat. Se observă o degajare slabă de gaz, în cazul nostru dioxid de carbon, datorită unei reacții de oxidare a tartratului. Introduceți 0,3 ml soluție $CoCl_2$ (1%), (5 picături). Se observă culoarea soluției (roz) și o degajare ceva mai puternică de gaz. După cîteva secunde culoarea soluției devine verde, degajarea de gaz în acest moment este mai intensă decît în cazul precedent. În final, culoarea soluției devine din nou roz, iar degajarea de gaz încetează.

Reacția de oxidare a tartratului are loc cu viteză mai mare în prezența $CoCl_2$. În această reacție $CoCl_2$ are rol de catalizator. Inițial soluția are culoarea roz, datorită Co (II); soluția devine verde, culoare caracteristică compușilor cu Co

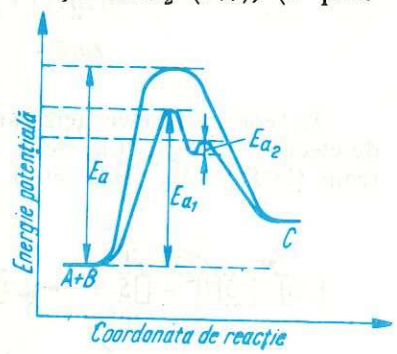


Fig. 3.22. Diagrama variației energiei potențiale pentru reacția în absența catalizatorului și în prezența catalizatorului.

(III), moment în care degajarea de gaz este mai puternică și apoi culoarea soluției devine iarăși roz, datorită Co (II) (catalizatorul se regăsește la sfîrșitul reacției în starea inițială).

Să interpretăm din punct de vedere energetic procesele care au loc în reacțiile catalitice, referindu-ne la o reacție de tipul A + B → C cu energia de activare E_a (energia potențială a reactanților fiind E_R, iar a produșilor E_P). Dacă se folosește un catalizator K, viteza reacției este mai mare. Mecanismul de reacție constă din două etape:

$$A + K \rightarrow AK \qquad (1) \text{ cu energia de activare } E_{a1} \text{ și}$$

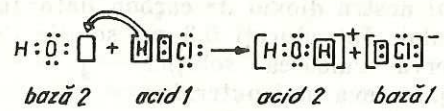
$$AK + B \rightarrow C + K \qquad (2) \text{ cu energia de activare } E_{a2}.$$

Diagrama variației energiei potențiale pentru această reacție este reprezentată în figura 3.22. Se constată că energia de activare a procesului în absența catalizatorului este mai mare decît energia de activare în prezența catalizatorului. Deci, *catalizatorul micșorează energia de activare a procesului și aceasta conduce la o mărire a vitezei de reacție*: catalizatorul nu modifică valoarea căldurii de reacție (ΔH), mărind viteza reacțiilor chimice numai în cazul în care acestea sînt posibile din punct de vedere energetic ($\Delta G < 0$).

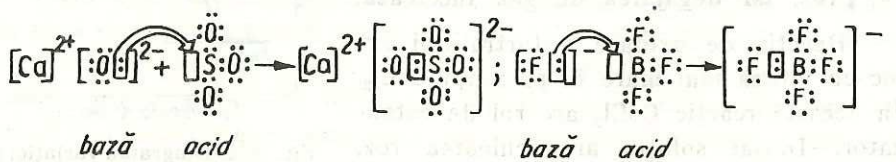
3.4.4.5. Cataliza omogenă

În sistemele catalitice omogene reactanții și catalizatorul aparțin aceleiași faze. Cele mai numeroase reacții catalitice în sistem omogen sînt cele care au loc în soluție. Catalizatorii cei mai eficienți în astfel de sisteme au proprietăți acide sau bazice și controlează vitezele unui mare număr de reacții din chimia organică și din biochimie.

Teoriile moderne ale acizilor și bazelor au lărgit sfera acestor noțiuni. Astfel, în teoria protolitică a lui Brönsted acizii sînt molecule sau ioni care pot ceda protoni (H_3O^+, H_2O, HCl, NH_4^+ etc.). Bazele se caracterizează prin posibilitatea de a accepta protoni (HO^-, H_2O, NH_3, Cl^- etc.).



În teoria lui Lewis acizii sînt molecule sau ioni care pot accepta o pereche de electroni (BF_3, $AlCl_3$, Fe^{3+}, Ag^+ etc.) iar bazele pot ceda o pereche de electroni (HO^-, NH_3, H_2O etc.),



Să studiem reacția de descompunere a acidului formic (HCOOH) în absența, respectiv în prezența catalizatorului (ioni de hidroniu proveniți de la acidul sulfuric):

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

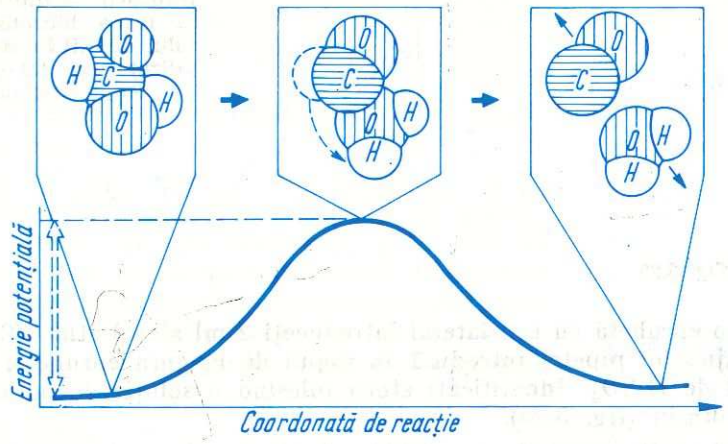
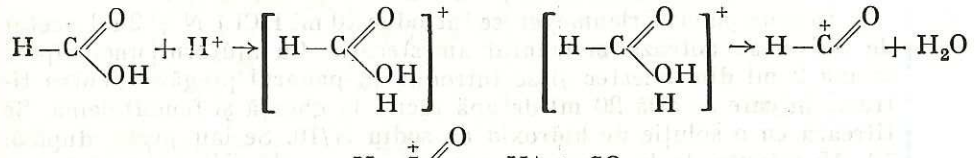


Fig. 3.23. Variația energiei potențiale pentru reacția de descompunere a acidului formic: $HCOOH \rightarrow CO + H_2O$.

Mecanismul reacției necatalizate este reprezentat în figura 3.23. Viteza de descompunere este mică, întrucît atomul de hidrogen legat de atomul de carbon trebuie să migreze spre gruparea OH, proces ce presupune o energie de activare mare. Adăugînd în sistem acid sulfuric, viteza procesului devine mult mai mare datorită ionilor $H^+(H_3O^+)$. Modelarea mecanismului reacției este dată în figura 3.24 și constă din următoarele etape:



Catalizatorul (protonul cedat de acidul sulfuric) se regăsește astfel la sfîrșitul reacției. Diagramele din figurile 3.23 și 3.24 sînt particularizări ale diagramei generale din figura 3.22.

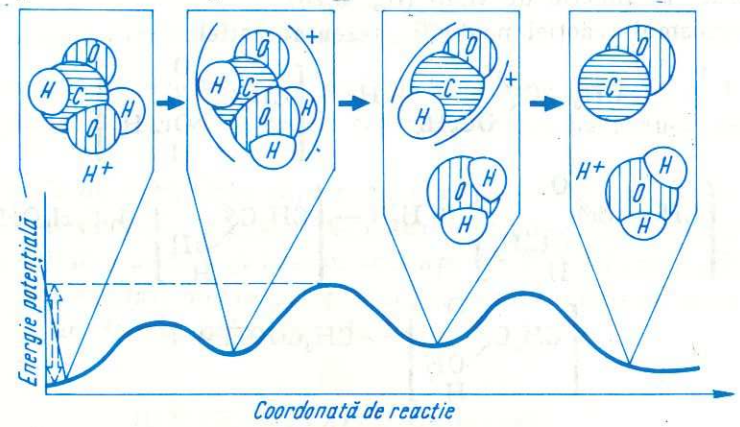


Fig. 3.24. Variația energiei potențiale pentru reacția de descompunere a acidului formic în prezența catalizatorului.

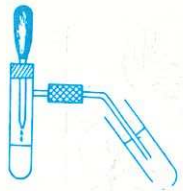


Fig. 3.25

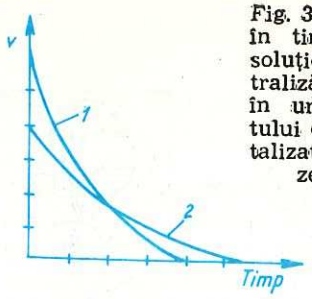


Fig. 3.26. Graficul variației în timp a volumului de soluție NaOH, necesar neutralizării acidului rezultat în urma hidrolizei acetatului de etil în absența catalizatorului *(1)* și în prezența acestuia *(2)*.

E. Într-o eprubetă cu tub lateral introduceți 2 ml alcool etilic (C_2H_5OH). Cu ajutorul pipetei introdusă în dopul de la gura eprubetei picurați 2 ml de H_2SO_4. Identificați etena folosind o soluție de permanganat de potasiu (fig. 3.25).

Temă. Scrieți ecuația procesului care a avut loc. Explicați mecanismul de reacție știind că s-a putut izola intermediarul $C_2H_5HSO_4$. Trasați diagrama energetică a procesului.

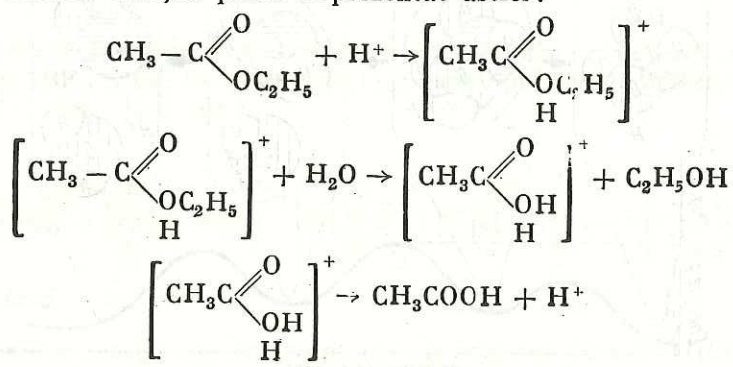
Reacția de hidroliză a esterilor este catalizată de acizi sau de baze. În ambele cazuri procesul decurge conform unui mecanism propriu fenomenelor de cataliză omogenă. O importanță practică deosebită o prezintă reacția de saponificare, care este o reacție de hidroliză bazică a grăsimilor (esteri ai glicerinei cu acizii grași) în urma căreia se obțin săpunuri.

Urmăriți hidroliza acetatului de etil, atît în prezență cît și în absență de catalizator:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

E. Într-un pahar Erlenmeyer se introduc 20 ml HCl 1 *N* și 2 ml acetat de etil și se notează momentul amestecării. Cu ajutorul unei pipete se iau 2 ml din amestec și se introduc în paharul pregătit pentru titrare, în care se află 20 ml de apă răcită la gheață și fenolftaleină. Se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu *N*/10. Se iau probe după 5, 10, 15 minute de la începerea reacției. Se repetă experiența folosind în locul soluției de acid clorhidric 20 ml de apă. Se vor compara valorile vitezei de reacție în prezența catalizatorului cu cele în absența acestuia. Se reprezintă grafic numărul de ml de NaOH, cu care s-a titrat, în funcție de timp (fig. 3.26).

Mecanismul reacției poate fi prezentat astfel:



în care etapa a doua este determinantă de viteză, fiind cea mai lentă.

E. Într-un pahar Erlenmeyer introduceți 4 ml acetat de etil și 2 ml apă distilată (se constată că esterul nu este solubil în apă) apoi introduceți 6 ml soluție concentrată de hidroxid de sodiu (NaOH-50%). Astupați paharul cu un dop prin care este trecut un tub de 50 cm lungime, sau refrigerent, pentru a împiedica pierderea din sistem a vaporilor de alcool (fig. 3.27).

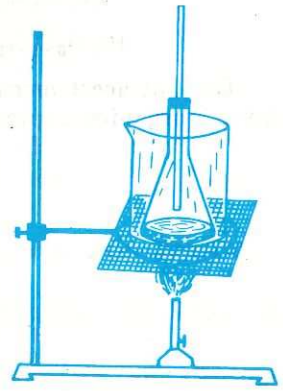
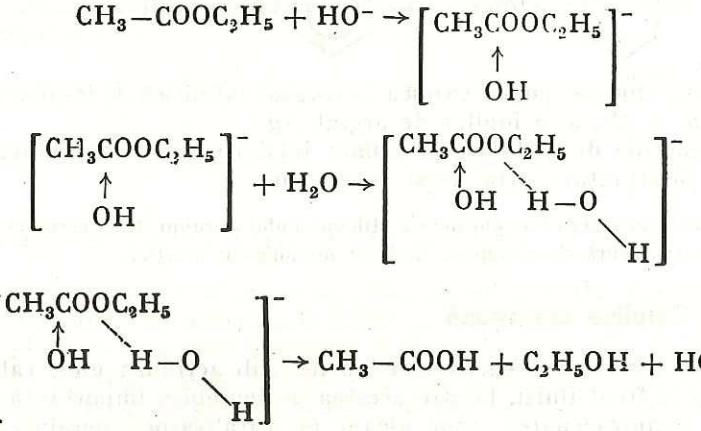


Fig. 3.27

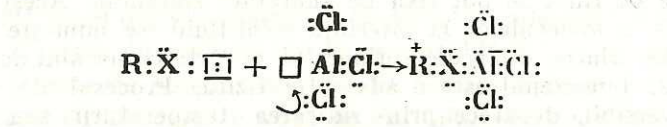
Reacția în acest caz este catalizată de ionii HO^- proveniți de la hidroxidul de sodiu. Mecanismul de hidroliză în mediu bazic este:



Temă. Trasați diagrama energetică pentru acest proces.

În exemplele anterioare toate reacțiile catalizate de acizi și baze au putut fi explicate din punct de vedere al mecanismului, bazîndu-ne pe teoria protolitică.

Într-o serie de reacții din chimia organică se utilizează drept catalizator clorura de aluminiu ($AlCl_3$). Acțiunea sa poate fi interpretată folosindu-ne de definiția acizilor și bazelor conform teoriei lui Lewis. Aluminiul din clorura de aluminiu poate accepta o pereche de electroni care poate proveni de la un derivat halogenat (R—X).



Să scriem schema sintezei etilbenzenului după reacția Friedel-Crafts:

$$C_2H_5Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_2H_5 - C_6H_5 + HCl$$

Mecanismul acestei reacții este :

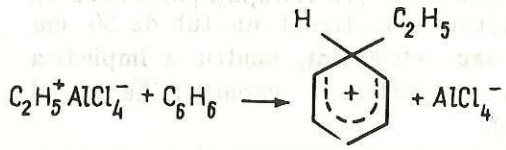
$$C_2H_5Cl + AlCl_3 \rightarrow [C_2H_5^+ClAlCl_3^-]$$

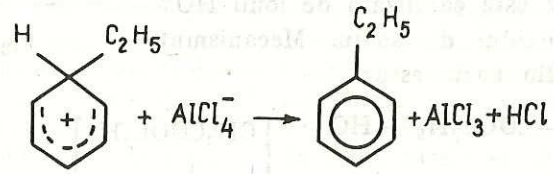
$$[C_2H_5^+ClAlCl_3^-] + C_6H_6 \rightarrow [C_6H_6C_2H_5]^+ + AlCl_4^-$$

$$[C_6H_6C_2H_5]^+ + AlCl_4^- \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + AlCl_3 + HCl$$

De fapt acest mecanism al reacției Friedel-Crafts l-ați întîlnit în studiul chimiei organice reprezentat prin reacțiile :

$$C_2H_5Cl + AlCl_3 \rightarrow C_2H_5^+ AlCl_4^-$$





În același mod se poate explica acțiunea catalitică a ionilor Fe^{3+} din clorura ferică, a BF_3 și a ionilor de argint Ag^+.

Toate reacțiile de alchilare și acilare întîlnite în studiul chimiei organice pot fi interpretate prin acest mecanism.

Temă. Scrieți ecuația reacției de obținere a etilbenzenului pornind de la etenă și benzen cu catalizator clorură de aluminiu. Stabiliți mecanismul reacției.

3.3.4.6. Cataliza eterogenă

Se cunosc o serie de reacții care au loc sub acțiunea unor catalizatori solizi, reactanții fiind fluizi. Dintre acestea, o deosebită importanță practică o prezintă : dehidrogenarea unor alcani pe catalizatori metalici, reacțiile de hidratare sau de deshidratare a unor compuși organici pe catalizatori de oxizi metalici, oxidarea amoniacului pe catalizatori metalici etc.

Spre deosebire de cataliza omogenă, în care reacția se desfășoară în întreg volumul sistemului, în procesele catalitice eterogene reacția are loc la suprafața catalizatorului. Din acest motiv, procesul se mai numește și *cataliză de contact.*

Urmărind reacția de descompunere a apei oxigenate în prezență de dioxid de mangan se constată că bulele de gaz se desprind de pe suprafața particulelor de catalizator. Cataliza de contact este un efect de suprafață, deci accesul moleculelor la suprafață este o primă condiție care trebuie îndeplinită în cazul acestor reacții.

Moleculele de fluid se pot fixa pe suprafața solidului. Acest fenomen de concentrare a moleculelor la interfața solid-fluid se numește *adsorbție.* Dacă legăturile dintre moleculele fluidului și catalizator sînt de tip v a n d e r W a a l s, fenomenul este o adsorbție fizică. Procesul de adsorbție fizică este reversibil, deoarece prin ridicarea temperaturii sau scăderea

presiunii moleculele se pot desprinde de pe suprafață avînd loc fenomenul de *desorbție.*

O altă caracteristică a adsorbției fizice o reprezintă faptul că pe suprafață se pot forma mai multe straturi suprapuse (straturi polimoleculare). Energia de activare a acestui proces este foarte mică. La temperaturi mai ridicate se pot forma între moleculele fazei fluide și suprafața catalizatorului legături puternice avînd energie comparabilă cu cea a compușilor chimici. Fenomenul se numește *adsorbție chimică* sau *chemosorbție.*

Fig. 3.28.

Orice proces de cataliză eterogenă este caracterizat prin următoarele etape :

— difuzia moleculelor reactanților către suprafața catalizatorului,
— adsorbția fizică a acestora pe suprafață,
— adsorbția chimică (chemosorbția), reacție chimică pe suprafață,
— desorbția produșilor de reacție,
— difuzia produșilor în masa de reacție.

Se cunoaște că hidrogenarea etenei pe catalizator de nichel are loc conform mecanismului :

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_2{-}\dot{C}H_2 + H \quad H \rightarrow CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{\text{desorbție}} CH_3{-}CH_3$$

adsorbit fizic — chemosorbit — desorbție — produs de reacție și catalizator

Cu * s-au notat centrii activi ai catalizatorului.

E. Într-un pahar Berzelius se introduc 50 ml CH_3OH. Paharul se acoperă cu o rondelă de azbest prevăzută cu un orificiu central. Se ia un dop de plută în care este introdusă o sîrmă de cupru. Se încălzește la roșu sîrma de cupru și se fixează dopul de plută deasupra rondelei de azbest cu sîrma de cupru înroșită în amestecul de vapori de alcool metilic și aer (fig. 3.28).

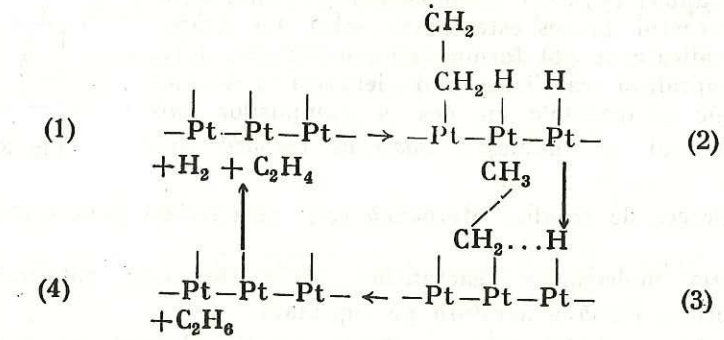
Are loc reacția :

$$CH_3{-}OH + 1/2\ O_2 \rightarrow H{-}CHO + H_2O$$

Formarea aldehidei formice este sesizată prin mirosul caracteristic înțepător.

Metalele tradiționale, platina sau paladiul, pot cataliza reacția hidrogenului cu compușii organici nesaturați. Astfel, reacția de hidrogenare a etenei $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + 133{,}76$ kJ se produce foarte lent chiar la temperatura de 300°C. În prezență de platină sau paladiu fin divizat reacția are loc la temperatura de 25°C. Moleculele de hidrogen sînt adsorbite de platină sau paladiu, disociază, iar atomii de hidrogen se leagă de atomii de metal. Energia de legătură H—H este de 434,72 kJ, iar energia de legătură Pt—H este de numai 230—250 kJ. Aceste legături metal-hidrogen se rup și atomul de hidrogen se leagă de radicalul nesaturat care de asemenea

este adsorbit pe suprafaţa metalului. Se formează astfel legături C—H puternice. Procesul are loc conform schemei prezentate mai jos:



Se vede clar că platina poate reintra în circuitul de reacţii chimice. Se observă că, după fiecare ciclu de reacţie, suprafaţa catalizatorului se eliberează de substanţele adsorbite, astfel încît procesul catalitic poate continua.

Sulful este o otravă tipică pentru catalizatorii pe bază de metale tranziţionale (Fe, V, Pt, Pd) etc., întrucît formează sulfuri foarte stabile.

Reacţia avînd loc la suprafaţa catalizatorului este deosebit de important ca suprafaţa de contact (catalizator-reactanţi) să fie cît mai mare, de aceea se folosesc catalizatori sub formă fin divizată. Aceştia însă nu rezistă la temperatură ridicată, deoarece se aglomerează. Pentru a mări rezistenţa acestora la acţiunea unor factori fizici, se foloseşte suportul pe care se depune catalizatorul. Ca suport se poate utiliza cărbune activ, silicagel, alumină, argile etc.

Reacţia de sinteză a amoniacului parcurge aceleaşi etape ca orice proces de cataliză. Moleculele de azot şi hidrogen difuzează către suprafaţa catalizatorului pe bază de fier, sînt chemosorbite pe suprafaţa acestuia şi disociază în atomi foarte activi ($N_2 \rightarrow 2\,N$; $H_2 \rightarrow 2\,H$) care se combină dînd succesiv NH ; NH_2 ; NH_3($N + H \rightleftarrows NH$; $NH + H \rightleftarrows NH_2$; $NH_2 + H \rightleftarrows NH_3$). Moleculele de amoniac formate se desorb şi în ultima etapă difuzează în faza gazoasă (fig. 3.29).

Activitatea catalizatorului poate fi mărită prin acţiunea unor promotori. Astfel, în sinteza amoniacului activitatea catalizatorului creşte de patru ori adăugînd 1,3% Al_2O_3 şi 1,6% K_2O ca promotori.

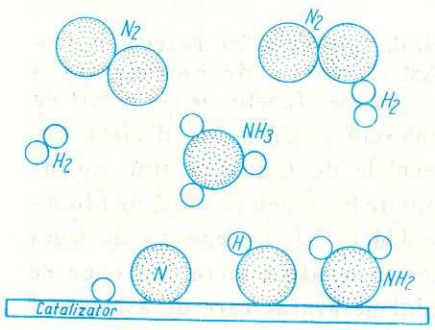


Fig. 3.29. Modelarea reacţiei de sinteză a amoniacului.

S-a constatat că într-o serie de reacţii chimice oxidul de aluminiu este un catalizator foarte eficient. Prin aceasta se demonstrează totodată că şi izolatorii (Al_2O_3) pot fi catalizatori, nu numai conductorii (metalele). Astfel alumina obţinută prin deshidratarea $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ catalizează reacţia de deshidratare a alcoolului etilic:

$$C_2H_5OH \xrightarrow[350^\circ C]{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

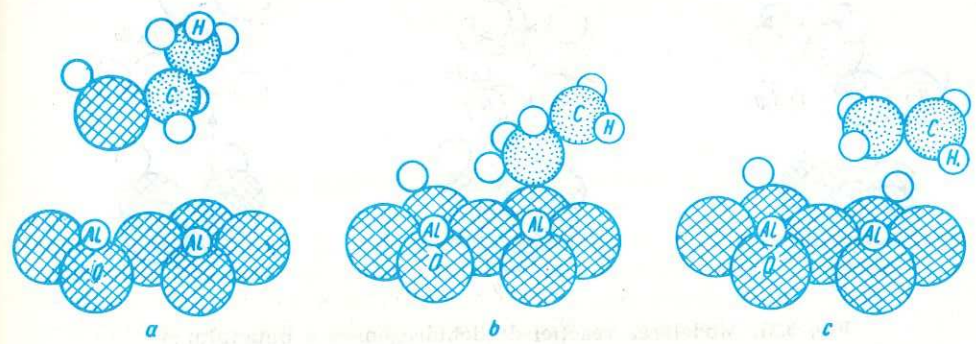


Fig. 3.30. Modelarea reacţiei de deshidratare a alcoolului etilic pe catalizator Al_2O_3: a — *molecula de alcool+catalizator*; b — *formarea ionului* $C_2H_5^+$ *fixat pe* O^{2-} *şi* HO^- *pe* Al^{3+}; c — *formarea etenei.*

În acest caz centrii activi sînt ionii Al^{3+} şi O^{2-} (fig. 3.30, *a*) care provoacă o disociere a moleculelor de alcool: $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2^+OH^-$. Ionii HO^- se fixează pe cationii Al^{3+}, iar cationii $CH_3CH_2^+$ pe un anion vecin O^{2-} (fig. 3.30, *b*). Carbocationul $CH_3CH_2^+$ pierde ionul H^+ şi se formează astfel $CH_2 = CH_2$ (fig. 3.30, *c*).

Catalizatorul se deshidratează prin încălzire, astfel este readus la starea iniţială, deci este regenerat pentru o nouă reacţie chimică.

Oxidul de aluminiu este folosit drept catalizator în reacţii de hidratare (a etenei cu formare de alcool, a acetilenei cu formarea acetaldehidei sau acetonei), de deshidratare (condensarea alcoolilor cu amoniacul pentru a obţine amine, deshidratarea alcoolilor) sau în cracarea parafinelor cu masă moleculară mare.

Acţiunea catalitică a oxizilor metalici se poate datora nu numai caracterului acido-bazic al acestora, ci şi proprietăţilor semiconductoare.

Acesta este cazul oxizilor metalelor tranziţionale, a căror structură cristalină se poate prezenta ca un ansamblu periodic, compact, de anioni în ale cărui goluri sînt plasaţi cationii. La nivelul suprafeţei solidului, cationii pot trece într-o stare de oxidare superioară sau inferioară, în funcţie de tratamentul aplicat. Astfel, la suprafaţa unui cristal de Cr_2O_3 pot să apară cationii: Cr^{2+} sau Cr^{4+}, Cr^{5+}, Cr^{6+} după cum tratamentul termic s-a făcut în atmosferă reducătoare sau oxidantă. Cationii Cr^{4+} sau Cr^{2+} au tendinţa de a reveni în stare de oxidare trei, comportîndu-se ca acceptori, respectiv donori de electroni. Centrii activi ai catalizatorului sînt constituiţi din aceiaşi cationi care interacţionează cu moleculele reactanţilor, activîndu-le.

Aplicarea unui cîmp electric poate conduce la un transfer de electroni între cationii avînd numere de oxidare diferite. Din aceste motive un astfel de oxid de crom prezintă proprietăţi de semiconductibilitate, spre deosebire de Al_2O_3 care este un izolator din punct de vedere electric. Concentraţia cationilor cu valenţă superioară sau inferioară se controlează introducînd în catalizator ioni străini. Astfel impurificarea catalizatorului Cr_2O_3 cu TiO_2 conduce la substituirea unor ioni Cr^{3+} din reţea cu ioni Ti^{4+}.

Întrucît în cristal trebuie să se menţină neutralitatea electrică, un cation Cr^{3+} se reduce la Cr^{2+}, devenind un centru donor. Cu alte cuvinte, creşterea sarcinii pozitive, ca urmare a substituirii unui ion Cr^{3+} cu Ti^{4+}, este compensată prin procesul de stabilizare a unui alt ion Cr^{3+} în stare de va-

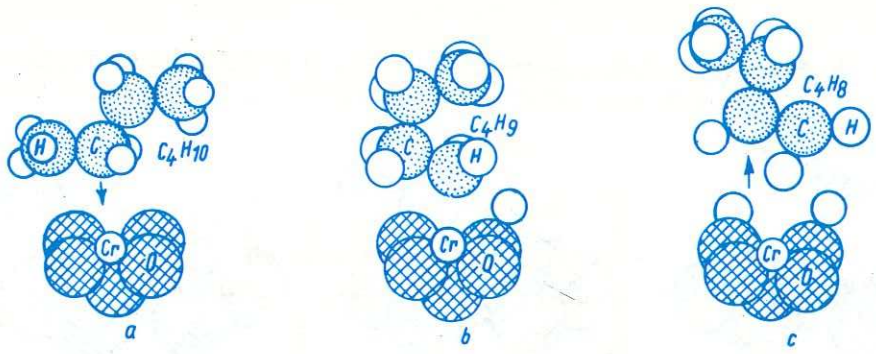


Fig. 3.31. Modelarea reacției de dehidrogenare a butanului :
a — *molecula de* C_4H_{10} *și catalizatorul* ; b — *formarea* $C_4H_9\cdot$ *și* $H\cdot$; c — *formarea butenei.*

lență inferioară (Cr^{2+}). Explicarea corelației care există între proprietățile catalitice și semiconductoare ale solidelor face obiectul teoriei electronice a catalizei. În figura 3.31 se prezintă mecanismul dehidrogenării butanului la butenă pe catalizator Cr_2O_3. Centrii activi, în acest proces, sînt cationii Cr^{2+} obținuți prin încălzirea catalizatorului în atmosferă reducătoare. Molecula butanului se apropie de centrul activ (fig. 3.31, *a*), se disociază : $C_4H_{10} \rightarrow H\cdot + C_4H_9\cdot$, iar radicalii $H\cdot$ și $C_4H_9\cdot$ se leagă de un anion O^{2-}, respectiv de un cation Cr^{2+} (fig. 3.31, *b*). Radicalul C_4H_8 părăsește suprafața în urma ruperii unei legături $C-H$; $C_4H_9\cdot \rightarrow C_4H_8 + H\cdot$ (fig. 3.31, *c*), se formează astfel butena C_4H_8, iar atomii de hidrogen se recombină pe suprafață dînd molecule H_2 care se desorb. Prin desorbție suprafața catalizatorului se eliberează de produșii de reacție, iar secvența se poate repeta.

3.4.4.7. Cataliza enzimatică (biocataliza)

În paragraful referitor la cinetica proceselor chimice s-a subliniat faptul că — pentru a intra în reacție — moleculele trebuie să se ciocnească, satisfăcînd condiția energetică și geometrică (de orientare). Analiza procesului de ciocnire arată că numai o fracțiune extrem de mică din numărul total de ciocniri satisfac și condiția geometrică (sterică) de orientare reciprocă favorabilă a moleculelor aflate în coliziune. Rezultă că o cale pentru a mări considerabil viteza de reacție o constituie fixarea moleculelor reactanților și orientarea acestora în poziție favorabilă desfășurării actului chimic. Cercetările au arătat că reacțiile biochimice decurg cantitativ, cu viteză foarte mare, chiar la temperaturi relativ scăzute, deoarece enzimele, care catalizează astfel de reacții, asigură o orientare spațială favorabilă a moleculelor.

Enzimele sînt constituite din macromolecule de natură proteică, specific structurate, astfel încît să poată fixa, prin legături slabe (cel mai frecvent punți de hidrogen), moleculele substratului care reacționează. Asemenea tuturor catalizatorilor, enzimele nu modifică echilibrul chimic sau proprietățile termodinamice ale sistemului.

Fiecare reacție metabolică este catalizată de o singură enzimă. Specificitatea enizmelor arată că acestea prezintă o porțiune superficială, numită

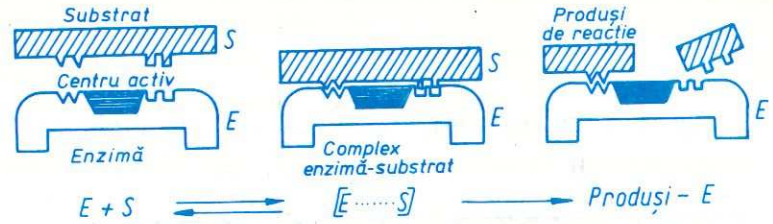


Fig. 3.32. Modelarea interacțiunii enzimei cu substratul.

centru activ, pe care se pot adsorbi slab, într-o poziție favorabilă reacției, moleculele substratului. Între conformația centrului activ al enzimei și conformația aptă pentru a reacționa a moleculelor substratului există o corespondență geometrică perfectă, comparabilă cu cea care există între o cheie și broasca la care aceasta se potrivește. În general, interacția enzimei E cu substratul S presupune parcurgerea următoarelor etape :

— Difuzia moleculelor substratului din soluție către suprafața enzimei.

— Orientarea moleculei sub acțiunea forțelor de atracție și fixarea acesteia la nivelul centrului activ.

— Reacția superficială care transformă substratul în produse de reacție. În decursul reacției, enzima furnizează de asemenea catalizatorul (acid sau bazic) necesar desfășurării procesului.

— Desorbția produșilor de reacție de pe suprafața enzimei și eliberarea centrului activ care poate relua seria transformărilor.

Evident forțele de interacție substrat — centru activ trebuie să fie suficient de puternice pentru a asigura menținerea moleculei, în poziție potrivită, un timp suficient de îndelungat pentru producerea reacției. Totuși, molecula nu trebuie să fie strîns legată pe suprafața enzimei, deoarece, în aceste condiții, procesul de desorbție nu mai poate avea loc, iar centrul activ rămîne blocat, neputînd relua seria transformărilor. Astfel de substraturi care se fixează ireversibil pe centrul activ constituie otrăvuri sau dezactivatori ai enzimelor.

— În sfîrșit, ultima etapă o constituie difuzia produșilor de reacție desorbiți de la nivelul suprafeței enzimei în masa soluției (a mediului de reacție).

Acest ciclu se reia de nenumărate ori astfel încît o cantitate infimă de enzimă poate transforma cantități însemnate de substrat. Interacțiunea enzimei cu substratul este modelată în figura 3.32. Schematic procesul se poate prezenta astfel :

$$S + E \rightleftarrows S\cdots E \rightarrow E + P$$

unde S — substrat, E — enzimă, P — produși de reacție.

Viteza reacțiilor catalizate cu enzime depășește cu opt pînă la unsprezece ordine de mărime viteza celor necatalizate. Activitatea enzimelor depinde de temperatură, *p*H, precum și de alte proprietăți ale mediului pe care celula le reglează în vederea controlării procesului metabolic.

Denumirea enzimelor se face indicînd printr-un sufix denumirea substratului sau a reacției catalizate, la care se adaugă terminația -ază. Astfel, enzimele care acționează în reacțiile redox, de dehidrogenare, sau asupra lipidelor, proteinelor, amidonului și esterilor se numesc respectiv : oxidoreductaze, dehidraze, lipaze, protaze, amilaze și esteraze.

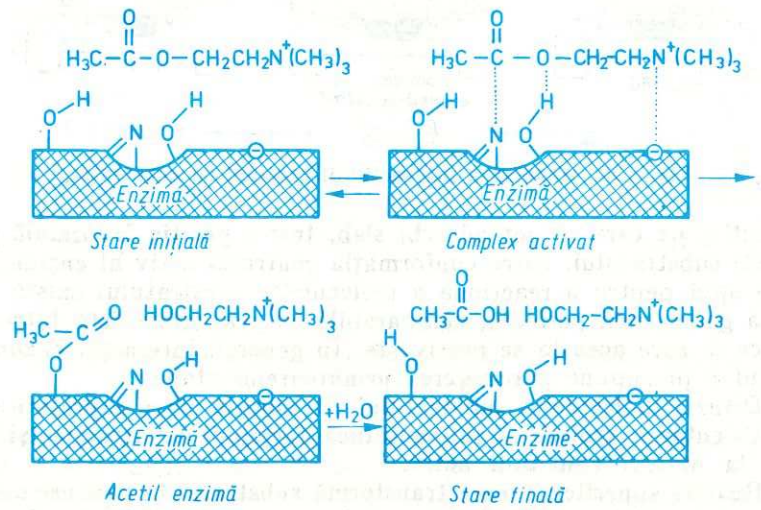


Fig. 3.33. Mecanismul catalizării reacției de hidroliză a acetilcolinei.

Spre exemplificare, în figura 3.33 se prezintă mecanismul prin care enzima, denumită acetilcolinesteraza, catalizează reacția de hidroliză a acetilcolinei cu eliberare de acid acetic. Se observă că enzima furnizează un electron pentru a interacționa cu azotul substratului, avînd sarcină pozitivă.

Din cele prezentate rezultă că descifrarea mecanismului biocatalizei este esențial pentru înțelegerea proceselor metabolice și a chimismului vieții, în general.

Pe de altă parte, posibilitatea preparării prin sinteză a enzimelor ar deschide perspective deosebit de largi pentru obținerea unei mari varietăți de compuși cu structură complexă, la temperatura ambiantă și cu un randament foarte bun.

ÎNTREBĂRI

1. Indicați condițiile geometrice și energetice ce trebuie satisfăcute pentru ca o reacție chimică să aibă loc.
2. Ce este complexul activat, care sînt proprietățile acestuia?
3. Dacă două gaze A și B reacționează prin simpla ciocnire a moleculelor de tip A cu cele de tip B, care va fi efectul creșterii presiunii asupra vitezei de reacție la temperatură constantă?
4. Presupunînd că fiecare din reacțiile de mai jos are loc într-o singură etapă, care va fi ordinul acestora?

   a) $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$ *b)* $2\,N_2O \rightarrow 2\,N_2 + O_2$

   c) $2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$ *d)* $2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$
5. Indicați ordinul pentru fiecare reacție avînd în vedere următoarele date experimentale:

   a) $v = k[NO]^2 \cdot [Cl_2]$ *b)* $v = k[N_2O]^{3/2}$

   c) $v = k[N_2O_4]$ *d)* $v = k[CO] \cdot [Cl_2]^{3/2}$

6. Stabiliți efectul temperaturii asupra vitezei de reacție și explicați acest efect la nivel molecular.
7. Explicați de ce o creștere a temperaturii mărește viteza unei reacții, independent dacă aceasta este exotermă sau endotermă.
8. Explicați care este diferența între următorii termeni:
   a) viteză de reacție — mecanism de reacție,
   b) complex activat — energie de activare,
   c) reacție chimică — proces elementar.
9. Ce sînt catalizatorii? Explicați acțiunea acestora asupra vitezei de reacție.

ÎNTREBĂRI CU RĂSPUNS LA ALEGERE

1. Pentru ca o reacție chimică să aibă loc, trebuie ca într-o primă etapă să aibă loc fenomenul: (1) ruperea legăturilor chimice, (2) particulele reactanților să sufere ciocniri eficace, (3) reactanții să se evapore.
2. În graficul prezentat în figura 3.34, valorile mărimilor X; Y; Z reprezintă:
   — energia de activare (1) X, (2) Y, (3) Z,
   — căldura de reacție (1) X, (2) Y, (3) Z,
   — energia potențială a reactanților (1) X, (2) Y, (3) Z.

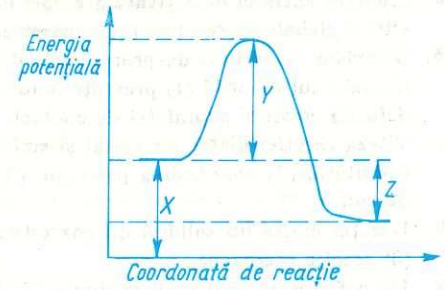


Fig. 3.34.

3. Considerăm diagramele din figurile 3.35, *a*, *b*, *c*. Stabiliți în care din cele trei diagrame:
   — energia produșilor este mai mare decît a reactanților (1) *a*, (2) *b*, (3) *c*,
   — reacția este exotermă (1) *a*, (2) *b*, (3) *c*,
   — energia furnizată sistemului este insuficientă pentru formarea complexului activat (1) *a*, (2) *b*, (3) *c*.
4. Se dă reacția $A + B = AB + 20$ kcal, avînd o energie de activare a procesului de 5 kcal. Valoarea energiei de activare a procesului $AB \rightarrow A + B$ este (1) 20 kcal, (2) 25 kcal, (3) 15 kcal.
5. O reacție de formare cu precipitat are (1) o valoare scăzută a vitezei de reacție, (2) o valoare mică a energiei de activare, (3) o valoare mare a energiei de activare.
6. O reacție cu o energie mare de activare (1) nu este influențată de creșterea temperaturii, (2) este independentă de concentrație, (3) este lentă.
7. Creșterea temperaturii poate dubla viteza de reacție fără a dubla valoarea energiei cinetice a particulelor (1) datorită creșterii fracțiunii de molecule care au energie mai mare

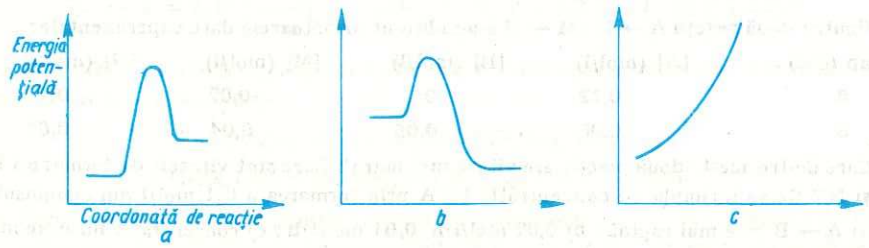


Fig. 3.35.

decît energia de activare, (2) datorită creşterii energiei potenţiale a particulelor, (3) deoarece se modifică mecanismul de reacţie.

8. Viteza unei reacţii chimice poate fi mărită prin: (1) creşterea temperaturii, (2) scăderea temperaturii, (3) scăderea presiunii.
9. Mărirea presiunii într-un sistem gazos conduce la creşterea vitezei de reacţie deoarece: (1) energia de activare creşte, (2) creşte concentraţia, (3) temperatura scade.
10. Dublînd concentraţia unui reactant se constată că viteza de reacţie creşte de patru ori. Ordinul de reacţie în raport cu acest reactant este (1) 0 ; (2) 1 ; (3) 2.
11. Reacţia $2\,NO_2Cl \rightarrow 2\,NO_2 + Cl_2$ are legea de viteză de forma: $v = k\cdot[NO_2Cl]^2$, deci ordinul în raport de NO_2Cl este (1) 1 ; (2) 2 ; (3) 3 ; iar molecularitatea are valoarea (1) 1 ; (2) 2 ; (3) 3.
12. Descrierea etapelor intermediare ale unei reacţii chimice reprezintă (1) mecanismul reacţiei, (2) legea lui Hess, (3) legea de viteză.
13. Scăderea energiei de activare a etapei determinante de viteză are următorul efect asupra vitezei globale de reacţie: (1) o măreşte, (2) o micşorează, (3) nu o modifică.
14. O revistă avînd foile desprinse unele de altele arde mai repede decît atunci cînd este înfăşurată sul datorită (1) prezenţei unui catalizator, (2) unei temperaturi mai ridicate, (3) datorită creşterii suprafeţei de contact.
15. Viteza reacţiei dintre un metal şi sulf este influenţată de (1) poziţia metalului în seria activităţii, (2) modificarea presiunii, (3) utilizarea sulfului pulverulent în loc de baston de sulf.
16. Reacţia dintre un solid şi un gaz este: (1) reacţie exotermă, (2) transformare de fază, (3) reacţie eterogenă.
17. Un catalizator creşte viteza de reacţie deoarece (1) scade energia de activare, (2) creşte energia de activare, (3) nu modifică mecanismul de reacţie.
18. Suportul are rolul de a mări: (1) activitatea catalizatorului, (2) rezistenţa mecanică a acestuia, (3) selectivitatea.
19. Promotorul măreşte (1) activitatea catalizatorului, (2) gradul de dispersie, (3) suprafaţa de contact.
20. Clorura de aluminiu este un catalizator cu proprietăţi de: (1) acid Lewis, (2) bază Lewis, (3) acid Brönsted.
21. Moleculele chemosorbite se leagă de catalizator prin legături (1) van der Waals, (2) chimice, (3) ion-dipol.
22. Platina este un catalizator utilizat frecvent în reacţiile de: (1) polimerizare, (2) hidrogenare, (3) halogenare.

PROBLEME

1. Pentru două reacţii A → B ; M → N s-au obţinut următoarele date experimentale:

timp (ore)	[A] (mol/l)	[B] (mol/l)	[M] (mol/l)	[N] (mol/l)
0	0,12	0	0,07	0
3	0,06	0,06	0,04	0,03

Care dintre aceste două reacţii are viteză mai mare? Care sînt vitezele de formare a lui B şi N? Ce se întîmplă cu concentraţia lui A prin formarea a 0,1 mol/l din compusul B?

R. a) A → B este mai rapidă ; b) 0,02 mol/l·h, 0,01 mol/l·h ; c) concentraţia lui A se micşorează cu 0,1 mol/l.

2. S-a stabilit că pentru o anumită reacţie A → B o dată cu dublarea concentraţiei are loc o mărire de opt ori a vitezei. Care este ordinul acestei reacţii?

R. $n = 3$.

3. Pentru reacţia C → D s-a stabilit că prin dublarea concentraţiei viteza creşte de 1,59 ori. Care este ordinul acestei reacţii?

R. $n = 0{,}67$.

4. Viteza unei reacţii de ordinul doi este egală cu $5{,}0\cdot10^{-7}$ mol/l·s pentru o concentraţie iniţială de 0,2 mol/l. Calculaţi constanta de viteză.

R. $k = 1{,}25\cdot10^{-5}$ l $(mol\cdot s)^{-1}$

5. Valorile concentraţiilor bromurii de terţbutil în diferite momente pentru reacţia:

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HBr$$

sînt date în tabelul:

t (ore)	$[(CH_3)_3CBr]$
0	0,1039
3,15	0,0896
4,10	0,0859
6,20	0,0776

Care este ordinul în raport cu $(CH_3)_3CBr$? (Apa este un solvent a cărui concentraţie rămîne aproximativ aceeaşi.)

R. $n = 1$.

6. Pentru reacţia $I^- + OCl^- \rightarrow Cl^- + OI^-$ s-a stabilit legea de viteză $v = k\dfrac{[OCl^-].[I^-]}{[OH^-]}$.

Care este molecularitatea reacţiei? Care este ordinul faţă de fiecare component?

R. $m_{I^-} = m_{OCl^-} = m_{Cl^-} = m_{OI^-} = 1$; $n_{OCl^-} = n_{I^-} = 1$

$n_{OH^-} = -1$; $n_{Cl^-} = n_{OI^-} = 0$

7. Dezintegrarea spontană a speciilor radioactive (de exemplu: $^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + e^-$) este dependentă numai de numărul de nuclee $^{14}_{6}C$ prezente. Care este ordinul de reacţie? Scrieţi ecuaţia de viteză.

R. a) $n = 1$; b) $-\dfrac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda N$ (λ = const. de dezintegrare ;

N = numărul de nuclee de $^{14}_{6}C$)

8. Pentru reacţia $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$, viteza de formare a $COCl_2$, la o temperatură dată t este $6{,}7\cdot10^{-3}$ mol/l·min cînd concentraţiile în CO şi Cl_2 sînt pentru fiecare 0,1 M. Viteza se exprimă prin relaţia:

$$v = k[CO]\cdot[Cl_2]^{3/2}$$

a) Calculaţi valoarea numerică a constantei de viteză la temperatura t. *b*) Care este viteza de formare a $COCl_2$, la aceeaşi temperatură, dacă concentraţia în CO şi Cl_2 este pentru fiecare 0,02 M?

R. *a*) $k = 2{,}12\left(\dfrac{mol}{l}\right)^{-3/2}\cdot(min)^{-1}$; *b*) $v = 1{,}2\cdot10^{-4}\left(\dfrac{mol}{l}\right)\cdot(min)^{-1}$

9. Reacţia CO_2 cu o soluţie apoasă de hidroxid, a cărei concentraţie este mai mare decît 10^{-4} M are loc în două etape:

$$CO_2(aq) + HO^-(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) \text{ lent}$$

$$HCO_3^-(aq) + HO^-(aq) \rightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \text{ rapid}$$

a) Scrieţi ecuaţia de viteză pentru procesul de transformare a CO_2. *b*) Constanta de viteză a reacţiei este 2 500 l/mol·s. Concentraţia în HO^- este $2{,}2\cdot10^{-4}$ M, iar a CO_2 este 0,44 g/l. Calculaţi viteza de reacţie.

R. *a*) $\dfrac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = k\cdot[CO_2]\cdot[HO^-]$; *b*) $\dfrac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = 5{,}5\cdot10^{-3}\dfrac{mol}{l\cdot s}$.

4.

ECHILIBRUL CHIMIC

4.1. FENOMENE REVERSIBILE

În cele studiate pînă acum am ajuns la concluzia că reacțiile chimice au loc în sensul în care variația entalpiei libere a sistemului este mai mică decît zero, adică în sensul scăderii entalpiei libere ($\Delta G < 0$).

Să examinăm acum cîteva fenomene și sensul în care acestea se desfășoară.

E. Într-un pahar Berzelius se introduc 100 cm³ apă în care se dizolvă azotat de potasiu pînă la obținerea unei soluții saturate. Se adaugă apoi un exces de azotat de potasiu și se agită cu o baghetă. Se încălzește amestecul la 40°C, iar apoi se răcește pînă la temperatura inițială.

Se observă că la încălzire, excesul de azotat de potasiu se dizolvă, iar la răcire cristalele de azotat de potasiu se separă din soluție.

La cald, fenomenul are loc în sensul dizolvării azotatului de potasiu, iar la răcire fenomenul are loc în sens invers, adică în sensul formării cristalelor de azotat de potasiu din soluție. Deci, dizolvarea azotatului de potasiu este un fenomen reversibil.

E. Se prepară iodura de mercur (II) prin precipitarea unei soluții de $HgCl_2$ cu iodură de potasiu. (*Atenție!* nu folosiți exces de reactiv, pentru că se dizolvă precipitatul.) Precipitatul roșu-corai de HgI_2 se filtrează și se usucă.

Într-o eprubetă prevăzută cu un dop se introduce pulberea roșie de iodură de mercur (II).

Se încălzește eprubeta, iar apoi se răcește încet. Se repetă operația de cîteva ori. Se observă că la încălzire pulberea roșie devine verde, iar la răcire revine la culoarea roșie.

Variația culorii ne indică desfășurarea unei reacții chimice. Într-adevăr, la cald are loc descompunerea HgI_2.

$$\underset{\text{roșie}}{2\,HgI_2(s)} \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{verde}}{Hg_2I_2} + I_2$$

variația entalpiei libere a sistemului fiind :

$$\Delta G = G_{Hg_2I_2} + G_{I_2} - 2\,G_{HgI_2} < 0$$

iar la răcire reacția are loc în sens invers :

$$\underset{\text{verde}}{Hg_2I_2(s)} + I_2 \rightarrow \underset{\text{roșie}}{2\,HgI_2}$$

variația entalpiei libere fiind în acest caz :

$$\Delta G = 2\,G_{HgI_2} - (G_{Hg_2I_2} + G_{I_2}) < 0.$$

Astfel putem spune că reacția are loc în ambele sensuri și poate fi scrisă :

$$2\,HgI_2 \rightleftarrows Hg_2I_2 + I_2.$$

Prin urmare, reacțiile chimice pot fi și ele reversibile, adică se pot desfășura în ambele sensuri, predominînd sensul în care, pentru anumite condiții, variația entalpiei libere este mai mică decît zero $\Delta G < 0$.

Se pune întrebarea : cînd are loc schimbarea sensului de desfășurare spontană a reacției ? Pentru a înțelege mai bine acest lucru, să facem o analogie între variația entalpiei libere a unui sistem în reacție și a unui sistem de vase comunicante care pun în mișcare o turbină (fig. 4.1).

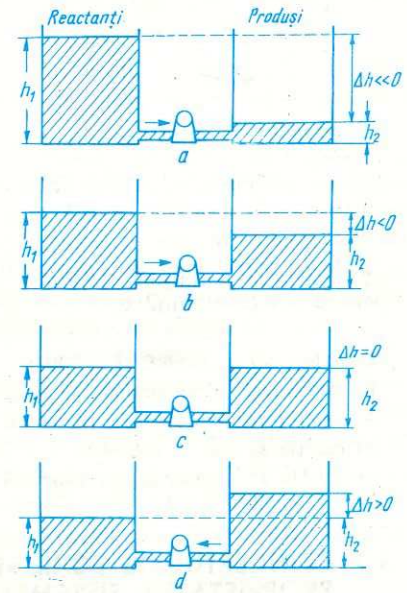


Fig. 4.1.

Sensul de mișcare a turbinei este indicat de săgeți și este determinat de diferența de nivel a lichidului din cele două vase. Cantitatea de lucru dezvoltată în turbină (depinzînd de Δh) scade de la *a* la *c*. În cazul *c*, $\Delta h = 0$, se atinge o stare de echilibru. În cazul *d* pentru $\Delta h > 0$, sensul de rotire se schimbă, conform indicațiilor săgeții.

Așadar, forța motoare care determină sensul de curgere al apei în vasele comunicante este diferența de energie potențială, iar în ultima analiză diferența $\Delta h = h_2 - h_1$ dintre înălțimea celor două coloane de apă.

Analog, desfășurarea unei reacții chimice este determinată de diferența dintre entalpia liberă a produșilor de reacție și cea a reactanților :

$$\Delta G = G_{\text{produși}} - G_{\text{reactanți}}.$$

— Dacă $\Delta G < 0$, $G_{\text{reactanți}} > G_{\text{produși}}$, iar reacția se desfășoară spontan în sensul formării produșilor, conducînd la scăderea entalpiei libere a sistemului.

— Cînd $\Delta G = 0$, $G_{\text{reactanți}} = G_{\text{produși}}$, G este minim ; probabilitatea de desfășurare a reacției este aceeași în ambele sensuri, iar sistemul se află în stare de echilibru.

— În sfîrșit, dacă $\Delta G > 0$, $G_{\text{produși}} > G_{\text{reactanți}}$, sensul de desfășurare a reacției se schimbă, iar produșii de reacție se consumă, retransformîndu-se în reactanți.

Variația entalpiei libere G, în cazul unei reacții reversibile, precum și semnul diferenței ΔG este indicat în figura 4.2.

Unii autori denumesc entalpia liberă *potențial termodinamic izobar*, pentru a sublinia faptul că această funcție joacă același rol în determinarea sensului de desfășurare a proceselor termodinamice ca și energia potențială în cazul mișcării mecanice.

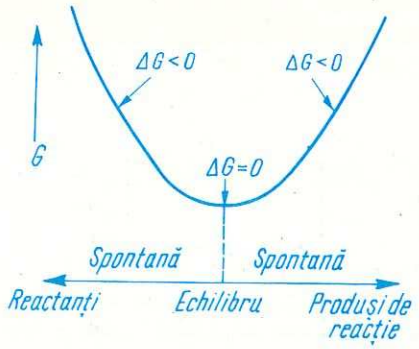


Fig. 4.2. Variația entalpiei libere pentru reacțiile chimice.

Temă. Se consideră reacția reversibilă :

$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$

cu datele din tabelul 4.1.

Tabelul 4.1

	$H_f^0\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	$S_f^0\left(\frac{J}{mol \cdot grad}\right)$
NO_2	33,82	240,18
N_2O_4	9,65	304

Calculați ΔG la 25,56°C și la 100°C.

Reprezentați ΔG în funcție de temperatură și arătați în ce condiții de temperatură :

a) reacția decurge spontan în sensul formării N_2O_4,

b) reacția se află la echilibru,

c) reacția decurge în sensul disocierii N_2O_4 cu formare de NO_2.

4.2. CONCEPTUL DE ECHILIBRU. PROPRIETĂȚILE SISTEMELOR ÎN ECHILIBRU

Un sistem, adică un ansamblu de substanțe care reacționează sau nu între ele se află într-o stare de echilibru dacă temperatura este aceeași în toate punctele sistemului, presiunea este constantă în sistem, iar compoziția sistemului nu variază în timp.

În funcție de natura proceselor care conduc la starea de echilibru, distingem echilibre fizice și echilibre chimice, după cum substanțele care intră în compoziția sistemului pot sau nu să reacționeze între ele în condițiile date.

E. Într-un vas în care se află apă se introduce o cantitate oarecare de azotat de sodiu. Agitînd soluția, se constată că azotatul de sodiu se dizolvă (fig. 4.3, *a*) săgeata mare indicînd sensul dizolvării, iar dacă acesta a fost luat în cantitate mai mare, o parte va rămîne în fază solidă (fig. 4.3, *c*). După un timp suficient de îndelungat se constată

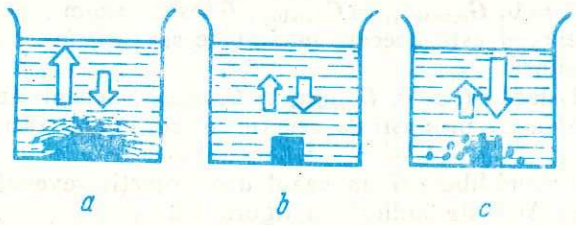


Fig. 4.3. Dizolvarea $NaNO_3$:
a — *soluție nesaturată* ; b — *soluție saturată* ; c — *soluție suprasaturată*.

că dacă se mențin neschimbate condițiile exterioare, starea sistemului rămîne neschimbată (fig. 4.3, *b*). În această stare, cantitatea de azotat de sodiu solid rămîne constantă, deoarece viteza de dizolvare este egală cu viteza de cristalizare a acestuia în soluție saturată, ceea ce arată că s-a realizat starea de echilibru dintre faza solidă și soluție.

Deci starea de echilibru este rezultatul a două procese care se desfășoară cu viteze egale, dar în sensuri opuse. Această proprietate subliniază caracterul *dinamic* al stării de echilibru.

Pentru a demonstra faptul că acest echilibru este *stabil*, se variază temperatura sistemului. Se va observa că la ridicarea temperaturii se va dizolva o cantitate suplimentară de azotat de sodiu. Dacă acțiunea factorului perturbator (temperatura) încetează, iar temperatura este adusă la valoarea inițială se constată că sistemul revine la starea de echilibru anterioară. Dacă se coboară temperatura, o parte din azotatul de sodiu recristalizează din soluție. Toate aceste procese demonstrează, pe lîngă stabilitate, și o altă proprietate a sistemului în echilibru — *mobilitatea*.

Cazul prezentat constituie un exemplu de echilibru fizic, deoarece se realizează și se menține în urma a două procese fizice antagonice : procesul de dizolvare a unui solid și de recristalizare a acestuia din soluție. În general, în toate sistemele în care au loc fenomene ca : topirea, dizolvarea, vaporizarea, transformarea alotropică se pot stabili echilibre fizice.

În lecțiile de chimie se vor face referiri cu precădere la echilibrele chimice care se pot stabili în procese chimice.

Tabelul 4.2

t	4 h	15 h	32 h	6 zile	15 zile
x	0,26	0,48	0,56	0,65	0,66

Să se examineze o reacție în urma căreia se realizează o stare de echilibru, și anume reacția de esterificare dintre acidul acetic și alcoolul etilic :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Amestecînd un mol de acid acetic cu un mol de alcool etilic la o temperatură constantă de 100°C se obțin datele din tabelul 4.2, *t* reprezentînd timpul, iar *x* numărul de moli de ester formați sau de acid transformați.

Reprezentînd grafic variația lui *x* în funcție de *t*, se obține curba *a* din figura 4.4.

Urmărind reacția de hidroliză a acetatului de etil, reprezentată prin ecuația :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

pornind de la 1 mol de acetat de etil, se poate reprezenta grafic scăderea numărului de moli ai acestuia (curba *b* — figura 4.4).

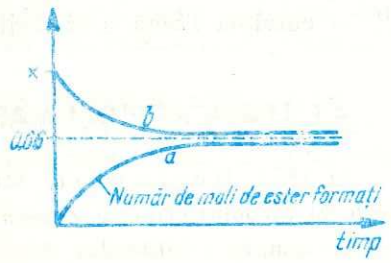
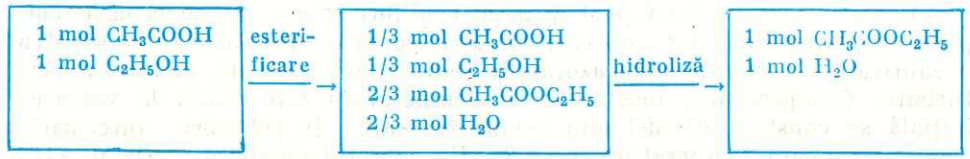


Fig. 4.4

Deci, reacția de esterificare și de hidroliză sînt procese reversibile, în urma cărora se realizează o stare de echilibru. Aceste procese pot fi reprezentate prin reacția :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Procesele care au avut loc pot fi schematizate astfel :



Se constată că la echilibru sistemul are o compoziție constantă independentă de natura stărilor inițiale.

Constanta compoziției unui sistem nu constituie o dovadă suficientă pentru a afirma că acesta se află în starea de echilibru stabil, deoarece această condiție este îndeplinită și de echilibrul metastabil sau fals. Astfel, se consideră un recipient aflat la temperatura camerei, în care s-au introdus doi moli de hidrogen și un mol de oxigen. Compoziția amestecului nu se schimbă în timp, deoarece, la această temperatură, hidrogenul și oxigenul nu reacționează. Dacă se perturbă starea sistemului prin acțiunea unui arc electric sau se introduce un catalizator se constată că se va produce o reacție chimică avînd ca rezultat formarea apei. După înlăturarea factorului perturbator, sistemul nu mai revine la starea inițială, ca în cazul echilibrului stabil, prin urmare la temperatura camerei amestecul de hidrogen și oxigen se află în echilibru metastabil.

Temă. Stabiliți proprietățile sistemului în echilibru (stabilitate, caracter dinamic, mobilitate) pentru reacția $2\ HgI_2 \rightleftarrows I_2 + Hg_2I_2$.

În concluzie, orice sistem în echilibru, atît fizic cît și chimic, se caracterizează prin proprietățile :

— este stabil dacă se mențin constante condițiile exterioare ;

— prezintă mobilitate, adică revine spontan la starea inițială, cînd încetează acțiunea exterioară, perturbatoare ;

— este rezultatul a două procese care se desfășoară cu viteze egale dar în sensuri opuse. Această proprietate subliniază caracterul dinamic al stării de echilibru și dă posibilitatea realizării echilibrului din două sensuri opuse ;

— entalpia liberă a sistemului prezintă valoarea minimă.

4.3. LEGEA ACȚIUNII MASELOR (LEGEA ECHILIBRULUI CHIMIC)

În 1862, Berthelot, studiind reacția de esterificare dintre acidul acetic și alcoolul etilic, a constatat influența variației concentrațiilor reactanților asupra echilibrului. Aceasta a permis ca în 1867 Guldberg și Waage să stabilească legea acțiunii maselor, potrivit căreia raportul

dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților este o constantă. Astfel, pentru o reacție de tipul :

$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} cC + dD$$

se poate scrie expresia constantei de echilibru :

$$K_c = \frac{[C]^{n_c}[D]^{n_d}}{[A]^{n_a}[B]^{n_b}},$$

unde [A], [B], [C], [D] reprezintă concentrațiile substanțelor exprimate în mol/l, iar n_a, n_b, n_c și n_d sînt ordinele de reacție.

Astfel, pentru reacția de esterificare

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

expresia constantei de echilibru este:

$$K_c = \frac{[CH_3-COOC_2H_5]\cdot[H_2O]}{[CH_3-COOH]\cdot[C_2H_5OH]}.$$

Legea acțiunii maselor poate fi dedusă folosind proprietatea potrivit căreia echilibrul chimic este dinamic și se caracterizează prin egalitatea vitezelor reacțiilor directe și inverse. În lecțiile referitoare la viteza de reacție s-a stabilit că aceasta este egală cu produsul concentrațiilor reactanților ridicați la puteri numeric egale cu coeficienții lor stoechiometrici.

Astfel, viteza reacției directe, v_1, respectiv a reacției inverse, v_2, se exprimă prin relațiile :

$$v_1 = k_1[A]^{n_a}[B]^{n_b},$$
$$v_2 = k_2[C]^{n_c}[D]^{n_d};$$

unde k_1 și k_2 reprezintă constantele de viteză. La echilibru vitezele sînt egale, deci $v_1 = v_2$, respectiv și $k_1[A]^{n_a}[B]^{n_b} = k_2[C]^{n_c}[D]^{n_d}$ deci

$$\frac{[C]^{n_c}[D]^{n_d}}{[A]^{n_a}[B]^{n_b}} = \frac{k_1}{k_2} = K_c.$$

Din relația de mai sus se vede că raportul constantelor de viteză este egal cu constanta de echilibru K_c a sistemului.

Această metodă de calcul a constantei de echilibru nu poate fi aplicată decît în cazul reacțiilor simple, deoarece numai pentru acestea puterile concentrațiilor care intervin în ecuația vitezei procesului direct și invers sînt numeric egale cu coeficienții stoechiometrici ai reactanților, respectiv produșilor.

Compoziția sistemului în echilibru se poate exprima nu numai în funcție de concentrație ci și în funcție de presiune sau de fracții molare. Dacă reacția are loc între substanțe în stare gazoasă se calculează constanta în funcție de presiunile parțiale K_p, ea fiind egală cu

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

unde P_C, P_D sînt presiunile parțiale ale produșilor de reacție iar P_A, P_B, ale reactanților.

Teme. 1. Cunoscînd ecuaţia de stare a gazelor $PV = nRT$ şi faptul că concentraţia se defineşte prin numărul de moli din unitatea de volum $\left(c = \frac{n}{V}\right)$ stabiliţi relaţia dintre K_c şi K_p.

2. Ştiind că fracţia molară a componentei i se defineşte prin raportul $X_i = \frac{P_i}{P}$, stabiliţi valoarea lui K_x şi relaţia dintre K_x, K_p şi K_c.

4.4. FACTORI CARE INFLUENŢEAZA ECHILIBRUL CHIMIC. PRINCIPIUL LE CHĂTELIER

S-a observat pînă acum că echilibrul chimic este o stare care se menţine constantă atîta timp cît nu variază condiţiile de reacţie.

La variaţia unui parametru, ca spre exemplu temperatură, presiune, concentraţie, are loc imediat o variaţie a compoziţiei sistemului, deci o deplasare a echilibrului.

Cunoaşterea modului în care se deplasează chimic echilibrul la variaţia unui parametru are o importanţă practică deosebită, întrucît astfel reacţiile chimice pot fi controlate, adică pot fi alese condiţiile optime de reacţie în vederea obţinerii de randamente maxime ale produşilor care interesează.

Pe baza unui mare număr de date exeprimentale, chimistul francez Henry Louis Le Châtelier a emis un principiu general valabil pentru stările de echilibru supuse unor variaţii de condiţii, principiu care îi poartă numele.

Conform principiului lui Le Châtelier, dacă un sistem în echilibru suferă o constrîngere, echilibrul se deplasează în sensul diminuării constrîngerii. Aceasta înseamnă că la variaţia unui parametru, echilibrul se deplasează astfel încît să anuleze parţial influenţa parametrului.

4.4.1. INFLUENŢA TEMPERATURII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Pentru a observa modul în care echilibrul chimic este influenţat de variaţia temperaturii, se poate face următoarea experienţă.

E. Două baloane (sau două eprubete) prevăzute cu dopuri etanşe, prin care trece un tub în U, prevăzut cu un robinet, se umplu cu hipoazotidă, la temperatura camerei.

Observaţie. Culoarea gazului în cele două baloane este brună şi de aceeaşi intensitate, ceea ce indică aceeaşi compoziţie chimică a gazului. Se ştie că hipoazotida (gaz roşu-brun) suferă o reacţie de dimerizare, dimerul fiind incolor.

$$2\,NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g) + 58{,}5\ kJ$$

Reacţia de dimerizare este exotermă,

$$\Delta H = -58{,}5\ kJ.$$

Se scufundă cele două baloane în două pahare Berzelius cu apă cu gheaţă (fig. 4.5, *a*) şi, respectiv, cu apă la fierbere (fig. 4.5, *b*). Se observă intensificarea culorii gazului din balonul încălzit, devenind brun închis, iar culoarea gazului în balonul răcit scade în intensitate, devenind aproape incolor.

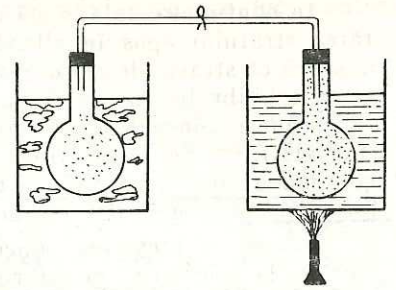


Fig. 4.5. Dispozitiv pentru verificarea influenţei temperaturii asupra reacţiei de dimerizare a NO_2.

Schimbînd repede baloanele în cele două pahare Berzelius, se observă că, prin răcire, culoarea gazului scade în intensitate, iar gazul din balonul încălzit devine roşu-brun. Scoase din cele două băi de apă şi aduse la temperatura camerei, gazele din cele două baloane revin la aceeaşi culoare.

Cum se explică aceste variaţii de culoare? Prin încălzire, amestecul de N_2O_4 şi NO_2 aflat în echilibru se deplasează spre descompunerea dimerului, spre formarea hipoazotidei. Acest proces fiind endoterm, înseamnă că la creşterea temperaturii echilibrul este deplasat astfel încît sistemul să absoarbă parţial energia calorică primită din exterior.

Deci, la creşterea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacţiei endoterme. ΔH>0

Prin răcire, amestecul de N_2O_4 şi NO_2 se decolorează, deoarece echilibrul se deplasează spre formarea dimerului N_2O_4. Echilibrul se deplasează în sensul în care reacţia cedează căldură, anulînd astfel parţial scăderea de temperatură.

Deci, la scăderea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacţiei exoterme. ΔH<0

4.4.2. INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Un alt factor care poate modifica echilibrul chimic îl constituie variaţia concentraţiei unuia din componenţi. Astfel, dacă variază concentraţia unui reactant sau a unui produs de reacţie în sistemul de reacţie la echilibru, se observă o variaţie a concentraţiei celorlalţi componenţi, sistemul tinzînd spre o nouă stare de echilibru, astfel încît constanta de echilibru să rămînă neschimbată.

E. Într-o pîlnie de separare de 250 ml se introduc 100 ml soluţie foarte diluată de clorură de cupru (II) ($CuCl_2$) la care se adaugă cîteva picături de soluţie diluată de iodură de potasiu (KI) pînă la obţinerea unei soluţii coloidale de culoare galbenă (CuI), conform ecuaţiei

$$2\,CuCl_2(aq) + 4\,KI(aq) \rightleftarrows 2\,CuI(s) + 4\,KCl(aq) + I_2(aq).$$

Se adaugă apoi 5—10 ml cloroform şi se agită bine.

Se observă că stratul de cloroform se colorează în violet datorită extracţiei iodului din stratul apos. În acelaşi timp se observă o intensificare a culorii galbene a stratului apos şi chiar apariţia unei tulbureli. Aceasta se explică prin deplasarea echilibrului către formarea CuI, datorită scăderii concentraţiei iodului format prin extracţia cu cloroform.

În continuare se adaugă o soluție concentrată de amoniac pînă la colorarea stratului apos în albastru și se agită energic pîlnia de separare. Se observă că stratul de cloroform se decolorează. Aceasta se explică prin deplasarea echilibrului în sens invers, iodul reintrînd în sistemul de reacție datorită scăderii concentrației ionilor Cu^{2+} prin blocarea lor cu NH_3 în complexul $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Se poate trage concluzia că la scăderea concentrației unui component într-o reacție la echilibru, echilibrul se deplasează în sensul formării componentului respectiv.

Invers, la creșterea concentrației unui component dintr-un sistem în reacție la echilibru, echilibrul chimic se deplasează în sensul consumării componentului respectiv.

Pentru a verifica acest aspect al principiului lui Le Châtelier, executați următoarea lucrare experimentală.

E. Turnați într-un pahar Berzelius 20 ml apă distilată, la care adăugați 2 picături de soluție saturată de $FeCl_3$ și 2 picături de soluție de KSCN. Împărțiți soluția în părți egale în 4 eprubete.

Scrieți ecuația chimică a reacției reversibile și expresia constantei de echilibru.

Prima eprubetă păstrați-o ca etalon de comparație. În eprubeta 2 adăugați 2—3 picături de soluție de $FeCl_3$, în eprubeta 3 adăugați 2—3 picături de soluție de KSCN, iar în eprubeta 4 adăugați un vîrf de spatulă de KCl solidă și agitați energic. Observați culorile soluțiilor din ultimele trei eprubete, comparîndu-le cu cea din eprubeta 1 și înscrieți rezultatele într-o fișă ca cea de mai jos. Interpretați rezultatele.

Eprubeta nr.	Culoarea inițială	Se adaugă un exces de:			Culoarea finală	În ce sens este deplasat echilibrul la variația concentr. comp.
		$FeCl_3(aq)$	KSCN(aq)	KCl(s)		
1						
2		2—3 pic.				
3			2—3 pic.			
4				un vîrf de spatulă		

4.4.3. ÎNFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Dacă variația concentrației unui component conduce la deplasarea echilibrului, concentrația reprezentînd numărul de moli în unitatea de volum, rezultă că și variația de volum poate deplasa echilibrul unei reacții chimice.

Într-un sistem gazos, variația de volum corespunde unei variații de presiune, prin urmare variația de presiune conduce la deplasarea echilibrului chimic.

Să analizăm reacția de sinteză a amoniacului care are loc conform ecuației:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

Dacă asupra sistemului aflat în stare de echilibru se exercită o creștere a presiunii, conform principiului lui Le Châtelier, echilibrul se deplasează astfel încît să anuleze parțial această creștere a presiunii. Într-adevăr, se constată practic că echilibrul se deplasează în sensul formării amoniacului: $N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$. De ce? Din ecuația chimică se observă că numărul de moli de produși de reacție în stare gazoasă este mai mic decît numărul de moli de gaz, care intră în reacție. La creșterea presiunii, echilibrul se deplasează spre formarea compușilor cu volum mai mic, respectiv în sensul formării unui număr mai mic de moli de gaz.

Dacă din contră, presiunea se micșorează, echilibrul se deplasează în sensul formării unui număr mai mare de moli de gaz, ceea ce corespunde produșilor care, ocupînd un volum mai mare, duc la o compensare a scăderii presiunii. În cazul luat în studiu, scăderea presiunii deplasează echilibrul în sensul descompunerii NH_3:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

Așa se explică de ce în procedeul industrial de obținere a amoniacului prin sinteză se lucrează la presiuni mari.

Se pune întrebarea, cum se deplasează echilibrul la variația presiunii în cazul reacțiilor în care nu are loc o variație de volum, respectiv numărul de moli de gaz ce intră și ce ies din reacție este același, ca spre exemplu în reacția:

$$NO_2(g) + CO(g) \rightleftarrows CO_2(g) + NO(g)$$

Dat fiind că nici reacția directă, nici cea inversă nu este însoțită de scădere de volum, nici una nu poate fi favorizată de creșterea presiunii; prin urmare, ne putem aștepta la faptul ca presiunea să nu influențeze echilibrul.

Toate aceste cazuri în care unul din parametrii: temperatură, concentrație, presiune (volum) sînt modificate într-un sistem care a atins starea de echilibru, verifică principiul lui Le Châtelier.

Cunoașterea acestui principiu teoretic are o mare importanță practică, așa cum am mai arătat, în scopul obținerii de randamente maxime ale compușilor care ne interesează prin modificarea sau alegerea științifică a condițiilor de lucru.

4.5. APLICAȚIILE LEGII ACȚIUNII MASELOR

Reacțiile reversibile, de echilibru, stau la baza multor procese industriale. Cunoscînd compoziția unui sistem la echilibru se poate calcula randamentul reacției (raportul dintre cantitatea produsului obținut practic și cantitatea maximă, teoretică, de produs care s-ar obține din materiile prime) și se pot stabili transformările suferite de substanțe în anumite condiții. În cele ce urmează, se vor examina cîteva tipuri de echilibre chimice.

4.5.1.1. Reacții fără variația numărului de moli

Se consideră reacția : $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$, de o importanță deosebită în industria chimică, pentru obținerea acidului azotic, a îngrășămintelor și a explozivilor. Reacția în sensul formării oxidului de azot are loc prin ciocnirea unei molecule de azot cu o moleculă de oxigen, iar în sens opus prin ciocnirea a două molecule de oxid de azot. Constanta de echilibru este :

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}}.$$

O altă reacție care face parte din această clasă este reacția :

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\,HI.$$

Dacă a moli de H_2 sînt încălziți într-un vas de reacție cu b moli de I_2 se produce o reacție chimică prin care se transformă x moli din fiecare element și apar $2x$ moli de HI. Concentrațiile la echilibru vor fi :

$$[H_2] = \frac{a-x}{V}\,;\ [I_2] = \frac{b-x}{V}\,;\ [HI] = \frac{2x}{V}.$$

Aplicînd legea acțiunii maselor se ajunge la expresia :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}.$$

Pentru a calcula această constantă în funcție de presiunile parțiale, să exprimăm aceste mărimi pentru fiecare componentă a sistemului (știind că presiunea parțială este egală cu produsul dintre fracția molară și presiunea totală).

$$P_{H_2} = \frac{a-x}{a+b}\cdot P\,;\ P_{I_2} = \frac{b-x}{a+b}P \text{ și } P_{HI} = \frac{2x}{a+b}\cdot P.$$

Deci :

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2}\cdot P_{H_2}} = \frac{\left(\frac{2x}{a+b}\right)^2 \cdot P^2}{\left(\frac{a-x}{a+b}\right)\cdot P\left(\frac{b-x}{a+b}\right)\cdot P} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x).}.$$

În acest caz, echilibrul nu depinde de presiune, iar K_p și K_c sînt identice.

Determinînd pe cale experimentală valoarea constantei K_c la o anumită temperatură se poate calcula randamentul în obținerea HI (variabila x) pentru orice valoare a lui a și b.

Temă. Stabiliți valoarea constantei K_c pentru procesul de descompunere a acidului iodhidric, știind că atît concentrația H_2 cît și a I_2 este $4{,}8\cdot10^{-2}$ M, iar a HI este $31{,}2\cdot10^{-2}$ M la temperatura de 480°C.

Procesul de formare a gazului de apă este tot o reacție reversibilă :

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2O(g)$$

pentru care :

$$K_p = \frac{P_{CO}\cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2}\cdot P_{H_2}}.$$

4.5.1.2. Reacții cu variația numărului de moli

O reacție de bază în industria acidului sulfuric prin procedeul de contact o constituie oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf :

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 \qquad \Delta H = -95{,}72\ kJ$$

E. Folosind instalația din figura 4.6 se poate obține SO_2 din pirită (FeS_2), care apoi este oxidat la SO_3, în prezența de V_2O_5, drept catalizator. Se încălzește atît pirita, cît și catalizatorul și se suflă aer cu ajutorul unei pare de cauciuc, montată la capătul tubului de reacție. Trioxidul de sulf se poate identifica cu $Ba(OH)_2$.

Oxidarea SO_2 are loc cu degajare de căldură și micșorare de volum, deci, conform principiului Le Châtelier, formarea trioxidului de sulf va fi favorizată de creșterea presiunii și scăderea temperaturii.

Practic, în acest proces nu se aplică o creștere a presiunii, gazele sulfuroase conținînd un procent foarte mare de azot (80%), energia electrică consumată ar fi prea mare. Scăderea temperaturii duce la o micșorare a vitezei de reacție. Pentru mărirea acesteia, la temperaturi scăzute, se folosesc catalizatorii.

În general, catalizatorii, după cum am studiat în capitolul precedent, măresc viteza unor reacții chimice, ei însă nu acționează asupra valorii constantei de echilibru.

La început s-a folosit drept catalizator platina. Acesta a fost înlocuit ulterior cu pentaoxidul de vanadiu, un catalizator mult mai ieftin și mai rezistent la acțiunea otrăvurilor. Activitatea acestui catalizator a fost îmbunătățită prin folosirea promotorilor. Drept promotori se folosesc sulfații metalelor alcaline, a căror acțiune scade în ordinea : $Li > Na > K > Rb > Cs$. Activitatea catalitică și stabilitatea termică, pînă la o anumită temperatură, este dependentă de raportul : metal din promotor/V_2O_5. Ca suport pentru catalizator se folosește silicagelul, kiselgurul, cuarțul.

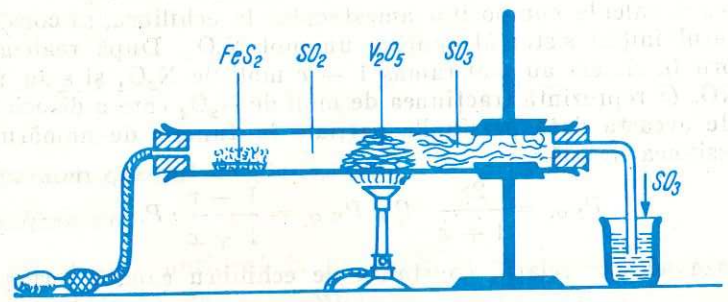


Fig. 4.6. Instalație pentru realizarea reacției de oxidare a SO_2 la SO_3, pe catalizator de V_2O_5.

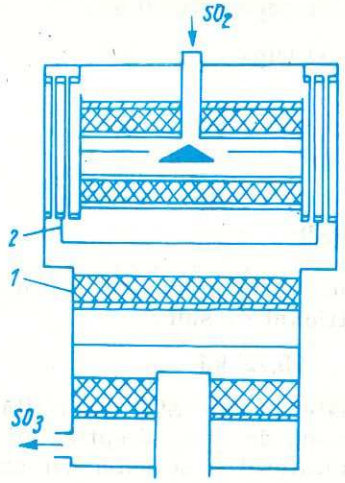


Fig. 4.7. Schema sobei de contact.

Catalizatorul V_2O_5 poate fi otrăvit de ceața de acid sulfuric, de compușii cu fluor, de trioxidul de arsen.

Oxidarea SO_2 la SO_3 are loc într-un reactor de conversie (fig. 4.7). Gazele sulfuroase preîncălzite la 440°C străbat stratul de catalizator, realizîndu-se oxidarea (conversia) dioxidului de sulf la trioxid, în etape. Între straturile de catalizator (*1*) există schimbătoare de căldură (*2*) care au rolul de a aduce gazele sulfuroase la temperatura optimă procesului de oxidare.

Temă. Scrieți expresia lui K_p pentru procesul de oxidare a SO_2 la SO_3.

O reacție de același tip poate fi considerată disocierea tetraoxidului de diazot:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

La temperatura camerei N_2O_4 disociază, volumul crește și apare culoarea brun-roșcată caracteristică NO_2. Constanta de echilibru se exprimă astfel:

$$K_p = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$$

unde:

$$P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n} \cdot P \text{ și } P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n} \cdot P$$

n_{NO_2} și $n_{N_2O_4}$ reprezintă numărul de moli de NO_2, respectiv N_2O_4, iar n este numărul total de moli din sistem.

Înlocuind presiunile parțiale cu valorile lor, pentru K_p se obține relația:

$$K_p = \frac{n^2_{NO_2}}{n} \cdot \frac{P}{n}.$$

Întrucît K_p este constantă în condiții izoterme, creșterea presiunii corespunde deplasării echilibrului în sensul dimerizării, micșorîndu-se astfel numărul de moli de dioxid (celălalt factor din numărător).

Pentru a calcula compoziția amestecului la echilibru, să considerăm că în momentul inițial sistemul conține un mol N_2O_4. După realizarea stării de echilibru în sistem au mai rămas $1 - x$ moli de N_2O_4 și s-au format $2x$ moli de NO_2 (x reprezintă fracțiunea de moli de N_2O_4 care a disociat). Exprimăm și de această dată presiunile parțiale în funcție de numărul de moli și de presiunea totală:

$$P_{NO_2} = \frac{2x}{1+x} \cdot P;\ P_{N_2O_4} = \frac{1-x}{1+x} \cdot P.$$

Pe baza acestor relații, constanta de echilibru capătă forma:

$$K_p = \frac{4x^2}{1-x^2} \cdot P.$$

În concluzie, în cazul reacțiilor de echilibru în fază gazoasă care decurg cu variația numărului de moli, presiunea totală P intră în expresia legii acțiunii maselor.

În acest caz, constanta K_p are dimensiunile unei presiuni (se exprimă în unități de presiune).

Tot în grupa reacțiilor care se petrec cu variația numărului de moli se încadrează și procesul de obținere a amoniacului prin sinteză, procedeu folosit industrial.

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

Temă. Calculați valoarea constantei de echilibru a reacției de sinteză a amoniacului, pentru o anumită temperatură, știind că un litru de amestec de gaze obținut conține 0,5 moli N_2, 0,4 moli H_2 și 0,42 moli NH_3.

Oxidarea amoniacului și a oxidului de azot (reacții ce au loc cu ocazia fabricării acidului azotic) sînt procese de echilibru în sisteme omogene gazoase.

4.5.1.3. Fabricarea amoniacului

Amoniacul, compusul azotului cu hidrogenul, este utilizat cu precădere în industria îngrășămintelor chimice: la obținerea azotatului de amoniu, fosfatului de amoniu, ureei și a altora.

Avînd în vedere necesitatea obținerii unor cantități sporite de amoniac, industria acestuia face pași rapizi pe calea perfecționării tehnologiilor de fabricație, făcînd apel la procese tehnologice noi.

În industria amoniacului, în țara noastră, s-a urmărit progresul tehnic mondial, atît în ceea ce privește tehnologia, cît și capacitatea liniilor de fabricație. Astfel, noile instalații de la Combinatul Chimic Craiova, Combinatul de Îngrășăminte Chimice de la Turnu-Măgurele și Combinatul de Îngrășăminte Chimice Piatra Neamț se plasează la nivelul tehnic actual.

În industria amoniacului materiile prime sînt: metanul (ca sursă de hidrogen) și aerul atmosferic (ca sursă de azot). În procesul de transformare a acestora participă unul sau mai mulți catalizatori. Aceștia permit realizarea unui flux tehnologic, în procese continue, automatizate, cu o înaltă eficiență economică.

Fazele procesului tehnologic sînt:

1. Prepararea gazului de sinteză brut

a) Desulfurarea

Gazul metan este purificat în prealabil de eventualii compuși cu sulf în desulfurator, care conține catalizatori pe bază de oxid de fier alcalinizat

și oxid de zinc. Oxidul de fier favorizează transformarea sulfului din combinațiile organice în hidrogen sulfurat, care este apoi reținut de către oxidul de zinc.

b) Oxidarea gazului metan

Oxidarea metanului cu vapori de apă are loc în cuptorul tubular și în soba de ardere finală, conform reacțiilor:

$$H_2O + CH_4 + Q \rightleftarrows CO + 3\,H_2$$ (fază numită impropriu cracare)

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + Q$$ (conversie)

Cantitatea de căldură absorbită în prima reacție este mult mai mare ca cea degajată la conversie, deci reacția este puternic endotermă. Trebuie evitată formarea negrului de fum prin procesul

$$2\,CO \rightleftarrows 2\,C + O_2$$

Oxidarea metanului cu vapori de apă are loc în prezență de catalizatori de nichel (inele Raschig de ceramică, impregnate cu săruri de nichel).

c) Conversia monoxidului de carbon

Amestecul de gaze obținut în instalația de oxidare (cracare) conține circa 11,5% CO. Acesta poate fi transformat în CO_2. Are loc procesul:

$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2 + Q$$

CO_2 va fi apoi îndepărtat, astfel va crește conținutul amestecului de gaze în hidrogen. Se lucrează la temperaturi de peste 350°C, pe catalizatori de oxizi de fier și crom în exces de vapori de apă.

2. Purificarea gazului de sinteză brut

Această etapă are ca scop eliminarea CO, CO_2 și a gazelor inerte.

a) Spălarea CO_2

Eliminarea CO_2 se realizează prin absorbția acestuia într-o soluție de carbonat de potasiu fierbinte, activată cu As_2O_3 (mărește viteza de absorbție și de descompunere). Ecuația reacției care are loc este:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,KHCO_3$$

Într-o altă etapă carbonatul poate fi regenerat prin procesul în sens invers.

b) Spălarea cu o soluție amoniacală

Capacitatea de absorbție a soluției cupro-amoniacale pentru CO se bazează pe faptul că sărurile complexe de cupru (I) în soluție se combină cu CO, formînd o sare complexă stabilă. Ecuația reacției chimice de spălare este:

$$[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_3CO]^+$$

c) Spălarea cu apă amoniacală

Purificarea finală a urmelor de CO_2 se realizează cu apă amoniacală la 110 atm. Au loc următoarele reacții chimice:

$$2\,NH_4OH + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,NH_4HCO_3$$

În locul etapelor *b*) și *c*) în toate procesele industriale noi s-a introdus *metanizarea*, proces în care oxidul și dioxidul de carbon sînt transformate în metan, conform reacțiilor:

$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O + Q$$

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightarrow CH_4 + 2\,H_2O + Q$$

Metanizarea are loc pe catalizator de Ni și la 300—350°C.

3. Sinteza amoniacului

Reacția dintre azot și hidrogen decurge fără formare de produși secundari:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 \qquad \Delta H = -91{,}96\ kJ/mol$$

Deoarece sinteza amoniacului este un proces exoterm și cu micșorarea numărului de molecule, concentrația de amoniac la echilibru crește o dată cu scăderea temperaturii și creșterea presiunii (conform principiului Le Châtelier). Nu se poate coborî prea mult temperatura sistemului, deoarece prin aceasta se micșorează viteza reacției. Pentru a conduce procesul la temperaturi suficient de scăzute cu o viteză acceptabilă din punct de vedere tehnologic se recurge la un catalizator de fier. Activitatea acestui catalizator scade foarte repede, de aceea se folosesc promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO. Sulful, arsenul, fosforul sînt otrăvuri pentru acest tip de catalizator.

Se lucrează la o temperatură de 420—550°C. Pe plan mondial se folosesc o serie de procedee de sinteză a amoniacului care se deosebesc între ele prin presiunea la care se lucrează (presiune joasă 80—100 atm, presiune medie 200- 300 atm și presiune înaltă 700—1 000 atm). Cu cît presiunea este mai mare, consumul de energie electrică este mai mare, dar se obțin randamente mai mari.

În țara noastră se folosesc instalații care produc compresia gazelor pînă la 450 atm (sau 300 atm).

Cunoscînd fluxul tehnologic, vom prezenta o schemă simplificată a instalației de obținere a amoniacului (fig. 4.8).

Metanul adus la o temperatură de 400°C cu ajutorul unor schimbătoare de căldură și la o presiune de 40 atm este introdus în desulfurator (*1*). După purificare metanul, în amestec cu aburul, este introdus în reactorul pentru oxidare (conversie) (*2*) care conține catalizatorul de nichel, temperatura fiind de 800°C. Gazele arse sînt utilizate apoi la preîncălzirea aburului și metanului.

Gazele care mai conțin încă 7% CH_4 sînt introduse în soba de ardere finală (*3*), împreună cu aerul comprimat necesar asigurării conținutului de azot. Catalizatorul folosit este tot nichelul. Reacția este puternic exotermă și se ajunge la o temperatură de peste 1 000°C. Căldura este folosită pentru producerea aburului necesar oxidării CH_4 și conversiei CO.

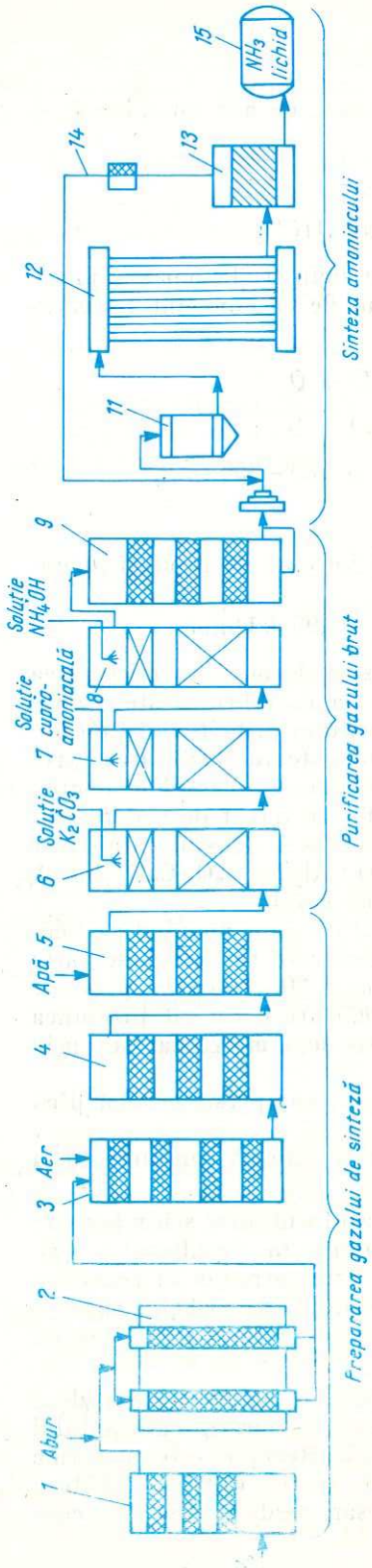


Fig. 4.8. Schema instalației de sinteză a amoniacului

Conversia CO la CO_2 are loc în două etape; în convertizorul (*4*) conținînd catalizatorul Fe_3O_4, la o temperatură de 400°C și apoi în convertizorul cu catalizator de crom (*5*), la 200°C. Amestecul de gaze, avînd o presiune de 30 atm și un conținut de 18% CO_2 și 0,3% CO este trecut la purificare.

Într-o primă etapă gazele se introduc în coloana de absorbție (*6*) unde se elimină o parte din CO_2 cu ajutorul unei soluții de K_2CO_3. Soluția epuizată se trece printr-o coloană de desorbție și apoi se recirculă. Gazele sînt trecute apoi prin coloanele (*7*) și (*8*) unde se efectuează o spălare cu soluție cuproamoniacală, respectiv cu o soluție diluată de NH_4OH.

Amestecul de gaze mai conține un procent de 0,5% CO și CO_2, care poate fi eliminat prin transformarea acestora în metan; procesul are loc la o temperatură de 300°C pe catalizator de nichel în metanatorul (*9*):

$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O.$$

Rezultă gazul de sinteză care conține N_2 și H_2 în proporție de 1 : 3. Acesta este introdus într-un compresor și atinge presiunea de 450 atm. Pentru a îndepărta impuritățile (de ex. uleiul antrenat de la compresor), gazele sînt trecute printr-un filtru de ulei (*11*) și printr-o serie de schimbătoare de căldură. Avînd o temperatură de numai 20°C, gazele sînt introduse în coloana de sinteză (*12*) pe la partea superioară. Reacția fiind exotermă, gazele se încălzesc pe seama căldurii de reacție și ajung pe stratul de catalizator de fier la o temperatură de 450—500°C. Sinteza are loc în proporție de 20%. În continuare tot în coloană gazele se răcesc pînă la 180°C, iar apoi sînt trecute prin răcitorul cu apă (*13*). Gazele rămase sînt luate de pompa de recirculare (*14*) și sînt introduse în circuit, iar amoniacul lichid se separă în rezervorul (*15*).

Amoniacul obținut are multiple utilizări în practică:

— datorită căldurii sale mari de vaporizare se folosește ca agent frigorific;

— se utilizează ca îngrășămînt agricol;

— este folosit la fabricarea unor îngrășăminte;

— în industria farmaceutică se folosește pentru obținerea unor medicamente;

— în industria fibrelor artificiale pentru obținerea unor dizolvanți.

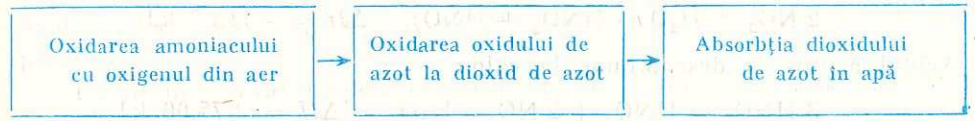
4.5.1.4. Fabricarea acidului azotic

Un alt produs important al industriei chimice de bază este acidul azotic cu multiple utilizări: la fabricarea îngrășămintelor azotoase, la obținerea nitrocelulozei, a unor explozivi, ca agent de nitrare, la separarea metalelor prețioase etc.

Principalul consumator de acid azotic rămîne însă industria îngrășămintelor chimice (47%) care îl utilizează în principal la obținerea azotatului de amoniu. Deci fabrici de acid azotic vor exista în cadrul tuturor combinatelor de îngrășăminte chimice.

Acidul azotic industrial se obține prin oxidarea catalitică a amoniacului, proces în urma căruia rezultă oxizi de azot și absorbția în apă a acestora.

Etapele procesului tehnologic pot fi reprezentate prin schema:



1. Oxidarea amoniacului

Procesele care au loc la oxidare pot fi reprezentate prin ecuațiile reacțiilor chimice:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightleftarrows 4\,NO + 6\,H_2O \qquad \Delta H_1 = -\ 905{,}8\ kJ$$
$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \rightleftarrows 2\,N_2 + 6\,H_2O \qquad \Delta H_2 = -1\,266{,}5\ kJ$$
$$4\,NH_3 + 4\,O_2 \rightleftarrows 2\,N_2O + 6\,H_2O \qquad \Delta H_3 = -1\,103{,}5\ kJ$$

Oxidarea amoniacului se realizează în majoritatea cazurilor cu O_2 din aer. Din reacțiile menționate, ultimele două sînt nedorite, întrucît duc la pierderi de amoniac, în urma formării N_2, respectiv N_2O. Pentru conducerea procesului de oxidare conform primei reacții, cu formare de NO, este necesară alegerea unor catalizatori cu selectivitate mare.

Catalizatorul utilizat este un aliaj pe bază de platină, sub formă de site, care conțin 3—5% rodiu. Acesta, pe lîngă faptul că mărește activitatea catalizatorului (acționează ca promotor), mărește și rezistența sa mecanică.

Un alt factor care influențează acest proces este raportul concentrației reactanților. Astfel se obține un randament sporit în NO luînd reactanții în raporturi molare (O_2/NH_3) de 1,6—1,9.

2. Oxidarea gazelor nitroase

Procedeul de obținere a acidului azotic diluat constă în oxidarea oxizilor de azot la oxizi superiori și absorbția acestora într-o soluție diluată de acid azotic.

Oxidarea decurge în fază gazoasă conform ecuației :

$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2 \qquad \Delta H = -112{,}86\ kJ/mol$$

Reacția decurge cu contracție de volum deci este favorizată de creșterea presiunii și de scăderea temperaturii. La utilizarea temperaturilor joase dioxidul de azot dimerizează, pentru a da tetraoxidul de azot. Reacția decurge conform ecuației :

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 \qquad \Delta H = -56{,}85\ kJ$$

Și acest proces va fi favorizat de ridicarea presiunii și scăderea temperaturii.

3. Absorbția gazelor nitroase

Amestecul de gaze nitroase, care conține : NO_2, N_2O_4 și NO este supus absorbției în acid azotic sau în apă. Reacția principală este :

$$3\,NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_3 + NO \qquad \Delta H = -136\ kJ$$

Rezultă și oxid de azot care este reintrodus în proces. De fapt, într-o singură treaptă de transformare se absoarbe numai două treimi din dioxidul de azot.

S-a stabilit că în reacția dintre dioxidul de azot și apă rezultă acid azotic și acid azotos :

$$2\,NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \qquad \Delta H = -115{,}8\ kJ$$

Acidul azotos se descompune la cald :

$$3\,HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2\,NO + H_2O \qquad \Delta H = +75{,}66\ kJ$$

N_2O_4 reacționează cu apa conform ecuației :

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \qquad \Delta H = -58{,}34\ kJ$$

Procesele de absorbție sînt favorizate de o presiune ridicată și de temperaturi scăzute.

În figura 4.9 este prezentată schema simplificată a unei instalații de obținere a acidului azotic la presiunea atmosferică.

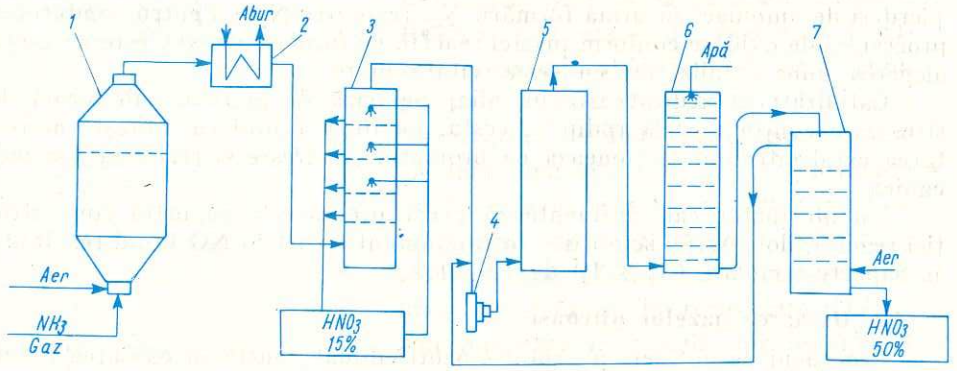


Fig. 4.9. Schema instalației de obținere a acidului azotic.

Amoniacul gazos este introdus pe la partea inferioară a reactorului de oxidare (*1*), tot prin această parte introducîndu-se și aer. În contact cu catalizatorul, amoniacul este oxidat la oxid de azot. Temperatura necesară reacției (800°C) se asigură pe baza căldurii de reacție. După oxidare gazele trec printr-o serie de schimbătoare de căldură (*2*) și ajung în răcitorul de gaze (*3*), de construcție specială, și anume prevăzut cu site. Gazele circulă de jos în sus printre site, iar deasupra acestora se barbotează soluție de acid azotic diluat. Amestecul de gaze astfel răcit este condus în instalația de oxidare-absorbție.

Gazele comprimate la 2,5 atm cu ajutorul compresorului (*4*) sînt trecute în turnul de oxidare (*5*), sînt răcite în schimbătoare de căldură și apoi sînt introduse în coloana de absorbție, circulînd în contracurent cu soluția de acid azotic. Coloana de absorbție (*6*) este prevăzută cu talere. Deasupra fiecărei coloane se găsesc serpentine de răcire cu apă, cufundate în acid. Pe la partea superioară a coloanei se introduce apa de condensare, care se îmbogățește în acid pe măsură ce coboară pe talere.

Acidul azotic colectat la baza coloanei (*6*) trece în turnul de degazare (*7*). Aerul se introduce pentru a antrena gazele nitroase din acid, care sînt recirculate.

Acidul azotic obținut, de concentrație 50—55%, se poate folosi ca atare în diferite ramuri industriale, sau se poate concentra printr-o distilare extractivă în prezența acidului sulfuric. Pentru obținerea unui acid azotic de concentrație 98—99% se concentrează și se lichefiază oxizii de azot, se oxidează cu oxigen și concomitent se absorb în acid azotic diluat, sub presiune.

La noi în țară fabrici de acid azotic sînt la : Făgăraș, Roznov, Tg.-Mureș, Craiova, Turnu Măgurele.

4.5.2. ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE LICHIDE

Legea acțiunii maselor se poate aplica și pentru studiul sistemelor în fază lichidă, cu singura deosebire că în acest caz constanța de echilibru se va exprima numai în funcție de concentrații sau fracții molare.

Reacția acidului acetic cu alcoolul etilic reprezintă un exemplu de echilibru chimic în soluție :

$$\underset{a-x}{CH_3COOH} + \underset{b-x}{C_2H_5OH} \rightleftarrows \underset{x}{H_2O} + \underset{x}{CH_3COOC_2H_5}$$

care, așa cum s-a arătat, a servit lui Guldberg și Waage ca model pentru deducerea legii acțiunii maselor, astfel :

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]\cdot[H_2O]}{[CH_3COOH]\cdot[C_2H_5OH]}$$

Fie a moli de alcool etilic și b moli de acid acetic care există în soluția de volum V la momentul inițial. Să notăm cu x numărul de moli de ester și de apă formați la echilibru.

Deci

$$K_x = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

relație ce se poate folosi pentru calculul lui x cînd se cunoaște K_x.

4.5.2.1. Produsul ionic al apei

Moleculele de apă pot ioniza conform ecuației

$$2\,H_2O \rightleftarrows HO^- + H_3O^+,$$

deci K_c capătă forma :

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

Întrucît ionizarea apei este foarte redusă, concentrația în molecule de apă este practic constantă și poate fi înglobată în constanta K_c. Astfel, putem scrie

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

unde K_{H_2O} se numește *produsul ionic al apei*. La temperatura camerei acest produs are o valoare constantă : $[H_3O^+]\cdot[HO^-] = 10^{-14}\left(\frac{mol}{l}\right)^2$. În apa pură, numărul ionilor hidroniu $[H_3O^+]$ este egal cu numărul ionilor hidroxil $[HO^-]$.

$$[H_3O^+]^2 = [HO^-]^2 = 10^{-14}\,;\ [H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}\ \frac{mol}{l}.$$

Această stare de echilibru este modelată în figura 4.10, *a*. Pentru simplificare, în locul ionului hidroniu (H_3O^+) s-a modelat protonul H^+. Trebuie menționat faptul că în soluție apoasă nu există ioni H^+, ci numai H_3O^+.

Prin adaosul unei mici cantități de acid (fig. 4.10, *b*) numărul ionilor hidroniu din soluție crește (acizii sînt substanțe care cedează protoni), echilibrul este perturbat. O parte dintre ionii hidroniu se leagă de grupările hidroxil, pentru a se stabili un nou echilibru. În acest caz, în soluție, numărul ionilor hidroniu este mai mare decît cel de grupări hidroxil (fig. 4.10, *c*), deci concentrația H^+ este mai mare decît 10^{-7}.

Adăugînd o cantitate de bază (substanța care acceptă protoni), echilibrul este și în acest caz perturbat (fig. 4.10, *b*). Un număr de grupări hidroxil introduse se vor uni cu ionii hidroniu din soluție, formîndu-se molecule de apă neionizate. Astfel, concentrația de ioni de hidroniu va scădea. În soluție, deci, concentrația ionilor H^+ va fi mai mică decît 10^{-7}.

Caracterul acid sau bazic al unei soluții este dat de concentrația în ioni de hidrogen $[H^+]$, și se exprimă în numere de tipul 10^{-p}. Întrucît această exprimare este greoaie, s-a introdus noțiunea de *p*H.

*p*H-ul unei soluții indică concentrația în ioni de hidrogen și se exprimă prin logaritmul cu semn schimbat al $[H^+]$

$$[H^+] = 10^{-p} \qquad \boxed{pH = -\lg[H^+].}$$

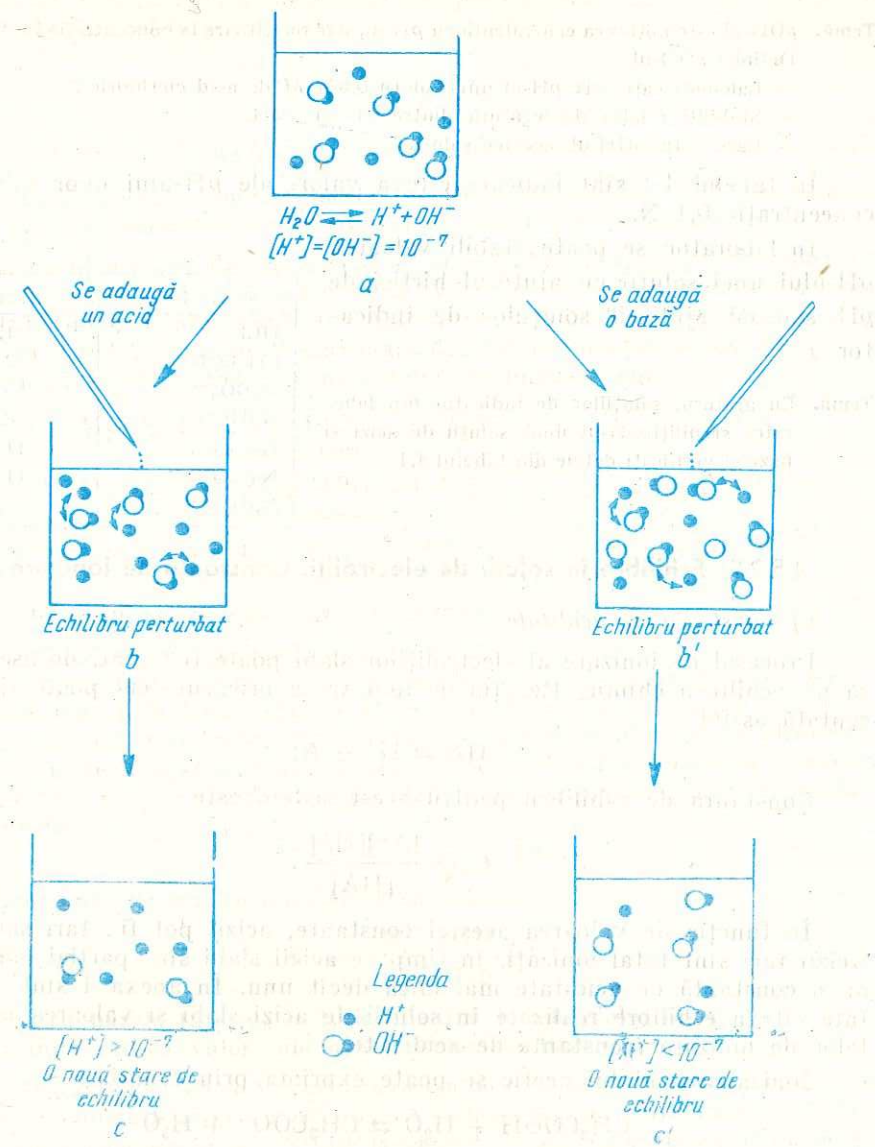


Fig. 4.10. Modelarea variației concentrației ionilor de hidrogen la adaos de acid și bază.

În tabelul 4.3 este indicată corespondența dintre concentrația ionilor de hidrogen, *p*H și caracterul acid sau bazic al unei soluții :

Tabelul 4.3

$[H^+]$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
*p*H	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
caracter soluție	← caracter acid							caracter neutru	caracter bazic →						

Temă. *p*OH-ul este noțiunea echivalentă cu *p*H-ul, dar referitoare la concentrația ionilor HO^-. Definiți *p*OH-ul.
— Calculați care este *p*H-ul unei soluții 0,001 *M* de acid clorhidric ?
— Stabiliți relația de legătură dintre *p*H și *p*OH.
— Care este *p*OH-ul acestei soluții ?

În tabelul 4.4 sînt indicate cîteva valori ale *p*H-ului unor soluții de concentrație 0,1 N.

În laborator se poate stabili valoarea *p*H-ului unei soluții cu ajutorul hîrtiei de *p*H sau cu ajutorul soluțiilor de indicator.

Tabelul 4.4

Soluția 0,1 *N*	*p*H
HCl	1,0
CH_3COOH	2,9
H_3BO_3	5,1
$NaHCO_3$	8,4
NH_3	11,1
Na_2CO_3	11,3
NaOH	13,0

Temă. Cu ajutorul soluțiilor de indicator din laborator stabiliți *p*H-ul unor soluții de acizi și baze și verificați datele din tabelul 4.4.

4.5.2.2. Echilibre în soluții de electroliți. Constantă de ionizare

a) *Constanta de aciditate*

Procesul de ionizare al electroliților slabi poate fi tratat, de asemenea, ca un echilibru chimic. Reacția de ionizare a oricărui acid poate fi reprezentată astfel

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Constanta de echilibru pentru acest sistem este :

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

În funcție de valoarea acestei constante, acizii pot fi : tari sau slabi. Acizii tari sînt total ionizați, în timp ce acizii slabi sînt parțial ionizați și au o constantă de aciditate mai mică decît unu. În anexa 4 sînt prezentate cîteva echilibre realizate în soluții de acizi slabi și valoarea constantelor de ionizare (constante de aciditate).

Ionizarea acidului acetic se poate exprima prin ecuația :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}.$$

Concentrația apei în cazul soluțiilor diluate poate fi considerată constantă și poate fi inclusă în constanta de echilibru și se obține astfel constanta de aciditate a acidului acetic.

$$K_a = K_c\cdot[H_2O] = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}.$$

Pentru simplitate vom considera mai întîi că soluția inițială are o concentrație de 1 mol/l de acid acetic. În urma ionizării se formează x moli de $[CH_3COO^-]$ și x moli de $[H_3O^+]$, rămînînd nedisociați $(1 - x)$ moli de

CH_3COOH. Considerînd concentrația soluției de acid egală cu C (mol/l), constanta de aciditate are valoarea

$$K_a = \frac{x^2}{1 - x}\cdot C$$

relație cunoscută sub denumirea de legea diluției, sau legea lui O s t w a l d.

Temă. Studiind datele din anexa 4, stabiliți care dintre acizi este mai slab : acidul cianhidric sau acidul fluorhidric. Scrieți relațiile pentru constantele de echilibru.

În cazul acizilor dibazici, cum ar fi H_2S sau H_2CO_3, prima constantă de ionizare este mult mai mare decît cea de-a doua constantă de ionizare, raportul dintre acestea este 10^5. Astfel, în cazul soluției de H_2S, concentrația în ioni HS^- este mult mai mare decît concentrația în ioni S^{2-}.

Pentru H_3PO_4 valorile constantelor de ionizare sînt :

I $H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_3O^+$ (ionizare primară) $\qquad K_{a_1} = 7{,}5\cdot10^{-3}$

II $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$ (ionizare secundară) $\qquad K_{a_2} = 6{,}2\cdot10^{-8}$

III $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_3O^+$ (ionizare terțiară) $\qquad K_{a_3} = 4{,}8\cdot10^{-13}$

Astfel de acizi se numesc *acizi poliprotici.*

b) *Constanta de bazicitate*

Conform teoriei clasice, bazele se definesc ca substanțe care pun în libertate ioni de hidroxid (HO^-). O serie de baze sînt substanțe cu caracter ionic chiar în stare cristalină (hidroxizii metalelor alcaline și alcalinopămîntoase), deci în soluție sînt total ionizate. Acestea formează categoria bazelor tari. Există o serie de baze slabe care ionizează incomplet, conform echilibrului.

$$BOH \rightleftarrows B^+ + HO^-$$

Constanta de echilibru în acest caz este :

$$K_b = \frac{[B^+]\cdot[HO^-]}{[BOH]}.$$

Pentru bazele tari $K_b > 1$, iar pentru bazele slabe $K_b \ll 1$. În anexa 4 sînt date cîteva valori ale constantelor de bazicitate.

Teme. Într-o soluție apoasă de NH_3 există o concentrație în ioni HO^- egală cu $6{,}0\cdot10^{-4}$ moli/l. Ce cantitate de amoniac a fost necesară pentru obținerea acestei soluții ? *Indicație.* Se calculează concentrația în NH_4OH la echilibru, la care se adaugă concentrația în NH_4^+, egală cu concentrația în HO^-.

Bazele slabe sînt în general bazele organice. Marea majoritate a bazelor studiate la chimia anorganică sînt baze tari (NaOH, KOH, LiOH).

4.5.2.3. Calcularea concentrației ionilor de hidrogen și *p*H-ul soluțiilor de acizi și baze

Cunoașterea concentrației ionilor de hidrogen în soluție la un moment dat este o problemă deosebit de importantă, mai ales în practica analizelor de laborator, în controlul calității produselor. Stabilirea concentrației acidului sau a bazei, adică a *p*H-ului unei soluții este determinantă pentru alegerea

unei metode de analiză, sau a unei metode de sinteză chimică. *p*H-ul unei soluții se poate determina ușor dacă se cunoaște concentrația acidului sau bazei cu care se lucrează.

Se știe că într-o soluție acidă :

$$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} > [HO^-],$$

într-o soluție bazică :

$$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} < [HO^-],$$

iar într-o soluție neutră :

$$[H^+] = [HO^-] = 10^{-7}$$

De aici se poate deduce :

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[HO^-]} \quad \text{și} \quad [HO^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[H^+]}$$

În cazul soluțiilor de acizi tari total ionizați, $[H^+]$ este egală cu concentrația normală a acidului. De exemplu, într-o soluție 1 *N* de HCl, $[H^+] = 1$; într-o soluție de HCl, 0,1 N , $[H^+] = 0{,}1$. Se dau tabelele 4.5 și 4.6 cu valorile $[H^+]$ în soluții acide și bazice calculate cu relația de mai sus.

Tabelul 4.5

Concentrația acidului (în echivalent gram/litru)	1	0,1	0,01	0,001
$[H^+]$	$1 \cdot 10^{0}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
*p*H	0	1	2	3

Tabelul 4.6

Concentrația bazei (în echiv. gram/litru)	1	0,1	0,01	0,001
$[H^+]$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$
*p*H	14	13	12	11

În cazul acizilor slabi valoarea $[H^+]$ și a *p*H-ului se află ținînd seama de faptul că acidul este puțin ionizat și că cea mai mare parte a acidului se găsește sub formă moleculară (neionizat). Considerînd cazul general al unui acid slab HA și folosind expresia lui K_a se poate scrie :

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+ \qquad K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

notînd cu *c* concentrația acidului, rezultă relația :

$$[HA] = c - [H^+]$$

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

Ținînd seama că $[A^-] = [H^+]$ rezultă :

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

de unde

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c = 0$$

sau rezolvînd această ecuație în raport cu $[H^+]$ se obține :

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

Pentru acizi foarte slabi, cînd $[H^+]$ este mai mică decît 5% din *c*, se poate considera

$$c - [H^+] \cong c$$

și relația devine :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}.$$

Astfel, într-o soluție 0,1 *M* de acid acetic, $[H^+]$ și *p*H-ul se vor calcula astfel :

$$CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3{-}COO^-][H^+]}{[CH_3{-}COOH]} = 2 \cdot 10^{-5}$$

admițînd că $[CH_3 - COOH] \cong$ cu concentrația inițială, adică cu 0,1 *M*

$$[CH_3 - COO^-][H^+] = 0{,}1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$$

și fiindcă :

$$[CH_3 - COO^-] = [H^+]$$

$$[H^+]^2 = 0{,}1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$$

se poate calcula :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\ ;\ pH = 2{,}88.$$

În mod analog pentru bazele slabe se obține relația :

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

dacă baza este foarte slabă se pot neglija termenii

$$\frac{K_b^2}{4} \text{ și } \frac{K_b}{2},$$

iar relația devine :

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

Exemplu. Pentru o soluție apoasă 0,1 *M* de NH_3, $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

$$c = 10^{-1} \cdot [HO^-] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$$

$$pOH = 2{,}87 \qquad pH = 14 - 2{,}87 = 11{,}13$$

Temă. 1) Avînd în vedere datele din tabelul 4.7 precizați ordinea în care variază tăria acizilor.

Tabelul 4.7

Acid	HA	K_a	Acid	HA	K_a
percloric	$HClO_4$	10	sulfuros	H_2SO_3	$1 \cdot 10^{-7}$
permanganic	$HMnO_4$	10	cianhidric	HCN	$5 \cdot 10^{-10}$
cloracetic	CCl_3COOH	$2 \cdot 10^{-1}$			
malonic	$HOOC-CH_2-COOH$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$			

2) Studiați datele din tabelul 4.8 și precizați care este ordinea în care variază tăria bazelor.

Tabelul 4.8

Bază	B	BH^+	K_b
anilină	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5-NH_3^+$	$4 \cdot 10^{-1}$
piridină	C_5H_5N	$C_5H_5-N^+H$	$2 \cdot 10^{-9}$
amoniac	NH_3	NH_4^+	$8 \cdot 10^{-5}$
dimetil-amină	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_2NH_2^+$	$5 \cdot 10^{-4}$

3) Avînd în vedere datele din tabelul 4.9.
— scrieți expresiile pentru Ka_1, Ka_2, Ka_3
— precizați care dintre acizi sînt tari și care sînt bazele lor conjugate.

Tabelul 4.9

Acid	HA	A^-	K_a
acid sulfuric	H_2SO_4	HSO_4^-	—
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1 \cdot 10^{-2}$
acid sulfuros	H_2SO_3	HSO_3^-	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
	HSO_3^-	SO_3^{2-}	$1 \cdot 10^{-7}$
acid ortofosforic	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7 \cdot 10^{-3}$
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6 \cdot 10^{-3}$
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2 \cdot 10^{-13}$
acid carbonic	H_2CO_3	HCO_3^-	$4 \cdot 10^{-7}$
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$6 \cdot 10^{-11}$

4.5.2.4. **Indicatori**

Pentru a cunoaște *p*H-ul unei soluții, precum și pentru a marca punctul la care are loc neutralizarea în reacția dintre un acid și o bază, este nevoie de substanțe numite indicatori.

Indicatorii sînt substanțe organice, cu molecule mari, foarte puțin ionizate în apă. Aceste substanțe au proprietatea de a-și schimba culoarea la un anumit *p*H al soluției.

Tabelul 4.10

Indicator	Culoare la început	Culoare la sfîrșit	*p*H-ul în care se schimbă culoarea (domeniu de *p*H)
albastru de timol	roșu	galben	1,2 – 2,8
metiloranj	roșu	galben	3,1 – 4,4
roșu de metil	roșu	galben	4,4 – 6,2
albastru de bromtimol	galben	albastru	6,0 – 7,6
fenolftaleină	incolor	roșu carmin	8,2 – 10
galben de alizarină	galben	violet	10,1 – 12,1

Acțiunea unui indicator se poate explica de fapt prin culoarea formei neionizate, diferită de culoarea formei ionizate. De exemplu, fenolftaleina neionizată este incoloră, în timp ce în formă ionizată este colorată în roșu. Indicatorii își schimbă culoarea în funcție de *p*H-ul mediului de reacție.

Un indicator acid se poate reprezenta schematic astfel : HIn, unde In este simbolul pentru un radical organic. În soluție apoasă un indicator acid ionizează după următoarea schemă :

$$HIn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + In^-$$

Dacă la soluția unui indicator se adaugă cantități mici de acid se produce o deplasare a echilibrului spre stînga, scade concentrația ionului In^- și crește concentrația moleculelor neionizate HIn ; astfel, în soluție acidă va predomina culoarea moleculelor neionizate (culoarea de *p*H acid). Constanta de ionizare pentru un indicator acid este dată de relația :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

de unde se poate deduce :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

Această relație este necesară pentru a se ști care este viteza de transformare a celor două forme ale indicatorului în funcție de $[H_3O^+]$ din soluție.

Cînd $[HIn] = [In^-]$,

$$[H_3O^+] = K_a$$

În acest punct ambele forme colorate sînt prezentate în egală măsură și ochiul poate percepe culoarea rezultată din combinarea culorilor celor două forme.

E. Se ia o eprubetă cu acid clorhidric 0,01 ***N*** și se adaugă 2 picături de metiloranj. Se adaugă apoi treptat, cu picătura, o soluție 0,01 *N* de NaOH. Se observă schimbarea de culoare de la roșu la portocaliu și apoi la galben.

Astfel metiloranjul este de culoare roșie la $pH = 3{,}1$ și de culoare galbenă la $pH = 4{,}4$. Culoarea intermediară va fi portocalie. Acesta este de fapt domeniul de *p*H al indicatorului.

Raționamentul se poate extinde la indicatorii bazici.

Deoarece indicatorii sînt substanțe organice — acizi slabi sau baze slabe — și deci ionizate slab, ei se adaugă în cantități mici, pentru a nu modifica *p*H-ul soluției. După domeniul de *p*H al indicatorului se pot stabili condițiile de utilizare ale acestora.

Teme. **1.** Scrieți reacția de ionizare a unui indicator bazic.

2. Ținînd seama de indicațiile date de tabelul 4.10 precizați care este culoarea indicatorului pentru domeniul său de *p*H.

3. Se iau 3—4 eprubete cu acid clorhidric 0,01 *N*. Se adaugă cîteva picături din diferiți indicatori și apoi se adaugă NaOH 0,01 *N*, în picătură. Relatați ce observați.

4.5.2.5. Procesul de neutralizare

Termenul de *reacție de neutralizare* este atribuit de obicei reacției dintre un acid și o bază. Această reacție reprezintă de fapt un caz particular al reacțiilor protolitice. Cînd reacționează soluții apoase de acizi tari cu soluții apoase de baze tari se combină ionii hidroniu și ionii hidroxid pentru a forma apa. În același timp se formează și o sare.

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

ionic: $$H^+ + Cl^- + Na^+ + HO^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

sau: $$H_3O^+ + Cl^- + Na^+ + HO^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + 2\,H_2O$$

Deoarece ionii de sodiu și de clor sînt prezenți, ca atare, și în sarea care se formează, în esență reacția se poate scrie:

$$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\,H_2O$$

Acest proces este un proces de neutralizare.

Dacă la o cantitate de acid tare se adaugă exact cantitatea de bază tare necesară neutralizării totale a acidului, caracterul mediului la neutralizare este neutru avînd un $pH = 7$. Acest fenomen se poate pune în evidență cu ajutorul indicatorilor.

Cunoașterea proceselor ce au loc la neutralizarea acizilor cu bazele are importanță deosebită mai ales în analiza chimică. La baza multor metode de analiză stau reacțiile de neutralizare. Pentru studierea acestei reacții se poate urmări variația $[H^+]$ în decursul procesului. Se va exemplifica reacția de neutralizare a unei soluții apoase de acid tare [H_2SO_4, HCl] cu o soluție apoasă de bază tare (NaOH, KOH) de concentrație 0,1 N.

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

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

Dacă se neutralizează 50% din această soluție cu o bază tare, $[H^+]$ se va reduce la:

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

Dacă se neutralizează 90% din acid cu bază:

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

Dacă s-a neutralizat 99% din acid, $[H^+]$ va fi:

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

Dacă s-a neutralizat 99,9% din cantitatea inițială de acid:

$$[H^+] = \frac{1}{1\,000} \cdot 10^{-1} = 10^{-4};\ pH = 4$$

La neutralizarea completă a acidului:

$$[H^+] = 10^{-7};\ pH = 7$$

Dacă se continuă adăugarea de bază în exces de 0,1%,

$$[HO^-] = \frac{1}{1\,000} \cdot 10^{-1} = 10^{-4};\ [H^+] = 10^{-10};\ \text{și } pH = 10$$

Pentru un exces de bază de 1%:

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

Pentru un exces de bază de 10%:

$$[HO^-] = \frac{1}{10} \cdot 10^{-1} = 10^{-2};\ [H^+] = 10^{-12} \text{ și } pH = 12$$

Trecînd într-un tabel aceste date privind neutralizarea unui acid tare de concentrație 0,1 N cu o bază tare de concentrație 0,1 *N* se obține:

Tabelul 4.11

Acid neutralizat %	$[H^+]$	*p*H	Acid neutralizat %	$[H^+]$	*p*H
0,0	10^{-1}	1	Exces de bază		
90,0	10^{-2}	2	0,1	10^{-10}	10
99,0	10^{-3}	3	1,0	10^{-11}	11
99,9	10^{-4}	4	10,0	10^{-12}	12
100,0	10^{-7}	7			

Aceste date se pot înscrie într-un grafic, unde pe ordonată se trec valorile *p*H-ului, iar pe abscisă cantitățile de acid și bază utilizate. Unind diferite puncte figurate se obține *curba de neutralizare* (fig. 4.11). Curbele de neutralizare servesc pentru determinarea punctului în care neutralizarea are loc complet. Acest punct este numit *punctul de echivalență* și servește în determinarea cantitativă a acizilor și bazelor. Punctul de echivalență se sesizează cu ajutorul indicatorilor.

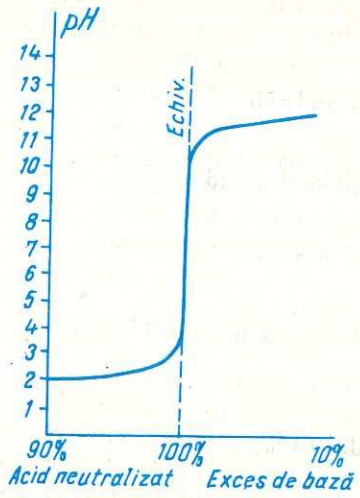


Fig. 4.11. Curba de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare.

Temă. Calculați $[H^+]$ și *p*H-ul în cazul neutralizării unei baze tari 0,1 *N* cu un acid tare 0,1 *N*. Alcătuiți tabelul de date necesare și trasați curba de neutralizare.

4.5.2.6. Hidroliza sărurilor

Se cunoaște că sărurile se pot clasifica în funcție de tăria acizilor și bazelor de la care provin, astfel:

1. Săruri provenite de la acizi tari și baze tari:

$$NaCl,\ KCl,\ NaNO_3;$$

2. Săruri provenite de la acizi tari și baze slabe:

$$NH_4Cl,\ (NH_4)_2SO_4;$$

3. Săruri provenite de la acizi slabi și baze tari:

$$CH_3-COONa,\ Na_2CO_3;$$

4. Săruri provenite de la acizi slabi și baze slabe:

$$(NH_4)_2CO_3,\ CH_3-COONH_4.$$

E. Se iau trei eprubete cu următoarele soluții apoase de săruri: 1. NaCl, 2. NH_4Cl, 3. $CH_3-COONa$ și în fiecare se adaugă picături de metiloranj ca indicator.

Se observă că în prima eprubetă culoarea indicatorului rămîne portocalie, ceea ce indică o reacție neutră a soluției apoase. În eprubeta a doua indicatorul are culoare roșie, ceea ce indică o reacție acidă a soluției. În eprubeta a treia indicatorul prezintă o culoare galbenă, caracteristică unei reacții bazice.

Să examinăm cazul dizolvării în apă a unei sări provenite de la o bază tare și un acid slab, de exemplu: $CH_3-COONa$. După cum s-a observat din experiența efectuată, reacția soluției apoase a acestei sări este bazică. La dizolvarea în apă are loc reacția:

$$CH_3-COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

ionic:

$$\underset{\text{puternic ionizat}}{CH_3-COO^- + Na^+} + H_2O \rightleftarrows \underset{\substack{\text{acid slab,}\\ \text{puțin ionizat}}}{CH_3COOH} + Na^+ + HO^-$$

— Ionul Na^+ nu reacționează cu apa, fiind un acid Brönsted foarte slab și rămîne ca atare în soluție.

— Ionul acetat, CH_3-COO^-, este baza conjugată a unui acid slab și va manifesta deci atracție pentru protonul apei. În soluție va apărea în acest caz un plus de ioni HO^-, care vor imprima caracter bazic acesteia.

Deoarece ionul acetat este cel care reacționează cu apa, se poate scrie reacția astfel:

$$CH_3-COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3-COOH + HO^-$$

Reacția dintre ionii sării dizolvate și moleculele de apă poartă denumirea de **reacție de hidroliză.**

Generalizînd pentru o sare de tip BA din această categorie:

$$A^- + H-OH \rightleftarrows HA + HO^-$$

fiind o reacție de echilibru, se aplică legea acțiunii maselor și se ajunge la relația:

$$K = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-][H_2O]}$$

Considerînd $[H_2O]$ = const. și înglobînd în K se obține:

$$K_h = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]} \qquad (1)$$

K_h = constantă de hidroliză.

Dacă se înlocuiește valoarea $[HO^-]$ din relația (1) cu valoarea obținută din relația:

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][HO^-], \text{ adică } [HO^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

se ajunge la relația:

$$K_h = \frac{[HA]\cdot K_{H_2O}}{[A^-][H_3O^+]}. \qquad (2)$$

Ținînd seama că:

$$\frac{[HA]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{1}{K_a} \qquad (3)$$

se poate scrie:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \qquad (4)$$

Această relație arată că hidroliza unei sări provenite de la un acid slab și o bază tare va fi cu atît mai pronunțată, cu cît acidul va fi mai slab.

Temă. Stabiliți, printr-un raționament analog, că în cazul dizolvării în apă a unei sări provenite din neutralizarea unui acid tare cu o bază slabă, expresia K_h este:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

Sărurile provenite de la acizi slabi și baze slabe, la dizolvare în apă, formează soluții neutre, slab acide sau slab bazice, în funcție de valoarea lui K_a sau K_b.

De exemplu, $CH_3-COONH_4$ prin dizolvare în apă formează o soluție cu caracter neutru.

$$\underset{\text{bază}}{CH_3-COO^-} + \underset{\text{acid}}{NH_4^+} \rightleftarrows \underset{\text{acid}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{bază}}{NH_3}$$

deoarece $K_a = 1{,}85\cdot10^{-5}$; $K_b = 1{,}85\cdot10^{-5}$.

4.5.2.7. Soluții tampon

Soluțiile tampon sînt amestecuri de acizi și bazele lor conjugate, în anumite proporții. Aceste soluții au proprietatea de a-și modifica foarte puțin *p*H-ul la adăugarea de cantități mici de acid sau bază. Acțiunea tam-

pon este determinată de faptul că soluția conține un acid și o bază aparținînd aceleiași perechi și care pot neutraliza baza, respectiv acidul adăugat.

Exemplu : amestec de NH_4Cl și NH_3 ; în amestec există ionii NH_4^+ și Cl^-, precum și moleculele de NH_3. Ionul Cl^- este o bază foarte slabă și deci se poate considera că în soluție $[NH_4^+] = [NH_3]$.
Dacă se adaugă soluției puțin HCl, atunci :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$H_3O^+ + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$$

deci acidul H_3O^+ este neutralizat de NH_3, cu formare de NH_4Cl. Dacă se adaugă NaOH, atunci :

$$Na^+OH^- \rightarrow Na^+ + HO^-$$

$$NH_4^+ + HO^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

baza HO^- este neutralizată de NH_4^+, rezultat din ionizarea NH_4Cl.

Temă. Stabiliți comportarea unei soluții de aminoacid (NH_2-CH_2-COOH) în mediu acid și în mediu bazic, știind că aceasta are proprietățile unei soluții tampon.

4.5.2.8. Aplicații ale reacțiilor cu schimb de protoni în industrie. Fabricarea acidului ortofosforic

Acidul ortofosforic este necesar producerii superfosfatului, a fosfatului de amoniu, de sodiu. Acidul ortofosforic are utilizări și în industria farmaceutică și alimentară.

În țara noastră se fabrică acid ortofosforic la Turnu Măgurele și Valea Călugărească.

Există două procedee pentru obținerea acidului ortofosforic :

— procedeul umed, care folosește fosfați naturali ca materie primă. Prin tratarea acestora cu acid sulfuric se obține acid ortofosforic ;

— procedeul termic, utilizînd de asemenea fosfați naturali, are ca principiu reducerea acestora cu cărbune, în cuptor electric. Fosforul rezultat se oxidează la pentaoxid de fosfor care cu apa formează acidul ortofosforic.

În țara noastră se folosește procedeul umed, la care se disting următoarele faze :

— Măcinarea minereului și tratarea lui cu acid sulfuric. Ecuația reacției care are loc este :

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 10\ H_2SO_4 + 20\ H_2O = 6\ H_3PO_4 + 10\ CaSO_4 \cdot 2\ H_2O + 2\ HF$$

Deoarece în fosforite se găsește și carbonat de calciu, acesta reacționează și el cu H_2SO_4 :

$$CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2\ H_2O + CO_2$$

— Separarea HF, care rezultă din prima reacție, se realizează în urma combinării HF cu SiO_2 din minereu ; se formează SiF_4, gaz ușor de îndepărtat

$$SiO_2 + 4\ HF = SiF_4 + 2\ H_2O$$

— Separarea soluției de acid ortofosforic de sulfatul de calciu și de restul de minereu nedescompus se realizează prin filtrare în vid.

— Acidul ortofosforic 35%, separat, se concentrează în continuare la vid. În cursul acestei operații se mai volatilizează și restul de SiF_4 și HF.

Concentrarea poate ajunge pînă la o soluție de 70% acid ortofosforic care se poate utiliza în scopurile arătate la început.

4.5.3. ECHILIBRE ÎN SISTEME REDOX

S-a arătat că reacțiile redox reprezintă în esență un sistem format din două reacții, una de reducere și cealaltă de oxidare.

Se știe că ionul Fe^{3+} se poate reduce la Fe^{2+}, dacă acesta se află în prezența ionului Sn^{2+}. Reacțiile care au loc sînt :

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad Sn^{2+} - 2\,e^- \rightleftarrows Sn^{4+}$$

Cum electronul nu poate exista liber, el trece de la un ion la altul în timpul procesului de oxido-reducere ; reacțiile date trebuie privite ca un sistem unitar în echilibru :

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

În această reacție de echilibru Fe^{3+} reprezintă forma oxidată, Fe^{2+} este forma redusă, Sn^{4+} este forma oxidată, iar Sn^{2+} este forma redusă. Generalizînd reacția dată pentru orice tip de oxidant sau reducător se poate scrie relația :

$$p\ ox_1 + m\ red_2 \rightleftarrows p\ red_1 + m\ ox_2$$

Aplicînd acestui sistem legea acțiunii maselor, se găsește expresia constantei de echilibru :

$$K_{redox} = \frac{[red_1]^p \cdot [ox_2]^m}{[ox_1]^p \cdot [red_2]^m}\ .$$

Astfel, în cazul particular al reacțiilor ce urmează, expresia constantei va fi:

$$Sn^{2+} + 2\ Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2\ Fe^{2+}$$

$$K = \frac{[Sn^{4+}] \cdot [Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}$$

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

$$K = \frac{[Mn^{2+}] \cdot [Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-] \cdot [Fe^{2+}]^5 [H^+]^8}\ .$$

Sistemele redox sînt procese unitare, alcătuite din două reacții ce se desfășoară în sensuri contrare, demonstrînd existența unui echilibru dinamic. Acest echilibru poate fi deplasat într-un sens sau altul, în funcție de concentrația participanților la reacție, de temperatură, de *p*H-ul soluției.

Tendința de a accepta electroni sau de a-i ceda este foarte diferită de la un sistem la altul. O măsură a puterii oxidante sau reducătoare a unui sistem este dată de valoarea potențialului de oxidare standard, determinat în raport cu potențialul standard al electrodului de hidrogen (vezi anexa 1).

Temă. Se dau sistemele:

$$Mn^{2+} + 2\,H_2O \rightleftarrows 2e^- + MnO_2 + 4\,H^+$$

$$Mn^{2+} + 4\,H_2O \rightleftarrows 5e^- + MnO_4^- + 8\,H^+$$

Să se precizeze, consultînd datele din anexa 1, care din cele două sisteme are putere oxidantă mai mare și să se exemplifice pe o reacție cunoscută.

4.5.4. ECHILIBRE CU FORMARE DE COMPLECȘI

O altă categorie de reacții chimice sînt acelea care au ca rezultat formarea de combinații complexe.

E. Se introduc într-o eprubetă 2—3 ml dintr-o soluție de $CuSO_4$, și apoi se adaugă o soluție apoasă de amoniac pînă la apariția precipitatului de culoare verde-albastră.

Se adaugă în continuare o soluție de amoniac pînă la dizolvarea precipitatului; se observă că în eprubetă culoarea soluției se schimbă în albastru intens.

Ecuația reacției care a avut loc este:

$$CuSO_4 + 4\,NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

E. Într-o eprubetă ce conține 2—3 ml dintr-o soluție de $AgNO_3$ se introduce o soluție de HCl pînă la precipitarea AgCl. În continuare, se adaugă o soluție apoasă de amoniac, cînd se observă că precipitatul de clorură de argint se dizolvă.

Ecuațiile reacțiilor care au loc sînt:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

$$AgCl + 3\,NH_3 + H_2O = [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4Cl$$

E. Într-o eprubetă ce conține 2—3 ml din soluția unei sări de mercur (II) se introduce, cu picătura, o soluție de iodură de potasiu. Se observă că la început apare un precipitat roșu-portocaliu de iodură mercurică, ce se dizolvă la adăugarea unei noi cantități de soluție de iodură de potasiu.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:

$$HgCl_2 + 2\,KI = HgI_2 + 2\,KCl$$

$$HgI_2 + 2\,KI = K_2[HgI_4]$$

Se observă că în cele trei experiențe executate în laborator rezultatul reacțiilor chimice a fost obținerea unor combinații de un tip aparte, numite *combinații complexe*. Dacă se analizează structura acestor combinații se observă că în compoziția lor intră un atom (ionul metalic) și un număr variabil de molecule sau ioni legați coordinativ de ionul metalic central, acestea formînd împreună combinația complexă.

O combinație complexă este alcătuită dintr-un *atom central* în jurul căruia există molecule sau ioni numiți *liganzi*. În combinația complexă $[Ag(NH_3)_2]OH$ ionul Ag^+ este înconjurat de două molecule de NH_3, formînd ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$. În combinația complexă $K_2[HgI_4]$ ionul Hg^{2+} are în jurul lui 4 ioni I^- formînd ionul complex $[HgI_4]^{2-}$.

Totdeauna sarcina ionului complex este neutralizată de ioni de semn contrar.

Numărul de molecule sau ioni ce intră în structura unui ion complex poartă numele de *număr de coordinație*. Astfel, în compusul $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ numărul de coordinație este 4, iar în **$[Ag(NH_3)_2]OH$** numărul de coordinație este 2. În general, numărul de coordinație are valori între 2 și 6 și foarte rar acest număr are valoarea 7 sau 8.

Ca *atom central* în combinațiile complexe apar în majoritatea cazurilor metalele tranziționale.

Ca liganzi în acești compuși apar fie molecule neutre, ca: NH_3, H_2O, $H_2N - H_2C - CH_2 - NH_2$ (etilendiamina), C_5H_5N (piridina), dimetilglioxima; fie ioni, ca: F^-, Cl^-, I^-, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, SCN^- etc.

Sarcina ionului complex se stabilește ținînd seama de sarcina ionului central, precum și de sarcinile liganzilor. Astfel, dacă *liganzii* sînt *molecule neutre*, sarcina ionului complex este dată de sarcina ionului central. În complexul $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, deoarece NH_3 este o moleculă neutră, iar ionul cupru are 2 sarcini pozitive, ionul va apărea încărcat astfel: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Dacă *liganzii* sînt *ionici*, sarcina ionului complex va fi egală cu suma algebrică dintre sarcina atomului central și sarcinile liganzilor. Astfel, în complexul $K_2[HgI_4]$ mercurul are sarcina 2 +, cei patru ioni I^- totalizează 4 sarcini negative, deci sarcina ionului complex va fi dată de suma $-4 + 2 = -2$. Ionul se va scrie: $[HgI_4]^{2-}$.

Temă. Știind că în ionii combinațiilor complexe de mai jos ionii centrali sînt: Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ag^+, Al^{3+}, Cr^{3+}, calculați sarcinile ionilor complecși $[Ni(CN)_4]$, $[Fe(CN)_6]$, $[Fe(H_2O)_6]$, $[Co(NH_3)_6]$, $[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Al(H_2O)_6]$, $[Cr(SCN)_6]$.

4.5.4.1. Nomenclatura combinațiilor complexe

Numele combinațiilor complexe se stabilește în funcție de părțile componente ale compusului:

— dacă *liganzii* sînt *molecule neutre* se va citi întîi gruparea din exteriorul parantezelor mari, apoi numărul de liganzi și apoi atomul central cu sarcina sa. De exemplu, denumirea următorilor compuși este:

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ — triclorură de hexaaquoaluminiu (3 +)

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ — triclorură de hexaaminocrom (3 +)

— dacă *liganzii* sînt *grupări ionogene* se citește în primul rînd numărul liganzilor, apoi atomul central cu sarcina sa sau sarcina ionului, și, în final, grupa sau grupările din afara parantezei mari. De exemplu, denumirea următorilor compuși este:

$K_4[Fe(CN)_6]$ — hexacianoferat (II) de potasiu sau hexacianoferat (4—) de potasiu.

$K_2[Ni(CN)_4]$ — tetracianonichelat (II) de potasiu sau tetracianonichelat (2—) de potasiu.

Temă. Denumiți următoarele combinații complexe:
$[Fe(H_2O)_6]Cl_3$, $Na_3[AlF_6]$, $[Co(NH_3)_6]Br_3$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $K_3[Fe(SCN)_6]$

4.5.4.2. Formarea combinațiilor complexe

S-a afirmat mai înainte că metalele tranziționale apar în combinațiile complexe ca atomi centrali și că liganzii se leagă coordinativ de acești atomi centrali. Această comportare a metalelor tranziționale, adică ușurința de a forma combinații complexe se poate explica prin teoria electronică a acizilor și bazelor emisă de Lewis. Deoarece atomii metalelor tranziționale au în structura lor electronică niveluri *d*, *s* sau *p* incomplet ocupate cu electroni, pe aceste niveluri se pot plasa perechile de electroni neparticipanți ai liganzilor. Se realizează astfel legături covalente coordinative, care asigură stabilitatea combinațiilor complexe respective. Conform teoriei lui Lewis atomul central se comportă ca un acid Lewis, deoarece el acceptă perechi de electroni, iar liganzii se comportă ca o bază Lewis, deoarece ei cedează perechi de electroni.

De exemplu, în reacția dintre AgCl și NH_3 a cărei ecuație se scrie :

$$AgCl + 2\,NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

argintul este un acid Lewis, iar molecula de amoniac este o bază Lewis.

4.5.4.3. Proprietățile combinațiilor complexe

Combinațiile complexe, în funcție de natura atomului central, precum și de aceea a liganzilor, manifestă stabilitate atît în stare solidă cît și în soluție.

Marea majoritate a combinațiilor complexe sînt solubile în apă sau în solvenți organici. Unele au o solubilitate redusă, altele sînt intens colorate. Foarte multe dintre aceste combinații se comportă ca electroliți, iar în soluție apoasă se disociază după scheme, ca :

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 4\,K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Dar ionii complecși suferă, la rîndul lor, o disociere secundară, însă într-o măsură foarte mică :

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6\,CN^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\,NH_3$$

Fiind aici cazul unor reacții de echilibru, aplicînd legea acțiunii maselor se găsesc relațiile :

$$K = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 1\cdot10^{-37}\ \text{ioni-g/l}$$

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 9\cdot10^{-8}\ \text{ioni-g/l.}$$

Acestea sînt constantele de disociere ale ionilor complecși, denumite și *constante de instabilitate* ; ele exprimă stabilitatea ionilor complecși.

Teme. **1.** Cercetați valorile constantelor de instabilitate date mai jos și precizați care dintre complecșii indicați au stabilitatea cea mai mare și care cea mai mică :

$$K = \frac{[Co^{2+}][NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]^{2+}} = 8\cdot10^{-6}\ \text{ioni-g/l}$$

$$K = \frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 4\cdot10^{-10}\ \text{ioni·g/l}$$

$$K = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[HgI_4]^{2-}} = 5\cdot10^{-31}\ \text{ioni·g/l}$$

$$K = \frac{[Cd^{2+}][Cl^-]^4}{[CdCl_4]^{2-}} = 9\cdot10^{-3}\ \text{ioni·g/l}$$

$$K = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 5\cdot10^{-14}\ \text{ioni·g/l}$$

$$K = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^+} = 1\cdot10^{-21}\ \text{ioni·g/l}$$

$$K = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}} = 1\cdot10^{-44}\ \text{ioni·g/l}$$

2. Scrieți expresia constantelor de instabilitate pentru următorii ioni complecși:

$[Co(CN)_4]^{2-}$ $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ $[CdI_4]^{2-}$

$[Fe(SCN)_6]^{3-}$ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

4.5.4.4. Aplicații ale combinațiilor complexe

Cele mai frecvente utilizări ale combinațiilor complexe sînt în analiza chimică. O serie de ioni ai metalelor, datorită ușurinței de a forma combinații complexe, caracterizate prin culoare intensă sau prin solubilitate redusă, se pot determina prin analiză calitativă sau cantitativă.

În continuare se dau cîteva exemple de identificare a unor ioni.

E. Într-o eprubetă se introduc 2–3 ml dintr-o soluție de $FeCl_3$ în care se adaugă o soluție apoasă de $K_4[Fe(CN)_6]$. Se observă apariția unui precipitat albastru (albastru de Berlin) insolubil în apă și în acid clorhidric diluat.

Ecuația reacției este :

$$4\,FeCl_3 + 3\,K_4[Fe(CN)_6] = \underset{\substack{\text{precipitat albastru}\\\text{(albastru de Berlin)}}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} + 12\,KCl$$

Reacția este caracteristică pentru ionul Fe^{3+} ; dacă soluția ce conține ioni Fe^{3+} este foarte diluată, reacția, fiind specifică, se obține o soluție albastră ceea ce permite determinarea prezenței Fe^{3+} în urme.

E. Într-o eprubetă se introduc 2—3 ml soluție de $FeCl_3$ peste care se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de KSCN. Se formează un complex de culoare roșu închis.

Ecuația reacției este :

$$Fe^{3+} + 6\,SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

În cazul în care ionii Fe^{3+} sînt în cantitate mică, se obține o culoare roz-roșu, reacția fiind utilizată la determinarea cantitativă a ionului Fe^{3+} în oțeluri, aliaje, minereuri.

E. Într-o eprubetă în care se găsesc 2—3 ml soluție concentrată de $Co(NO_3)_2$ se adaugă 1—2 ml eter etilic și apoi o soluție de KSCN. Se obține o colorație intens albastră, caracteristică pentru Co^{2+}.

Ecuația reacției este :

$$Co^{2+} + 4\ SCN^- \rightleftarrows [Co(SCN)_4]^{2-}$$

E. Într-o eprubetă în care se află 2—3 ml dintr-o soluție de $CuSO_4$ se adaugă cîteva picături de acid acetic și apoi 2 ml dintr-o soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$. Se observă formarea unui precipitat de culoare brun-roșcată.

Ecuația reacției este :

$$2\ CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6] + 2\ K_2SO_4$$

Dacă ionii de Cu^{2+} sînt în concentrație mică, în soluție se obține o colorație roz, reacția permițînd punerea în evidență a cuprului în urme.

E. Într-o eprubetă se introduc 2—3 ml soluție de $HgCl_2$, se introduce în picătură o soluție de KI pînă la dizolvarea precipitatului roșu de iodură mercurică format la început. Apoi se introduc în eprubetă cîteva picături de soluție de hidroxid de potasiu. Din soluția astfel preparată se iau într-o altă eprubetă 2—3 ml, peste care se adaugă o soluție ce conține amoniac. Se observă apariția unui precipitat roșu-brun.

Ecuațiile reacțiilor sînt :

$$HgCl_2 + 2\ KI = HgI_2 + 2\ KCl$$

$$HgI_2 + 2\ KI = K_2[HgI_4]$$

$$NH_3 + 2\ K_2[HgI_4] + 3\ KOH = \left[O\left\langle \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} \right\rangle NH_2\right]^+ I^- + 7\ KI + 2\ H_2O$$

Reacția este utilizată și la determinarea cantitativă a amoniacului.

E. Într-o eprubetă ce conține 3 ml soluție de $AlCl_3$ se introduce, în picături, o soluție de NaOH. Se observă apariția unui precipitat gelatinos alb de hidroxid de aluminiu. Dacă se continuă adăugarea de NaOH se observă dizolvarea precipitatului.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt :

$$AlCl_3 + 3\ NaOH = Al(OH)_3 + 3\ NaCl$$

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

tetrahidroxoaluminat (III) de sodiu

4.5.5. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE

4.5.5.1. Solid – gaz

E. Într-o eprubetă luați o mică cantitate de carbonat de cupru ($CuCO_3$) încălziți eprubeta și identificați gazul degajat cu ajutorul apei de var.

Expresia legii acțiunii maselor se simplifică, cînd sistemul este alcătuit dintr-o fază solidă și o fază gazoasă. Pentru a pune în evidență acest fapt să scriem ecuația reacției executate :

$$CuCO_3 \rightleftarrows CuO + CO_2$$

Constanta legii acțiunii maselor, în funcție de presiune, capătă forma :

$$K_P = \frac{P_{CuO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CuCO_3}}$$

Întrucît componentele solide CuO și $CuCO_3$ au o presiune de vapori constantă, pentru o temperatură dată, presiunile lor de vapori pot fi înglobate în constanta de echilibru. Astfel :

$$K_P = P_{CO_2}.$$

Reacția de descompunere a carbonatului de calciu prezintă o deosebită importanță practică, oxidul de calciu obținut fiind varul nestins.

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

Constanta de echilibru pentru acest sistem este :

$$K_P = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}}$$

Făcînd un raționament analog cu cel de mai sus, constanta capătă expresia :

$$K_P = P_{CO_2}$$

Rezultă că presiunea dioxidului de carbon corespunzătoare stării de echilibru a sistemului este independentă de cantitățile în care se găsesc fazele solide, însă depinde de temperatură.

Astfel, la 800°C presiunea CO_2 este egală cu presiunea atmosferică normală. Această temperatură, la care presiunea de echilibru este egală cu presiunea atmosferică, se numește *temperatură de disociere nominală.*

Un alt exemplu de echilibru în sistem eterogen solid—gaz îl constituie reacția dintre fier și vapori de apă :

$$3\ Fe(s) + 4\ H_2O(g) \rightleftarrows Fe_3O_4(s) + 4\ H_2(g)$$

Deoarece presiunile componentelor solide pot fi incluse în constantele de echilibru, se poate scrie :

$$K_P = \frac{P^4_{H_2}}{P^4_{H_2O}} \text{ sau } K_P = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

În stare de echilibru raportul presiunilor parțiale este constant. Tot în clasa echilibrelor chimice solid-gaz se pot încadra procesele de disociere termică a : oxizilor, peroxizilor, sulfaților, hidraților, amoniacaților.

Temă. Studiați experimental descompunerea termică a $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$.

4.5.5.2. Solid – lichid. Produs de solubilitate

La dizolvarea unei substanțe solide într-un solvent, din rețeaua cristalină a solventului se rup continuu particule care se împrăștie în solvent. Procesul de dizolvare are loc continuu, pînă în momentul atingerii unei

stări de echilibru (soluție saturată). Odată atinsă starea de echilibru pentru o temperatură dată, nu înseamnă că dizolvarea încetează, ci la suprafața de contact dintre soluție și substanța solidă are loc în continuare un schimb de particule, respectiv pe măsură ce substanța se dizolvă, în aceeași măsură particulele de solvat din soluție reformează substanța solidă. Deci, în soluțiile saturate în care se atinge limita de solubilitate a unei substanțe, numărul de particule care se rup din rețeaua cristalină devine egal cu numărul de particule care reformează substanța.

E. Se iau trei eprubete în care se introduc cîte 5 ml din următoarele soluții apoase: $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ și, respectiv, $BaCl_2$. Se adaugă după aceea în fiecare eprubetă 2—3 ml dintr-o soluție de K_2CrO_4; se observă apariția precipitatelor de cromați ale celor trei cationi: Ag_2CrO_4 roșu-brun, $PbCrO_4$ și $BaCrO_4$ galbene.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:

$$2\,AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 \downarrow + 2\,KNO_3$$
$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 \downarrow + 2\,KNO_3$$
$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 \downarrow + 2\,KCl$$

E. În două pahare cilindrice de 100 ml se introduc, pe rînd, cîte 5 ml din soluțiile următoare: $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2$. Se diluează fiecare din soluțiile din pahar cu cîte 50 ml apă distilată. După realizarea acestei operații se adaugă în fiecare pahar, cu pipeta, cîte 2—3 picături de H_2SO_4 diluat. Se observă că apare o tulbureală. Dacă se continuă să se adauge din soluția de acid sulfuric, se vede că precipitarea devine din ce în ce mai abundentă.

Se lasă un timp să se depună precipitatele obținute și în soluțiile limpezi se lasă să mai cadă 1—2 picături din soluția de H_2SO_4. Continuînd această operație se ajunge, la un moment dat, ca la adăugarea unei noi cantități de H_2SO_4 să nu se mai observe formarea de precipitat.

Aceste două experiențe au demonstrat că fenomenul de precipitare este un fenomen complex, care are loc în mai multe faze.

La început, prin adăugarea de cantități mici de reactiv, H_2SO_4, s-a format un precipitat în cantitate mică. Prin adaos în continuare de reactiv de precipitare, H_2SO_4, soluția devine saturată și apoi suprasaturată. Precipitarea este terminată în momentul în care între precipitatul depus și soluția saturată se stabilește un echilibru dinamic, cînd numărul ionilor care se depun pe suprafața precipitatului (în unitatea de timp și la temperatura constantă) este egal cu numărul ionilor care trec în soluție în aceeași unitate de timp.

4.5.5.3. Calcularea valorii produsului de solubilitate

Notînd cu BA sarea greu solubilă, iar ionii săi cu B^+ și A^-, în soluția saturată va exista echilibrul:

$$(BA)_s \rightleftharpoons (BA)_1 \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

Aplicînd legea acțiunii maselor la această reacție de echilibru, rezultă:

$$\frac{[B^+][A^-]}{[BA]} = K \qquad (1)$$

[BA] este o mărime constantă, reprezintă concentrația fazei solide și se poate trece în valoarea lui K. În aceste condiții relația (1) ia forma:

$$[B^+][A^-] = K[BA] = P_{sBA} \qquad (2)$$

Aceasta este expresia generală a *produsului de solubilitate* a unui electrolit greu solubil, de forma BA.

Știind că produsul de solubilitate este mărimea care indică posibilitatea de a trece un ion într-o formă greu solubilă, se precizează că are o importanță deosebită cunoașterea acestei mărimi în alegerea metodelor de analiză calitativă și cantitativă, precum și în separarea unor săruri în industria de îngrășăminte, produse clorosodice etc. Din valoarea produsului de solubilitate se poate calcula *solubilitatea* compusului, notată cu S. Aceasta se exprimă în grame la litru, sau în moli la litru.

$$[B^+] = [A^-] = S$$

Relația între P_{sBA} și S apare evidentă:

$$P_{sBA} = [B^+]^2 = [A^-]^2 = S^2$$

De aici se poate calcula concentrația în ioni-g/l pentru ionii electrolitului de tip BA.

$$[B^+] = [A^-] = S = \sqrt{P_{sBA}}$$

În anexa 5 se dau cîteva valori ale produselor de solubilitate ale unor compuși greu solubili.

Se observă din anexa 5 că valoarea produsului de solubilitate pentru o serie de compuși variază în limite foarte largi, ceea ce înseamnă că solubilitatea electroliților variază în același mod.

După solubilitatea în apă, electroliții pot fi împărțiți în trei grupe:

a. electroliți greu solubili, cu $S \leqslant 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l;

b. electroliți cu solubilitate medie, cu $S \geqslant 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l;

c. electroliți ușor solubili.

Se poate afirma că nu există substanțe *insolubile*, ci numai substanțe *greu solubile*.

În practica analizelor de laborator este important să se cunoască comportarea sistemului:

$$\underset{\text{fază solidă}}{BA} \rightleftarrows \underset{\text{soluție saturată}}{B^+ + A^-}$$

în care substanța BA este un electrolit greu solubil.

Într-un astfel de sistem, cînd soluția saturată a electrolitului greu solubil se găsește în contact cu faza solidă, dacă variază concentrația unui singur ion, echilibrul sistemului se deplasează într-un sens sau altul:

— la mărirea concentrației ionilor, echilibrul se deplasează de la dreapta la stînga și o anumită parte din electrolit precipită;

— la micșorarea concentrației ionilor, echilibrul se deplasează de la stînga la dreapta și are loc dizolvarea fazei solide.

Concluzia este că dacă produsul concentrației ionilor exprimat în moli/l depășește valoarea produsului de solubilitate, are loc precipitarea electrolitului; dacă produsul concentrației ionilor nu atinge valoarea produsului de solubilitate, electrolitul nu precipită, iar în prezența fazei solide acesta trece în soluție.

Exemplu. Dacă într-o soluție 0,01 *M* de $Pb(NO_3)_2$ se introduc 0,01 moli de H_2SO_4 se precipită $PbSO_4$. Produsul concentrației ionilor este: $[Pb^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}] = 0{,}01\cdot 0{,}01 = 1\cdot 10^{-4}$ ioni-g/l și întrece astfel valoarea produsului de solubilitate a $PbSO_4$, care este $P_{sPbSO_4} = 2\cdot 10^{-8}$. Majoritatea ionilor de plumb precipită sub formă de $PbSO_4$, iar în soluție concentrația lor devine:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{P_{sPbSO_4}} = \sqrt{2\cdot 10^{-8}} = 1{,}4\cdot 10^{-4} \text{ ioni-g/l.}$$

Pentru a asigura precipitarea mai completă a ionului Pb^{2+}, se adaugă un exces de H_2SO_4 (0,05 mol/l). În acest caz concentrația ionului Pb^{2+} în soluție scade și devine egală cu:

$$[Pb^{2+}] = \frac{P_{sPbSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{2\cdot 10^{-8}}{5\cdot 10^{-2}} = 0{,}4\cdot 10^{-6} \text{ ioni-g/l}$$

Teme. 1. Considerînd valorile produsului de solubilitate trecute în anexa 5, precizați sub ce formă se pot precipita complet din soluție apoasă următorii ioni: Ag^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cu^+ și Cu^{2+}.

2. Introduceți în două eprubete cîte 2—3 ml soluție de $CaCl_2$ și adăugați apoi în prima eprubetă 2—3 ml soluție K_2CrO_4, iar în cea de a doua 2—3 ml soluție de $(NH_4)_2C_2O_4$. Ce observați?

— Scrieți ecuațiile reacțiilor ce au avut loc.

— Explicați cele observate, ținînd seama de datele din anexa 5 referitoare la valoarea produsului de solubilitate.

4.5.5.4. Influența diferiților factori asupra solubilității precipitatelor

Efectul concentrației ionilor de hidrogen. Concentrația ionilor de hidrogen are o importanță mare în procesul de precipitare.

E. Se iau în două eprubete cîte 2—3 ml din soluțiile apoase de $AgNO_3$ și $CaCl_2$. În eprubeta cu soluția de $AgNO_3$ se adaugă acid clorhidric. Reacția care are loc este:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

În eprubeta cu soluția de $CaCl_2$ se introduce acid oxalic. Reacția care are loc este:

$$CaCl_2 + H_2C_2O_4 \rightleftarrows CaC_2O_4\downarrow + 2\,HCl$$

În ambele cazuri se obțin precipitate, dar aceste reacții se pot discuta ca două cazuri diferite din punct de vedere al echilibrului ionic ce se stabilește în soluție și al influenței concentrației ionilor de hidrogen.

În primul caz reacția de precipitare are loc fără o variație apreciabilă a *p*H-ului soluției. Ionul Cl^-, cu care s-a realizat precipitarea, este anionul unui acid tare (HCl), iar în urma reacției a rezultat HNO_3, un acid de aceeași tărie, deci *p*H-ul soluției nu este influențat. Precipitatul de AgCl este deci stabil față de HNO_3 rezultat.

În cel de-al doilea caz procesul de precipitare al oxalatului de calciu este însoțit de dizolvarea parțială a precipitatului, datorită apariției HCl, în urma reacției chimice. HCl fiind un acid mai tare decît $H_2C_2O_4$, în mediu

concentrația în ioni hidrogen $[H^+]$ este mare; acest fapt determină micșorarea concentrației în ioni oxalat ($C_2O_4^{2-}$), furnizați de $H_2C_2O_4$, acid slab; în consecință, nu se poate atinge produsul de solubilitate al CaC_2O_4 (egal cu $1\cdot 10^{-10}$) pentru ca întreaga cantitate de Ca^{2+} să treacă sub formă de precipitat.

Echilibrul sistemului

$$\underset{\text{fază solidă}}{CaC_2O_4} \rightleftharpoons \underset{\text{soluție saturată}}{Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}} \xrightarrow{2H^+} H_2C_2O_4$$

se deplasează de la stînga la dreapta, sub acțiunea ionilor de hidrogen, cu formarea moleculelor de $H_2C_2O_4$. Luînd în considerare concentrația ionilor $C_2O_4^{2-}$ în soluția saturată de CaC_2O_4;

$$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] = \sqrt{P_{sCaC_2O_4}} = 5\cdot 10^{-5} \text{ ioni-g/l}$$

și cunoscînd că valorile constantelor de disociere ale $H_2C_2O_4$ sînt:

$$K_1 = 7\cdot 10^{-2} \text{ și } K_2 = 6\cdot 10^{-5}$$

se deduce:

$$K = K_1\cdot K_2 = \frac{[H^+]^2\cdot[C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]} = 4{,}2\cdot 10^{-6}$$

Concentrația acidului oxalic care se formează din $5\cdot 10^{-5}$ ioni-g/l $C_2O_4^{2-}$ se poate considera cu aproximație egală cu $5\cdot 10^{-5}$, iar la o concentrație a ionilor de hidrogen, $[H^+] = 0{,}1$, concentrația ionilor oxalat va fi:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{5\cdot 10^{-5}\cdot 4{,}2\cdot 10^{-6}}{0{,}01} = 2\cdot 10^{-8} \text{ ioni-g/l}$$

În consecință, cantitatea de ioni oxalat este mai mică decît cea necesară atingerii valorii de $5\cdot 10^{-4}$ ioni-g/l, care asigură precipitarea. Deci, în mediu acid, CaC_2O_4 nu precipită total, iar dacă se adaugă HCl, CaC_2O_4 se dizolvă.

În concluzie, se poate afirma că solubilitatea tuturor sărurilor ce conțin anionul unui acid slab crește o dată cu creșterea concentrației ionilor de hidrogen (se dizolvă în mediu acid).

Exemple: fluorurile, oxalații, unele sulfuri, carbonații etc.

Precipitarea hidroxizilor. Se realizează cu ajutorul unei soluții de hidroxid alcalin, sau soluție apoasă de amoniac. În aceste cazuri, concentrația ionului HO^- depinde în primul rînd de concentrația ionului H^+, după relația:

$$[H^+]\cdot[HO^-] = 1\cdot 10^{-14}$$

Diferiții cationi precipită din soluțiile lor sub formă de hidroxizi, la diferite valori ale *p*H-ului soluției, în funcție de valoarea produsului de solubilitate al hidroxizilor care se formează.

E. Se iau într-o eprubetă 4 ml soluție de $MgCl_2$ 0,01 *M* și se adaugă cu picătura o soluție apoasă de NH_3.

$$MgCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

Se observă că precipitarea are loc treptat și că, la prima picătură adăugată, precipitatul de $Mg(OH)_2$ se dizolvă la agitare. $Mg(OH)_2$ precipită numai cînd concentrația HO^- atinge valoarea

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{P_{s\,Mg(OH)_2}}{0{,}01}} = \sqrt{\frac{6\cdot10^{-12}}{1\cdot10^{-2}}} = 2{,}5\cdot10^{-5},$$

adică la pH = 9,4 (se verifică cu hîrtia indicatoare de pH). Precipitarea totală se realizează cînd $[Mg^{2+}] \leqslant 1\cdot10^{-5}$ ioni-g/l, deci cînd :

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{P_{s\,Mg(OH)_2}}{1\cdot10^{-5}}} = \sqrt{6\cdot10^{-7}} = 7{,}7\cdot10^{-4},$$

adică la pH = 10,9.

Explicația este dată de faptul că în reacția dintre $MgCl_2$ și soluția apoasă de amoniac rezultă NH_4Cl, sarea unui acid tare (HCl) cu o bază slabă (NH_3). Datorită hidrolizei NH_4Cl, pH-ul soluției scade, determinînd o scădere a concentrației ionilor HO^-. În această situație, în soluția saturată de $Mg(OH)_2$, concentrația ionului HO^- este :

$$[HO^-] = \sqrt[3]{2P_{s\,Mg(OH)_2}} = \sqrt[3]{2\cdot6\cdot10^{-12}} = 2{,}3\cdot10^{-4};$$

iar în prezența a 0,1 moli NH_4Cl

$$[HO^-] = \frac{2\cdot10^{-5}\cdot2\cdot10^{-4}}{10^{-1}} = 4\cdot10^{-8} \text{ ioni-g/l},$$

deci mult prea mică pentru a atinge o valoare de $[HO^-] \sim 10^{-5}$ ioni-g/l necesară precipitării $Mg(OH)_2$.

Referindu-ne la faptul arătat mai sus, că $Mg(OH)_2$ precipită la pH = = 10,9, se observă că în prezența clorurii de amoniu pH-ul soluției este egal cu 6, deci este mult prea acid. În consecință, $Mg(OH)_2$ nu precipită în prezența sărurilor de amoniu. Precipitarea selectivă cu soluție apoasă de amoniac a hidroxizilor unor cationi, în prezența NH_4Cl, se bazează pe proprietatea unor cationi de a forma hidroxizi la valori diferite ale pH-ului soluției. Proprietatea aceasta este utilizată în chimia analitică pentru separarea și identificarea diferiților ioni.

Astfel, se cunoaște că :

— hidroxizii următorilor cationi : Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ag^+, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, precipită la pH $\geqslant$ 7,5 și nu sînt precipitați de amoniac în prezența clorurii de amoniu (amestec tampon) ;

— hidroxizii următorilor cationi : Sn^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} precipită la pH $\leqslant$ 7,5 și sînt precipitați total de amoniac în prezența NH_4Cl.

Precipitarea sulfurilor. Ionii metalelor grele au proprietatea de a forma cu H_2S sulfuri greu solubile. Precipitarea acestor sulfuri este influențată de pH-ul soluției, permițînd împărțirea în două grupe a cationilor acestor metale.

Din prima grupă fac parte cationii care pot precipita cu H_2S în mediu acid, avînd un produs de solubilitate foarte mic ; de exemplu, sulfurile metalelor Ag, Hg, Pb, Cu, Cd, As, Sb, Sn. Din grupa a II-a fac parte cationii care precipită cu H_2S în mediu neutru sau slab alcalinizat cu NH_4OH (sau cu $(NH_4)_2S$), avînd un produs de solubilitate mai mare ; de exemplu, sulfurile metalelor Co, Ni, Fe, Zn, Mn.

E. Se introduc în 2 eprubete cîte 2—3 ml din soluțiile de $CuSO_4$ și $Pb(NO_3)_2$. Se adaugă în ambele eprubete cîte 1 ml HCl și apoi se trece un curent de H_2S. Se observă apariția precipitatelor de CuS și PbS de culoare neagră.

Ecuațiile reacțiilor sînt :

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2\,HNO_3$$

E. Se introduc în 2 eprubete cîte 2—3 ml din soluțiile de $MnSO_4$ și $FeCl_3$. Se alcalinizează cu o soluție apoasă de NH_3 și se trece un curent de H_2S, cînd precipită sulfurile : MnS — roz și Fe_2S_3 — neagră.

Ecuațiile ionice sînt :

$$Mn^{2+} + S^{2-} = MnS\downarrow$$

$$2\,Fe^{3+} + 3\,S^{2-} = Fe_2S_3\downarrow$$

După obținerea sulfurilor se adaugă în fiecare eprubetă HCl 2 *N*. Se observă dizolvarea acestora.

Pentru a explica cele observate în experiențele de mai sus este necesar să se țină seama de constantele de ionizare ale H_2S, de produsele de solubilitate ale sulfurilor care se formează și de efectul variației $[H^+]$ asupra mediului de reacție.

Acidul sulfhidric este un acid slab care ionizează în 2 trepte. Prima treaptă de ionizare este :

$$H_2S \rightleftarrows HS^- + H^+$$

Aplicînd legea acțiunii maselor, expresia constantei de ionizare va fi :

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1\cdot10^{-7}$$

în treapta a II-a se formează ionii :

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

constanta de ionizare este :

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1\cdot10^{-14}$$

Constanta totală de ionizare va fi :

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K = K_1\cdot K_2 = 1\cdot10^{-22}$$

deoarece gradul de ionizare al H_2S este foarte mic $[H_2S]$ se poate considera constantă și practic egală cu concentrația totală a H_2S și de aceea poate fi înglobată în constanta de ionizare. Se poate scrie :

$$[H^+]^2[S^{2-}] = K[H_2S] = 1\cdot10^{-22}[H_2S]$$

O soluție apoasă saturată de H_2S la temperatura camerei este socotită aproximativ de concentrația 0,1 mol/l H_2S, deci :

$$[H^+]^2[S^{2-}] = 1\cdot10^{-22}\cdot1\cdot10^{-1} = 1\cdot10^{-23},$$

de unde se poate deduce

$$[S^{2-}] = \frac{1 \cdot 10^{-23}}{[H^+]^2}$$

Deoarece prin adaos de acid sau bază se poate varia *p*H-ul soluției se observă că și $[S^{2-}]$ va putea varia în limite foarte mari. În tabelul 4.12 se dau cîteva valori pentru a exemplifica cele spuse.

Tabelul 4.12

*p*H	0,5	1,5	2,4	3,7	4,7	7,0	9,3	13
$[S^{2-}]$	$1 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Din datele din tabel și cunoscînd produsul de solubilitate (anexa 5) se poate determina cantitatea necesară de H_2S pentru ca o sulfură să precipite într-un anumit mediu de reacție.

Astfel, știind că valoarea produsului de solubilitate a PbS este $4{,}2 \cdot 10^{-28}$ și că precipitarea unui ion este completă cînd concentrația lui rămasă în soluție este $\cong 10^{-5}$ ioni-g/l se poate găsi concentrația în S^{2-} și apoi valoarea corespunzătoare a *p*H-ului.

Astfel, dacă : $[Pb^{2+}] = 3 \cdot 10^{-15}$
atunci :

$$[S^{2-}] = \frac{P_{sPbS}}{[Pb^{2+}]} = \frac{4{,}2 \cdot 10^{-28}}{3 \cdot 10^{-15}} = 1{,}4 \cdot 10^{-13} \text{ ioni-g/l.}$$

Consultînd datele din tabelul 4.12 reiese că valoarea *p*H-ului, în funcție de această concentrație a ionului S^{2-}, trebuie să fie $\cong 4$, ceea ce înseamnă că precipitarea PbS are loc în mediu acid.

Acest lucru constituie una din condițiile ce trebuie respectate pentru determinarea plumbului sub formă de PbS, în analiza chimică.

Influența ionului comun. În cazul unei sări greu solubile de forma BA, în soluție saturată există următorul echilibru :

$$BA \rightleftarrows B^+ + A^-$$

Așa cum s-a mai arătat, $P_{sBA} = [B^+][A^-]$,
de unde :

$$[B^+] = \frac{P_{sBA}}{[A^-]}$$

și

$$[A^-] = \frac{P_{sBA}}{[B^+]}$$

Se observă că mărind concentrația unuia din ioni, $[A^-]$ sau $[B^+]$, cu aceeași cantitate, se produce o scădere a solubilității sării BA. Dacă, de exemplu, în soluția saturată de AgCl (în care există un echilibru între precipitatul de AgCl, ionii Cl^- și ionii Ag^+) se introduce o cantitate mică în exces de ioni de Cl^- (soluție de NaCl), sub acțiunea ionului comun (Cl^-) din soluție

începe să se depună o nouă cantitate de AgCl și ea va precipita în continuare pînă ce produsul concentrației ionilor de Cl^- și Ag^+ rămași în soluție va egala produsul de solubilitate.

Un exemplu numeric va ilustra această considerație.

Știind că $P_{sAgCl} = 1 \cdot 10^{-10}$ și că în soluția saturată de AgCl se adaugă aceleași cantități din soluțiile de NaCl de concentrațiile 0,001 *M*, 0,01 *M* și 0,1 *M* se calculează $[Ag^+]$ și variația acesteia în prezența ionului comun.

$$[Ag^+] = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{0{,}001} = 10^{-7} \text{ ioni-g/l}$$

$$[Ag^+] = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{0{,}01} = 10^{-8} \text{ ioni-g/l}$$

$$[Ag^+] = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{0{,}1} = 10^{-9} \text{ ioni-g/l}$$

Dacă solubilitatea AgCl în soluție apoasă saturată este $\cong 10^{-5}$ mol/l, și deci $[Ag^+] \cong 10^{-5}$ ioni-g/l, atunci concentrația de ioni de Ag^+ în prezența soluției de NaCl 0,001 *M* se reduce de 100 ori, în prezența soluției 0,01 *M* se reduce de 1 000 ori, ajungînd să se reducă de 10 000 ori în prezența soluției 0,1 *M* NaCl.

Concluzie. Sărurile care au ion comun cu ionii precipitatului determină micșorarea solubilității acestuia.

4.5.5.5. Aplicații. Fabricarea carbonatului de sodiu

Carbonatul de sodiu este un produs al industriei chimice anorganice de o importanță deosebită, utilizările cele mai importante ale sodei calcinate fiind în industria sticlei, industria textilă, la vopsirea fibrelor, la epurarea apei, în siderurgie, la fabricarea prafurilor de spălat.

Carbonatul de sodiu anhidru, soda calcinată se prezintă sub formă de praf alb, amorf, opac, solubil în apă. Din soluțiile apoase prin cristalizare se separă $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$.

La noi în țară cele mai mari combinate unde se obține sodă calcinată sînt la Govora și Borzești.

Cele mai bogate zăcăminte de NaCl de mare puritate, 96—98%, se găsesc la Slănic Prahova, Ocnele Mari, Tîrgu Ocna, Ocna Mureșului și Praid.

Cererea tot mai mare de sodă calcinată a determinat în ultimii ani o dezvoltare tot mai mare a exploatării și o valorificare superioară a zăcămintelor de sare din țara noastră cu realizarea de produse de cea mai bună calitate.

Procedeul prin care se obține astăzi carbonatul de sodiu este cunoscut sub denumirea de **procedeul sodei amoniacale.** Acest procedeu utilizează ca materii prime clorura de sodiu, calcarul și cocsul, iar ca materie primă

auxiliară, amoniacul. Reacțiile care stau la baza procesului de obținere a Na_2CO_3 sînt :

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

$$2\,NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Fazele principale ale procesului sînt :

1. *Purificarea saramurii* (soluție de NaCl)

Deoarece saramura cu 305—310 g/l NaCl mai conține și săruri de calciu și de magneziu, este necesară îndepărtarea acestora. Prezența ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+} poate duce la formarea de cruste de $CaCO_3$ și $MgCO_3$, pe pereții conductelor și recipienților instalației de fabricare și deci la înfundarea lor.

Pentru aceasta, saramura se tratează cu lapte de var și carbonat de sodiu. Au loc reacțiile :

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + Mg(OH)_2$$

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 = 2\,Na^+ + CaCO_3$$

$Mg(OH)_2$ și $CaCO_3$ se îndepărtează prin sedimentare și decantare.

2. *Saturarea saramurii cu amoniac*

Se realizează în coloane de absorbție cu talere și clopote și se bazează pe proprietatea amoniacului de a se dizolva în apă :

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH \quad \Delta H = -35{,}1\ kJ$$

Această operație se realizează înaintea introducerii CO_2 în saramură, deoarece CO_2 se dizolvă greu în saramură simplă, dar se dizolvă ușor în saramura amoniacală, deci saramura amoniacală are o capacitate mare de reținere a CO_2.

Deoarece absorbția amoniacului în apă are loc cu degajare de căldură, soluția se încălzește puternic și s-ar putea produce desorbția amoniacului. Din aceste motive soluția este răcită permanent cu ajutorul schimbătoarelor de căldură și menținută la temperaturi de 28—32°C.

3. *Carbonatarea saramurii și precipitarea*

Constă în tratarea saramurii amoniacale cu CO_2 cînd au loc reacțiile :

$$2\,NH_4OH + CO_2 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NH_4HCO_3$$

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

În soluție se găsesc de fapt 2 săruri NH_4HCO_3 și $NaHCO_3$. Datorită diferenței mari de solubilitate dintre ele la o suprasaturare a saramurii cu CO_2 precipită carbonatul acid de sodiu. În tabelul 4.13 sînt trecute solubilitățile celor două săruri la diferite temperaturi :

Tabelul 4.13

t °C	0°C	20°C	40°C	60°C	
S g substanță în 100 g soluție	6,45	9,76	11,27	14,09	$NaHCO_3$
	10,9	17,5	24,2	30,0	NH_4HCO_3

Viteza de formare a $NaHCO_3$ depinde de conținutul în amoniac, NaCl precum și de conținutul în CO_2 al soluției. Cu cît temperatura este mai scăzută, cu atît se obține o cantitate mai mare de $NaHCO_3$ precipitat. De fapt, în instalație se realizează o suspensie de cristale mici de $NaHCO_3$ în soluția ce conține NH_4Cl, NH_3, NaCl și $NaHCO_3$.

4. *Filtrarea* $NaHCO_3$ brut se realizează cu ajutorul unor filtre de vacuum. Tot în această fază se face și spălarea precipitatului de $NaHCO_3$ pentru îndepărtarea totală a NH_4Cl. Acest lucru este necesar deoarece NH_4Cl ar reacționa, la calcinare, cu carbonatul acid de sodiu, cu formare de NaCl care ar impurifica produsul. Reacția ar fi :

$$NaHCO_3 + NH_4Cl = NaCl + NH_4HCO_3$$

5. *Calcinarea* este faza în care se realizează descompunerea termică a carbonatului acid de sodiu și trecerea la carbonat de sodiu. Operația se realizează în cuptoare rotative, la 160°C.

$$2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

După cum se observă în acest proces de obținere a sodei calcinate rezultă CO_2 și NH_4Cl care se reutilizează în continuare astfel :

— dioxidul de carbon se recirculă în procesul de fabricare împreună cu o nouă cantitate de CO_2 obținut din descompunerea termică a pietrei de var, după reacția :

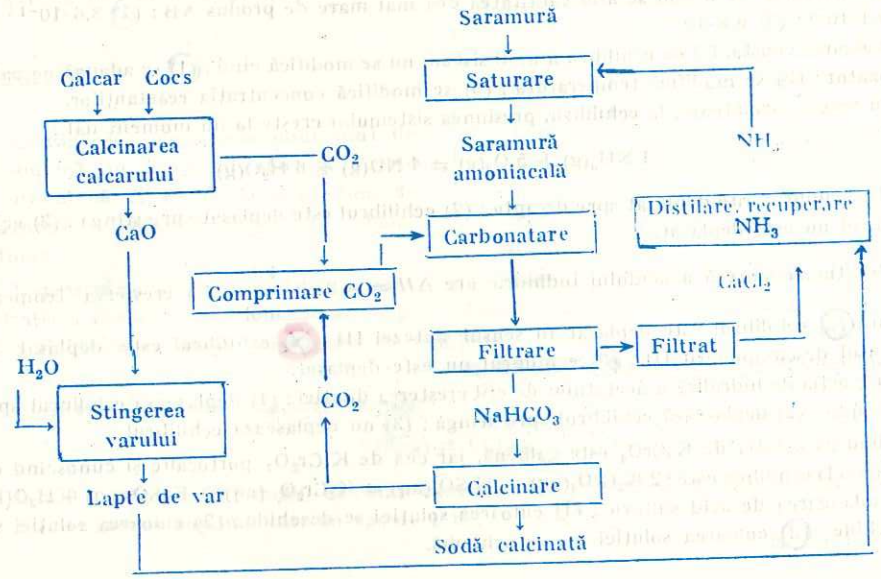
$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

— amoniacul cuprins în NH_4Cl se recuperează prin tratarea cu lapte de var, a soluției rămase la filtrarea $NaHCO_3$

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_4OH$$

Prin încălzirea soluției, amoniacul este pus în libertate, captat și apoi introdus din nou în circuitul de fabricație.

Se dă mai jos schema fabricării sodei prin procedeul amoniacal :



ÎNTREBĂRI

1. Stabiliți caracteristicile unui sistem la echilibru.
2. Dați cîte trei exemple de: (a) echilibru fizic, (b) echilibru chimic.
3. Dacă echilibrul unei reacții chimice a fost deplasat către formarea compușilor rezultați prin reacția exotermă, cum a variat temperatura?
4. Conform principiului lui Le Châtelier, cum trebuie să varieze volumul pentru a deplasa echilibrul spre dreapta într-o reacție de tipul

$$a\mathrm{A(g)} + b\mathrm{B(g)} \rightleftarrows c\mathrm{C(g)} + d\mathrm{D(g)}$$

dacă $a + b > c + d$?

5. Cum trebuie să varieze presiunea în exemplul precedent pentru ca echilibrul să fie deplasat spre dreapta?
6. Cum este deplasat echilibrul unei reacții chimice la creșterea concentrației unui reactant? Dar la adăugarea de catalizatori?
7. Cum se poate defini un acid tare sau o bază tare?
8. Definiți *p*H-ul și stabiliți indicațiile ce le dă acesta asupra caracterului unei soluții.
9. Ce reprezintă produsul de solubilitate al unei substanțe?
10. Ce indicații dă valoarea produsului de solubilitate asupra solubilității unei substanțe?

ÎNTREBĂRI CU RĂSPUNS LA ALEGERE

1. Dacă într-o soluție saturată de clorură de sodiu se adaugă un cristal din această substanță se va produce: (1) dizolvarea acestuia, (2) formarea unei soluții suprasaturate, (3) nu se va schimba concentrația soluției.
2. Care dintre următoarele expresii se aplică reacțiilor chimice în echilibru: (1) $\Delta H = \Delta G$; (2) $\Delta H = T\,\Delta S$; (3) $\Delta H > T\,\Delta S$.
3. Care dintre următoarele afirmații este falsă în cazul unui sistem aflat în echilibru: (1) viteza reacției directe este egală cu cea a reacției inverse; (2) concentrația reactanților este mai mică decît cea a produșilor; (3) reacția directă și cea inversă încetează.
4. Să considerăm sistemul în echilibru A + B ⇄ AB. Pentru care dintre valorile constantei de echilibru, în sistem se află cantitatea cea mai mare de produs AB: (1) $8{,}6\cdot10^{-1}$; (2) $5{,}1\cdot10^{-4}$; (3) $6{,}8\cdot10^{-6}$.
5. Valoarea constantei de echilibru a unui sistem nu se modifică cînd: (1) se adaugă un catalizator; (2) se modifică temperatura; (3) se modifică concentrația reactanților.
6. În reacția următoare, la echilibru, presiunea sistemului crește la un moment dat:

$$4\,\mathrm{NH_3(g)} + 5\,\mathrm{O_2(g)} \rightleftarrows 4\,\mathrm{NO(g)} + 6\,\mathrm{H_2O(g)}$$

(1) echilibrul este deplasat spre dreapta; (2) echilibrul este deplasat spre stînga; (3) echilibrul nu este deplasat.

7. Reacția de sinteză a acidului iodhidric are $\Delta H = -25{,}9\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$. La creșterea temperaturii (1) echilibrul este deplasat în sensul sintezei HI; (2) echilibrul este deplasat în sensul descompunerii HI: (3) echilibrul nu este deplasat.
8. În reacția de hidroliză a acetatului de etil creșterea diluției: (1) deplasează echilibrul spre dreapta: (2) deplasează echilibrul spre stînga; (3) nu deplasează echilibrul.
9. Știind că soluția de K_2CrO_4 este galbenă, iar cea de $K_2Cr_2O_7$ portocalie și cunoscînd că reacția la echilibru este: $2\,K_2CrO_4(aq) + H_2SO_4(aq) \rightleftarrows K_2Cr_2O_7\,(aq) + K_2SO_4(aq) + H_2O(l)$, la adăugarea de acid sulfuric: (1) culoarea soluției se deschide; (2) culoarea soluției se închide; (3) culoarea soluției nu se schimbă.

10. Soluția de carbonat de sodiu:
(a) albăstrește hîrtia de turnesol;
(b) are un *p*H în jur de 7;
(c) conține atît ioni de hidroniu cît și ioni hidroxid.
11. Acidul clorhidric este un acid deoarece:
(a) conține hidrogen,
(b) este donor de protoni,
(c) este un electrolit puternic.
12. Dacă într-o soluție dată fenolftaleina este incoloră, metiloranjul este galben, iar turnesolul este albastru, se poate afirma că *p*H-ul soluției este:
(a) 3, (b) 4, (c) 6
13. În reacția $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + HO^-$ ionul carbonat se comportă ca:
(a) un acid, (b) o bază, (c) o substanță amfoteră, (d) un donor de protoni.
14. **O soluție conținînd 1 mol KOH se adaugă la o soluție de H_2SO_4, de concentrație echivalentă. Soluția rezultată este:**
(a) acidă, (b) neutră, (c) bazică.
15. ***p*H-ul unei soluții de KOH 1 *M* este**
(a) 12, (b) 13, (c) 14.
16. O reacție ionică de dublu schimb nu este totală dacă: (1) se formează un gaz; (2) se formează un precipitat; (3) se formează produși ionici solubili.
17. O soluție de carbonat acid de sodiu este bazică, deoarece: (1) sodiul reacționează cu apa și formează hidroxidul de sodiu; (2) are loc hidroliza acestei sări, rezultînd ioni HO^-; (3) ionii de sodiu sînt hidratați.
18. În procesul de obținere a CaO, reacția directă $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, este favorizată de: (1) eliminarea CO_2 din sistem; (2) utilizarea unui catalizator; (3) scăderea temperaturii.
19. Expresia produsului de solubilitate al $CuCl_2$ este:

(1) $P_S = [Cu^{2+}]\cdot[Cl^-]^2$; (2) $P_S = [Cu^{2+}]\cdot[Cl^-]$; (3) $P_S = [Cu^{2+}]^2\cdot[Cl^-]$.

20. Analizînd valorile produselor de solubilitate ale $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ din anexa 5, solubilitatea acestora descrește în ordinea: (1) $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$; (2) $SrSO_4$, $CaSO_4$, $BaSO_4$; (3) $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$.
21. Știind că produsul de solubilitate al $CaCO_3$ este $4{,}8\cdot10^{-9}$, solubilitatea acestuia în apă este: (1) $4{,}8\cdot10^{-9}$ moli/l; (2) $6{,}8\cdot10^{-5}$ moli/l; (3) $2{,}4\cdot10^{-5}$ moli/l.

PROBLEME

1. Considerînd coaversia unui mol de 2-*cis*-butenă în izomerul său geometric 2-*trans*-butenă la 400°C, la o presiune de 400 torri, s-au obținut datele din tabelul alăturat.

Izomer *cis* moli	Izomer *trans* moli	Timp
1,00	0,00	0
0,96	0,04	192 minute
0,90	0,10	420 minute
0,86	0,14	8 ore
0,50	0,50	cîteva săpt.
0,50	0,50	cîteva luni

Reprezentați grafic variația în concentrație a izomerului *cis* și *trans* în timp.
Stabiliți concentrația amestecului la echilibru.

R. 0,5 moli *cis*-butenă și 0,5 moli *trans*-butenă.

2. Constanta de echilibru pentru reacția:

$$\mathrm{PCl_5(g)} \rightleftarrows \mathrm{PCl_3(g)} + \mathrm{Cl_2(g)}$$

la 250°C este $1{,}7\cdot10^{-2}$ mol/l. Calculați cantitatea de PCl_3 formată dintr-un mol de PCl_5 care se găsește conținut într-un vas de 1 l.

R. $\approx 0{,}13$ mol/l.

3. Aldehida formică reacționează cu ionii hidroxil pentru a forma alcoolul metilic și ionul formiat conform reacției:

$$2\,H_2C{=}O + HO^- \rightleftarrows CH_3OH + HCOO^-$$

a) Într-un litru de soluție la echilibru sînt prezenți: 0,1 moli CH_3OH; 0,6 moli $HCOO^-$; 0,1 moli HO^- și 0,55 moli CH_2O. Calculați constanta de echilibru.

b) Ciți moli de HO^- trebuie să reacționeze cu 1,0 moli CH_2O pentru a obține 0,30 moli CH_3OH la echilibru?

R. a) $2\left(\frac{\text{mol}}{1}\right)^{-1}$; b) $0{,}58\,\frac{\text{mol}}{1}$

4. Se dă ecuația reacției:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows NO(g) - 89{,}87\ kJ$$

Pe baza principiului lui Le Châtelier alegeți condițiile optime pentru obținerea unor randamente maxime.

5. Se dă reacția:

$$4\,HCl(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,H_2O(g) + 2\,Cl_2(g) + 112{,}86\ kJ$$

În ce sens se deplasează echilibrul

a) la creșterea temperaturii,

b) la scăderea presiunii sistemului gazos,

c) la creșterea concentrației în oxigen,

d) la creșterea volumului camerei de reacție?

6. Considerînd reacția următoare la echilibru:

$$C_2H_6(g) \rightleftarrows H_2(g) + C_2H_4(g)$$

cum este deplasat echilibrul la:

a) creșterea concentrației în hidrogen?

b) scăderea presiunii?

7. Piridina este o bază organică care reacționează cu apa astfel:

$$C_5H_5N + H_2O \rightleftarrows C_5H_5NH^+ + HO^-$$

Constanta de bazicitate pentru această reacție este:

$$K_b = 1{,}58\cdot10^{-8}$$

Care este concentrația ionului $C_5H_5NH^+$ într-o soluție de 0,1 *M* de piridină? Care este *p*H-ul acestei soluții?

R. $[C_5H_5NH^+] = 0{,}4\cdot10^{-4}\,\frac{\text{mol}}{1}$; $pH = 9{,}6$

8. Constanta de ionizare a acidului arsenios, $HAsO_2$, este $6\cdot10^{-10}$. Care este *p*H-ul unei soluții de 0,1 *M* acid arsenios?

R. 5,11.

9. O soluție de amoniac are o concentrație în ioni-hidrogen de $8\cdot10^{-9}$ moli/l. Care este *p*H-ul soluției?

R. $pOH = 5{,}9$.

10. Care este *p*H-ul unei soluții de NH_4Cl 0,18 *M*?

R. $pH = 5{,}32$.

11. Calculați *p*H-ul și *p*OH-ul următoarelor soluții:

a. NaOH 10^{-2} *M*,

b. HCl 10^{-5} *M*,

R. a) $pH = 12$; b) $pH = 5$.

12. Calculați *p*H-ul următoarelor soluții, care au valorile pentru concentrația în ioni hidroniu:

a. $1{,}5\cdot10^{-4}$ *M*

b. $8\cdot10^{-13}$ *M*

c. $5\cdot10^{-8}$ *M*

R. 3,82; 12,09; 7,3.

13. Calculați concentrația în ioni hidroniu, cunoscînd că valoarea *p*H-ului este 1,53; 11,73; 3,62.

R. $2{,}9\cdot10^{-2}\,\frac{\text{ioni-g}}{1}$; $1{,}86\cdot10^{-12}\,\frac{\text{ioni-g}}{1}$; $2{,}4\cdot10^{-4}\,\frac{\text{ioni-g}}{1}$.

14. O soluție 0,1 *M* de acid propanoic are $pH = 3$. Calculați valoarea K_a a acestui acid.

R. $1\cdot10^{-5}$ mol/l.

15. Se iau 5,1 g acid trimetilacetic și se completează cu apă pînă la un litru. *p*H-ul soluției obținute este 3,2. Să se calculeze K_a pentru acidul trimetilacetic.

R. $K_a = 7{,}96\cdot10^{-6}\,\frac{\text{ioni-g}}{1}$

16. Care este constanta de ionizare a unei soluții 0,1 *M* de acid acetic la 25°C dacă în aceste condiții 1,34% din acest acid este ionizat?

R. $K = 1{,}8\cdot10^{-4}$ mol/l.

17. Care este concentrația în ioni hidroniu și acetat a unei soluții de acid acetic 0,02 *M*, dacă constanta de ionizare este $1{,}8\cdot10^{-5}$?

R. $[H_3O^+] = 6\cdot10^{-4}\,\frac{\text{ioni/g}}{1}$.

18. Gradul de ionizare a unei soluții 0,2 *M* de HCN la 25°C este $1{,}4\cdot10^{-2}$%. Calculați constanta de ionizare la această temperatură.

R. $K = 3{,}8\cdot10^{-9}$ mol/l.

19. Calculați solubilitatea în moli/l a bromurii de argint folosind produsul de solubilitate din anexa 5.

R. $[S] = 7\cdot10^{-7}$ mol/l.

20. Calculați produsul de solubilitate al $BaCrO_4$ la 25°C știind că solubilitatea lui la această temperatură este $1{,}4\cdot10^{-2}$ mol/l.

R. $P_S = 1{,}96\cdot10^{-4}$ $(\text{mol/l})^2$.

21. Volume egale de soluție de $CaCl_2$ — 0,02 *M* și Na_2SO_4 — 0,0004 *M* sînt amestecate. Se obține un precipitat de $CaSO_4$ sau nu? Dar la amestecarea a două volume egale de soluție de $CaCl_2$ — 0,08 *M* și Na_2SO_4 — 0,02 *M*?

R. a) $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] < P_{s\,CaSO_4}$ nu se obține precipitat; b) $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] > P_{s\,CaSO_4}$ precipită.

22. Solubilitatea MgC_2O_4 la 18°C este 1,040 g/l. Să se calculeze produsul de solubilitate al MgC_2O_4 la 18°C.

R. $P_S = 1{,}0816\left(\frac{\text{ioni-g}}{1}\right)^2$

23. Produsul de solubilitate al AgCl este $1\cdot10^{-10}$ moli/l. Care este valoarea solubilității în apă a acestei sări de argint?

R. $S = 10^{-5}$ moli/l.

24. Să se calculeze solubilitatea (în moli/l) pentru fiecare din următorii compuși, la 25°C.

AgI; ZnS

R. $9\cdot10^{-9}$ mol/l — AgI; $1{,}58\cdot10^{-11}$ mol/l — ZnS.

25. La un litru soluție saturată de $PbSO_4$ se adaugă o soluție de K_2SO_4 10^{-3} *M*. Să se calculeze concentrația molară a Pb^{2+} în soluție, înainte și după adăugarea soluției de K_2SO_4.

R. $1{,}41\cdot10^{-4}$ mol/l; $2\cdot10^{-5}$ mol/l.

26. La 100 ml soluție saturată de CaF_2 se adaugă 0,100 g NaF. Să se calculeze concentrația ionului Ca^{2+} în soluție.

R. $7 \cdot 10^{-8}$ *M*.

27. Într-o soluție saturată de H_2S produsul de solubilitate este: $[H^+]^2[S^{2-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-21}$. Să se calculeze solubilitatea FeS la $pH = 9$ și la $pH = 2$. Se poate prevedea la ce *p*H va avea loc separarea FeS ?

R. acid.

28. Să se precizeze la ce *p*H va precipita ZnS dintr-o soluție ce conține 0,08 *M* Zn^{2+}, care se tratează cu soluție 0,077 *M* H_2S.

R. acid ; ≈ 1.

29. În ce cantitate de soluție de acid sulfuric, avînd concentrația de 53,5 % trebuie dizolvate 10 g de SO_3 pentru a se obține o soluție de H_2SO_4 de concentrație 98,3 % ?

R. 5,40 g soluție H_2SO_4 53,5 %.

30. Într-un combinat chimic, amoniacul se obține prin sinteză direct din elemente în proporție de 1 l N_2 la 3 l H_2, pe un catalizator pe bază de oxid de fier. La 500°C, sub o presiune de 300 atm, după atingerea echilibrului, procentul de amoniac din amestec (N_2, H_2, NH_3) este de 18 % în volume.

a) Ce volume de N_2, H_2 și NH_3 sînt conținute în 100 l amestec ?

b) Calculați volumele de azot și hidrogen care au reacționat pentru a forma amoniac.

c) Care sînt volumele de azot și hidrogen de la care s-a pornit pentru obținerea a 100 l amestec ?

d) Ce volum de amoniac s-ar obține dacă reacția ar fi totală ?

e) Care este randamentul reacției ?

R. a) 18 l NH_3 ; 20,5 l N_2 ; 61,5 l H_2 ; b) 9 l N_2, 27 l H_2 ; c) 29,5 l N_2, 88,5 l H_2 ; d) 59 l NH_3 ; e) $\eta = 30{,}5\,\%$.

31. Se amestecă 30 l N_2 cu 90 l H_2 la presiunea de 800 atm și temperatura de 500°C în vederea obținerii amoniacului. Randamentul reacției este de 1/3.

a) În aceste condiții de temperatură și presiune care este volumul de NH_3 obținut ?

b) Care sînt volumele de hidrogen și azot care nu au reacționat ?

c) Care este proporția de amoniac gazos la echilibru ?

R. a) 20 l NH_3 ; b) 20 l N_2, 60 l H_2 ; c) 20%.

32. Azotatul de amoniu folosit ca îngrășămînt, se poate obține prin neutralizarea unei soluții de HNO_3 50 %, avînd densitatea de 1,32 kg/l, cu o soluție de amoniac. Într-o primă fază a fabricației se obține o soluție de NH_4NO_3 95 %. Care este masa soluției de NH_4NO_3 95 % care se obține dintr-un volum de 5 m^3 de soluție HNO_3 ?

R. 4 411 kg soluție.

33. Disociind termic CH_4 s-a obținut negru de fum și hidrogen. Dacă se pleacă de la 200 m^3 metan, în condiții normale, să se stabilească :

a) Cantitatea de produse (în kg și respectiv litri) obținute la disocierea termică a metanului.

b) Volumul în m^3 de NH_3 obținut din hidrogenul rezultat din reacție.

c) Ce concentrație procentuală are soluția de NH_3 obținută prin dizolvarea amoniacului în 800 kg apă ?

R. a) 107,142 kg C, 400 m^3 H_2 ; b) 266,6 m^3 NH_3 ; c) 20,17 %.

34. Realizînd conversia CH_4 cu vapori de H_2O la 850°C pentru a obține hidrogenul necesar sintezei NH_3 se știe că rezultă gaze ce conțin 1 % CH_4, și 5 % CO_2 (în volume), restul fiind CO și H_2. Cunoscînd că apa a reacționat complet, să se determine compoziția procentuală a amestecului gazos rezultat.

R. 1% CH_4 ; 5% CO_2 ; 19,7% CO ; 74,3% H_2.

35. 1 500 kg pirită ce conține 70 % FeS_2 se supune prăjirii. Se cere :

a) Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Cantitatea de SO_2 rezultată exprimată în m^3, în condiții normale.

c) Cantitatea de aer (1/5 vol. oxigen) pentru trecerea SO_2 în SO_3.

d) Cantitatea de acid sulfuric obținută (în kilomoli).

e) Concentrația procentuală a 3 500 kg soluție apoasă rezultată prin dizolvarea cantității de H_2SO_4 de la punctul d).

R. b) 392 m^3 SO_2 ; c) 1 264,37 kg aer ; d) 17,5 kmoli H_2SO_4 ; e) 49 %.

36. La electroliza unei soluții de NaCl s-a obținut H_2, care s-a utilizat apoi la sinteza a 2 200 l NH_3. Considerînd că reacțiile sînt cantitative, iar substanțele gazoase s-au măsurat în condiții normale se cere să se calculeze :

a) volumele de N_2 și H_2 necesare sintezei amoniacului,

b) cantitatea de NaCl supusă electrolizei știind că impuritățile existente în NaCl sînt de 5 %.

R. a) 1 100 l N_2, 3 300 l H_2 ; b) 18 143,8 g NaCl 5 %.

Potențialele standard de oxido-reducere pentru ioni în soluții de concentrație 1*M* la *t* = 25°C

	ε (Volți) Potențial standard de reducere	Reacția redox	ε (Volți) Potențial standard de oxidare	
Agenți reducători foarte puternici	−3,0	$Li \rightleftarrows e^- + Li^+$	3,00	Agenți oxidanți foarte slabi
	−2,92	$K \rightleftarrows e^- + K^+$	2,92	
	−2,90	$Ba \rightleftarrows 2e^- + Ba^{2+}$	2,90	
	−2,87	$Ca \rightleftarrows 2e^- + Ca^{2+}$	2,87	
	−2,71	$Na \rightleftarrows e^- + Na^+$	2,71	
	−2,37	$Mg \rightleftarrows 2e^- + Mg^{2+}$	2,37	
	−1,66	$Al \rightleftarrows 3e^- + Al^{3+}$	1,66	
	−1,18	$Mn \rightleftarrows 2e^- + Mn^{2+}$	1,18	
	−0,83	$H_2(g) + 2\,HO^- \rightleftarrows 2e^- + 2\,H_2O$	0,83	
	−0,76	$Zn \rightleftarrows 2e^- + Zn^{2+}$	0,76	
	−0,74	$Cr \rightleftarrows 3e^- + Cr^{3+}$	0,74	
	−0,44	$Fe \rightleftarrows 2e^- + Fe^{2+}$	0,44	
	−0,40	$Cd \rightleftarrows 2e^- + Cd^{2+}$	0,40	
	−0,28	$Co \rightleftarrows 2e^- + Co^{2+}$	0,28	
	−0,25	$Ni \rightleftarrows 2e^- + Ni^{2+}$	0,25	
	−0,14	$Sn \rightleftarrows 2e^- + Sn^{2+}$	0,14	
	−0,13	$Pb \rightleftarrows 2e^- + Pb^{2+}$	0,13	
	0,00	$H_2(g) \rightleftarrows 2e^- + 2\,H^+$	0,00	
	+0,15	$Sn^{2+} \rightleftarrows 2e^- + Sn^{4+}$	−0,15	
	+0,15	$Cu^+ \rightleftarrows e^- + Cu^{2+}$	−0,15	
	+0,17	$SO_2(g) + 2\,H_2O \rightleftarrows 2e^- + SO_4^{2-} + 4\,H^+$	−0,17	
	+0,34	$Cu \rightleftarrows 2e^- + Cu^{2+}$	−0,34	
	+0,40	$2\,HO^- \rightleftarrows 1/2\,O_2 + H_2O + 2e^-$	−0,40	
	+0,52	$Cu \rightleftarrows e^- + Cu^+$	−0,52	
	+0,53	$2\,I^- \rightleftarrows 2e^- + I_2$	−0,53	
	+0,68	$H_2O_2 \rightleftarrows 2e^- + O_2(g) + 2\,H^+$	−0,68	
	+0,77	$Fe^{2+} \rightleftarrows e^- + Fe^{3+}$	−0,77	
	+0,78	$NO_2(g) + H_2O \rightleftarrows e^- + NO_3^- + 2\,H^+$	−0,78	
	+0,79	$2\,Hg \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2e^-$	−0,79	
	+0,80	$Ag \rightleftarrows e^- + Ag^+$	−0,80	
	+0,854	$Hg \rightleftarrows Hg^{2+} + 2e^-$	−0,854	
	+0,96	$NO(g) + 2\,H_2O \rightleftarrows 3e^- + NO_3^- + 4\,H^+$	−0,96	
	+1,06	$2\,Br \rightleftarrows 2e^- + Br_2(l)$ saturat	−1,06	
	+1,23	$2\,H_2O \rightleftarrows 4e^- + O_2(g) + 4\,H^+$	−1,23	
	+1,28	$Mn^{2+} + 2\,H_2O \rightleftarrows 2e^- + MnO_2 + 4H^+$	−1,28	
	+1,33	$2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \rightleftarrows 6e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+$	−1,33	
	+1,36	$2\,Cl^- \rightleftarrows 2e^- + Cl_2(g)$	−1,36	
	+1,52	$Mn^{2+} + 4\,H_2O \rightleftarrows 5e^- + MnO_4^- + 8\,H^+$	−1,52	

Crește caracterul reducător — Crește caracterul oxidant

	ε (Volți) Potențial standard de reducere	Reacția redox	ε (Volți) Potențial standard de oxidare	
↑	+1,61	$Ce^{3+} \rightleftarrows Ce^{4+} + e^-$	−1,61	↓
	+1,68	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2e^- \rightleftarrows PbSO_4 + 2\,H_2O$	1,68	
Agenți reducători foarte slabi	+1,77	$2\,H_2O \rightleftarrows 2e^- + H_2O_2 + 2\,H^+$	−1,77	Agenți oxidanți foarte puternici
	+2,87	$2\,F \rightleftarrows 2e^- + F_2(g)$	−2,87	

ANEXA 2

Proprietățile termodinamice ale cîtorva substanțe, determinate la 25°C și 1 atm.

Substanța	H_f° kJ·mol^{-1}	G_f° kJ·mol^{-1}	S° J(grad·mol)$^{-1}$
$H_2(g)$	0,0	0,0	130,5
Li(s)	0,0	0,0	28,0
Na(s)	0,0	0,0	51,0
NaCl(s)	−410,48	−383,72	72,31
$Na_2SO_4(s)$	−1 383,16	−1265,70	149,23
$NaNO_3$	−466,07	−365,33	116,20
Na_2CO_3	−1 129,85	−1 046,67	135,85
Na_2O	−415,49	376,2	72,73
Na_2O_2	−504,11	429,70	66,88
NaOH	−426,36	376,62	52,25
K(s)	0,0	0,0	64
KCl(s)	−435,86	−408,32	82,7
$KClO_3(s)$	−391,2	−289,9	143,0
Mg(s)	0,0	0,0	32,5
MgO(s)	−602	−570	27
$MgCO_3(s)$	−1 113	−1 028	66
Ca(s)	0,0	0,0	41,6
CaO(s)	−634,94	−603,59	39,71
$Ca(OH)_2(s)$	−985,64	−895,77	76,08
$CaCO_3(s)$	−1 205,93	−1 127,76	92,79
Ba(s)	0,0	0,0	16
$BaCl_2(s)$	−859,40	−810,08	125,4
Al(s)	0,0	0,0	28,32
$AlCl_3(s)$	−695	−637	167
$Al_2O_3(s)$	−1 670	−1 576	50,99
C(s, grafit)	0,0	0,0	5,85
C(s, diamant)	2,09	2,93	2,51
CO(g)	−110,4	−137,10	197,7
$CO_2(g)$	−393,2	−394,17	213,6
Si(s)	0,0	0,0	18,81
$SiO_2(s)$	−858,57	−804,23	41,8
$SiH_4(g)$	−61,86	39,4	203,56
$SiCl_4(g)$	−609,0	−569,3	331

Substanța	H_f° kJ·mol^{-1}	G_f° kJ·mol^{-1}	S° J(grad·mol)$^{-1}$
Sn(s)	0,0	0,0	51,41
SnO_2(s)	−580,81	−519,15	52,25
$SnCl_4$(s)	−544,65	−473,59	258,32
N_2(g)	0,0	0,0	191,44
NH_3(g)	−45,95	−16,30	192,28
NO(g)	90,29	86,52	210,46
NO_2(g)	33,86	51,83	239,72
N_2O(g)	81,51	103,66	219,87
N_2O_4(g)	9,61	98,23	303,87
NH_4Cl(g)	−315,17	203,56	94,47
HNO_3(l)	−173,05	−79,84	155,5
O_2(g)	0,0	0,0	204,8
O_3(g)	142,12	163,44	237,42
H_2O(g)	−241,60	−228,23	188,52
H_2O(l)	−285,49	−237,00	69,81
S (s, rombic)	0,0	0,0	31,77
S(g)	277,55	237,00	167,62
H_2S(g)	20,06	−33,02	205,65
SO_2(g)	−297	−300	249
SO_3(g)	−395,2	−370,4	256
H_2SO_4(l)	−810,5	—	—
F_2(g)	0,0	0,0	230
HF (g)	−269	−271	174
Cl_2(g)	0,0	0,0	222,9
HCl(g)	−92,31	−95,27	186,7
Br_2(l)	0,0	0,0	152,15
Br_2(g)	30,5	3,34	244,95
HBr(g)	−36,2	−53,2	198,5
I_2(s)	0,0	0,0	116,6
I_2(g)	62,28	19,23	260,4
HI(g)	−25,9	1,3	206,3
Hg(l)	0,0	0,0	77
Hg_2Cl_2(s)	−265	−211	196
HgO (s, roșu)	−90,7	−58,5	72
Cu(s)	0,0	0,0	33,3
CuO	−155	−127	44
Cu_2O	−167	−147	101
$CuSO_4$	−169,1	−661,3	113,3
Ag	0,0	0,0	42,7
AgCl	−127,0	−109,7	96,1
$AgNO_3$	−122,9	−32,3	140,68
Fe(s)	0,0	0,0	27,17
Fe(g)	417,16	371,6	180,15
FeO(s)	−266,26	−244,11	53,92
Fe_2O_3(s)	−821,4	−740,27	89,87
Zn(s)	0,0	0,0	41,6

Substanța	H_f° kJ·mol^{-1}	G_f° kJ·mol^{-1}	S° J(grad·mol)$^{-1}$
$ZnCl_2$(s)	−416	−369	108
ZnO(s)	−348	−318	44
CH_4(g)	−74,82	−50,58	186
C_2H_2(g)	226,55	209	200,6
C_2H_4(g)	52,25	68,13	219,5
C_2H_6(g)	−84,44	33,02	229,5
$CH_3CH_2CH_3$(g)	−103,66	23,41	269,61
C_3H_6(g)	20,4	62,66	266,68
$CH_3CH_2CH_2CH_3$(g)	−126,03	17,14	309,74
C_7H_{16}(g)	−187,68	7,94	427,61
C_6H_{12} (g, ciclohexan)	−122,89	31,77	298,03
cis $CH_3CH = CHCH_3$(g)	−7,11	65,63	300,54
trans $CH_3CH = CHCH_3$(g)	−11,29	62,91	289,36
cis ClCH = CHCl(g)	1,88	24,24	289,25
trans ClCH = CHCl(g)	4,18	26,54	289,67
C_5H_{12}(g)	−146,3	−8,19	348,1
C_5H_{12}(l)	−172,9	−9,23	262,46
C_6H_{14}(g)	167	0,21	386,44
C_6H_6(g)	82,76	129,58	268,77
C_6H_6(l)	48,9	124,15	173,05
$C_6H_5CH_3$(g)	49,95	122,05	320,19
$C_6H_5CH_3$(l)	12,12	113,7	220,7
$CHCl_3$(g)	−131,67	−71,48	202,53
$CHCl_3$(l)	−101,15	−68,55	295,53
CH_3OH(g)	−201,60	−162,18	237,51
CH_3OH(l)	−238,26	−165,95	126,65
CH_3CH_2OH(l)	−276,72	−173,88	160,5
$C_6H_{12}O_6$(s, glucoză)	1 273,23	−909,57	211,93
CH_2O(g)	−115,79	−109,93	218,61
CH_3CHO(g)	−166,36	−133,34	264,18
CH_3COCH_3(l)	−247,87	−155,08	200,22
HCOOH(g)	−378,3	−350,7	218,5
CH_3COOH(g)	−434,3	−376,2	282,15
CH_3COOH(l)	−483,63	−389,16	1 596,76
$(COOH)_2$(s)	−829,3	−700,75	119,96
CH_3COOCH_3(l)	−441	—	—
CH_3NH_2(g)	−23	32,18	242,14
$C_6H_5NH_2$(l)	+30,93	148,81	191,03
CCl_4(g)	−100,32	58,10	309,74
CCl_4(l)	−132,72	62,7	216,11

Energii de legătură și lungimi de legătură

Legătura	Energia de legătură $kJ \cdot mol^{-1}$	Lungimea legăturii (Å)
H—H	431,58	0,74
H—F	564,3	0,92
H—Cl	427,61	1,27
H—Br	361,99	1,41
H—I	294,27	1,61
H—O	459,8	0,96
H—S	363,66	1,34
H—N	384,56	1,09
H—C	413,8	1,09
H—Si	317,68	1,48
C—F	484,88	1,35
C—Cl	326,04	1,77
C—Br	284,24	1,94
C—I	213,18	2,14
C—O	357,4	1,43
C=O	798,4	1,20
C≡O	1 070	1,12
C—S	271,7	1,82
C—N	305,14	1,47
C=N	614,46	1,29
C≡N	886,16	1,16
C—C (grafit)	717,7	1,10
C—C	334,4	1,54
C=C	601,92	1,34
C≡C	836,0	1,20
Si—H	317,68	1,47
Si—Cl	405,46	2,02
N—O	200,64	1,40
N=O	606,1	1,21
N—N	167,2	1,45
N=N	418	1,25
N≡N	940,5	1,10
O—O	142,12	1,48
O=O	493,24	1,21
S—S	225,72	2,05
F—F	154,66	1,42
Cl—Cl	239,5	1,99
Br—Br	190,21	2,28
I—I	148,81	2,67

Constante de ionizare ale acizilor și bazelor

Acidul sau baza	Echilibrul	Constanta de ionizare la 25°C
Acetic	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$1,85 \cdot 10^{-5}$
Benzoic	$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Carbonic	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
Ionul hidrogenocarbonat (carbonat acid)	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Ionul hidrogenosulfat (sulfat acid)	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$
Formic	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Cianhidric	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Fluorhidric	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Apă oxigenată	$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
Sulfhidric	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Ionul hidrogenosulfură (sulfură acidă)	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
Oxalic	$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^-$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Ionul monohidrogenooxalat	$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Fenol	$C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O^-$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Fosforic	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Ionul dihidrogenofosfat (fosfat acid)	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Ionul monohidrogenofosfat (fosfat monoacid)	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Hidroxid de aluminiu	$Al(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AlO_2^- + H_2O$	$4 \cdot 10^{-12}$
Hidroxid de argint	$AgOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AgO^-$	$2 \cdot 10^{-18}$
Hidroxid de amoniu	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Hidroxid de metil amoniu	$CH_3NH_3OH \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + HO^-$	$5 \cdot 10^{-4}$
Hidroxid de fenil amoniu	$C_6H_5NH_3OH \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + HO^-$	$4,6 \cdot 10^{-10}$
Hidroxid de zinc	(1) $Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + HO^-$ (2) $Zn(OH)^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + HO^-$	$1,2 \cdot 10^{-12}$ $4 \cdot 10^{-5}$

Produsele de solubilitate ale unor substanțe în moli/l, la temperatura de 25°C

Fluoruri		$BaCrO_4$	$8,5 \cdot 10^{-11}$	$Ni(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-18}$
BaF_2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	Ag_2CrO_4	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$Zn(OH)_2$	$4,5 \cdot 10^{-17}$
MgF_2	$8 \cdot 10^{-5}$	$PbCrO_4$	$2 \cdot 10^{-16}$	$Cu(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
PbF_2	$4 \cdot 10^{-3}$			$Hg(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-26}$
SrF_2	$7,9 \cdot 10^{-10}$	*Carbonați*		$Sn(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-27}$
CaF_2	$3,9 \cdot 10^{-11}$			$Cr(OH)_3$	$6,7 \cdot 10^{-31}$
		$NiCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$
Cloruri		$CaCO_3$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$Fe(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-38}$
		$BaCO_3$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$Co(OH)_3$	$2,5 \cdot 10^{-43}$
$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$SrCO_3$	$7 \cdot 10^{-10}$		
$AgCl$	$1 \cdot 10^{-10}$	$CuCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	*Sulfuri*	
Hg_2Cl_2	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$ZnCO_3$	$2 \cdot 10^{-10}$		
		$MnCO_3$	$8,8 \cdot 10^{-11}$	MnS	$7 \cdot 10^{-18}$
Bromuri		$FeCO_3$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	FeS	$4 \cdot 10^{-19}$
		Ag_2CO_3	$8,3 \cdot 10^{-12}$	NiS	$3 \cdot 10^{-21}$
$PbBr_2$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$CdCO_3$	$5,2 \cdot 10^{-12}$	CoS	$5 \cdot 10^{-22}$
$AgBr$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$PbCO_3$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
Hg_2Br_2	$1,3 \cdot 10^{-29}$	$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-15}$	SnS	$1 \cdot 10^{-28}$
		Hg_2CO_3	$9,0 \cdot 10^{-15}$	CdS	$1 \cdot 10^{-28}$
Ioduri				PbS	$4,2 \cdot 10^{-28}$
		Hidroxizi		CuS	$8 \cdot 10^{-37}$
PbI_2	$8,3 \cdot 10^{-9}$			Ag_2S	$5,5 \cdot 10^{-51}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$Ba(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-54}$
Hg_2I_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$	$Sr(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	Bi_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-72}$
		$Ca(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-6}$		
Sulfați		$Ag(OH)$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	*Fosfați*	
		$Mg(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-12}$		
$CaSO_4$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$Mn(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-13}$	Ag_3PO_4	$1,8 \cdot 10^{-18}$
Ag_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$Cd(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-14}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
$SrSO_4$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$Pb(OH)_2$	$4,2 \cdot 10^{-15}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-32}$
$PbSO_4$	$2 \cdot 10^{-8}$	$Fe(OH)_2$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$Ba_3(PO_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$
$BaSO_4$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$Co(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-54}$
Cromați					
$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$				
Hg_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-9}$				

CUPRINS

1. **Aspecte energetice ale reacțiilor chimice. Noțiuni de electrochimie** 3

1.1. *Reacții cu transfer de electroni* 4
1.1.1. Numărul de oxidare 5
1.1.2. Stabilirea coeficienților în reacțiile de oxido-reducere 7
1.1.3. Citeva procese redox întîlnite în studiul chimiei organice 9
1.1.4. Procese redox în chimia analitică 11
1.1.5. Procese redox în sistemele biologice 12

1.2. *Element galvanic* 13
1.2.1. Electrodul normal de hidrogen 15
1.2.2. Potențialul de oxido-reducere standard 15
1.2.3. Potențialele standard și sensul reacțiilor chimice 19
1.2.4. Celule galvanice utilizate în tehnică 21

1.3. *Coroziunea — un proces redox nedorit* 23

1.4. *Electroliza — efect chimic al curentului electric* 25
1.4.1. Electroliza și legile ei 25
1.4.2. Aplicațiile electrolizei 29
Întrebări — probleme 35
Întrebări cu răspuns la alegere 36
Probleme 37

2. **Energia chimică și energia termică** 40
2.1. *Fenomene exoterme și fenomene endoterme* 41
2.2. *Căldura de reacție* 43
2.2.1. Energia internă 43
2.2.2. Căldura de formare 45
2.2.3. Variații de entalpie în reacțiile chimice 47
2.2.4. Legea lui Hess 49
2.2.5. Căldura de dizolvare. Căldura de neutralizare 53
2.2.6. Relația între variația de entalpie și energia de legătură 55

2.3. *Entropia, o altă mărime ce caracterizează sistemul* 58
2.3.1. Fenomene spontane 58
2.3.2. Entropia 59
2.3.3. Variația de entropie într-o reacție chimică 61
2.3.4. Sensul în care o reacție chimică decurge spontan 61

2.4. *Entalpia liberă* 62
2.4.1. Entalpia liberă, criteriul de spontaneitate a unei reacții chimice 64

2.5. *Energia chimică și procesele biologice* 66
2.5.1. Fotosinteza 68
2.5.2. Oxidarea în procesele metabolice 69
Întrebări 70
Întrebări cu răspuns la alegere 70
Probleme 71

3. **Reacții chimice — fenomene ce se petrec în timp** 73
3.1. *Introducere* 73
3.2. *Teoria ciocnirilor. Complex activat. Energia de activare* 73
3.3. *Viteza de reacție* 76

3.4. *Factorii care influențează viteza de reacție* 80
3.4.1. Influența concentrației reactanților asupra vitezei de reacție 80
3.4.2. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție 90
3.4.3. Influența suprafeței de contact asupra vitezei de reacție 93
3.4.4. Influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție 93
Întrebări 108
Întrebări cu răspuns la alegere 109
Probleme 110

4. Echilibrul chimic 112

4.1. *Fenomene reversibile* 112
4.2. *Conceptul de echilibru. Proprietățile sistemelor în echilibru* 114
4.3. *Legea acțiunii maselor (Legea echilibrului chimic)* 116
4.4. *Factori care influențează echilibrul chimic. Principiul Le Châtelier* 118
4.4.1. Influența temperaturii asupra echilibrului chimic 118
4.4.2. Influența concentrației asupra echilibrului chimic 119
4.4.3. Influența presiunii asupra echilibrului chimic 120
4.5. *Aplicațiile legii acțiunii maselor* 121
4.5.1. Echilibre în sisteme omogene gazoase 122
4.5.2. Echilibre în sisteme omogene lichide 131
4.5.3. Echilibre în sisteme redox 145
4.5.4. Echilibre cu formare de complecși 146
4.5.5. Echilibre în sisteme eterogene 150
Întrebări 162
Întrebări cu răspuns la alegere 162
Probleme 163
Anexe 168

Coli de tipar 11. B.T. 8.V.1990.
Format 16/70×100. Apărut 1990

I. P. „Oltenia", Craiova
B-dul 1 Mai nr. 102
România
Plan 36.109/71/1990