

PREFAȚĂ

„*Chimia prin experimente*” cuprinde descrierea detaliată a unui set de experiențe de laborator, care utilizează o aparatură de laborator simplă și accesibilă, în conformitate cu programa analitică a cursului de Chimie, predat studenților anului I de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Automatică și Calculatoare. Vor fi prezentate experimente utile și ușor de realizat, cu aplicabilitate în inginerie, rezultatele fiind cel puțin spectaculoase.

Îndrumătorul de lucrări de laborator oferă un sprijin real studenților în însușirea noțiunilor chimice de bază precum și aprofundarea acestora în vederea dezvoltării competențelor și atingerii performanțelor dorite. Lucrările practice de laborator urmăresc concretizarea noțiunilor teoretice prezentate la curs, satisfăcând atât exigențele unui cititor orientat către fenomenele observabile cât și exigențele unui teoretician care dorește să descopere cauzele care stau la baza acestor fenomene.

În prima parte a îndrumătorului sunt prezentate normele de protecție a muncii în laboratorul de chimie, ustensilele, sticlăria și aparatura de laborator, precum și unitățile de măsură uzuale.

Îndrumătorul conține un număr de 24 lucrări practice de chimie, autorii dorind să transmită studenților cunoștințele necesare efectuării, prelucrării și interpretării rezultatelor experimentale obținute, precum și verificarea cunoștințelor acumulate pe parcursul realizării acestor experimente, prin întrebări și probleme propuse spre rezolvare.

Sursele bibliografice consultate sunt menționate la sfârșitul îndrumătorului în ordine alfabetică.

Aducem deosebite mulțumiri prof. dr. chim. Elena Maria Pică pentru recenzia îndrumătorului și pentru observațiile efectuate.

Având convingerea că îndrumătorul constituie o modestă încercare de tratare din punct de vedere experimental a electrochimiei, susceptibilă de completări și îmbunătățiri într-o ediție viitoare, suntem recunoscători tuturor cititorilor care ne vor comunica sugestiile și observațiile asupra întregului material.

AUTORII

NORME DE PROTECȚIA MUNCII ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

Scopul protecției muncii îl constituie prevenirea accidentelor de muncă și a bolilor profesionale prin măsuri menite să elimine, să evite sau să diminueze acțiunea factorilor de risc asupra organismului uman. Laboratoarele sunt locurile în care studenții sunt expuși riscurilor cauzate de existența reactivilor chimici, ustensilelor de laborator și aparatelor electrice.

Pentru a preveni accidentele în laboratorul de chimie, se vor respecta următoarele reguli generale de tehnica securității muncii:

- Instrucțiunile scrise vor fi afișate la loc vizibil și regulile de securitate evidențiate;
- Instrucțiunile de securitate vor fi prezentate verbal și comunicate la începutul fiecărui experiment;
- Nu se consumă băutură sau mâncare în laboratorul de chimie;
- La efectuarea unor experiențe explozive este necesară purtarea ochelarilor de protecție;
- Se va păstra ordinea și curățenia pe mesele de lucru ale studenților;
- Pentru evitarea unor reacții secundare, vesela și aparatura de laborator se utilizează doar dacă sunt curate. Acestea se vor spăla cu amestecuri alcaline și apă distilată, fără a se utiliza nisipul, deoarece vasele de sticlă se fisurează, se zgârie iar la încălzire sticla se va sparge ușor;

- Lucrările de laborator se vor efectua cu cantitățile de substanțe indicate în instrucțiuni, cu sticlăria și aparatura adecvate lucrărilor, după verificarea prealabilă a acestora conform referatului;
- Este strict interzisă folosirea reactivilor din ambalaje fără etichetă;
- Se interzice *gustarea* și chiar *contactul* cu pielea a substanțelor chimice;
- Mirosirea substanțelor se va face cu grijă, prin ținerea vasului la distanță și apropierea vaporilor care se degajă prin mișcarea mâinii deasupra acestuia;
- Manipularea reactivilor solizi se face cu linguri sau spatule curate;
- Soluțiile de reactivi pentru analiză nu se vor scoate cu pipeta direct din flacon, ci, mai întâi, se toarnă cantitatea necesară într-un pahar curat, din care apoi se face pipetarea. Se va avea în vedere ca la transvazarea lichidelor să se țină sticla cu eticheta spre palmă pentru a evita deteriorarea acesteia;
- Substanțele foarte volatile se manipulează în nișe și deasupra unei chiuvete;
- În cazul în care se lucrează cu substanțe inflamabile, este necesară stingerea surselor de căldură din laborator. Orice început de incendiu provocat de substanțe volatile inflamabile se oprește imediat, după caz, cu nisip, o pătură sau cu extingtorul;
- Nu este permisă impurificarea reactivilor în timpul manipulării. Nu este permisă folosirea aceleași ustensile (spatule) pentru mai mulți reactivi decât după spălare și uscare;
- Reactivii solizi nu vor fi cântăriți direct pe talerele balanței, ci pe sticle de ceas sau în fiole de cântărire, iar cei urât mirositori sau toxici în flacoane închise;

- Acizii concentrați (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 etc.) se toarnă cu mare atenție, ștergându-se picăturile prelinse cu cârpă sau hârtie;
- Rămășițele de substanțe periculoase (metale alcaline, fosfor, acizi concentrați, baze etc.) nu se vor arunca la canal deoarece sunt corozive sau pot provoca explozii puternice. Astfel, vor fi introduse în vase speciale și neutralizate. De asemenea, lichidele nemiscibile cu apa și inflamabile (benzina, benzenul etc.) nu se vor arunca la canal, deoarece în spațiul subteran al canalizării se vor evapora, formând amestecuri explozive cu aerul ce pot exploda la aruncarea în canal a chibriturilor sau țigărilor aprinse;
- Se interzice îndreptarea eprubetelor cu orificiul către colegi în cazul încălzirii la flacără;
- Manipularea reactivilor explozivi (nitroderivați, clorați, perclorați, peroxizi, acid percloric etc.) trebuie făcută cu foarte mare atenție;
- Nu este permisă lovirea substanțelor care explodează sau încălzirea lor la o temperatură apropiată de temperatura de descompunere;
- Fărâmițarea alcaliilor, a azotatului de calciu, iodului, sărurilor acidului cromic, a substanțelor ce dau pulbere toxică, precum și turnarea soluțiilor de amoniac concentrat, trebuie să se execute sub nișă;
- Este interzisă aprinderea arzătoarelor de gaz cu bucățele de hârtie;
- Este interzisă lăsarea aprinsă a becurilor de gaz sau a altor aparate de încălzire, la plecarea din laborator, chiar și pentru scurt timp;
- În cazul în care se descoperă pierderi de gaze combustibile sau de vapori de benzină se va aerisi încăperea, prin deschiderea ferestrelor, până la dispariția completă a mirosului de gaz; se vor stinge, totodată, becurile de gaz de la robinetul principal și celelalte surse de încălzire;

➤ Folosirea sticlăriei de laborator se va face cu respectarea următoarelor măsuri de prevenire a accidentelor:

- prinderea baloanelor de distilare, a biuretelor sau recipientelor în stative se va efectua cu ajutorul clemelor prevăzute cu apărători de plută sau cauciuc;
- paharele, baloanele și celelalte recipiente de laborator care conțin lichide fierbinți nu se pun direct pe masă, ci pe o placă dintr-un material termoizolant;
- încălzirea sticlăriei cu pereți subțiri nu se face direct în flacără, ci pe o sită de azbest, sub agitare continuă;

➤ La părăsirea laboratorului de chimie se va avea în vedere verificarea instalațiilor electrice, de gaz și de apă.

Măsurile de prim ajutor în cazul intoxicațiilor cu substanțe chimice se aplică diferențiat în funcție de natura reactivului care a provocat intoxicația (tabelul 1).

Tabelul 1: Măsurile de prim ajutor în cazul intoxicațiilor cu câteva substanțe chimice

Substanța toxică	Antidot
F ₂	- NH ₄ OH (hidroxid de amoniu) diluat.
Cl ₂	- pulverizarea unei soluții de Na ₂ CO ₃ (carbonat de sodiu).
Br ₂	- inspirarea prin batistă înmuiată cu o soluție de NH ₄ OH (hidroxid de amoniu) 10% și C ₂ H ₅ OH (alcool etilic) în părți egale.
H ₂ S	- se inspiră aer curat și cantități foarte mici de Cl ₂ (clor).
NO, NO ₂	- se recomandă inhalare de oxigen, lapte și repaus complet.
P ₄	- soluție 2% de CuSO ₄ (sulfat de cupru).
As ₂ O ₃	- soluție de MgO (oxid de magneziu).

- La manipularea obiectelor și substanțelor fierbinți (triunghi de șamotă, creuzete, capsule, pânze de azbest, pahare cu apă fiartă) se recomandă utilizarea după caz a cleștelui metalic, manșoanelor de azbest sau de cauciuc, a lavetelor;
- Vasele de sticlă se încălzesc progresiv, pe sita de azbest, pe băi de apă sau de nisip; vasele cu precipitate se încălzesc agitând continuu cu o baghetă pentru a evita depunerea precipitatului;
- Este interzisă aplecarea capului deasupra vaselor în care fierbe o soluție;
- Este interzisă păstrarea substanțelor inflamabile și a celor volatile în apropierea radiațiilor termice;
- Instalațiile și aparatele electrice vor fi legate la priză cu împământare. Nu se utilizează aparate cu conductori neizolați sau montați neregulamentar;
- Se interzice manipularea aparatelor și instalațiilor electrice din laborator cu mâna umedă.

Tabelul 2: Măsurile de prim ajutor în cazul arsurilor cu substanțe chimice

Substanța toxică	Antidot
Br ₂	- se spală repede locul cu apă, apoi cu soluție 1/10 de NaOH sau NH ₄ OH, din nou cu apă și se pune o compresă cu soluție concentrată de Na ₂ S ₂ O ₃ . - se unge locul cât mai des cu lanolină sau vaselină.
HF	- soluție 2% de CaCl ₂ , soluție de CH ₃ COONH ₄ , soluție 20% de MgO în glicerină.
H ₂ SO ₄	- se tamponează repede pielea cu hârtie de filtru sau cârpă uscată, apoi se spală pielea cu apă și se unge locul atins cu vaselină sau ulei.

P ₄	- se tamponează și se aplică pe rană pentru scurt timp un pansament cu una din soluțiile AgNO ₃ (1/1), KMnO ₄ (1/10) sau soluție 5% de CuSO ₄ , apoi se spală rana cu apă și se aplică un pansament de vaselină cu violet de metil, după ce epiderma arsă a fost bine întinsă. Pentru arsurile grave ne adresăm medicului.
HCl H ₂ SO ₄ HNO ₃	- se spală locul cu multă apă, apoi cu o soluție de NaHCO ₃ 2% pentru neutralizare.
NaOH KOH	- se spală locul cu multă apă, apoi cu o soluție neutralizantă de CH ₃ COOH diluat 2%.

În cazul arsurilor termice, trebuie în primul rând închis gazul sau sursa ce arde, cu ajutorul extincatoarelor, și a nisipului, după care se acordă primul ajutor. În cazul arsurilor de gradul I, pielea arsă se spală cu spirt medicinal sau cu o soluție de KMnO₄ și apoi se unge cu o cremă protectoare, dezinfectantă, sau se spală locul arsurii cu o soluție de tanin 1%. În cazuri mai grave (arsuri de gradul II și III) accidentatul se transportă imediat la spital.

Arsurile cauzate de substanțe chimice sunt extrem de numeroase și variate. În tabelul 2 sunt prezentate unele măsuri de prim ajutor, în cazul arsurilor cu substanțe chimice.

➤ Dacă un pahar cu o soluție acidă sau bazică se răstoarnă pe masă, locul trebuie spălat cu multă apă și uscat.

La efectuarea experiențelor cu acizi, se pot utiliza acizi concentrați numai dacă rețeta prevede special acest lucru. *Acizii concentrați se vor mânui cu multă precauție și sub nișă.*

Prepararea soluțiilor însoțită de degajare mare de căldură (de exemplu: diluarea acidului sulfuric, prepararea amestecului sulfocromic din acid sulfuric concentrat și dicromat de potasiu etc.) se efectuează în

vase de sticlă cu pereții rezistenți pentru a evita crăparea lor sau în capsule de porțelan.

Diluarea acidului sulfuric concentrat cu apă se face întotdeauna prin introducerea acidului sulfuric în apă în picături și cu agitare continuă și nu invers. Dizolvarea acidului sulfuric în apă are loc cu degajare mare de căldură datorită hidratării ionilor HSO_4^- și H^+ . Prin turnarea apei cu $\rho = 1\text{g/cm}^3$ peste H_2SO_4 concentrat cu $\rho = 1,84\text{g/cm}^3$ procesul de hidratare are loc la suprafața acidului. Căldura degajată nu se transmite masei de acid sulfuric și soluția de amestecare poate ajunge la fierbere. Vaporii formați pot antrena cu ei H_2SO_4 concentrat, producând în acest fel o stropire cu acid sulfuric. În schimb, dacă se toarnă acid sulfuric în apă, picătură cu picătură, acidul sulfuric mai greu, cade la fundul paharului și soluția se încălzește treptat.

Cele precizate mai sus se bazează pe:

a) Legislația în domeniul securității și sănătății în muncă, condiții de muncă (protecția muncii)

- *Norma metodologică din 11.10.2006 de aplicare a prevederilor Legii securității și sănătății în muncă nr. 319 din 2006;*
- *Codul Muncii - Legea nr. 53 din 24 ianuarie 2003, text în vigoare începând cu data de 22 decembrie 2005. Text actualizat în baza actelor normative modificatoare, publicate în Monitorul Oficial al României, Partea I, până la 19 decembrie 2005;*
- *Legea nr. 319/2006 - Legea securității și sănătății în muncă, publicată în Monitorul Oficial al României nr. 646 din 26 iulie 2006;*
- *Legea nr. 245/2004 privind securitatea generală a produselor;*

- *Legea nr. 177/2000* privind modificarea și completarea Legii Protecției Muncii nr. 90/1996;
- *Legea nr. 155/2000* pentru aprobarea *Ordonanței de urgență a Guvernului nr. 16/2000* privind ratificarea unor convenții adoptate de Organizația Internațională a Muncii;

b) Legislația în domeniul materialelor și substanțelor periculoase

- *Legea nr. 360/2003* privind regimul substanțelor și preparatelor chimice periculoase;
- *Legea nr. 451/2001* pentru aprobarea *Ordonanței de urgență a Guvernului nr. 200/2000* privind clasificarea, etichetarea și ambalarea substanțelor și preparatelor chimice periculoase;
- *Legea nr. 426/2001* pentru aprobarea *Ordonanței de urgență a Guvernului nr. 78/2000* privind regimul deșeurilor;
- *Legea nr. 126/1995* privind regimul materiilor explozive.

c) Hotărârile de Guvern

- *Hotărârea de Guvern nr. 115/2004* privind stabilirea cerințelor esențiale de securitate ale echipamentelor individuale de protecție și a condițiilor pentru introducerea lor pe piață;
- *Hotărârea de Guvern nr. 119/2004* privind stabilirea condițiilor pentru introducerea pe piață a mașinilor industriale;
- *Hotărârea de Guvern nr. 1875/2005* privind protecția sănătății și securității lucrătorilor față de riscurile datorate expunerii la azbest;
- *Hotărârea de Guvern nr. 1048/2006* privind cerințele minime de securitate și sănătate pentru utilizarea de către lucrători a echipamentelor individuale de protecție la locul de muncă;

- *Hotărârea de Guvern nr. 1058/2006* privind cerințele minime pentru îmbunătățirea securității și protecția sănătății lucrătorilor care pot fi expuși unui potențial risc datorat atmosferelor explozive;
- *Hotărârea de Guvern nr. 1091/2006* privind cerințele minime de securitate și sănătate pentru locul de muncă;
- *Hotărârea de Guvern nr. 1092/2006* privind protecția lucrătorilor împotriva riscurilor legate de expunerea la agenți biologici în muncă;
- *Hotărârea de Guvern nr. 1218/2006* privind stabilirea cerințelor minime de securitate și sănătate în muncă pentru asigurarea protecției lucrătorilor împotriva riscurilor legate de prezența agenților chimici;
- *Hotărârea de Guvern nr. 1146/2006* privind cerințele minime de securitate și sănătate pentru utilizarea în muncă de către lucrători a echipamentelor de muncă;
- *Hotărârea de Guvern nr. 1425/2006* pentru aprobarea Normelor metodologice de aplicare a prevederilor Legii securității și sănătății în muncă nr. 319/2006.

RECOMANDĂRI PENTRU STUDENȚII CARE EFECTUEAZĂ LUCRĂRI PRACTICE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

- Studenții au acces în laborator numai în prezența cadrului didactic.
- Studenții au acces în laborator numai dacă cunosc lucrarea și normele de protecția muncii referitoare la lucrările practice.
- În laborator se va păstra ordine și curățenie perfectă.
- Studentul trebuie să se prezinte la lucrările practice cu un caiet de laborator, precum și cu conspectul lucrării experimentale care urmează a fi efectuată.
- Se interzice îngrămădirea obiectelor din dotare pe masa de lucru, acestea punându-se imediat la loc după utilizare.
- Este interzisă consumarea de alimente sau lichide în laborator.
- Este strict interzis fumatul în laborator.
- Studentul va evita deplasările inutile pentru a evita stânjenirea colegilor și a accidentelor.
- Lucrările se vor efectua numai după ce studentul este bine documentat asupra modului de lucru și după ce a discutat în detaliu planul lucrării cu cadrul didactic.
- Se interzice efectuarea altor lucrări în afara celor indicate.
- În laborator se lucrează individual iar orice problemă neclară se va semnala cadrului didactic.
- Nu este permisă folosirea sticlelor de reactivi de la alte lucrări. Înainte de a deschide o sticlă cu reactivi se va citi cu atenție eticheta.
- Reactivii se manevrează astfel încât să se evite impurificarea lor.

- După efectuarea experiențelor cu substanțe deficitare, costisitoare ca azotatul de argint, iodul, alcoolul etilic, acestea *nu se aruncă* ci se depozitează în sticle pentru recuperarea lor ulterioară.
- Nu se aruncă în chiuvetă hârtii, chibrituri, cioburi, substanțe corozive etc.
- La terminarea lucrărilor, studentul trebuie să lase ordine pe masa de lucru și în laborator.
- Observațiile, datele experimentale acumulate în timpul efectuării lucrării practice, precum și prelucrarea acestora se notează în *caietul de laborator*.
- Caietul de lucrări practice va cuprinde rezumatul (conspectul) lucrării, înregistrarea datelor, descrierea detaliată a observațiilor în timpul experienței cât și efectuarea calculelor și graficelor.
- Caietul de laborator va fi verificat și semnat de către cadrul didactic, la finalul fiecărei ședințe de laborator.

SEMNE DE AVERTIZARE



USTENSILE, STICLĂRIE ȘI APARATURĂ DE LABORATOR




Laboratorul de chimie este dotat cu:

- rețea electrică, care servește atât iluminatul general, cât și alimentarea cu energie a diferitelor aparate;
- instalație de ventilație naturală (ferestre, uși), cât și prin hote și nișe;
- instalație de încălzire;
- instalație de gaze naturale, butelii cu gaz lichefiat sau băi de nisip.




Masa de lucru este de formă dreptunghiulară, din inox sau acoperită cu faianță, prevăzută cu sertare. În laborator sunt rafturi, pe care se păstrează în sticle și borcane perfect curate, etichetate și închise ermetic, reactivi și probe de analizat.

Nișa are formă paralelipipedică, cu pereți transparenți din sticlă montată pe rame de lemn sau metal. Nișa este prevăzută cu instalații de aerisire (exhaustoare), apă, gaz și electricitate. Accesul la nișă se face prin ușa mobilă a acesteia.





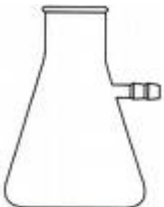
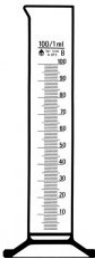
1. Ustensile de laborator

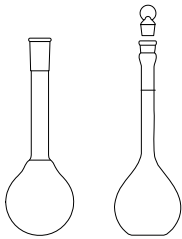




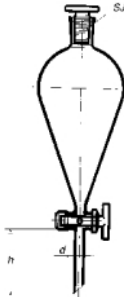
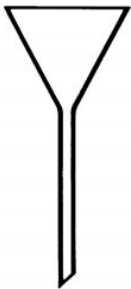

<p>a) Trepied</p> 	<p>b) Sită metalică cu azbest</p> 	<p>c) Foarfecă</p> 
--	--	---

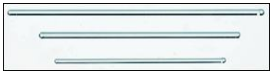




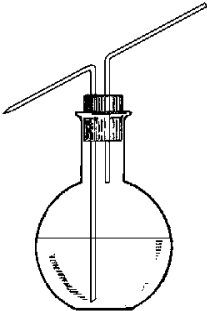
<p>d) Bec Bunsen</p> 	<p>e) Bec Teclu</p> 	<p>f) Bec Meker</p> 
<p>g) Clește</p> 	<p>h) Spatule</p> 	<p>i) Pensetă</p> 
<p>j) Magneți de agitare</p> 	<p>k) Dopuri de cauciuc</p> 	<p>l) Suport pentru pâlnii</p> 
<p>m) Cleme de metal sau lemn, cu trei sau patru degete, cleme furtun</p> 	<p>n) Mufă</p> 	<p>o) Stativ</p> 

<p>p) Furtun flexibil</p> 	<p>r) Stativ pentru eprubete</p> 	<p>s) Stativ pentru biurete</p> 
--	---	--


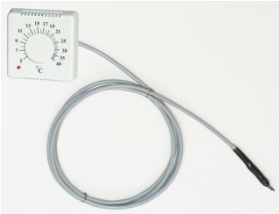
2. Sticlărie de laborator






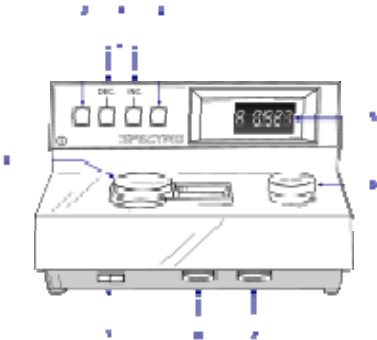


<p>a) Eprubete</p> 	<p>b) Sticle pentru reactivi</p> 
<p>c) Pahar Berzelius</p> 	<p>d) Pahar Erlenmeyer</p> 
<p>e) Pahar Erlenmeyer de vid</p> 	<p>f) Cilindru gradat</p> 

<p>g) Baloane cotate cu fund plat și rotund</p> 	<p>h) Pipete h') Pipete Pasteur</p> 
<p>i) Biuretă</p> 	<p>j) Sticle picurătoare</p> 
<p>k) Sticlă de ceas</p> 	<p>l) Pâlnie de separare</p> 
<p>m) Pâlnie de filtrare</p> 	<p>n) Exicator</p> 

<p>o) Baghete</p> 	<p>p) Vas pentru apă distilată</p> 
<p>q) Fiolă de cântărire</p> 	<p>r) Mojar cu pistil</p> 
<p>s) Refrigerent</p> 	<p>t) Pisetă</p> 

3. Aparatură de laborator

<p>a) Agitator magnetic</p> 	<p>b) Termostat</p> 
--	---

<p>c) Etuva</p> 	<p>d) Centrifugă</p> 
<p>e) pH-metru portabil</p> 	<p>f) Conductometru</p> 
<p>g) Balanță analitică</p> 	<p>h) Colorimetru</p> 
<p>i) Termometre</p> 	<p>j) Cronometre, timere</p> 

BALANȚA ANALITICĂ. UTILIZARE

Măsurarea maselor se face cu ajutorul balanțelor sau cântarelor. Dacă se dorește o precizie foarte mare atunci se folosesc balanțele analitice. Balanța analitică este un instrument (mecanic sau electronic) de mare precizie (10^{-4} g) cu ajutorul căreia se măsoară mase de substanțe (figurile 1 și 2). Funcțiile balanței sunt următoarele: cântărire analitică, determinare de densitate, totalizare, statistică, cântărire procentuală, numărare componente, verificare greutate, calibrare pipete, cântăriri diferențiale, cântăriri dinamice.

1. Balanța analitică cu unul sau două talere (figura 1)



a)



b)

Figura 1. Tipuri de balanțe analitice: a) manuală; b) automată

Pentru o bună desfășurare a măsurătorilor trebuie urmate cu strictețe anumite reguli:

- Se conectează balanța la rețeaua de curent electric;
- Se verifică dacă balanța este bine echilibrată;
- Se verifică dacă tamburul din partea dreaptă sus indică cifra zero, în caz contrar se aduce la zero;
- De la butonul din partea de jos a balanței prin răsucire se deschide (se dezaretează) balanța și se așteaptă stabilizarea acesteia;
- Dacă balanța este pe poziția zero, atunci aceasta se închide (se aretează);
- Se așează proba pe talerul din stânga al balanței analitice. În cazul în care trebuie să se cântărească substanțe solide, se așează mai întâi pe taler o sticlă de ceas sau fiolă de cântărire;
- Se cântărește aceasta iar mai apoi se pune pe sticla de ceas substanța pe care dorim s-o cântărim;
- Pe talerul din dreapta se așează greutatea din cutia de greutate;

ATENȚIE: Greutățile se manipulează întotdeauna cu ajutorul pensetei pentru a se evita modificarea greutății acestora prin petele de grăsime care ar apărea datorată manipulării directe cu mâinile!

- Se verifică dacă ambele ferestre laterale ale balanței analitice sunt închise.

ATENȚIE: Pe tot parcursul cântăririi ușile balanței trebuie să fie închise pentru a se evita curenții de aer care pot devia talerele, iar suportul pe care se găsește balanța trebuie ferită de vibrații!

- Se deschide din nou balanța și se urmărește indicațiile cadranelor centrale. Dacă acul indicator depășește zona pozitivă a riglei gradate, atunci se adaugă greutatea pe talerul din dreapta. Dacă însă acul indicator depășește zona negativă atunci se vor scoate greutatea de pe talerul din partea dreaptă.

ATENȚIE: Întotdeauna, când se scot sau se adaugă greutate, balanța trebuie să fie aretată!

- Când variația este mai mică decât 1g atunci se trece la adăugarea de greutate cu ajutorul tamburului exterior din partea dreaptă sus al balanței analitice;
- Prin rotirea tamburului exterior se adaugă zecimi de gram, iar de la tamburul interior, se adaugă sutimi de gram.
- Miimile de gram, respectiv zecimile de miimi de gram se citesc de pe rigla gradată, luminoasă.

ATENȚIE: Întotdeauna citirile se fac de către aceeași persoană pentru a evita erorile umane de citire.

Citirea se face astfel: se însumează gramele de pe talerul balanței, zecimile și sutimile de gram citite de pe tamburul exterior și interior. Dacă miligramele citite pe indicația luminoasă a scalei balanței se află în zona pozitivă (0 – 10 mg), atunci acestea se adaugă la calculul făcut mai sus. Dacă ceea ce se citește pe rigla gradată se află în zona negativă (0 – (-10) mg), atunci din valoarea masei calculate anterior se va scădea valoarea citită pe ecran.

2. Balanța analitică electronică (figura 2)

Pentru a face cântăriri corecte la balanța analitică electronică trebuie să se țină seama în acest caz de următoarele:

- Să nu se amplaseze balanța într-un curent de aer;
- Să nu se amplaseze balanța analitică lângă surse de căldură sau direct la soare;
- Să nu se amplaseze balanța într-o încăpere cu umiditatea ridicată;

- Suportul pe care se află balanța trebuie să fie stabil, să nu fie supus vibrațiilor;
- Suportul pe care se așează balanța trebuie să fie perfect orizontală, astfel încât bula de aer să fie în centrul cercului marcat, în caz contrar trebuie reglată orizontalitate din piciorușe (figura 2):

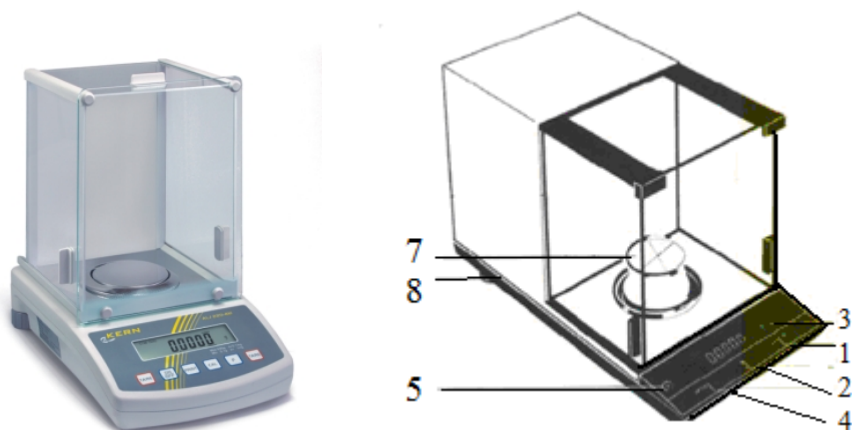


Figura 2. Balanța analitică electronică

Legendă:

1. tasta ON/OFF;
2. tasta T (tare);
3. citire digitală a greutății cu detector de stabilitate;
4. tasta MODE;
5. nivel de control al orizontalității;
6. taler de cântărire din aluminiu;
7. șuruburi de reglarea a orizontalității.

Balanța analitică se bazează pe un principiu de funcționare simplu:

- Se cuplează balanța la circuitul electric,
- Se apasă scurt tasta ON/OFF și astfel se pornește balanța;
- Se așteaptă până când balanța se stabilizează și se apasă tasta TARE după care pe ecran apare valoarea 0,0000 g.

- Se deschide fereastra laterală și se așează pe talerul de aluminiu obiectul a cărei masă dorim s-o aflăm.
- Se închide fereastra, pentru a evita influențarea de către curenții de aer a valorii măsurate;
- Se așteaptă să se stabilizeze valoarea masei pe ecran;
- În cazul în care trebuie să se cântărească substanțe solide, se așează mai întâi pe taler o sticlă de ceas sau fiolă de cântărire (după caz) după care se apasă tasta „TARE”, pentru tararea aparatului și se așteaptă stabilizarea balanței indicată de apariția valorii 0,0000g.
- Se pune pe sticla de ceas substanța pe care dorim s-o cântărim și se așteaptă stabilizarea valorii de pe ecran.
- După terminarea măsurărilor, se închide aparatul din aceeași tastă ON/OFF;
- Se decuplează balanța electronică de la rețeaua de curent electric.

TRANSFORMAREA UNITĂȚILOR DE MĂSURĂ UZUALE

Unitățile de măsură reprezintă un standard de măsurare a cantităților fizice. În fizică și în metrologie, e necesară o definiție clară și univocă asupra aceeași cantități, pentru a garanta utilitatea și reproductibilitatea rezultatelor experimentale. Sistemele de măsură științifice sunt o formalizare a conceptului de greutate și măsuri, care s-au dezvoltat inițial cu scopuri comerciale, în special pentru a crea o serie de instrumente cu care vânzătorii și cumpărătorii să poată măsura în manieră univocă o cantitate tranzacționată.

Există diverse sisteme de unități de măsură, bazate pe unități de măsură fundamentale. Sistemul cel mai folosit în prezent este Sistemul Internațional, care are șapte unități de măsură de bază („fundamentale”), celelalte fiind derivate.

Unitate de măsură (Prefixe Sistem Internațional)										
Nume	yotta	zetta	exa	peta	tera	giga	mega	kilo	hecto	deca
Simbol	Y	Z	E	P	T	G	M	k	h	da
Factor	10^{24}	10^{21}	10^{18}	10^{15}	10^{12}	10^9	10^6	10^3	10^2	10^1
Nume	deci	centi	mili	micro	nano	pico	femto	atto	zepto	yokto
Simbol	d	c	m	μ	n	p	f	a	z	y
Factor	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-15}	10^{-18}	10^{-21}	10^{-24}

Unități de lungime:

$$1 \text{ m} = 10 \text{ dm} = 100 \text{ cm} = 1000 \text{ mm} = 10^6 \mu\text{m}$$

unitatea	metru (m)	inch (in)	picioar (ft)	yard (yd)	mila (ml)
1 m	1	39,37	3,281	1,094	0,0006
1 in	0,0254	1	0,0833	0,0277	0
1 ft	0,3046	12	1	0,3333	0,0002
1 yd	0,9144	36	3	1	0,0006
1 ml	0,0006	63360	5280	1760	1

Unități de volum:

$$1 \text{ l} = 1000 \text{ ml} ; 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ l} ; 1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 ;$$

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3 = 10^6 \text{ cm}^3 ;$$

$$1 \text{ galon} = 0,003785 \text{ m}^3 = 3,785 \text{ dm}^3 ;$$

$$1 \text{ baril} = 0,159 \text{ m}^3 ;$$

$$1 \text{ US fl oz (1 US fluid ounce)} = 0,02957 \text{ dm}^3 = 29,57 \text{ cm}^3 .$$

Unități de presiune:

$$1 \text{ mm Hg} = 133,322 \text{ N/m}^2 = 0,00133 \text{ bar} ;$$

$$1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 101.325 \text{ N/m}^2 \approx 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa} ;$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torri} .$$

Unități de temperatură:

$$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K} = 32^\circ\text{F} ;$$

$$t(\text{K}) = 273,15 + t(^{\circ}\text{C}) ;$$

$$1 \text{ K (Kelvin)} = 1^\circ\text{C (Celsius)} = 5/9 ^\circ\text{F (Fahrenheit)} = 9/5 ^\circ\text{R (Réaumur)} ;$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9} [T(^{\circ}\text{F}) - 32] .$$

DETERMINAREA MASEI MOLARE A DIOXIDULUI DE CARBON

1. Considerații teoretice

Masa moleculară reprezintă suma maselor atomice relative ale tuturor atomilor care intră în compoziția moleculei unei substanțe compuse. Determinarea masei moleculare se poate realiza experimental prin diferite metode printre care: metode crioscopice sau ebulioscopice, pentru substanțe lichide sau solide, sau din legea lui Avogadro, pentru substanțele gazoase sau care pot fi aduse în stare gazoasă fără a se descompune.

Dioxidul de carbon, CO_2 , oxid al carbonului tetravalent, cu masa moleculară 44,01g, se găsește în natură în regiunile vulcanice și în apa unor izvoare. Se formează permanent în diverse procese de oxidare a substanțelor organice – putrezire, respirația organismelor vii, arderea combustibililor – precum și în urma unor procese de fermentație. Este asimilat de plante prin procesul de fotosinteză. Dioxidul de carbon este un gaz incolor, inodor, mai greu decât aerul, nu arde și nu întreține arderea.

În acest experiment, dioxidul de carbon va fi obținut prin reacția carbonatului de calciu, CaCO_3 (fragmente de marmură) cu acidul clorhidric. Pentru obținerea dioxidului de carbon în stare uscată, gazul este barbotat în acidul sulfuric concentrat, care acționează ca desicant, și mai apoi colectat într-un pahar Erlenmeyer.

Pentru determinarea masei moleculare a CO_2 se utilizează metoda densității gazului sau metoda densității de vapori. În unele texte este

numită și metoda Dumas, după numele celui căruia îi este atribuită.

Principiul de bază al acestei metode este că volume egale de gaze, în aceleași condiții de temperatură și presiune conțin un număr egal de molecule. De menționat că acest principiu reprezintă legea lui Avogadro conform căreia volumul molar standard, V , ocupat de un mol de substanță în condiții normale (adică la temperatura de $0^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$ și presiunea de 1 atm) al oricărui gaz este de $22,415$ litri.

Pornind de la principiul lui Avogadro, combinat cu legea lui Boyle-Mariotte: $pV = \text{const.}$ ($n, T = \text{const.}$), legea Gay-Lussac: $V/T = \text{const.}$ ($n, p = \text{const.}$) și legea lui Charles: $p/T = \text{const.}$ ($n, V = \text{const.}$) se obține legea generală a gazelor perfecte:

$$pV/T = \text{const} \quad (n = \text{const.}) \quad (1)$$

precum și ecuația de stare a gazelor ideale:

$$pV = nRT \quad (2)$$

unde: p - presiunea (atm.); V - volumul (l); n - numărul de moli, T - temperatura (K), iar R - constanta generală a gazelor perfecte: $R = 0,0821\text{ l}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K} = 8,3145\text{ kJ}/\text{mol}\cdot\text{K}$.

Dacă n , numărul de moli, este definit ca masa de gaz (m), raportată la masa molară a gazului (M), legea gazului ideal devine:

$$pV = mRT/M \quad (3)$$

Astfel, masa molară pentru orice probă de gaz poate fi determinată utilizând valorile măsurate în laborator, conform ecuației:

$$M = mRT/pV \quad (4)$$

Scopul acestei lucrări este obținerea dioxidului de carbon prin reacția carbonatului de calciu cu acidul clorhidric, precum și determinarea masei moleculare a acestuia.

2. Aparatură și reactivi

- balanță analitică;
- pahare Erlenmeyer gradate 200 ml (2 buc.);
- dopuri de cauciuc (2 buc.);
- etuvă;
- tuburi de sticlă;
- cilindri gradați 100 ml (2 buc.)
- cleme;
- stativ;
- termometru (0 – 100 °C);
- H₂SO₄ 36 N;
- HCl 6M;
- CaCO₃;

3. Algoritmul de lucru

- Se realizează instalația din figura 1;
- Se iau două pahare Erlenmeyer gradate curate și uscate și două dopuri de cauciuc care să le închidă ermetic;
- Se pun dopurile la cele două pahare și se marchează poziția „0” (a dopurilor) cu o bandă;
- Se cântăresc paharele cu o precizie de 1 mg și se notează masa;
- Se înregistrează temperatura și presiunea din laborator;
- Se notează densitatea aerului în condițiile din laborator;

ATENȚIE: nu uitați să lubrifiați sticla cu glicerină înainte de a o introduce în tuburi și prin dopuri.

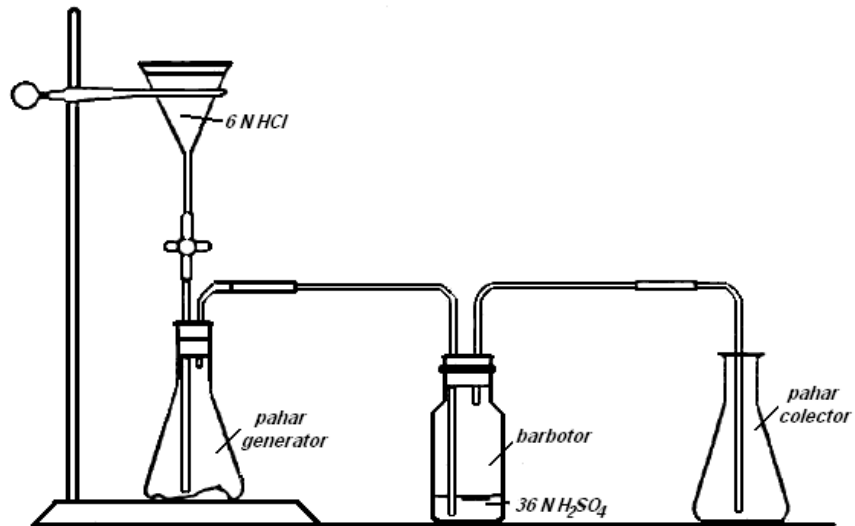


Figura 1: Instalație experimentală pentru determinarea masei molare a CO_2

- Se cântăresc 40 g de carbonat de calciu (CaCO_3) într-un pahar Erlenmeyer;
- Se măsoară 30 ml H_2SO_4 36 N;

ATENȚIE: Asigurați-vă că nici un tub de sticlă și cauciuc nu este obstrucționat la instalarea dispozitivului.

- După ce v-ați asigurat că șurubul clemei Mohr este strâns între pâlnie și paharul generator, se adaugă 50 ml de HCl 6M în pâlnie;

ATENȚIE: Nivelul lichidului din pâlnie nu trebuie să depășească $\frac{3}{4}$ din capacitatea totală a acesteia. De asemenea, nu trebuie permisă evacuarea lui completă, deoarece aceasta ar putea face ca aerul să pătrundă în generator.

- Deschizând ușor șurubul clemei, se permite soluției de HCl să treacă din pâlnie, peste CaCO_3 . Trebuie menținută o viteză moderată a generării gazului și aceasta poate fi monitorizată observând cu atenție barbotorul;
- Se agită circular paharul din când în când pentru omogenizare;

- Se permite gazului să circule timp de 5 minute pentru a asigura golirea de aer a instalației;
- Se introduce termometrul în pahar și se înregistrează temperatura;
- Se ia capacul tubului de evacuare din paharul de colectare și se introduce repede dopul de cauciuc până la poziția marcată;
- Se introduce tubul de evacuare într-un alt pahar pentru a lua o probă, cântărind în același timp primul pahar cu o aproximație de 0,001 g;
- Se alternează colectarea de probe în acest fel, până ce se obține o greutate constantă ($\pm 0,005$ g) pentru ambele pahare;
- Când cântăririle s-au finalizat, se adaugă apă în ambele pahare până la poziția marcată cu „0” și se măsoară volumul apei cu un cilindru gradat;
- La dezamblarea instalației, se desface ușor capacul paharului, evitând astfel scurgerea acidului sulfuric concentrat în pahar;
- Se golește soluția de HCl din pâlnie într-un pahar de laborator (cu cioc) și se utilizează procedurile corecte de evacuare.

ATENȚIE: Nu uitați că soluțiile concentrate sunt turnate întotdeauna peste soluțiile diluate.

4. Interpretarea rezultatelor

Pentru a determina greutatea dioxidului de carbon este necesar să se calculeze greutatea aerului din pahare la cântărirea inițială. Densitatea aerului în condiții de laborator se înmulțește cu volumul paharului pentru a obține masa aerului din balon. Masa aerului se scade apoi din greutatea inițială a paharului pentru a se obține greutatea dopului și a paharului. Aceasta se folosește pentru a determina masa dioxidului de carbon colectat. Folosind una dintre cele două metode prezentate în introducere, se va calcula masa molară a dioxidului de

carbon pentru fiecare probă și valoarea medie, după care se va calcula eroarea relativă pentru rezultatele obținute.

5. Întrebări de verificare

1. Ați observat în timpul experimentului dacă reacția de obținere a dioxidului de carbon este exotermă sau endotermă? Explicați.
2. Dacă dioxidul de carbon ar fi în stare solidă, valorile experimentale pentru masa molară ar tinde să fie prea ridicate ori prea scăzute? Explicați.
3. Enumerați utilizări practice pentru masa molară a unei substanțe.
4. Cel mai frecvent utilizat agent de uscare în laboratoare este clorura de calciu anhidră. Ar fi aceasta un substitut potrivit pentru acidul sulfuric concentrat folosit în acest experiment? Explicați.
5. Deoarece aerul de laborator conține vapori de apă, densitatea obținută nu reprezintă exact densitatea aerului de laborator. Faptul acesta poate determina creșterea sau scăderea valorii masei molare a dioxidului de carbon? Argumentați concluzia.

DETERMINAREA DENSITĂȚII

1. Considerații teoretice

Toate substanțele pure au mărimi caracteristice măsurabile, cu ajutorul cărora acestea pot fi identificate, un exemplu elocvent fiind temperatura de fierbere a apei de 100°C. Totuși există și alte substanțe pure ce pot avea același punct de fierbere. O mărime caracteristică (unică) fiecărei substanțe este densitatea. Densitatea se determină prin raportul dintre masa substanței și volumul acesteia:

$$\rho = m/V \quad (1)$$

unde: - ρ este densitatea substanței (kg/m³ sau cea mai uzuală g/cm³);

- m – masa substanței (kg sau g);

- V – volumul substanței (m³ sau cm³).

Volumul unui solid se poate determina prin două metode:

- Fie se măsoară cu o riglă gradată dimensiunile relevante ale solidului pentru a se putea calcula, aplicând o formulă matematică de calcul a volumului pentru un corp apropiat ca geometrie cu solidul nostru. Metoda se aplică pentru corpuri solide cu geometrie regulată.
- Se poate aplica legea lui Arhimede care ne spune că volumul unui corp este egal cu volumul de lichid dislocuit de acel corp (se utilizează în acest caz un cilindru gradat). Metoda se aplică pentru corpuri cu geometrie neregulată.

Volumul unui lichid se poate măsura cu ajutorul unui cilindru gradat sau cu ajutorul unei pipete.

Masa se determină prin cântărire la balanța analitică.

2. Aparatură și reactivi

- cilindru gradat 250 ml (2 buc.);
- un corp solid cu geometrie regulată;
- un corp solid cu geometrie neregulată;
- un lichid cu densitate necunoscută;
- fiolă de cântărire (1 buc.);
- pahare Berzelius 100 ml (3 buc.);
- cilindru gradat de 1000 ml (1 buc.);
- sare de bucătărie NaCl soluție 1M;
- ulei vegetal;
- alcool tehnic;
- colorant alimentar;
- 3 ouă crude;
- acid clorhidric 3 M;
- acid acetic 1M.

3. Algoritm de lucru

3.1. Densitatea unui corp (cu forma regulată) se poate determina experimental în modul următor:

3.1.1. Corp paralelipipedic regulat

- Se măsoară lungimea (L), lățimea (l) și înălțimea (h) și masa corpului (m), apoi se calculează volumul (cu formula: $V = L \cdot l \cdot h$) iar apoi se calculează densitatea cu ecuația (1).

Atenție: Să nu uitați că lungimea (L), lățimea (l) și înălțimea (h), trebuie exprimate în aceeași unitate de măsură (de exemplu cm).

- Dacă nu există o balanță analitică precisă, se poate determina masa unui corp și cu ajutorul dinamometrului: se agață corpul de dinamometru și astfel se măsoară greutatea corpului (G), apoi se împarte această greutate la accelerația gravitațională: $g = 9,8 \text{ N/kg}$ și se calculează masa (m). Formula de calcul a masei: $m = G/g$.

3.1.2. Corp cilindric regulat

- Se cântărește la balanța analitică un corp metalic cilindric cu masa m_1 ;
- Cu ajutorul unei rigle gradate se măsoară diametrul și înălțimea corpului cilindric și se trec datele în tabelul de date experimentale (tabelul 1);
- Se calculează volumul și apoi densitatea corpului cu relația (1).

3.2. Densitatea unui corp solid cu forma neregulată

Pentru a determina densitatea unui corp cu forma neregulată, trebuie să se măsoare masa corpului (cu balanța analitică), precum și volumul acestuia (cu ajutorul unui cilindru gradat). Apoi se împarte masa la volum și se calculează densitatea (relația 1).

- Se măsoară 50 ml apă (V_1) într-un cilindru gradat de 250 ml;
- Se introduce apoi corpul cu geometria neregulată și se citește din nou volumul lichidului (V_2);
- Datele se trec în tabelul de date experimentale (tabelul 1);
- Se tamponează corpul solid cu hârtie absorbantă pentru uscare și se cântărește la balanța analitică (m_2 – masa acestuia);
- Se calculează densitatea solidului folosind relația 1.

3.3. Determinarea densității unui lichid

- Se cântărește fiola de cântărire goală la balanța analitică (se notează cu m_3 – masa fiolei de cântărire goală);
- Se măsoară 5 ml de lichid cu densitate necunoscută (V_3) într-un cilindru gradat;
- Se transvazează apoi lichidul în fiola de cântărire;
- Se cântărește la balanța analitică fiola plină (se notează cu m_4 – masa fiolei de cântărire plină);
- Datele se trec în tabelul de date experimentale (tabel 2);

- Se calculează densitatea lichidului cu relația (1).

3.4. Experimente care pun în evidență conceptul de densitate

I. Experiment nr. 1

- Se pun în trei pahare Berzelius de 250 ml. trei lichide diferite (apă, ulei, alcool);
- În fiecare din cele trei pahare se pun câte trei cuburi de gheață;
- Ce se întâmplă? Explicați!
- Observațiile se trec în tabelul de date experimentale (tabel 3).

II. Experiment nr. 2

- Se măsoară câte 50 ml din fiecare din lichidele: sirop, ulei vegetal, apă, alcool și se toarnă într-un cilindru gradat de 250 ml;

ATENȚIE: Lichidele se toarnă încet, fără a mișca cilindrul, prelingând lichidul cu ajutorul unei baghete lipită de peretele interior al cilindrului gradat!

- Observațiile se trec în tabelul 3.

III. Experiment nr. 3

- În trei pahare Berzelius de 250 ml. se toarnă trei soluții diferite (apă, soluție HCl 3M și soluție NaCl 1M);
- În fiecare pahar se pune câte un ou crud cu coajă;
- Ce se întâmplă?
- Observațiile se trec în tabelul 3 (explicați).

IV. Experiment nr. 4

- Se măsoară 150 ml de apă de la robinet cu un cilindru gradat de 250 ml;
- Se adaugă încet fără a mișca cilindrul 100 ml ulei vegetal;

- Se presară apoi deasupra cilindrului sare și se urmărește ce se întâmplă?
Explicați!
- Observațiile se notează în tabelul 3.

4. Interpretarea rezultatelor

Tabel 1: Determinarea densității unui corp solid cu geometrie regulată și neregulată

m₁ (g)	D (cm)	h (cm)	V (cm³)	ρ (g/cm³)	V₁ (ml)	V₂ (ml)	m₂ (g)	V_{soluție} (ml)	ρ (g/cm³)

- Se calculează raza cilindrului (R) ca fiind jumătate din diametrul acestuia;
- Se calculează volumul cilindrului cu ajutorul relației:

$$V = \pi R^2 h \quad (2)$$

unde: V este volumul, R – raza, h – înălțimea cilindrului.

- Cu ajutorul relației (1) se calculează densitatea corpului solid cu geometrie regulată;
- Se calculează volumul V₃ conform relației:

$$V_3 = V_2 - V_1 \quad (3)$$

- Cu ajutorul relației (1) se calculează densitatea corpului solid de geometrie neregulată.

Tabel 2: Determinarea densității unui corp lichid

m₃ (g)	m₄ (g)	M (g)	V₃ (g)	ρ (g/cm³)

- Se calculează masa lichidului conform relației:

$$m = m_4 - m_3 \quad (4)$$

- Cu ajutorul relației (1) se calculează densitatea lichidului.

Tabel 3: Experimente care pun în evidență conceptul de densitate

Nr. crt.	Observații experimentale și explicații
Experiment 1	
Experiment 2	
Experiment 3	
Experiment 4	

5. Întrebări de verificare

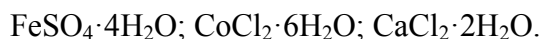
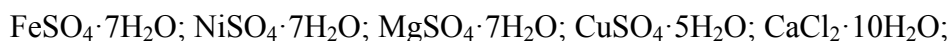
1. Cum se definește densitatea?
2. Dacă la cufundarea corpului solid cu geometrie neregulată rămân niște bule de aer la baza acestuia, va fi influențată densitatea acestuia? Cum explicați?
3. Dacă rămân câteva picături de lichid cu densitate necunoscută pe cilindrul gradat la transvazarea acestuia în fiola de cântărire va fi influențată densitatea lui? Cum explicați?
4. Cum se pot îndepărta bulele de aer la corpurile poroase care au geometrie neregulată când se determină densitatea acestuia?
5. Prezența porilor la un corp poros influențează densitatea acestuia? Explicați.

DETERMINAREA FORMULEI UNUI CRISTALOHIDRAT

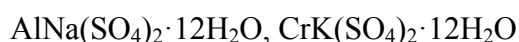
1. Considerații teoretice

În natură sărurile anorganice există sub formă anhidră și sub formă de cristalohidrați. Aceștia din urmă sunt combinații complexe coordinative ale sărurilor anhidre cu apă. Cristalohidrații au proprietăți fizice diferite de ale apei și de ale substanței din care provin. Prin eliminarea totală a apei de cristalizare se obține o substanță anhidră. Cantitatea de sare din probă se poate determina cu exactitate numai în forma anhidră. Din acest motiv este necesară deshidratarea cristalohidraților.

Cristalohidrații cristalizează cu număr variabil de molecule de apă. Iată câteva exemple:



Există și compuși rezultați prin cristalizarea mai multor săruri, cum ar fi:



Cristalohidrații sunt substanțe cu mare capacitate higroscopică, acestea absorb un număr mare de molecule de apă.

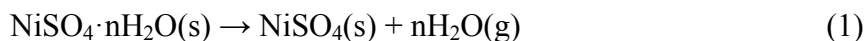
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ pierd o parte din apa de cristalizare când sunt lăsați la aer.

CaCl_2 absoarbe vaporii de apă din atmosferă până la dizolvare, fenomen cunoscut sub denumirea de *delicvescență*.

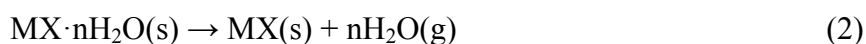


Substanțele care au proprietatea de a absorbi vaporii de apă din atmosferă se numesc *substanțe higroscopice*.

Pentru determinările cantitative, toate acestea necesită deshidratare până la forma anhidră, cum este cazul sulfatilor de nichel:



Scopul lucrării este deshidratarea cristalohidratului de sulfat de cupru sau de magneziu. Considerând formula cristalohidratului ca fiind $\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, deshidratarea are loc după reacția:



Scopul lucrării este determinarea numărului de molecule de apă de cristalizare, n , din formula cristalohidratului.

2. Aparatură și reactivi

- creuzet de porțelan;
- trepid metalic;
- triunghi de porțelan;
- bec de gaz;
- clește de laborator (1 buc.);
- exicator;
- balanță analitică sau farmaceutică;
- spatule (3 buc.);
- cristalohidrat de cupru sau magneziu.

3. Algoritm de lucru

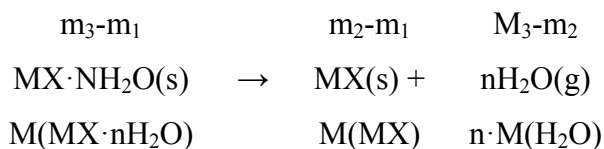
- Se calcinează creuzetul gol, pentru îndepărtarea umidității;
- Se cântărește creuzetul gol; fie m_1 masa acestuia;
- Se introduce în creuzet proba de cristalohidrat (aproximativ 3 – 5 g);
- Se cântărește creuzetul cu cristalohidrat; fie m_3 masa acestuia;

- Se calcinează creuzetul cu cristalohidrat, până când nu se mai observă evaporarea apei;
- Se lasă la răcit în exicator;
- Se cântărește creuzetul împreună cu sarea anhidră obținută; fie m_2 masa acestuia;
- Se prelucrează datele.

4. Interpretarea rezultatelor

Fie reacția (2).

Masa de cristalohidrat se obține din diferența $m_3 - m_1$; masa de sare anhidră se obține din diferența $m_2 - m_1$; masa de apă este $m_3 - m_2$.



$$M(\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}) = M(\text{M}) + M(\text{X}) + 18n; \quad M(\text{MX}) = M(\text{M}) + M(\text{X}); \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18;$$

Pe baza ecuației reacției chimice rezultă:

$$\frac{m_3 - m_1}{M(\text{M}) + M(\text{X}) + 18n} = \frac{m_2 - m_1}{M(\text{M}) + M(\text{X})} = \frac{m_3 - m_2}{18n}$$

Oricare doi membri ai expresiei se consideră, rezultatul este identic.

Fie:

$$\frac{m_2 - m_1}{M(\text{M}) + M(\text{X})} = \frac{m_3 - m_2}{18n}$$

de unde rezultă n:

$$n = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \frac{M(\text{M}) + M(\text{X})}{18}$$

Se rotunjește n la cel mai apropiat întreg. Se scrie formula cristalohidratului.

5. Întrebări de verificare

1. Care este diferența între un cristalohidrat, o substanță anhidră și o substanță higroscopică?
2. Cum trebuie să se păstreze cristalohidrații și substanțele anhidre?
3. Se dă formula unui cristalohidrat: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Utilizând această formulă moleculară, să se calculeze concentrația procentuală masică a apei în cristalohidrat.
4. Care este rolul unui exicator?
5. Definiți fenomenul de deliquescentă?

RADIOIZOTOPI

1. Considerații teoretice

Compușii marcați izotopic au multiple posibilități sintetice și aplicative. Un compus chimic devine marcat atunci când unul sau mai mulți atomi din molecula acestuia sunt înlocuiți cu izotopi ai aceluiași element, astfel încât în final el să prezinte un conținut izotopic diferit de cel inițial (natural). Compușii marcați au numeroase aplicații, principalele direcții de utilizare, la ora actuală, fiind:

- stabilirea schemelor metabolice;
- studiul fenomenelor de adsorbție;
- trasori clinici de diagnostică *in vivo* și *in vitro*;
- studii toxicologice, farmacologice;
- stabilirea mecanismelor de reacție.

Ca o consecință a faptului că, atât carbonul, cât și hidrogenul, intră în compoziția tuturor moleculelor organice care stau la baza materiei vii, izotopii stabili și radioactivi ai acestor elemente sunt utilizați frecvent pentru marcarea moleculelor organice implicate în studii biologice. Alături de izotopii elementelor mai sus menționate, se mai pot întâlni izotopi ai halogenilor, azotului, fosforului, oxigenului, sulfului etc. Datorită radioactivității, radionuclizii pot fi detectați cu ușurință, putându-se determina calea parcursă precum și localizarea finală a elementului radioactiv. Prezența aceleiași radiații, însă, poate constitui o sursă de erori în interpretarea proceselor studiate, datorită probabilității de apariție a unor reacții chimice secundare nedorite, induse de acestea. În cazul izotopilor stabili, radiațiile lipsesc, ei putând fi detectați prin

tehnică de rezonanță magnetică nucleară și spectrometrie de masă, utilizarea acestor nuclizi excluzând erorile datorate radiațiilor.

Pentru studii ale metabolismului, cei mai indicați sunt izotopii radioactivi, efectele nedorite ale radiațiilor putându-se minimaliza prin controlul permanent al radioactivității.

De la descoperirea radioactivității în anul 1896 de către H. Becquerel, studiind sărurile de uraniu, și până în prezent, au fost descoperiți peste 1200 de radionuclizi.

Radioactivitatea se definește ca fiind proprietatea nucleelor (unor nuclizi) de a emite spontan particule α , β^\pm sau de a suferi o captură electronică sau dezintegrare γ . Radiațiile radioactive nu sunt omogene, astfel că dacă radiațiile emise de o sursă radioactivă sunt trecute printr-un câmp magnetic, ele sunt deviate diferit (figura 1).

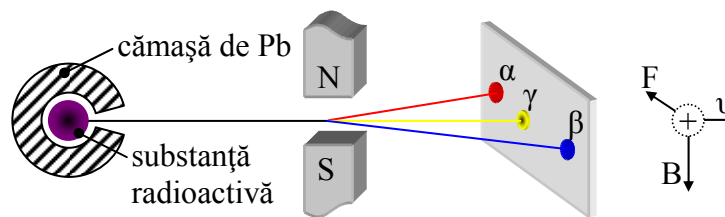


Figura 1: Evidențierea radiațiilor α , β și γ

Substanțele radioactive emană trei tipuri de radiații: α , β și γ (figura 1). Radiațiile α sunt deviate în câmp electric și magnetic într-o mai mică măsură față de radiațiile β . Radiațiile γ nu sunt deviate în câmp electric sau magnetic, ceea ce dovedește că nu au sarcini electrice.

Radiațiile α sunt nuclee de heliu încărcate pozitiv, deplasându-se cu viteze foarte mari, care străbat pereții subțiri ai unui vas metalic, acumulându-se în acesta sub formă de heliu.



Aceste radiații sunt emise de nuclee, cu viteze de $1,4 - 2,0 \cdot 10^7$ m/s și au energii cuprinse între 2 și 9 MeV. Din punct de vedere spectral, radiațiile α sunt monoenergetice.

Particulele grele încărcate pot suferi trei tipuri de interacțiuni:

- ciocniri cu electroni atomici (cele mai importante); în aceste ciocniri radiația α își pierde energia în proporție de peste 98% iar efectele ciocnirii sunt excitarea (detectorii utilizați în studiul radiațiilor α : ZnS), ionizarea (îndepărtarea completă a electronilor din atomi sau molecule, luând naștere ioni pozitivi) și disocierea;
- frânare în câmpul electric al nucleului (reemisia de radiații γ și X);
- reacții nucleare ce se petrec cu o probabilitate foarte mică, de aproximativ 10^{-3} %.

Radiațiile β sunt formate din electroni care se deplasează cu viteze foarte mari (de 20 de ori mai mari decât viteza radiațiilor α și până la 99% din viteza luminii). De aceea, radiațiile β au putere de pătrundere mai mare decât radiațiile α . Există două tipuri de radiații β , radiațiile β^- și radiațiile β^+ . Radiațiile β^- sunt constituite din fluxuri de electroni, în timp ce radiațiile β^+ sunt formate din pozitroni. Aceste particule sunt emise de nucleele atomice cu viteze variabile ce ating maximum 10^8 m/s. Spre deosebire de radiațiile α , ambele tipuri de radiații β prezintă un spectru energetic continuu, cu o distribuție de tip Poisson, limita superioară fiind o caracteristică a radionuclidului, iar energia medie fiind de aproximativ 1/3 din valoarea energiei maxime. Radiațiile β au energii cuprinse între 0,016 și 16 MeV.



Radiațiile γ sunt radiații de natura electromagnetică și rezultă la trecerea unui nucleu atomic dintr-o stare excitată într-o stare energetic mai stabilă, cu

o viteză egală cu viteza luminii, caracterizate prin lungimi de undă foarte scurte, cuprinse între $0,0018$ și $6,35 \cdot 10^{-10}$ m și au o putere de pătrundere foarte mare. Emisia de radiații γ este asociată, în marea majoritate a cazurilor, unor emisii de radiații α sau β .

În sfera radiațiilor nucleare mai sunt cuprinse și radiații electromagnetice (X, radiații de frânare Bremsstrahlung), radiații corpusculare (fascicule de particule elementare: e^- , e^+ , p^+ , n ; fascicule formate din nuclee atomice: ${}^2\text{H}^+$, ${}^3\text{H}^+$, ${}^4\text{He}^{2+}$; fascicule de atomi ionizați: He^+ , Li^+ , Na^+ etc.).

Pentru ca rezultatele utilizării traserilor să fie interpretate corect, trebuie îndeplinite următoarele condiții:

- concentrația inițială a traserului să fie suficientă pentru a rezista diluției din timpul metabolismului;
- pe durata întregului metabolism, elementele trasoare trebuie să fie stabile;
- se impune controlul radioactivității asupra sistemului studiat;
- timpul de înjumătățire al izotopilor utilizați trebuie să fie suficient de mare pentru ca descompunerea să nu îndepărteze traserul mai repede decât poate fi extras și analizat.

Procesele de *captură electronică* constau în absorbția unui electron din straturile interioare (K) în nucleele ce conțin excident de protoni și transformarea acestora în neutroni, cu emisia unui neutrino:



În cazul *conversiei interne*, un nucleu aflat în stare excitată poate elimina excesul energetic prin transferul unui electron de pe straturile interioare, acesta fiind expulzat din atom. Electronii rezultați sunt monoenergetici, posedând diferența dintre energia tranziției de dezexcitare nucleară și energia de legătură.

Tranziția izomeră reprezintă un proces de dezexcitare a unui nucleu prin emisie γ sau conversie internă; deosebirea față de cele două procese anterioare constă doar în timpul de viață al stării excitate.

2. Echipamente utilizate

Avem nevoie de un calculator PC pentru a studia reacțiile nucleare precum și caracteristicile radioizotopilor și de un program care se poate lansa de la adresa:

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/radio_isotopes.

S-a folosit limbajul *php* (post processed hypertext). Pot fi utilizate calculatoare cu sistem de operare Windows și Microsoft Internet Explorer ≥ 4.0 , pentru a putea rula toate fișierele *.htm*.

3. Algoritmul de lucru

- Se lansează programul în execuție cu ajutorul unui browser (Internet Explorer, Konqueror, Mozilla) de la adresa: *http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/radio_isotopes* (figura 2).

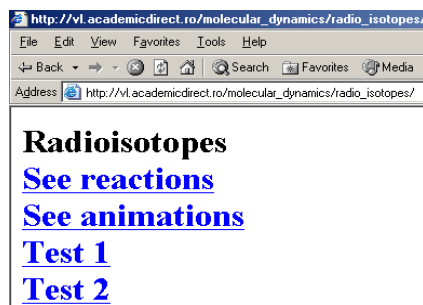


Figura 2: Interfața de intrare în programul Web

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/radio_isotopes

- Se urmăresc toate etapele: reacții, animații, test 1 și test 2:
- „See reactions” conține un set de 25 de reacții nucleare tabelate. Fiecare reacție este animată și salvată într-un format GIF. În figura 3 este

prezentată fuziunea a trei molecule de ${}^4_2\text{He}$ în câteva momente ale evoluției.

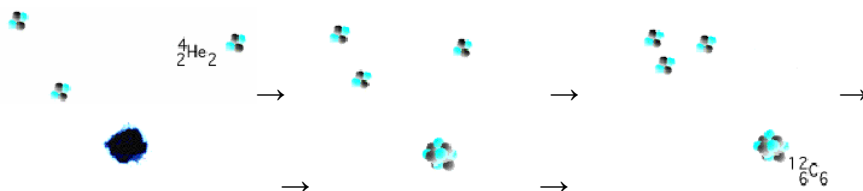


Figura 3: Fuziunea a trei molecule de ${}^4_2\text{He}$

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/radio_isotopes/filme

- “See animations” prezintă o imagine a unui reactor nuclear, fiind cea mai frecventă sursă a reacțiilor nucleare. Atunci când utilizatorul (studentul) mișcă mouse-ul pe imagine, apare schema tehnologică a unui reactor nuclear.

4. Interpretarea rezultatelor

„Test1” constă în șase întrebări, fiecare având câte patru răspunsuri. Utilizatorul alege răspunsul corect pentru fiecare întrebare. Un program php verifică răspunsurile, calculează punctajul și îl afișează utilizatorului.

“Test2” conține 10 ecuații chimice ale unor reacții nucleare. Misiunea utilizatorului este de-a alege corect numărul atomic (Z), numărul de masă (A), elementul (X) sau particula, dintr-o listă cu mai multe valori (figura 5).

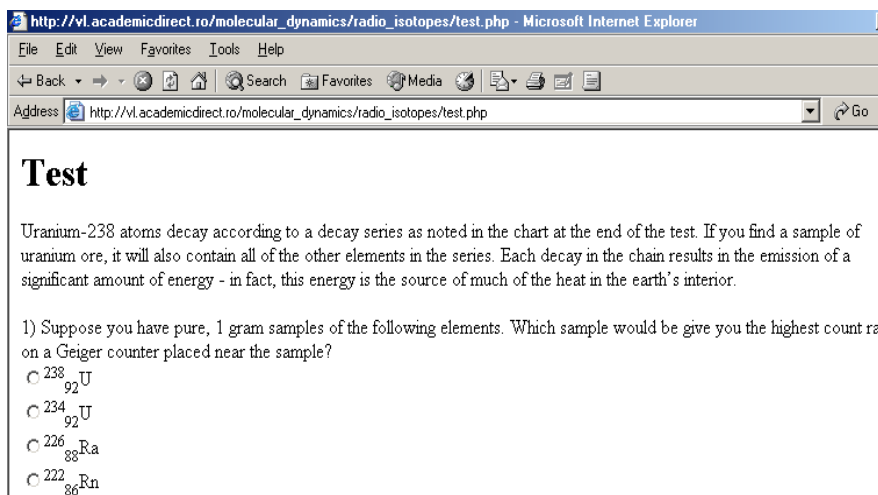


Figura 4: Test pentru verificarea cunoștințelor acumulate

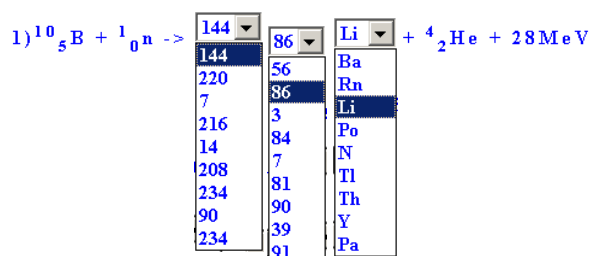


Figura 5: Reacții nucleare

Programul face ca activitatea de predare-învățare la capitolul reacții nucleare să fie mai eficient, prin dinamismul specific animațiilor și prin evaluarea imediată, scurtând timpul de asimilare a noilor noțiuni.

Interfața client-server face ca programul să poată fi executat de oriunde, de pe orice calculator legat la Internet, ceea ce face ca aplicația să fie ideală și pentru educația la distanță.

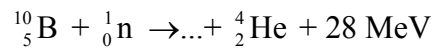
Studiul radioizotopilor și ale reacțiilor acestora au aplicații deosebite în biologie. Un interes aparte îl prezintă radioizotopii care emit particule β de joasă energie, în mod deosebit carbonul-14 (^{14}C), fosforul-32 (^{32}P), tritiul (^3H), deoarece sunt încorporați într-un mare număr de substanțe organice, ce

reprezintă precursori ai diferitelor sinteze. Folosirea substanțelor marcate cu radioizotopi ($^{32}\text{PO}_4$, timidina- ^3H , citozina- ^3H , uridina- ^3H , metionina- ^{31}S) a dat rezultate remarcabile asupra biosintezei unor constituenți chimici celulari, putându-se explica momentul și mecanismul replicăției materialului genetic, procesele biochimice fundamentale, recombinația genetică prin cross-over.

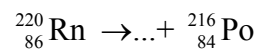
5. Întrebări de verificare

1. Presupunem că avem 1 gram de $^{226}\text{Radium}$. După cât timp vom avea numai 0,1 grame de radium știind că $t_{1/2} = 1590$ ani?

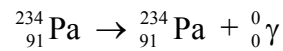
2. Completați spațiul punctat în următoarea reacție nucleară:



3. Completați spațiul punctat în următoarea reacție nucleară:



4. Stabiliți tipul următoarei reacții:

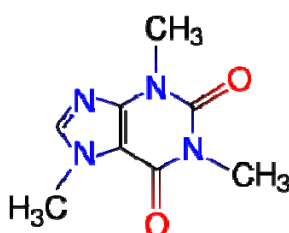


5. Ce sunt radiațiile α și β ? Dar γ ?

IZOLAREA COFEINEI DINTR-O BĂUTURĂ NEALCOOLICĂ

1. Considerații teoretice

Scopul experimentului este extragerea sau izolarea cofeinei, $C_8H_{10}N_4O_2$, dintr-o băutură nealcoolică, de exemplu: Coca-Cola, Pepsi. Cofeina, face parte din clasa alcaloizilor și se obține prin extracție din boabele de cafea. Este un excitant al sistemului nervos central.



De menționat, alcaloizii sunt substanțe organice azotate complexe, produse doar de către organismul vegetal, ce prezintă o reacție alcalină mai mult sau mai puțin importantă. Sunt produși finali ai metabolismului azotat. Se cunosc aproximativ 5000 de alcaloizi naturali diferiți. Alcaloizii se pot localiza în frunze (ceai, coca), semințe (cafea), rădăcini și scoarță, "scoarța" fructului (mac), canale secretoare, laticifere etc

În principal, băuturile nealcoolice sunt soluții de zahăr aromat cu apă, dar există și alte substanțe care intervin în compoziția lor. Astfel, unele băuturi nealcoolice conțin ingrediente precum cofeina pentru a îmbunătăți aroma băuturii. Unele dintre aceste substanțe sunt agenți aromatizanți care pot include structuri organice complicate și conservanți precum benzoatul de potasiu.

De menționat că în procesul de extracție al cofeinei cu un solvent organic precum diclormetan, produșii solubili în apă sunt eliminați.

Scopul lucrării este însușirea noțiunii de extracție cu un solvent organic.

2. Aparatură și reactivi

- balon Erlenmeyer 250 ml (1 buc.) - CaCO_3 ;
- pompă de vid; - apă distilată;
- furtun; - băutură nealcoolică (Coca-Cola,
- refrigerent; Pepsi);
- aspirator; - CH_2Cl_2 .
- balanță analitică;
- hârtie de filtru;
- sticlă de ceas;
- baie de abur, de nisip,
- etuvă;
- pâlnie de separare;
- vas de filtrare;

3. Algoritmul de lucru

- Se toarnă 100 ml de băutură nealcoolică într-un balon Erlenmeyer de 250 ml;
- Se atașează un furtun la un aspirator și se evacuează dioxidul de carbon (până când soluția încetează să degaje bule de dioxid de carbon);
- Se adaugă 2,0 g de carbonat de calciu CaCO_3 și se încălzește ușor;
- Se filtrează soluția într-un balon Erlenmeyer de 125 ml, folosind hârtie de filtru;
- Se clătește reziduul rămas în pahar cu apă distilată caldă și se adaugă peste materialul filtrat;
- Se aruncă reziduul după ce s-a extras lichidul rămas, prin decantare;

- Se răcește soluția până la temperatura camerei;
- Se separă soluția prin extracție lichid-lichid (pentru extracție se va utiliza o pâlnie de separare) utilizând 4,0 ml de diclorometan, CH_2Cl_2 .

ATENȚIE: Aveți grijă să evitați formarea unei emulsii prin agitarea cu putere a soluției.

- Se separă pe nivele și se extrage din pâlnia de separare nivelul de jos, apoi se filtrează soluția recuperată;
- Se repetă procedura de extragere de patru ori utilizând pentru aceasta câte 2,0 ml CH_2Cl_2 care se adaugă în vasul de filtrare;
- Se evaporă apoi solventul organic folosind o baie de abur, baie de nisip sau în etuvă.

Produsul obținut, cofeina brută, necesită purificarea, proces care poate fi realizat prin sublimare. Sublimarea este fenomenul de trecere, prin încălzire, a unei substanțe din **stare solidă**, direct în stare de **vapori** (gazoasă), fără a mai trece prin starea lichidă. Fenomenul de sublimare este endoterm, adică are loc cu absorbție de căldură din mediul exterior. Exemple de substanțe care sublimază sunt **naftalina** și **iodul**. Fenomenul invers, cel de trecere a unei substanțe din stare de vapori direct în starea solidă, poartă numele de desublimare. Fenomenul de desublimare este exoterm, adică are loc cu cedare de căldură.

Utilizând o pompă de vid, un vas de filtrare și un refrigerent “cold finger” se poate realiza sublimarea cofeinei brute.

- Se prinde vasul cu o clemă, pe un suport cu inel și se conectează la aspirator;
- Se încălzește până la sublimarea completă, până când nu se mai formează cofeină pe zona rece a refrigerentului;
- Se oprește încălzirea;

- Se lasă sistemul să se răcească până la temperatura camerei sub presiune redusă;
- După răcire, se îndepărtează cu grijă pompa de vid și conexiunile la apa rece;
- Se scoate refrigerentul din vas și se îndepărtează cu atenție cristalele de cafeină pe o hârtie de cântărit sau pe o sticlă de ceas cântărită inițial.

4. Interpretarea rezultatelor

Se poate caracteriza produsul obținut prin determinarea punctului de topire ($p_t = 238^\circ\text{C}$) și înregistrarea spectrului IR. Se va scrie formula structurală a cafeinei și proprietățile ei.

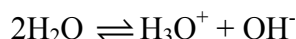
5. Întrebări de verificare

1. Determinați gradul de puritate al cafeinei extrase.
2. Pe baza formulei chimice propuneți o altă denumire pentru cafeină.
3. Care este rolul cafeinei?
4. Care sunt metodele de caracterizare folosite pentru cafeină?
5. Cum credeți că se poate identifica cafeina prin spectroscopie în IR?

REAȚII DE HIDROLIZĂ

1. Considerații teoretice

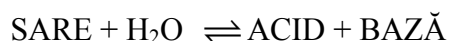
Echilibrele acido – bazice sunt echilibre ionice care au loc cu schimb de protoni. Pentru toate reacțiile în soluție apoasă, trebuie luat în considerare echilibrul de disociere al apei:



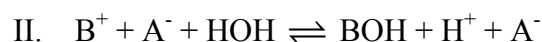
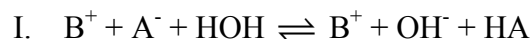
sau pentru simplificare:



Hidroliza unei sări este procesul chimic prin care moleculele sau ionii acesteia reacționează cu moleculele de apă, respectiv cu ionii apei (ionii H_3O^+ și OH^-), rezultați prin ionizarea reversibilă a apei. Astfel, reacțiile de hidroliză pot fi definite ca interacțiunile chimice dintre ionii apei și ionii sărurilor și pot fi redate, în mod foarte general, prin ecuația următoare:



De menționat este faptul că hidroliza sărurilor este posibilă numai atunci când, în urma interacției ionilor sării cu ionii apei, se poate obține cel puțin un electrolit slab sau un electrolit greu solubil, conform reacțiilor:



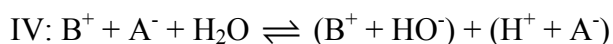
Se pot deosebi astfel patru tipuri de săruri dintre care:

- trei tipuri de săruri care hidrolizează, după cum acidul sau baza sau ambele sunt electroliti slabi sau greu solubili:

- săruri provenite de la un acid slab și o bază tare, care hidrolizează conform reacției I;

- săruri provenite de la un acid tare și o bază slabă, care hidrolizează conform reacției II;
- săruri provenite de la un acid slab și o bază slabă, care hidrolizează conform reacției III.

- săruri care nu hidrolizează, săruri provenite de la un acid tare și o bază tare. Aceste săruri ionizează total (dacă sunt solubile în apă) formând soluții apoase neutre (IV):



Procesul de hidroliză schimbă de cele mai multe ori concentrația ionilor de hidrogen, iar soluția rezultată capătă fie un caracter bazic, crescând concentrația ionilor de hidroxid, OH^- , fie un caracter acid, în acest caz fiind majoritară concentrația ionilor de hidrogen.

Constanta de hidroliză, K_h , se exprimă în funcție de produsul ionic al apei, $P_{H_2O} \cong 10^{-14}$, de constanta de aciditate a acidului slab

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]}, \text{ respectiv de bazicitate a bazei slabe}$$

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{[OH^-]^2}{[BOH]}, \text{ din care provine sarea care hidrolizează.}$$

Scopul prezentului experiment este de a identifica efectul diferitelor săruri ionice asupra concentrațiilor ionului de hidrogen sau hidroxid la interacțiunea chimică a acestora cu apa, prin observarea variației pH-ului soluțiilor hidrolizate.

2. Aparatură și reactivi

- pH-metru;
- pahare Berzelius 100 ml (8 buc.);
- baloane cotate 100 ml (8 buc.);
- balanță analitică;
- baghetă de sticlă (1 buc.);
- eprubete (8 buc.);
- Na_2SO_4 ;
- KCl ;
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- ZnSO_4 ;
- Na_2CO_3 ;
- CH_3COONa ;
- NH_4Cl ;
- NaHCO_3 ;
- apă distilată;
- hârtie indicator de pH.

3. Algoritmul de lucru

- Se face o scurtă prezentare privind modul de utilizare și procedurile de mentenanță corespunzătoare pH-metrului utilizat;
- Se utilizează un pH-metru pentru evaluarea concentrației ionului de hidrogen pentru soluțiile ce urmează să fie preparate;
- Se pregătesc 100 ml soluție de concentrație 0,1 M săruri (tabelul 1);
- Se pun în eprubetele E1 – E8 câte 5 ml din soluția de sare indicată în tabelul 1;
- Se adaugă 2 - 3 ml apă distilată și se agită eprubeta până la dizolvarea sării;
- Se introduce o baghetă de sticlă în eprubeta cu soluția sării, iar cu ajutorul acesteia, se pune o picătură de soluție pe o bucățică de hârtie indicator de pH.

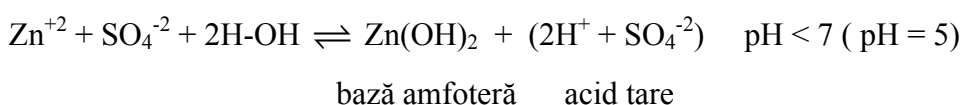
Tabelul 1: Conținutul eprubetelor

Na_2SO_4	KCl	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	ZnSO_4	Na_2CO_3	CH_3COONa	NH_4Cl	NaHCO_3
E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8

- Se compară culoarea hârtiei indicator cu scala de pH, determinând astfel pH-ul soluțiilor obținute în urma hidrolizei sărurilor;
- Utilizând pH-metrul, se notează pH-ul fiecărei soluții.

4. Interpretarea rezultatelor

- Să se identifice tipul de ioni rezultați în urma hidrolizei;
- Să se scrie ecuațiile reacțiilor de hidroliză pentru fiecare sare și să se explice valoarea pH-ului soluțiilor (domeniu acid, bazic sau neutru) în urma hidrolizei sărurilor. De exemplu, reacția de hidroliză a ZnSO₄:



substanță amfoteră = substanță care poate funcționa atât ca și acid cât și ca bază.

- Să se scrie expresia constantei de hidroliză pentru fiecare sare;
- Să se găsească o ecuație care explică observația făcută pentru fiecare determinare în parte.

5. Întrebări de verificare

1. La ce rezultat vă așteptați atunci când o sare (de exemplu: Na₂HPO₄) este introdusă în apă? Scrieți ecuația.
2. Scrieți reacția de hidroliză a Bi(NO₃)₃ în trei etape.
3. Cum este utilizat conceptul de hidroliză în industria chimică? Exemplificați.
4. Ce caracter va avea soluția care se obține prin hidroliza (NH₄)₂SO₄?
5. Explicați din ce cauză hidroliza unor săruri ca: BaSO₄; AgCl și CuS nu poate avea loc.

DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI DE ACID ACETIC DIN OȚETUL ALIMENTAR PRIN TITRARE ACIDO-BAZICĂ

1. Considerații teoretice

Soluțiile sunt sisteme omogene formate din două sau mai multe substanțe (compenți). Cantitățile compenților pot varia în limitele păstrării omogenității sistemului. Soluția poate fi preparată prin amestecarea unei substanțe dizolvată care se numește solut (solvat), cu altă substanță, numită solvent.

În soluțiile lichide se utilizează mai frecvent apa ca solvent. Solubilitatea depinde de temperatură, crește proporțional odată cu creșterea temperaturii. Soluțiile saturate conțin cantitatea maximă de solut pentru temperatura dată, care corespunde solubilității. Dacă o soluție saturată se răcește, atunci surplusul de solut se separă prin sedimentare. Uneori, la o răcire lentă și la variații mici de temperatură nu are loc sedimentarea. Astfel de soluții se numesc suprasaturate. Ele conțin o cantitate care depășește solubilitatea substanței la temperatura dată.

Soluțiile care conțin solut într-o cantitate mai mică decât solubilitatea substanței se numesc nesaturate. Cel mai frecvent sunt utilizate soluțiile nesaturate în analiza chimică, în laborator etc.

Soluțiile tampon sunt soluțiile al căror pH la diluare nu se modifică sau prezintă variații nesemnificative la adăugarea unor cantități mici de acid tare sau bază tare. Astfel de proprietăți au soluțiile care conțin un acid slab sau o bază slabă în prezența sărurilor lor.

În general concentrația unei soluții este expresia numerică, care indică conținutul substanței dizolvate (solutului) într-un anumit volum sau masă de soluție.

Termenul de acid sau bază a fost definit prin mai multe teorii care vor să explice structura și proprietățile acestora:

a) Teoria clasică a disociației electrolitice (Teoria ARHENIUS-OSTWALD)

Conform acestei teorii un *acid* este substanța capabilă să pună în libertate în soluții apoase ioni de hidrogen pozitivi (H^+) și ioni negativi (radicali acizi de tipul A^-):



Ionii pozitivi de hidrogen nu pot exista însă în stare liberă ei reacționează cu apa din soluție și formează ionii hidroniu conform reacției:



Bazele sunt substanțe care în soluții apoase pun în libertate ioni negativi hidroxil (OH^-) și ioni pozitivi (cationi):



În soluții apoase ionii negativi de hidroxil reacționează cu ionii pozitivi de hidrogen cu formare de apă:



b) Teoria protolitică (Teoria BRÖNSTED-LOWRY)

Această teorie susține că *acizii* sunt substanțe (molecule sau ioni) care în reacție cu o bază cedează protoni cu alte cuvinte aceștia funcționează ca și donori de protoni (exemple: H_2O , HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , H_3O^+ , NH_4^+ etc.), iar *bazele* sunt substanțe capabile să

accepte protoni într-o interacțiune cu un acid (exemple: H₂O, NH₃, OH⁻, CH₃COO⁻ etc.).

Prin pierderea unui proton fiecare acid trece în baza conjugată, iar prin acceptarea unui proton fiecare bază trece în acidul conjugat, fiind astfel o strânsă relație de funcționalitate între cele două clase de substanțe.

c) Teoria electronică (Teoria LEWIS)

Aceasta susține că **acizii** sunt substanțele chimice care au tendința să accepte perechi de electroni (BF₃, H⁺, BeCl₂, AlCl₃ etc.) iar **bazele** sunt substanțele chimice care cedează perechi de electroni (H₂O, NH₃, OH⁻, F⁻ etc.).

Acizii. Metode de obținere. Proprietăți.

Principalele *metode de obținere* pentru acizi sunt:

- sinteza directă care se aplică în general în cazul hidracizilor;
- reacția cu apa a oxizilor cu caracter acid, cu formare de oxiacizi;
- tratarea sărurilor lor cu acizi mai tari.

Proprietățile fizico – chimice ale acizilor:

- sunt substanțe solide, lichide, sau gazoase, care se solubilizează ușor în apă formând soluții cu gust acrișor și foarte bune conducătoare de electricitate;

- înroșesc turnesolul și lasă incoloră fenolftaleina;
- reacționează cu metalele sau cu oxizii metalici formând săruri și

hidrogen gazos:



- reacționează cu bazele sau chiar cu sărurile acizilor mai slabi:



Acizii sunt *utilizați* în industria pielăriei, textilă, farmaceutică, în industria coloranților, la fabricarea fibrelor și firelor sintetice etc.

Bazele. Metode de obținere. Proprietăți.

Metode de obținere:

- bazele solubile se pot obține în laborator prin reacția metalelor electropozitive cu apa;

- reacția oxizilor metalici (cu caracter bazic) cu apa;

- reacția dintre o bază puternică (alcalină) și o sare solubilă în apă;

Proprietăți fizico-chimice ale bazelor:

- bazele sunt substanțe solide albe sau colorate;

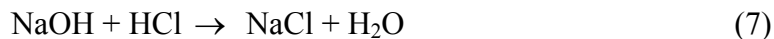
- pot să fie solubile sau greu solubile în apă;

- bazele solubile sunt leșioase, și lunecoase la pipăit;

- în contact cu pielea produc arsuri;

- albăstresc turnesolul și înroșesc fenolftaleina;

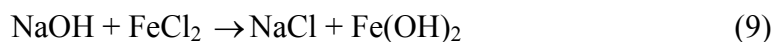
- reacționează cu acizii (reacție de neutralizare) cu formare de săruri și apă;



- reacționează cu oxizii cu caracter acid;



- reacționează cu sărurile cu formare de baze și săruri noi;



Aplicații:

- sunt utilizate în industria detergenților și a săpunurilor, la fabricarea fibrelor sintetice, în construcții, în industria zahărului și a medicamentelor etc.

Scopul acestei lucrări este însușirea noțiunilor de acid, bază precum și deprinderea practică a operației de titrare.

2. Aparatură și reactivi

- biuretă 50 ml (1 buc.);
- pahare Erlenmeyer 50 ml (3 buc.);
- cilindru gradat 25 ml (1 buc.);
- balon cotate de 50 ml;
- pipetă 5 ml (2 buc.);
- oțet alimentar;
- soluție NaOH 0,1 M;
- fenolftaleină;
- apă distilată.

3. Algoritm de lucru

- Se măsoară, cu ajutorul unei pipete 2 ml de oțet alimentar și se introduc într-un balon cotate de 50 ml;
- Se diluează cu apă distilată până la semn;
- Se măsoară trei probe a câte 5 ml cu ajutorul unei pipete, după care se toarnă în trei pahare Erlenmeyer;
- Se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină în fiecare pahar și se agită probele;
- Se citește de pe biuretă volumul inițial $V_{\text{inițial}}$ de hidroxid de sodiu 0,1 M;
- Se titrează până la apariția culorii slab roz;
- Când culoarea roz se menține în soluție se oprește titrarea;
- Se citește din nou volumul de lichid din biuretă V_{final} și se notează în tabelul de date experimentale;
- Se repetă aceeași operațiune și pentru celelalte două probe;
- Se calculează concentrația soluției de oțet (acid acetic).

4. Interpretarea rezultatelor

Nr.crt. probă	V _{inițial} [ml]	V _{final} [ml]	V [ml]	V mediu [ml]	Concentrația [mol/l]
1.					
2.					
3.					

- Se calculează volumul V pentru fiecare probă în ml soluție de hidroxid de sodiu 0,1 M prin diferența $V_{\text{final}} - V_{\text{inițial}} = V$;
- Se calculează volumul mediu de soluție necesar titrării;
- Se calculează concentrația soluției de acid acetic, aplicând legea echivalenței:

$$C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

5. Întrebări de verificare

1. Care sunt principalele proprietăți ale unui acid? Dar ale unei baze?
2. Ce reprezintă un acid conform teoriei Lewis? Dar conform teoriei Brønsted?
3. Care este indicatorul folosit la titrare?
4. Calculați câți mililitri de soluție de NaOH 2 M sunt necesari titrării a 10 ml soluție HCl de concentrație 3 M? Scrieți ecuația reacției chimice.
5. Indicați o metodă de obținere în laborator a unei baze respectiv al unui acid?

TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ ACIDO-BAZICĂ

1. Considerații teoretice

Titrarea potențiomtrică este o metodă de determinare a concentrației unei probe necunoscute care se bazează pe urmărirea variației potențialului unui electrod indicator, aflat în proba de analizat, variație cauzată de adaosul de titrat.

În prezenta lucrare se studiază dependența potențialului electrodului indicator pe parcursul titrării acido-bazice.

După executarea titrării, se marchează punctul de inflexiune al dependenței potențialului în funcție de volumul titrat care corespunde punctului de echivalență al echilibrului acido-bazic (figura 1).

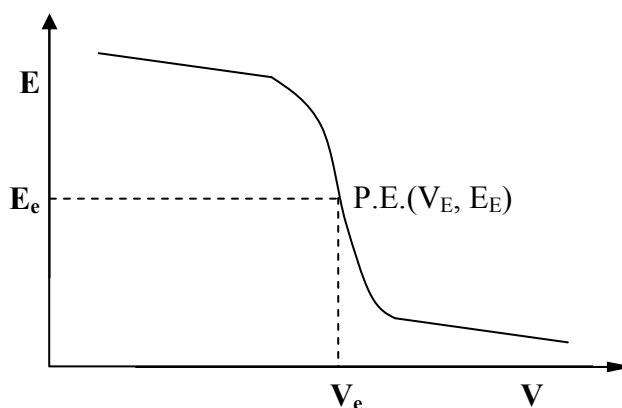


Figura 1. Curba de titrare potențiomtrică $E = f(V)$ și poziția punctului de echivalență

Volumul de echivalență (sau volumul final al titrării) este volumul de titrant necesar pentru epuizarea, printr-o reacție chimică cunoscută, a

speciei chimice analizate. Acest volum, notat V_e , este utilizat practic în calcule. În cazul titrării potențimetrice se pot utiliza mai multe metode de determinare a acestuia.

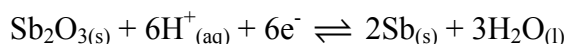
Orice titrare potențimetrică admite unul sau mai multe puncte de echivalență corespunzătoare unuia sau mai multor echilibre de echivalență la formarea produșilor intermediari sau finali de reacție. Cea mai simplă metodă este chiar reprezentarea valorii citite la milivoltmetru (pH-metru) notate E [mV] în funcție de volumul de titrare V [ml]. Astfel se va obține în coordonatele (V, E) o curbă în formă de cascadă similară celei din figura 1. Din această curbă se găsește punctul situat la jumătatea saltului de potențial cu ajutorul unei rigle. Volumul corespunzător acestui punct se consideră punctul de echivalență. Se spune că „se consideră” deoarece la titrarea bazelor slabe cu acizii tari punctul de echivalență nu se află exact la jumătatea saltului de potențial.

Identificarea reacției de echilibru corespunzătoare unui anumit punct de echivalență se face pe baza potențialului de echivalență. Volumul de echivalență servește la determinarea cantitativă a substanței titrate.

Un exemplu de reacție în trepte ar fi reacția dintre NaOH (hidroxidul de sodiu) și H_3PO_4 (acidul fosforic), când se formează în amestecul de reacție compușii NaH_2PO_4 (fosfat diacid de sodiu), Na_2HPO_4 (fosfat acid de sodiu) și Na_3PO_4 (fosfat de sodiu). Astfel, în soluție pot exista NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 și Na_3PO_4 și NaOH dacă este soluție în exces de bază și NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 și Na_3PO_4 și H_3PO_4 în exces de acid.

Raportul în care se află în soluție aceste forme chimice este controlat de constantele de aciditate ale acidului fosforic, $K_{H_3PO_4/H_2PO_4^-}$, $K_{H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}}$, $K_{HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}}$ și de concentrația de substanță aflată în exces.

Se utilizează un electrod de lucru de stibiu (Sb). Pe suprafața acestui electrod au loc echilibrele:

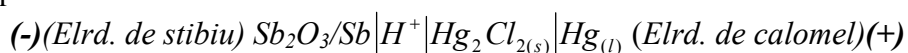


Datorită faptului că Sb_2O_3 și Sb sunt în stare solidă și H_2O este mediul de reacție lichid, singurul parametru care influențează potențialul electrodului este $[H^+]$ prin intermediul pH-ului:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (1)$$

Al doilea electrod, este **electrodul de calomel (Hg_2Cl_2)**, care este electrodul de referință ($\varepsilon^0 \cong + 0,250V$).

Acest electrod se folosește în practică într-o celulă electrochimică de tipul:



Electrozii se folosesc atât pentru titrări potențimetrice acido-bazice (prima parte a experimentului) cât și pentru determinări de pH (a doua parte a lucrării).

Scopul acestei lucrări este însușirea noțiunii de titrare potențimetrică și deprinderea utilizării pH-metrului Radelkis.

2. Aparatură și reactivi

- pH-metru Radelkis;
- agitator magnetic;
- balon cotat cu fund plat de 50 ml (1 buc.);
- pahar Berzelius 50 ml (1 buc.)
- 10 ml NaOH 0,1 N;
- HCl 0,1 N;
- electrod de lucru (stibiu);
- electrod de referință (calomel).

Descrierea și utilizarea pH-metrului Radelkis

Aparatul utilizat la această lucrare de laborator este un milivoltmetru de curent continuu portabil cu o impedanță de intrare mare. Aparatul permite afișarea măsurătorilor atât în mV cât și în unități de pH (figura 2).

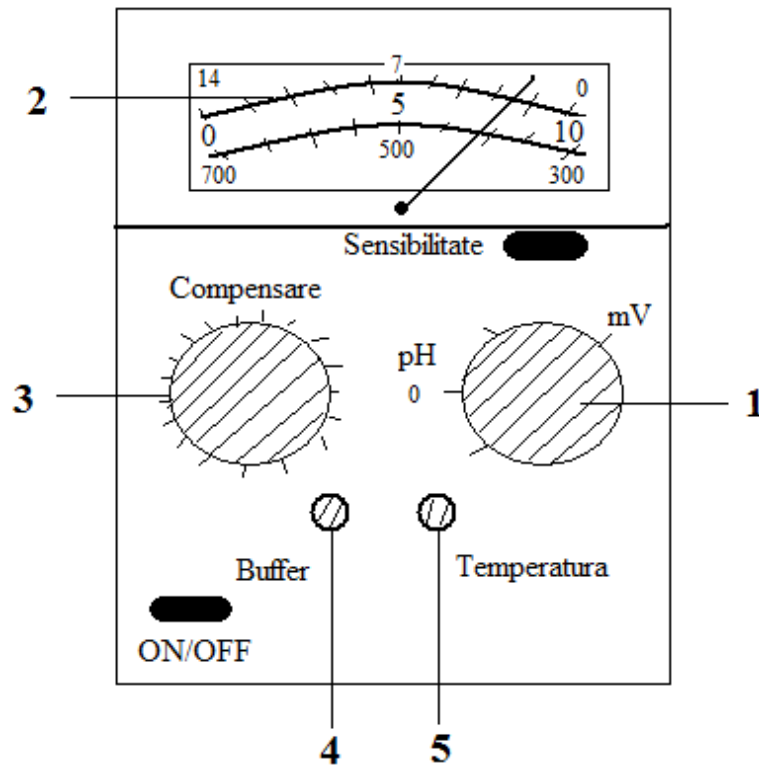


Figura 2. pH-metru. Vedere Frontală.

Panoul frontal al pH-metrului este prevăzut cu:

- Buton de ON/OFF (pornire/oprire);
- Scală gradată (2);
- Butonul de compensare a potențialului (3);
- Butonul de compensare a potențialului de asimetrie (Buffer (4));
- Butonul de reglare a temperaturii(5);

- Butonul de operare (comutare pH- potențial) (1);
- Buton de sensibilitate a pH-ului (exponențial - standard).

Pe panoul lateral al aparatului se află următoarele borne de intrare:

- la borna G se conectează electrodul de lucru (electrodul de stibiu);
- la borna R se conectează electrodul de referință (electrodul de calomel);
- două borne de ieșire la care se pot conecta un instrument de măsură sau un înregistrator auxiliar cu o impedanță de intrare mare.

În poziția ON, aparatul este conectat. Există posibilitatea afișării directe a pH-ului (citind valorile direct de pe scala de pH), sau, în poziția mV se citesc tensiunile rezultate de pe scală la care se însumează cifra indicată de butonul de compensare al potențialului.

Butonul de reglare al temperaturii și bufferul sunt active numai în pozițiile pH al butonului de operare și asigură adaptarea electrică a sensibilității electrodului de lucru la temperatura soluției de analizat, respectiv compensarea electrică a potențialului de asimetrie a electrodului de lucru.

Pentru măsurători directe în unități de pH se procedează în felul următor:

- Se fixează butonul de temperatură în poziția corespunzătoare temperaturii soluției de analizat;
- Se introduc electrozii în soluția tampon având pH-ul cât mai apropiat de pH-ul soluției interne a electrodului utilizat (în cazul nostru o soluție de pH = 7) și se pornește agitatorul;
- Butonul de operare se fixează pe una din pozițiile de pH;

- Se rotește butonul Buffer până când acul instrumentului de măsură se fixează în fața diviziunii de $\text{pH} = 7$, aparatul fiind etalonat pentru măsurători de pH;
- Se introduc apoi electrozii în soluțiile ce le avem de analizat, citind pe aparat valorile de pH ale soluțiilor (figura 3).

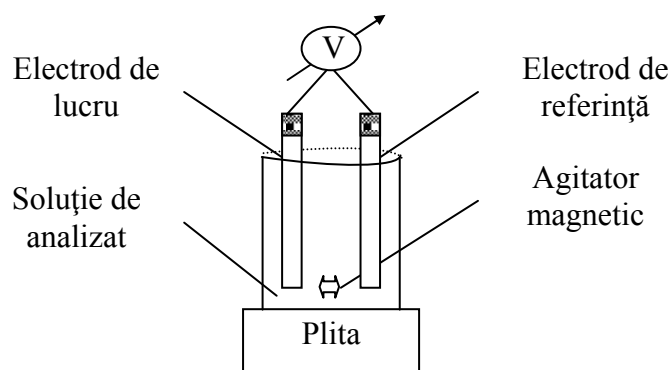


Figura 3. Modul de legare al celulei de titrare

Pentru determinarea FEM (forței electromotoare) a unei pile galvanice se procedează astfel:

- Se conectează electrodul de referință la borna R și electrodul de lucru la borna G;
- Butonul de operare se fixează în poziția mV iar butonul de compensare se reglează astfel încât acul instrumentului de măsură să se încadreze în scala instrumentului;
- Se citește FEM a pilei în valoare și semn.

Pentru cazul în care se efectuează măsurătorile cu un alt voltmetru, se conectează electrozii la bornele voltmetrului, urmând aceleași etape.

3. Algoritm de lucru

Se efectuează titrarea unei soluții de NaOH 0,1 N cu o soluție de HCl 0,1 N cu titru cunoscut.

- Se pipetează 10 ml soluție de NaOH 0,1 N într-un balon cotat cu fund plat de 50 ml și se diluează cu apă distilată până la semn;
- Se transvazează soluția astfel obținută într-un pahar Berzelius;
- Se așează paharul pe plita agitatorului, se introduce agitatorul magnetic în pahar;
- Se introduc electrozii în paharul de reacție;
- Se pornește agitare soluției cu o viteză adecvată astfel încât ambii electrozi să rămână scufundați tot timpul în soluție;
- Se poziționează butonul pH-metrului pentru măsurarea de potențial [mV] și se pornește aparatul;
- Se adaugă 0,5 ml soluție HCl, sub agitare, citind valoarea potențialului pe scala în mV a aparatului;
- Se repetă adăugarea de HCl cu un pas constant de 0,5 ml de titrant până când se va constata o scădere bruscă a potențialului;
- Se mai adaugă 2 -3 ml HCl (tot cu un pas de 0,5 ml) până când potențialul nu se mai modifică substanțial, rămânând aproximativ constant.

4. Interpretarea rezultatelor

Se introduc datele obținute în tabelul 1.

Tabelul 1: Date experimentale

V_{HCl} [ml]	E [mV]

- Se reprezintă grafic potențialul E [mV] în funcție de volumul de HCl 0,1 N V_{HCl} [ml].
- Prin interpolare grafică se determină volumul de HCl 0,1 N la punctul de echivalență.

5. Întrebări de verificare

1. Ce deosebire există între potențimetria directă și titrarea potențimetrică?
2. Care sunt electrozii utilizați în această lucrare de laborator?
3. Ce se măsoară în procesul de titrare potențimetrică?
4. Cum se face etalonarea aparatului de măsură pentru citirea directă a pH-ului unor soluții?
5. Cum se determină volumul de HCl 0,1 N, având la dispoziție graficul potențialului [mV] în funcție de volumul de HCl 0,1 N [ml]?

INDICATORI ACIDO-BAZICI DE pH

1. Considerații teoretice

Indicatorii sunt substanțe de tipul acid sau bază (de obicei compuși organici) care participă la procese de titrare în cursul cărora își modifică o proprietate fizică ușor de observat.

În funcție de proprietatea fizică care se modifică pe parcursul titrării, indicatorii de pH se pot clasifica astfel:

1. Indicatori de culoare;
2. Indicatori de fluorescență;
3. Indicatori de absorbție;
4. Indicatori turbidimetrici;
5. Indicatori redoxometrici;
6. Indicatori complexometrici.

Pentru ca o substanță să poată funcționa ca și indicator trebuie ca aceasta să îndeplinească anumite condiții:

- Să fie stabilă în mediu de lucru (să nu sufere descompuneri sau alte reacții cu substanțele din mediul de lucru);
- Să fie foarte sensibilă (adică să poată fi utilizată în cantități cât mai mici de obicei în picături);
- Domeniul de viraj să cuprindă pH-ul de echivalență (teoretic acest pH de echivalență ar trebui să existe la jumătatea domeniului de viraj al indicatorului);
- Să fie solubilă în mediul de lucru (mediul de titrare).

Cei mai utilizați indicatori de pH sunt cei de culoare și de fluorescență.

Indicatorii de culoare sunt substanțe organice (acizi sau baze slabe) care au proprietatea de a schimba culoarea odată cu modificările de pH (concentrația ionilor hidroniu) din sistem. Aceste substanțe conțin grupări cromofore care își schimbă structura atunci când se modifică pH-ul sistemului. Fiecare indicator este caracterizat de un domeniu de viraj (tabelul 1):

Tabelul 1: Domeniul de viraj pentru cei mai utilizați indicatori de culoare în laboratorul de chimie

Indicator	Culoare la pH acid	Interval de viraj	Culoare la pH bazic
Roșu Congo	albastru	3,0-5,2	roșu
Metil orange	roșu	3,1-4,4	galben
Turnesol	roșu	4,5-8,3	albastru
Albastru de brom-timol	galben	6,0-7,6	albastru
Fenolftaleină	incolor	8,2-10,0	roz

Domeniul de viraj este de obicei pentru majoritatea indicatorilor de aproximativ două unități de pH.

Indicatorii de fluorescență sunt substanțe organice care la modificări ale pH-ului din sistem devin fluorescenți adică apar în molecula lor grupări cromofore care au rolul de a absorbi lumina din domeniul UV și de a emite radiații în domeniul vizibil. Dezavantajul folosirii acestor tipuri de indicatori este faptul că titrarea trebuie să fie efectuată în lumină UV, activitatea lor fiind perturbată de prezența unor specii oxido-reducătoare în soluție. Cu toate acestea, tipul acesta de indicatori prezintă și avantaje deoarece ei pot fi folosiți și în cazul soluțiilor tulburi, prezentând un domeniu îngust de viraj și uneori chiar unic (tabelul 2).

Tabelul 2: Domeniul de viraj pentru indicatori de fluorescență

Indicator	Intervalul de viraj	Fluorescență
Eosina	0,0-2,0	verde albastru deschis
Fluoresceina	4,0-5,1	verde strălucitor
Chinina	9,5-10,5	violet

În lucrarea de față se va studia un indicator mai special și la îndemâna oricui. Sucul obținut din varza roșie poate funcționa ca un bun indicator de culoare. În soluții acide acesta prezintă o culoare violetă iar în soluții bazice o culoare verzuie (figura 1):

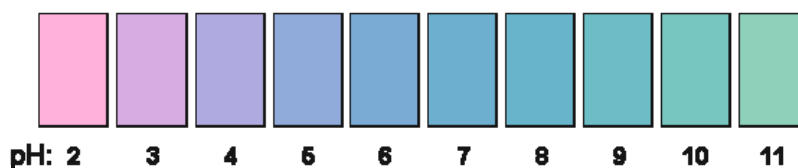


Figura 1. Culoarea hârtiei de pH îmbibată cu suc de varză roșie

ATENȚIE: Această scară de culori este valabilă doar pentru hârtia proaspăt preparată!

Scopul acestei lucrări este însușirea noțiunii de indicator de pH și deprinderea stabilirii pH-ului soluțiilor cu ajutorul indicatorilor.

2. Aparatură și reactivi

- blender;
- pahar Berzelius, 250 ml (1 buc.);
- lamele de sticlă 2cm x 5cm (2 buc.);
- cilindru gradat, 50 ml (1 buc.);
- pipetă Pasteur, 3 ml (1 buc.);
- eprubete, 10 ml (2 buc.);
- o coală hârtie albă tip A₄, hârtie de filtru;
- foarfecă (1 buc.);
- H₂SO₄ 0,1 M ;
- NaOH 0,1 M ;
- o varză roșie sau afine.

3. Algoritmul de lucru

a)

- Se taie mărunt varză roșie;
- Se adaugă 25-50 ml apă distilată și se pornește blenderul;
- Sucul obținut se toarnă în paharul Berzelius;
- Se toarnă câțiva mililitri de H_2SO_4 0,1 M într-o eprubetă;
- Se adaugă 1-2 picături din sucul de varză aflat în paharul Berzelius;
- Se notează culoarea în tabelul cu datele experimentale obținute;
- Se toarnă în cealaltă eprubetă câțiva mililitri de NaOH 0,1 M;
- Se adaugă 1-2 picături din sucul obținut;
- Se notează culoarea în tabelul cu datele experimentale obținute.

b)

- Se taie hârtia de filtru în două bucăți, fiecare bucată se așează pe câte o lamelă;
- Cu pipeta Pasteur se îmbibă hârtia de filtru cu sucul obținut;
- Se pun câteva picături de H_2SO_4 0,1 M pe una dintre lamele;
- În tabel se va preciza schimbarea de culoare;
- Pe cealaltă lamelă se pun câteva picături de NaOH 0,1 M;
- Se notează în tabel schimbarea de culoare.

c)

- Cu sucul obținut se îmbibă un deget;
- Pe o coală albă de tip A4 se imprimă amprenta degetului;
- Ce se observă? Explicați.

d)

- Se pun câteva picături din soluția necunoscută pe o hârtie de filtru sau lamelă de sticlă și se adaugă câteva picături din sucul de varză se

notează în tabel schimbarea de culoare și se specifică caracterul acid sau bazic al substanței necunoscute;

- Se repetă experiența pentru cea de a doua soluție necunoscută specificându-se caracterul acid sau bazic al acesteia.

4. Interpretarea rezultatelor

Tabelul 3: Observații experimentale pentru experiențele a) și b)

Tipul experienței	Culoare indicator pentru pH acid (H_2SO_4)	Culoare indicator pentru pH bazic (NaOH)
a)		
b)		

Tabelul 4: Observații experimentale și determinarea caracterului de acid sau bază pentru soluțiile necunoscute

Soluție necunoscută 1 Observații	Soluție necunoscută 2 Observații

5. Întrebări de verificare

1. Ce reprezintă un indicator de pH?
2. Care sunt condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o substanță astfel încât aceasta să poată funcționa ca și indicator de pH?
3. Cum se pot clasifica indicatorii de pH?
4. Dați câteva exemple de indicatori de culoare specificând și culoarea acestora într-un mediu acid respectiv bazic?
5. Sucul de varză se poate sau nu folosi ca și indicator de culoare? Explicați?

CURBA DE MISCIBILITATE A UNUI AMESTEC TERNAR DE SUBSTANȚE LICHIDE

1. Considerații teoretice

Compozițiile amestecurilor ternare cu trei componenți A-B-C se reprezintă grafic prin puncte figurative situate pe suprafața unui triunghi echilateral denumit *triunghi Gibbs* (figura 1).

Acesta conține următoarele elemente grafice:

- *vârfurile A, B și C* ce corespund substanțelor pure, adică 100%A, 100%B și 100%C;
- *laturile triunghiului* ce corespund amestecurilor binare A-B, A-C și B-C cu compoziții cuprinse între 0 și 100% din fiecare component; suprafața triunghiului ce corespunde amestecurilor ternare A-B-C.

Reprezentarea grafică a compoziției este prezentată în figura 1.

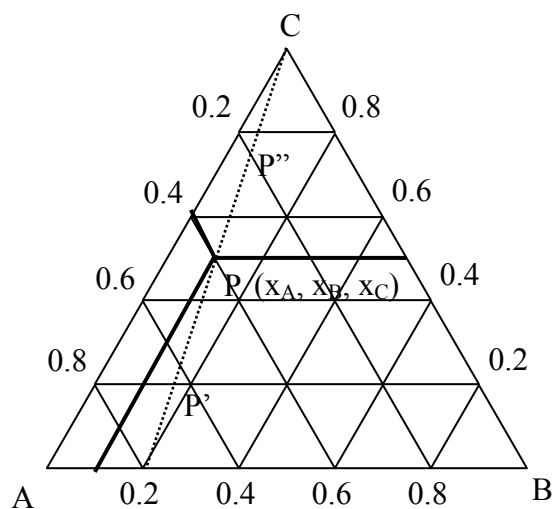


Figura 1. Triunghiul Gibbs

Utilizarea triunghiului Gibbs se bazează pe următoarele reguli rezultate din proprietățile triunghiului de compoziție:

1. Dreapta paralelă la o latură a triunghiului corespunde amestecurilor având concentrația constantă a componentului aflat în vârful opus acestei laturi;
2. Adăugând un component, punctul figurativ al amestecului se apropie rectiliniu de vârful triunghiului în care se află acel component;
3. Dacă un amestec, de exemplu P, se separă în două faze P' + P'' (prin solidificare sau insolubilizare) punctele lor figurative se vor situa pe dreapta comună P'P'', la distanțe bine determinate de *regula pârghiei*:

$$\frac{m_{P'}}{m_{P''}} = \frac{\overline{PP''}}{\overline{PP'}}$$

unde $m_{P'}$ și $m_{P''}$ sunt masele celor două faze P' și P''.

4. Coordonatele punctului P sunt $(x_A, x_B, x_C) = (0.5, 0.1, 0.4)$. Pentru determinarea coordonatelor punctului P, se duce o paralelă la latura AC în dreptul concentrației 10%B și alta la latura BC în dreptul concentrației 50%A; intersecția lor dă punctul de compoziție P a acestui amestec.

Lucrarea are drept *scop* trasarea *curbei de miscibilitate* a amestecului de trei lichide din care două, CHCl_3 , (CCl_4) și H_2O sunt nemiscibile între concentrațiile de 0.8 și 99 % H_2O ; adică cloroformul, respectiv tetraclorura de carbon dizolvă cel mult 0.8 % apă și apa dizolvă cel mult 1 % cloroform sau tetraclorură de carbon. Adăugând însă acid acetic (acetona) solubil în ambele lichide, solubilitatea reciprocă a acestora crește, ajungând ca într-un domeniu limitat de concentrații ale celor trei lichide să se formeze soluții omogene monofazice.

Pentru amestecul ternar parțial miscibil, așa cum s-a arătat mai sus, miscibilitatea reciprocă a CHCl_3 (C) și H_2O (B) este limitată până la concentrația maximă de 0.8% H_2O în CHCl_3 și de 1% CHCl_3 în H_2O ; domeniul de concentrații dintre acestea se numește lacuna de miscibilitate, cele două soluții fiind în echilibru.

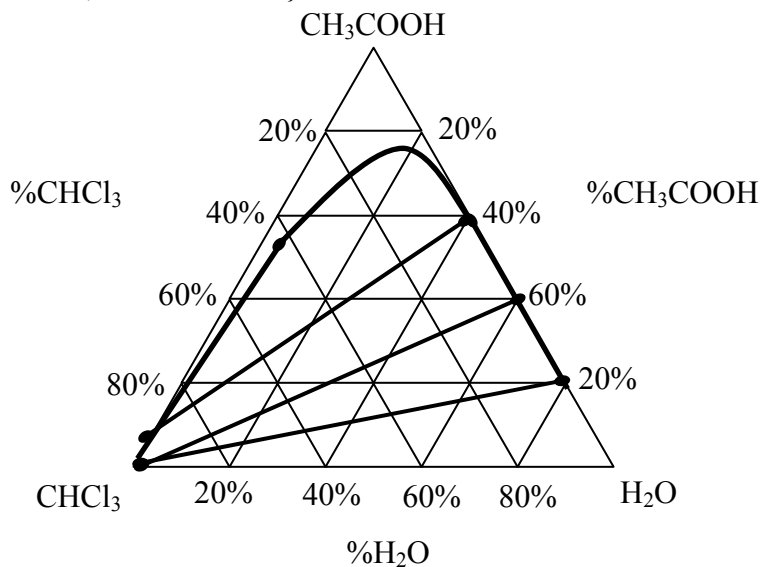


Figura 2. Curba de miscibilitate $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COOH}$

Adăugând al treilea lichid, CH_3COOH (A), solubil în celelalte două lichide, miscibilitatea reciprocă a acestora crește și lacuna de miscibilitate se micșorează pe măsură ce se adaugă C, rezultând astfel o curbă denumită *curbă binodală*. Ca urmare, amestecurile situate în afara curbei de miscibilitate, pe suprafața ce pleacă din vârful lui A sunt soluții ternare omogene monofazice (cele trei lichide sunt total miscibile).

Amestecurile din interiorul curbei de miscibilitate sunt parțial miscibile și se separă prin amestecarea celor trei lichide, în două faze conjugate nemiscibile, cu raportul de masă dat de regula pârghiei (III), aflate în echilibru, formând amestecuri eterogene bifazice.

2. Aparatură și reactivi

- pahare Erlenmeyer, 25 ml (8 buc.);
- dopuri de cauciuc (8 buc.);
- biurete, 50 ml (3 buc.);
- cloroform (CHCl_3);
- tetraclorură de carbon (CCl_4);
- apă distilată;
- acid acetic glacial (CH_3COOH).

În mod similar se poate trasa și curba de miscibilitate a amestecului ternar tetraclorură de carbon – acetonă – apă. Pentru aceasta, în nouă pahare Erlenmeyer perfect uscate se prepară cu biurete amestecurile prezentate în tabelul 2. Probele 1-6 se titrează cu apă distilată până la apariția opalescenței, iar probele 7-9 se titrează cu CHCl_3 .

3. Algoritmul de lucru

- În opt pahare Erlenmeyer perfect uscate și curate se măsoară cu biureta volume de amestecuri de $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ și $\text{CH}_3\text{COOH-CHCl}_3$, conform tabelului 1:

Tabelul 1: Compoziția amestecului $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O-CHCl}_3$

Compoziție	Componente	Numărul probei							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Volum (cm^3)	CHCl_3	-	-	-	-	8,5	7,0	5,0	3,0
	CH_3COOH	1,0	2,5	4,0	6,0	1,5	3,0	5,0	7,0
	H_2O	9,0	7,5	6,0	4,0	-	-	-	-
Mase (g)	CHCl_3 CH_3COOH H_2O								
Concentrația (%)	CHCl_3 CH_3COOH H_2O								

- Se dau densitățile: $\rho(\text{CHCl}_3) = 1,50 \text{ g/cm}^3$;
 $\rho(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,05 \text{ g/cm}^3$; $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ g/cm}^3$;
- Amestecurile obținute trebuie să fie omogene și fără opalescență, în caz contrar se repetă amestecul într-un vas perfect uscat.
- În fiecare probă se adaugă cel de-al treilea component cu ajutorul unei biurete, picătură cu picătură;
- Se agită amestecul puternic și prelungit urmărind transparența;
- Dacă opalescența eventual apărută dispare la continuarea agitării, înseamnă că lichidul adăugat s-a dizolvat complet și se adaugă următoarea picătură. În momentul în care opalescența nu mai dispare la agitare, înseamnă că s-a atins compoziția de pe curba de miscibilitate și se notează volumul adăugat în tabelul 1;
- În probele 1-4 se adaugă CHCl_3 , iar în probele 5-8 se adaugă H_2O până la apariția opalescenței, când compoziția amestecului atinge curba de miscibilitate;
- Se repetă pașii 1-7 pentru amestecul ternar $\text{CCl}_4 - \text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ folosind densitățile:
 - $\rho(\text{CCl}_4) = 1,596 \text{ g/cm}^3$;
 - $\rho(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0,789 \text{ g/cm}^3$;
 - $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ g/cm}^3$.
- Cu valorile volumelor dozate și ale densităților respective, se calculează masele și concentrațiile procentuale de masă ale componentelor pentru toate amestecurile.

Tabelul 2: Compoziția amestecului CCl_4 - CH_3COCH_3 - H_2O

Compoziție	Componente	Numărul probei								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volum (cm^3)	CHCl_3	1	2	3	4	5	6	-	-	-
	CH_3COCH_3	9	8	7	6	5	4	3	2	1
	H_2O	-	-	-	-	-	-	7	8	9
Mase (g)	CHCl_3									
	CH_3COCH_3									
	H_2O									
Concentrația masică (%)	CHCl_3									
	CH_3COCH_3									
	H_2O									

4. Interpretarea rezultatelor

Compozițiile astfel calculate se reprezintă grafic în triunghiul Gibbs cum s-a arătat în Figura 2, construind un triunghi echilateral cu latura de 10 cm. În care se trasează curba de miscibilitate cu o linie netedă ce trece printre punctele de compoziție și se extrapolează pe latura CHCl_3 - H_2O la punctele a (0,8 % H_2O) și b (99 % H_2O).

Uneori opalescența nu poate fi sesizată și dacă se depășește punctul de pe curba de miscibilitate, în interiorul acesteia lichidul în exces apare sub formă de picături ale fazei conjugate care fie că se depun pe fundul vasului la adaosul de CHCl_3 , fie că plutesc pe suprafața amestecului la adaosul de H_2O .

După titrarea probelor și efectuarea calculelor se reprezintă grafic punctele corespunzătoare în triunghiul Gibbs și se trasează curba de

miscibilitate, identificând lacuna de miscibilitate și zona în care cei trei componenți formează un amestec ternar omogen.

5. Întrebări de verificare

1. Ce este linia binodală și cum se construiește ea?
2. Care este scopul acestei lucrări?
3. Ce se înțelege prin punct critic de solubilitate?
4. Ce este un amestec ternar?
5. Ce reprezintă curba de miscibilitate?

ANALIZA TERMICĂ

1. Considerații teoretice

Analiza termică face parte dintre metodele de analiză fizico-chimică. Ea se bazează pe urmărirea temperaturilor de transformare fizică, atât pure cât și la amestecuri formate din doi sau mai mulți componenți, în scopul stabilirii diagramelor de fază.

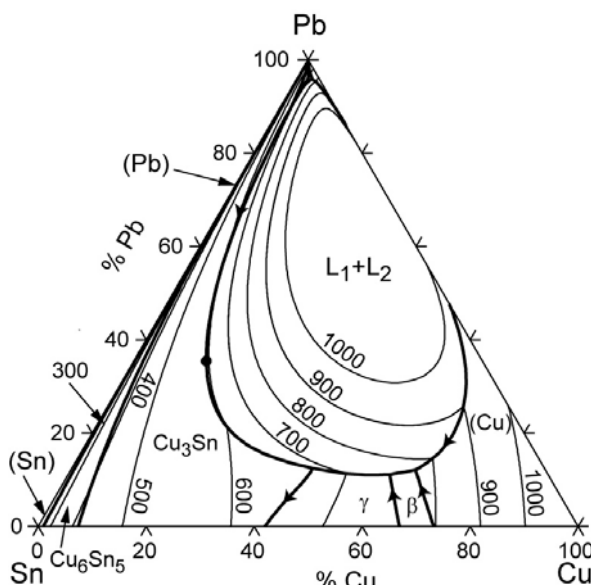


Figura 1. Diagrama de faze a unui amestec ternar (Sn - Cu - Pb)

Un procedeu simplu al analizei termice îl constituie urmărirea vitezei cu care variază temperatura în funcție de timp, la răcirea topiturii unui aliaj binar. Cu ajutorul acestor curbe de răcire, trasate pentru diferite compoziții ale aliajului, se trasează diagrama de fază a aliajului.

Curbele de răcire prezintă forme caracteristice pentru componenții puri și pentru amestec.

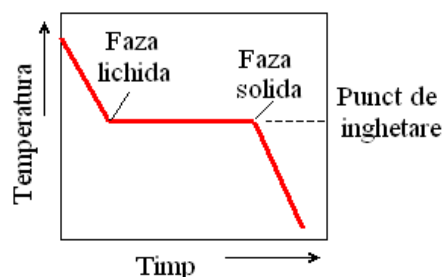


Figura 2. Curba de răcire pentru solidificarea unui metal pur

În cazul unui component pur, în porțiunea inițială are loc o scădere uniformă a temperaturii, prin răcirea componentului pur în stare lichidă (figura 2). Urmează un palier orizontal, la o temperatură care corespunde celei de solidificare a componentului respectiv; temperatura se menține constantă până ce acesta se solidifică în întregime. În acest caz, pierderea de căldură în mediul înconjurător este compensată de degajarea căldurii latente de topire (procesul de topire este deci izoterm). Urmează o nouă scădere uniformă de temperatură, ce corespunde răcirii metalului solidificat.

Celelalte curbe sunt curbele de răcire ale aliajelor obținute prin amestecarea a doi sau mai mulți componenți în diverse proporții. Porțiunea inițială, ca și înainte, corespunde la răcirea uniformă a topiturii (aliajul lichid). La un moment dat, viteza de răcire se micșorează, ceea ce pe grafic corespunde unei schimbări de pantă (Figura3). Aceasta se datorează apariției primelor cristale din componentul în exces. Această separare exotermă continuă, însoțită de o coborâre în continuare a temperaturii, mai lentă decât porțiunea inițială, până ce, la o anumită compoziție a amestecului, aliajul topit rămas se solidifică în bloc.

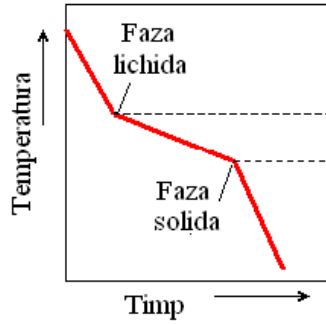


Figura 3. Curba de răcire pentru o soluție solidă

Aliajul care corespunde acestei temperaturi de solidificare (minimă pentru sistemul considerat) și care se comportă ca un component pur, se numește *eutectic*. După solidificarea lui, temperatura scade din nou uniform.

De obicei, componenții prezintă o oarecare miscibilitate și stare solidă. Ca un exemplu concret, prezentăm diagrama sistemului staniu-plumb (figura 4).

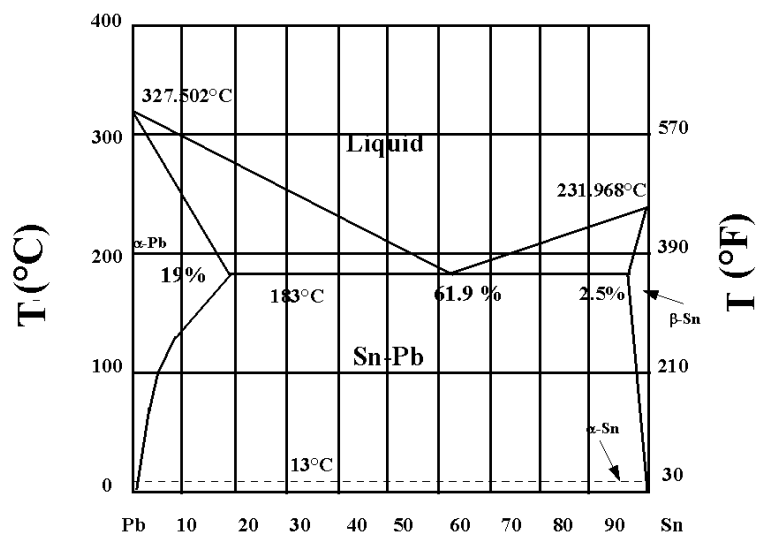


Figura 4. Diagrama de faze a amestecului binar Sn - Pb

Scopul acestei lucrări este de trasare a curbei de răcire pentru amestecul binar Sn – Pb, precum și de identificare a temperaturilor de solidificare ale Sn, respectiv Pb.

2. Aparatură și reactivi

- cuptor;
- creuzet de alumină (1 buc.);
- termocuplu;
- cronometru (1 buc.);
- aliaj Sn-Pb.

3. Algoritmul de lucru

- Se conectează cuptorul la 220V și se încălzește, controlând pe cadranul aparatului de măsură temperatura, până la topirea aliajului (500°C);
- Aliajul staniu-plumb de o anumită compoziție, se găsește într-un creuzet care se introduce în cuptorul electric vertical pentru încălzire.
- Se acoperă cuptorul cu un capac, prevăzut cu un orificiu central, prin care trece termocuplul folosit la măsurarea temperaturilor; capătul termocuplului se introduce în creuzet.
- Se deconectează cuptorul de la tensiune;
- Se urmărește valoarea temperaturii, iar citirile încep să fie făcute când aceasta începe să coboare;
- Se notează din minut în minut temperatura aliajului până la 170°C, temperatură la care aliajul s-a solidificat în întregime.

4. Interpretarea rezultatelor

Se completează un tabel pentru aliajul studiat care cuprinde valorile citite ale temperaturilor ($^{\circ}\text{C}$) și timpul (min.) la care s-au efectuat citirile. Se trasează curba de răcire $T = T(t)$, pe hârtie milimetrică. Cu ajutorul temperaturilor de solidificare citite pe aceste curbe, se întocmește diagrama de fază a aliajului, trecând pe abscisă compoziția procentuală a unuia din componente (de exemplu Sn), iar pe ordonată temperatura. Se vor trasa curbele de răcire ale unor aliaje staniu-plumb de diferite compoziții și se va reprezenta diagrama de stare. Se compară diagrama obținută cu cea din figura 4.

5. Întrebări de verificare

1. Ce reprezintă curbele de răcire?
2. Cum se poate interpreta alura curbei de răcire?
3. Cum se obține și ce reprezintă diagrama de stare?
4. Interpretați diferitele domenii ale diagramelor de faze din figura 1 și figura 4.
5. Ce este un eutectic și cum se manifestă apariția lui în curba de răcire și în diagrama de faze?

CALCULUL ENTALPIEI, ENTROPIEI ȘI ENTALPIEI LIBERE LA DIFERITE TEMPERATURI

1. Considerații teoretice

Entalpia H este o funcție de două variabile de stare independente, p și T , adică $H = H(p, T)$, rezultă că:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (1)$$

Ținând seama de definiția lui capacității calorice la presiune constantă C_p se obține relația:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT \quad (2)$$

Căldurile specifice și molare variază, după cum se observă, cu temperatura. În tabele se obișnuiește să se dea mersul căldurilor specifice molare prin polinoame cuprinzând câteva puteri ale lui T , valabile în anumite intervale de temperatură. Astfel se poate reprezenta C_p^0 (la $p = 1$ atm), prin relațiile (3) și (4):

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 \quad (3)$$

$$C_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (4)$$

unde a , b , c și c' sunt constante empirice (caracteristice).

Fie o reacție chimică: Reactanți \rightarrow Produși care se desfășoară la temperatura T_0 și aceeași reacție care se desfășoară la temperatura T_1 .

Procesul termochimic se poate exprima sub forma unui ciclu Born-Haber, în care sunt implicate două călduri de reacție $\Delta^r H(T_0)$ și

$\Delta H^f(T_1)$, și două procese de încălzire la presiune constantă, ΔH_{react} și ΔH_{prod} . Astfel rezultă:

$$\Delta H_{\text{react}} + \Delta^r H(T) - \Delta H_{\text{prod}} - \Delta^r H(T_0) = 0 \quad (5)$$

Notând (pe același interval de temperatură): $\Delta C_p^r(T) = C_{p,\text{prod}}(T) - C_{p,\text{react}}(T)$, rezultă:

$$\Delta^r H(T_1) = \Delta^r H(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta^r C_p(T) dT \quad (6)$$

care este forma integrală a legii lui Kirchhoff.

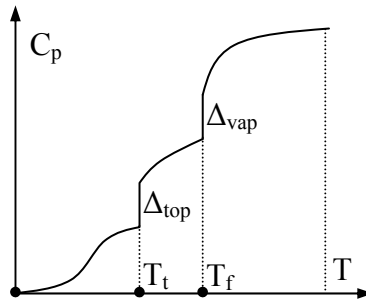


Figura 1. Forma dependenței de temperatură a entalpiei unei substanțe

Considerând o substanță ce evoluează la presiune constantă ca în figura 1, expresia (6) devine:

$$H(T) = H(0) + \int_0^{T_t} C_p^{(s)}(T) dT + \Delta_{\text{top}} H + \int_{T_t}^{T_f} C_p^{(l)}(T) dT + \Delta_{\text{vap}} H + \int_{T_f}^T C_p^{(g)}(T) dT \quad (7)$$

unde: $C_p^{(s)}$, $C_p^{(l)}$, $C_p^{(g)}$ sunt capacitățile calorice în fază solidă, lichidă și gazoasă. Aceste valori, precum și valorile entalpiilor $\Delta_{\text{top}} H$ și $\Delta_{\text{vap}} H$ se pot măsura calorimetric, acestea nefiind altceva decât căldurile latente molare de transformare, topire și vaporizare.

Valoarea integralelor se poate determina grafic din curba $C_p = f(T)$, ele reprezentând chiar suprafața închisă de curbă și verticala la temperatura T .

Variația de entropie în sistem se obține pornind de la considerentul că entropia este o funcție de stare. Considerând un experiment în care întregul ansamblu (mediu + sistem) izolat urmează un proces reversibil rezultă că $dS = 0$ ($\Delta S = 0$). În acest caz, temperatura sistemului este egală cu a mediului, pentru ca procesul să fie reversibil și:

$$-dS + \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0, dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (8)$$

Pentru o transformare finită:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (9)$$

Relația (9) ne permite să exprimăm entropia la o temperatură T în funcție de entropia la $T = 0$. Considerând o substanță ce evoluează la presiune constantă ca în figura 2, expresia (9) devine:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p^{(s)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{top}} H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p^{(l)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^{(g)}(T)}{T} dT \quad (10)$$

unde: $C_p^{(s)}$, $C_p^{(l)}$, $C_p^{(g)}$ sunt capacitățile calorice în fază solidă, lichidă și gazoasă.

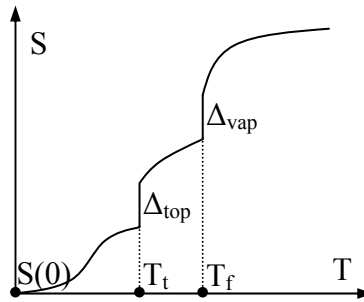


Figura 2. Dependența de temperatură a entropiei unei substanțe

Aceste valori, precum și valorile entalpiilor $\Delta_{\text{top}}H$ și $\Delta_{\text{vap}}H$ se pot măsura calorimetric. Integralele se pot evalua numeric. După cum s-a văzut și cu ajutorul ecuației (8), mărimea $S(0)$ este în general diferită de zero și măsoară gradul de dezordine al substanței la 0 K.

În condiții izoterm-izobare se definește entalpia liberă G :

$$G = H - T \cdot S, \quad dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (11)$$

În condiții izoterme ($S \cdot dT = 0$), se poate înlocui în ecuația precedentă și se obține:

$$dG = dH - T \cdot dS \leq V \cdot dp \quad (12)$$

În condiții izoterm-izobare rezultă:

$$dG \leq 0 \quad (13)$$

Entalpia liberă G este funcția caracteristică în stare să indice sensul evoluției fenomenelor și condiția de echilibru în sisteme izoterm-izobare.

Calculând variația entalpiei libere la diferite temperaturi, rezultă:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (14)$$

2. Aparatură și reactivi

Pentru calculul entalpiilor de reacție, a entropiilor de reacție și entalpiilor libere de reacție la temperaturi diferite de temperatura standard s-a utilizat un program conceput și realizat de Lorentz JÄNTSCHI de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, România. Pentru aceasta avem nevoie de un calculator PC.

3. Algoritmul de lucru

- Se lansează programul în execuție cu ajutorul unui browser (Internet Explorer, Konqueror, Mozzarella) de la adresa

” http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/free_enthalpy; se ține seama că programul conține rutine de calcul doar pentru reacțiile posibile!

- Se repetă „pașii” pentru fiecare combinație posibilă:
 - Se alege o substanță din clasele metale, oxizi acizi sau hidrogen;
 - Se alege o substanță din clasele nemetale, oxizi bazici sau hidracizi;
 - Se acționează butonul *Make reaction*;
 - Se notează ecuația reacției chimice;
 - Se alege temperatura de reacție;
 - Se acționează butonul *Make calculus*;
 - Se notează valorile pentru ΔH , ΔS și ΔG .

4. Interpretarea rezultatelor

Din execuția programului se vor efectua următoarele interpretări:

- Se va ridica o dependență a $H = H(T)$ pentru o substanță;
- Se va ridica o dependență a $S = S(T)$ pentru o substanță;
- Se va ridica o dependență a $\Delta H = \Delta H(T)$ pentru o reacție;
- Se va ridica o dependență a $\Delta S = \Delta S(T)$ pentru o reacție;
- Se va ridica o dependență a $\Delta G = \Delta G(T)$ pentru o reacție și din grafic se va determina dacă există un punct în care reacția directă nu mai este spontană sau devine spontană (ΔG își schimbă semnul);
- Să se scrie reacțiile posibile (din cele testate) și intervalele de temperatură pe care acestea sunt spontane.

5. Întrebări de verificare

1. Calculați H_{1000K}° pentru carbon, știind că: $H_{298}^{\circ}(C) = 0$ J/mol și $C_p = 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3}T - 8,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1/T^2$.

2. Să se calculeze căldura de reacție la 1500K pentru reacția:
3. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Se știe că: $\Delta H_{298} = -115597$ cal./mol și
 $C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} = 6,9 - 0,2 \cdot 10^{-3}T + 4,8 \cdot 10^{-7}T^2$ cal/mol·grad.
4. Un amestec de 10 moli de gheață cu 1 mol apă aflat la 1 atm. Este adus în stare de vapori la 100°C și 0.1 atm. Să se calculeze variația de entropie. Se dau: $C_p^l = 1$ cal/mol·grad; $\Delta^r H_{273} = 1437$ cal/mol;
 $\Delta^v H_{373} = 9720$ cal/mol; $R = 2$ cal/mol·grad.
5. Definiți entalpia și entropia.
6. Exemplificați pe o reacție legea lui Hess.

CALORIMETRIA

1. Considerații teoretice

Majoritatea transformărilor chimice și fizice sunt însoțite de un transfer de energie termică. Acest transfer de căldură ce are loc într-o reacție chimică, măsurat într-un calorimetru, este exprimat cantitativ ca energie termică a reacției ori entalpie a reacției, ΔH , în condiții de presiune și temperatură constante. Reacțiile în care se produce o degajare de căldură sunt reacții exotermice și valorile entalpiei, ΔH , sunt negative. Reacțiile care se produc cu absorbție de căldură sunt reacții endotermice și valorile ΔH -ului lor sunt pozitive.

Prezenta lucrare experimentală cuprinde trei determinări calorimetrice distincte. În cadrul primului experiment va fi determinată constanta calorimetrului, care apoi va fi utilizat în experimentele ulterioare în scopul determinării valorii entalpiei pentru două reacții diferite. Astfel, va fi determinată căldura de neutralizare, ΔH_n , pentru reacția unui acid tare cu o bază tare, iar în cadrul ultimului experiment, energia termică a soluției, ΔH_s , va fi măsurată pentru o sare dizolvată în apă.

Constanta calorimetrului

Când un proces chimic are loc într-un calorimetru o parte din căldura transferată în timpul reacției este absorbită de mediul înconjurător. De exemplu, cafeaua fierbinte dintr-un pahar din polistiren expandat pierde căldură, aceasta fiind transferată recipientului și mediului înconjurător. În alte cazuri, o parte din căldură este eliberată de calorimetru sistemului chimic. Un astfel de exemplu ar fi gheața care se

topește într-un pahar din polistiren expandat, pentru că aceasta absoarbe căldură de la recipient și mediul înconjurător. Energia termică circulă întotdeauna de la un sistem cald la unul rece. Constanta calorimetrică va fi măsurată prin adăugarea de apă caldă la cea rece conținută deja de calorimetru. Deoarece energia termică pierdută de către sistemul cald, Q_{cald} , trebuie să fie egală cu cea câștigată de cel rece, Q_{rece} , calorimetrul și mediul înconjurător vor fi considerate drept parte a sistemului rece.

$$Q_{cald} = Q_{rece} + Q_{cal} \quad (1)$$

Prin raportarea cantității de căldură transferată calorimetrului și mediului înconjurător la variația temperaturii, înregistrată experimental, se va determina constanta calorimetrului. Numărul caloriilor per grad reprezintă constanta pentru orice reacție similară ce va avea loc în acest calorimetru, dacă schimbarea de temperatură și volumul soluției finale este aproximativ același cu cel folosit în determinarea constantei calorimetrului.

Constanta calorimetrului poate fi calculată utilizând datele obținute din amestecul apei calde cu cea rece în calorimetru unde Q_{cal} este cantitatea de căldură transferată calorimetrului și mediului înconjurător, Q_{cald} este cantitatea de căldură transferată de la apa caldă și Q_{rece} este cantitatea de căldură transferată apei reci.:

$$Q_{cal} = Q_{cald} - Q_{rece} \quad (2)$$

Ecuția de mai jos permite calcularea căldurii transferate de apă:

$$Q = mC_p\Delta T \quad (3)$$

unde: - m (g) - masa apei,

- C_p (cal/g⁰C) - capacitatea calorică a apei,

- ΔT (K) - variația de temperatură a apei.

Prin substituție în ecuația 2 se obține:

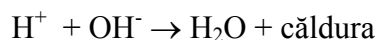
$$C_{\text{cal}} \Delta T_{\text{cal}} = (mC_p \Delta T)_{\text{cald}} - (mC_p \Delta T)_{\text{rece}} \quad (4)$$

Ecuatia 4 permite calcularea constantei calorimetrului, unde ΔT_{cal} reprezintă variația de temperatură înregistrată la nivelul calorimetrului:

$$C_{\text{cal}} = [(mC_p \Delta T)_{\text{cald}} - (mC_p \Delta T)_{\text{rece}}] / \Delta T_{\text{cal}} \quad (5)$$

Căldura de neutralizare

Din punct de vedere termic în urma reacției dintre un acid tare și o bază tare rezultă apă și o cantitate de căldură:



Căldura degajată în timpul unei reacții ce are loc într-un calorimetru, Q , reprezintă suma căldurii absorbite de amestecul reacției, Q_{lichid} , și a căldurii absorbite de calorimetru, Q_{cal} :

$$Q = Q_{\text{lichid}} + Q_{\text{cal}} \quad (6)$$

Densitatea și capacitatea calorică a soluției acid-bază se presupun a fi egale cu ale apei. De asemenea, se presupune că variația de temperatură înregistrată pentru amestecul de reacție este identică cu variația de temperatură a calorimetrului. Căldura de neutralizare, ΔH_{neut} , rezultă prin raportarea căldurii degajate în urma reacției la numărul de moli de apă generați:

$$Q = (mC_p \Delta T)_{\text{lichid}} + (C_{\text{cal}} \Delta T_{\text{cal}}) \quad (7)$$

$$\Delta H_{\text{neut}} = Q / \text{moli H}_2\text{O} \quad (8)$$

Se încălzește aproximativ 200 ml de apă distilată la 40°C. Se fixează calorimetrul, într-un pahar de 250 ml. Turnați 50 ml de apă distilată la temperatura camerei în calorimetru. Folosind o clemă și un stativ cu inel, se suspendă un termometru astfel încât balonul rezervor al acestuia să fie introdus în apa din calorimetru. Termometrul nu trebuie să atingă pereții laterali sau partea inferioară a calorimetrului și trebuie să poată fi citit cu ușurință. Se cântărește la balanța analitică un pahar de 100

ml cu o aproximație de 0,01 g. Se toarnă aproximativ 50 ml de apă distilată caldă într-un pahar de 100 ml și se cântărește din nou. Prin diferență se determină greutatea apei calde. Un termometru se suspendă în apa caldă în maniera similară celei descrise mai sus. Timp de 5 minute se măsoară și se înregistrează temperatura la intervale de 30 de secunde.

În timp ce se amestecă în proba de apă din calorimetru, se toarnă rapid apa caldă din pahar peste cea rece. Pentru a asigura un transfer total al apei calde se recântărește paharul de 100 ml la sfârșitul experimentului. Se înregistrează timpul amestecării și se continuă înregistrarea variației de temperatură timp de 15 minute, la intervale de 1 minut. Se reprezintă grafic variația temperaturii în timp.

Entalpia de formare

Energia de rețea a unei sări, ΔH_{ER} și energia de hidratare, ΔH_h a ionilor ei compuși, determină cantitatea de căldură degajată și absorbită când aceasta este dizolvată în apă. Energia de rețea, o cantitate endotermică, este energia necesară pentru vaporizarea unui mol de sare în ioni gazoși. Energia de hidratare, o cantitate exotermică, este energia eliberată când ioni gazoși sunt atrași și înconjurați de moleculele de apă pe măsură ce soluția se formează. Căldura soluției, H_s este diferența dintre aceste două valori ale energiei și poate fi un proces exotermic sau endotermic, în funcție de amplitudinea energiei de reticulare și a celei de hidrogenare pentru o anumită sare.

$$\Delta H_{ER} = \Delta H_h + \Delta H_s \quad (9)$$

În acest experiment, energia transferată prin disoluția clorurii de amoniu, NH_4Cl poate fi calculată utilizând ecuația de mai jos:

$$Q_s = Q_{sol} + Q_{cal} \quad (10)$$

Transferul de energie pentru calorimetru, Q_{cal} , depinde de schimbarea de temperatură observată în soluție. Transferul de energie al soluției, Q_{sol} , este determinat de masa totală a soluției atât apă cât și sare înmulțită cu capacitatea calorică și variația de temperatură observată:

$$Q_{sol} = mC_p\Delta T \quad (11)$$

Pentru a determina entalpia soluției, ΔH_s , căldura transferată, Q_s , este raportată la numărul de moli de NH_4Cl dizolvați în apă.

$$\Delta H_s = Q_s / \text{moli } NH_4Cl \quad (12)$$

Această valoare poate fi comparată cu o valoare de referință.

Scopul lucrării este de a determina constanta calorimetrului, valoare care va fi mai apoi utilizată în experimentele ulterioare de determinare a valorii entalpiei pentru două reacții diferite (căldura de neutralizare, ΔH_n , pentru reacția unui acid tare cu o bază tare, precum și energia termică a soluției, ΔH_s , pentru o sare dizolvată în apă).

2. Aparatură și reactivi

- balanță analitică;
- pahar Erlenmeyer, 250 ml (2 buc.);
- pahar de polistiren expandat 250 ml (2 buc.);
- baghetă de sticlă (2 buc.);
- pahare Berzelius, 100 ml (2 buc.);
- cilindru gradat, 50 ml (1 buc.);
- sticlă de ceas sau nacelă (1 buc.);
- cronometru (1 buc.);
- termometru (1 buc.);
- apă distilată;
- HCl 1M;
- NaOH 1M;
- NH_4Cl solid.

3. Algoritm de lucru

Determinarea constantei calorimetrului

- Se iau două pahare de polistiren expandat de 180 ml, unul dintre pahare trebuie să fie prevăzut cu un capac.
- Se pune unul dintre recipiente în celălalt.
- Înainte de a începe măsurătorile constantei calorimetrice, se toarnă 150 ml de apă caldă distilată în recipientul din interior și se așteaptă timp de câteva minute.
- Procedeu trebuie repetat de câteva ori pentru a îndepărta orice reziduuri de substanțe chimice rămase după procesul de fabricație al recipientului.

ATENȚIE: Dacă acest lucru nu este făcut, pot fi întâmpinate dificultăți în obținerea unei constante calorimetrice exacte.

- Temperatura maximă a amestecului este schimbarea de temperatură pentru apa rece.
- Similar, poate fi aflată schimbarea de temperatură pentru apa caldă.
- Să se calculeze constanta calorimetrică potrivit descrierii din introducere.
- Se repetă întreaga procedură și se determină a doua constantă calorimetrică.
- Dacă valorile corespund, în limitele unei erori de 5%, se trece la etapa următoare, iar dacă nu, se repetă procedura până când ele corespund.

Determinarea căldurii de neutralizare

- Se măsoară 50 ml de 1,00 M HCl la temperatura camerei, într-un calorimetru curat și uscat.

- Se suspendă un termometru în soluție în manieră similară celei descrise în prima secțiune a procedurii.
- Se cântărește un pahar curat și uscat de 100 ml. Măsurăți 50 ml de 1 M NaOH la temperatura camerei într-un pahar de 100 ml și se cântărește din nou.
- Se înregistrează ambele măsurători.
- Se suspendă un termometru în soluția NaOH.
- Se potrivește temperatura soluției NaOH prin încălzire și răcire, până când este similară celei a soluției de HCl.
- Timp de 5 minute se măsoară temperatura și durata pentru cele două soluții la intervale de 1 minut.
- În timp ce se amestecă în soluția de HCl din calorimetru cu o baghetă de sticlă, se toarnă rapid soluția de NaOH peste cea de HCl.
- Se înregistrează timpul amestecării și se continuă măsurarea și să temperaturii și timpului, vreme de 15 minute la intervale de 1 minut.
- Se reprezintă grafic datele referitoare la temperatură și durată și se trasează dreapta cea mai probabilă printre punctele reprezentate înainte și după amestecare.
- Se extrapolează ambele linii pentru a intersecta linia verticală reprezentând timpul amestecării.
- Pe baza graficului, se determină temperatura maximă la amestec și se calculează variația de temperatură a soluției.
- Se cântărește din nou paharul de 100 ml care conținea soluția de NaOH.

- Se determină căldura transferată și entalpia neutralizării folosind ecuațiile aflate în secțiunea introductivă.
- Se repetă întreaga procedură pentru o a doua determinare.
- Se compară valoarea medie a entalpiei cu valoarea de referință.

Determinarea entalpiei de formare

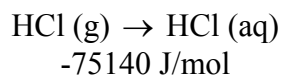
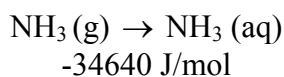
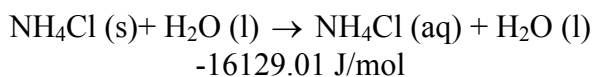
- Se măsoară 2,5 ÷ 2,8 g clorură de amoniu (NH_4Cl) într-o nacelă de cântărire sau pe o sticlă de ceas.
- Se înregistrează masa nacelei (a sticlei de ceas) și a NH_4Cl .
- Se toarnă 100 ml de apă distilată la temperatura camerei într-un calorimetru curat și uscat.
- Se introduce un termometru în calorimetru potrivit descrierii de mai sus.
- Timp de 5 minute se înregistrează temperatura apei distilate la intervale de 30 secunde.
- În timp ce se amestecă cu o baghetă de sticlă, se adaugă rapid NH_4Cl în calorimetru și se păstrează nacela pentru a recântări mai târziu.
- Se notează timpul de amestecare și se continuă măsurarea temperaturii în funcție de timp, timp de 15 minute la intervale de 30 secunde.
- Se trasează graficul temperatură în funcție de timp cu datele obținute.
- Aceeași procedură trebuie urmată pentru a obține schimbarea maximă de temperatură prin extrapolare.
- Capacitatea calorică pentru soluția de NH_4Cl este 0,966 cal/(g°C).

ATENȚIE: Nu uitați că masa soluției o reprezintă masa de apă la care se adaugă masa de sare folosită.

- Se utilizează ecuațiile din secțiunea introductivă pentru a calcula energia transferată și entalpia soluției.
- Se repetă procedura pentru o a doua determinare și se calculează valoarea medie aritmetică a entalpiei, care se compară mai apoi cu valoarea entalpiei de referință pentru NH₄Cl.

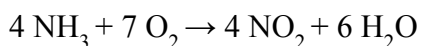
4. Interpretarea rezultatelor

Raportul trebuie să includă toate graficele și calculele pentru transferul de energie, valorile experimentale ale entalpiei, valorile de referință ale entalpiei și procentul erorii relative pentru comparație.



5. Întrebări de verificare

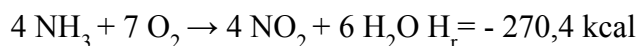
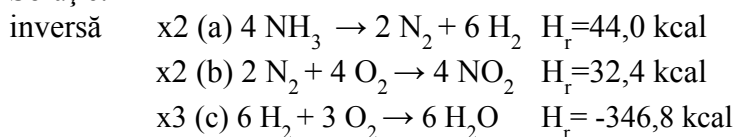
1. Scrieți reacția de neutralizare a NaOH cu HCl precum și reacția dintre NH₄Cl și H₂O.
2. Să se calculeze entalpia de formare a NO₂:



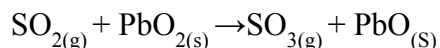
știind că:

- (a) $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ $H_r = - 22,0 \text{ kcal}$
(b) $\text{N}_2 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ $H_r = 16,2 \text{ kcal}$
(c) $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ $H_r = - 115,6 \text{ kcal}$

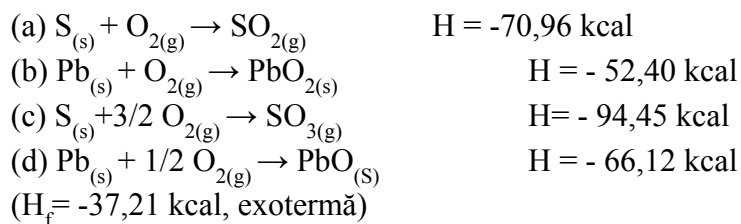
Soluție:



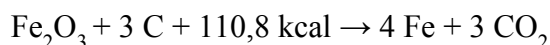
3. Să se calculeze căldura de reacție pentru următoarea reacție:



știind că:



4. Reacția următoare este endotermă sau exotermă?



5. Calculați variația de entalpie a 50 g de apă răcite de la $58,5^\circ\text{C}$ la $21,3^\circ\text{C}$, știind că capacitatea calorică a apei este de $4,184 \text{ J/g}^\circ\text{C}$.

$$\Delta H = m \cdot C_p \cdot \Delta T = (50 \text{ g}) \cdot (37,2^\circ\text{C}) \cdot (4,184 \text{ J/g}^\circ\text{C}) = 7780 \text{ J} = 7,78 \text{ kJ.}$$

DETERMINAREA CONSTANTEI UNUI CALORIMETRU

1. Considerații teoretice

Pornind de la principiul I al termodinamicii, dacă descompunem dW în $dW = dW_e + dW_{exp}$ unde dW_{exp} lucrul mecanic de expansiune și dW_e un lucru mecanic suplimentar necauzat de expansiune, atunci:

$$dU = dQ + dW_e + dW_{exp} \quad (1)$$

Astfel, pentru sistemele ce evoluează la volum constant $dW_{exp} = 0$; pentru sistemele care nu efectuează nici un fel de lucru (electric, optic, etc.) și $dW_e = 0$; în aceste condiții $dU = dq$ (la volum constant, fără lucru suplimentar).

Pentru o transformare finită: $\Delta U = q$, deci prin măsurarea energiei primite de la un sistem la volum constant sub formă de căldură ($q > 0$) sau obținută de el sub formă de căldură ($q < 0$) în timpul unei transformări de stare, se măsoară de fapt variația energiei sale interne ΔU .

Cel mai folosit dispozitiv pentru măsurarea ΔU este calorimetrul adiabatic. Se poate astfel urmări căldura degajată într-o reacție chimică. Variația de temperatură a calorimetrului ΔT este proporțională cu căldura degajată sau absorbită de reacție, prin relația:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (2)$$

unde C este *constantă calorimetrului*.

Capacitatea calorimetrului reprezintă căldura necesară pentru a încălzi întregul corp cu 1° , fiind o valoare medie ce rezultă din considerente experimentale.

La variații infinitezimale, $C = dQ/dT$, iar $\langle C \rangle_{SI} = J/K$; C este o mărime extensivă. Împărțind cu masa, obținem o mărime intensivă, numită capacitate calorică specifică:

$$C_s = C/m, \langle C_s \rangle_{SI} = J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1} \quad (3)$$

2. Aparatura și reactivi

- balanță analitică;
- eprubetă (1 buc.);
- dop de cauciuc;
- calorimetru White (vas de polistiren expandat 500 ml) (1 buc.);
- baghetă de sticlă (1 buc.);
- cilindru gradat, 500 ml (1 buc.);
- sticlă de ceas sau nacelă (1 buc.);
- cronometru (1 buc.);
- termometru Beckmann (1 buc.);
- apă distilată;
- 10g KCl.

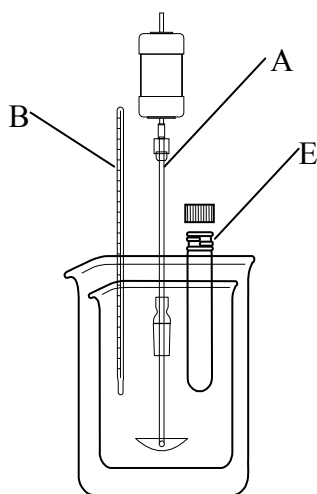


Figura 1. Calorimetrul White

Calorimetrul (figura 1) este compus dintr-un vas de sticlă (vas Dewar sau simplu pahar), izolat termic cât mai bine de mediul înconjurător prin introducerea într-un vas mai mare, între cele două găsimu-se aer, apă sau alt izolant termic.

Paharul este acoperit cu un capac prevăzut cu orificii pentru termometrul Beckmann (B), eprubeta cu substanță (E) și agitator din sticlă (A).

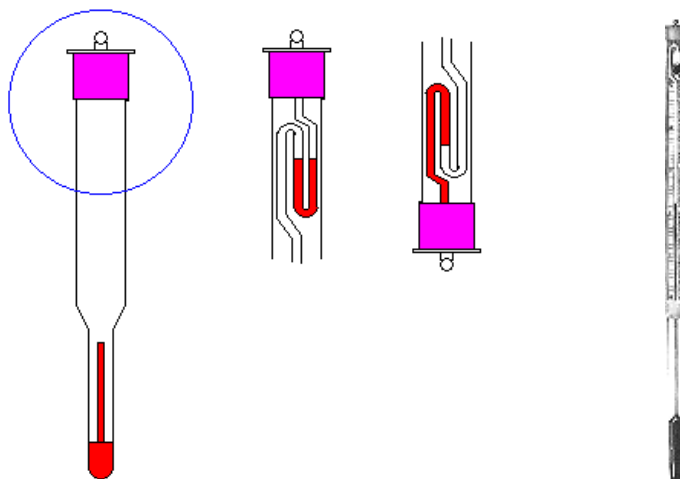


Figura 2. Termometrul Beckmann

Folosirea termometrului diferențial Beckmann (figura 2) este impusă de necesitatea de a determina cu suficientă precizie diferențe relativ mici de temperatură. Acest tip de termometru are o capilară îngustă, astfel încât unui grad îi corespunde o lungime destul de mare spre a putea fi divizată în sutimi, putându-se aprecia cu lupa și miimi de grad. Scara poate să cuprindă doar câteva grade (5-6°C) pentru ca să nu atingă o lungime exagerată. Ca să poată fi folosit la orice temperatură, pe lângă rezervorul principal de mercur 1, el are un rezervor suplimentar 2 la partea superioară. Trecând excesul de mercur în acest rezervor auxiliar, se poate regla înălțimea inițială a coloanei în partea de jos a scalei, pentru a

măsura creșterii de temperatură. Pentru măsurarea unei scăderi de temperatură, coloana de mercur se va potrivi la început în partea de sus a scalei, prin trecerea unei cantități de mercur din rezervorul auxiliar în capilară. Astfel, termometrul nu măsoară temperatura propriu-zisă a sistemului, ci doar diferențele de temperatură în cursul determinării.

Pentru a putea calcula efectul caloric al reacției ce se petrece în calorimetru, trebuie cunoscută constanta calorimetrului K , reprezentând suma capacităților calorice ale părților care alcătuiesc calorimetrul:

$$K = \sum m_i c_i \quad (4)$$

Ea reprezintă deci cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi calorimetrul cu un grad. Pentru o creștere de temperatură ΔT , calorimetrul absoarbe o cantitate de căldură:

$$Q = K\Delta T \quad (5)$$

Constanta calorimetrului K se poate evalua prin calcule sau experimental, apelând la un proces al cărui efect termic se cunoaște exact.

3. Algoritm de lucru

Se va folosi efectul caloric care însoțește dizolvarea KCl.

- Se cântăresc, cu precizie de 0,01g, 10g KCl și se pun într-o eprubetă care se astupă cu un dop de cauciuc.
- Se măsoară cu ajutorul unui cilindru gradat 400 ml apă distilată, se toarnă într-un pahar Berzelius și se încălzește până la aproximativ 23°C (temperatura apei trebuie să fie între 20 și 25°C deoarece avem căldura de dizolvare a KCl pentru acest domeniu de temperatură).
- Se toarnă cei 400ml apă distilată încălzită în vasul calorimetrului și se introduc în cele trei orificii ale capacului calorimetrului un agitator de sticlă, termometrul Beckmann precum și eprubeta cu cele 10g de KCl.

ATENȚIE! Reglarea termometrului Beckmann se face numai de către cadrul didactic care conduce lucrarea.

- Se lasă cca. 10 min., pentru ca sistemul să intre în echilibru termic.
- Se fac citiri la termometrul Beckmann din minut în minut timp de 10 min., agitând ușor apa, până ce se observă o variație liniară a temperaturii.
- În minutul 11, se scoate eprubeta cu sare, se destupă și se toarnă KCl în apă.
- Se astupă cu un dop de cauciuc orificiul unde a fost eprubeta și se agită energic, pentru ca dizolvarea sării să se termine până în minutul 12, când reîncepe citirea temperaturilor pentru alte cca. 10min.
- Datele se trec în tabelul 1.

Tabelul 1: Variația temperaturii în funcție de timp

Nr. crt.	Timp (min.)	Temperatură (°C)

- Se reprezintă grafic variația temperaturii în funcție de timp (figura 3).
- Extrapolând porțiunile liniare ale graficelor pentru variația temperaturii, înainte și după dizolvare, până la minutul corespunzător dizolvării (minutul 11), se citește pe verticala din acest minut valoarea $\Delta T = T_2 - T_1$.

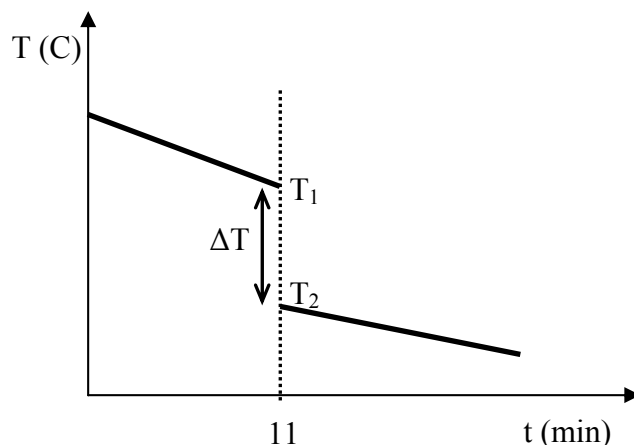


Figura 3. Extrapolarea porțiunilor liniare ale graficelor pentru variația temperaturii

4. Interpretarea rezultatelor

Se va calcula constanta calorimetrului, pornind de la valoarea ΔT citită din grafic. Dizolvarea celor 10 g KCl produce o variație de temperatură ΔT a calorimetrului și a soluției de 10 g KCl în 400 g apă din el. Soluția absoarbe 1690 J. Pentru a-și ridica temperatura cu 1°C . Astfel:

$$Q = (K + 1690) \cdot \Delta T \quad (7)$$

de unde:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} - 1690 \quad (8)$$

Q se determină prin interpolare între valorile date la 20 și 25°C (tabelul 1), pentru temperatura medie de reacție.

Tabelul 1: Determinarea lui Q prin interpolare

Q (J)	-2580	-2380
$t^{\circ}\text{C}$	20	25

5. Întrebări de verificare

1. Ce este un calorimetru?
2. Care este și cum se poate determina constanta unui calorimetru?
3. Ce este efectul caloric?
4. Cum sunt fenomenele fizice de dizolvare, din punct de vedere termic?
5. Ce înțelegeți printr-o reacție endotermă?

DETERMINAREA CĂLDURII DE HIDRATARE A SULFATULUI DE CUPRU

1. Considerații teoretice

Variația de entalpie ΔH , produsă în cursul unei reacții chimice, se numește *căldură de reacție* sau *efect caloric* al reacției respective. Dacă în timpul procesului are loc o absorbție de căldură, avem de-a face cu o reacție endotermă și ΔH este pozitivă, iar dacă se degajă căldură, procesul se numește exoterm, iar ΔH este negativă.

Determinările de efecte calorice se reduc la determinări calorimetrice și folosesc legea de bază a calorimetriei, conform căreia cantitatea de căldură absorbită de un sistem (calorimetrul) este egală cu cea degajată de alt sistem (sistemul cercetat) cu care este în contact:

$$Q = (m_1c_1 + m_2c_2 + \dots)\Delta T \quad (1)$$

unde: Q reprezintă cantitatea de căldură degajată în cursul unui proces, iar membrul al doilea – cea absorbită de masele m_1, m_2, \dots de substanțe având căldurile specifice c_1, c_2, \dots , care constituie calorimetrul; ΔT este diferența de temperatură înregistrată în calorimetru.

2. Aparatură și reactivi

- balanță analitică;
- apă distilată;
- eprubete cu dopuri de cauciuc (2 buc.);
- 2 probe de câte 10g
- calorimetru White (vas de polistiren expandat CuSO_4 hidratat.
- 500 ml (1 buc.);
- baghetă de sticlă (1 buc.);

- cilindru gradat, 500 ml (1 buc.);
- sticlă de ceas sau nacelă (1 buc.);
- capsulă de porțelan (1 buc.);
- cronometru (1 buc.);
- termometru Beckmann (1 buc.);

Calorimetrul (figura 1) este compus dintr-un vas de sticlă (vas Dewar sau simplu pahar), izolat termic cât mai bine de mediul înconjurător prin introducerea într-un vas mai mare, între cele două găsimu-se aer, apă sau alt izolant termic. Paharul este acoperit cu un capac prevăzut cu orificii pentru termometrul Beckmann (B), eprubeta cu substanță (E) și agitator din sticlă (A).

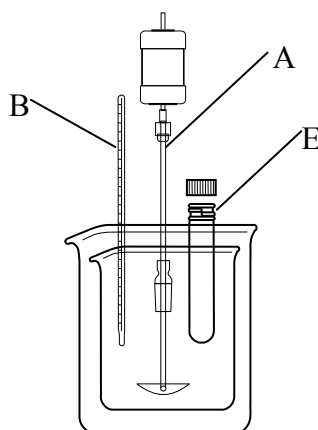


Figura 1. Calorimetru White

Folosirea termometrului diferențial Beckmann (figura 2) este impusă de necesitatea de a determina cu suficientă precizie diferențe relativ mici de temperatură. Acest tip de termometru are o capilară îngustă, astfel încât unui grad îi corespunde o lungime destul de mare spre a putea fi divizată în sutimi, putându-se aprecia cu lupa și miimi de grad. Scara poate să cuprindă doar câteva grade (5-6 °C) pentru ca să nu atingă

o lungime exagerată. Ca să poată fi folosit la orice temperatură, pe lângă rezervorul principal de mercur 1, el are un rezervor suplimentar 2 la partea superioară. Trecând excesul de mercur în acest rezervor auxiliar, se poate regla înălțimea inițială a coloanei în partea de jos a scalei, pentru a măsura creșterea de temperatură. Pentru măsurarea unei scăderi de temperatură, coloana de mercur se va potrivi la început în partea de sus a scalei, prin trecerea unei cantități de mercur din rezervorul auxiliar în capilară. Astfel, termometrul nu măsoară temperatura propriu-zisă a sistemului, ci doar diferențele de temperatură în cursul determinării.

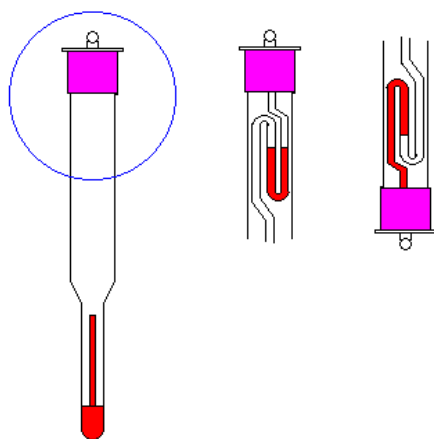
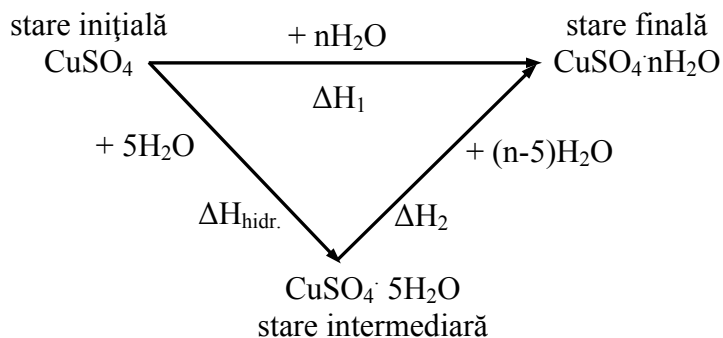


Figura 2. Termometrul Beckmann

Pentru a putea calcula efectul caloric al reacției ce se petrece în calorimetru, trebuie cunoscută constanta calorimetrului K.

Căldura de hidratare reprezintă cantitatea de căldură pe care sistemul o schimbă cu exteriorul când se formează un mol de cristalohidrat solid din sarea anhidră (solidă) și cantitatea corespunzătoare de apă. Reacția aceasta nu se poate urmări direct în trecerea de la faza solidă anhidră + apă la faza solidă cristalohidrat, căci măsurarea directă ar fi afectată de mari erori.

Căldura de hidratare se poate însă evalua însă indirect, din căldura de dizolvare a sării anhidre și a cristalohidratului, aplicând legea lui Hess. Pentru căldura de hidratare a sulfatului de cupru, schema transformărilor considerate este:

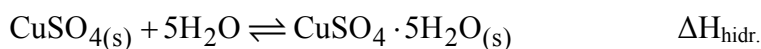


Procesele sunt:

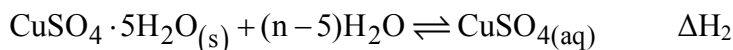
- dizolvarea CuSO_4 anhidru:



- hidratarea CuSO_4 anhidru:



- dizolvarea $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$:



Conform legii lui Hess:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{hidr.}} + \Delta H_2, \quad \Delta H_{\text{hidr.}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (2)$$

3. Algoritm de lucru

- Vasul cu soluția se golește și se spală;
- Se cântăresc la balanța farmaceutică, două probe de aprox. 10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

- Se determină căldura degajată la dizolvarea sulfatului de cupru hidratat (Q_2) urmând aceleași etape de la determinarea constantei calorimetrului;
- Se stabilește din grafic variația de temperatură $\Delta T'$, care urmează dizolvării masei m_2 de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, în 400 g apă distilată;
- Se mojarază proba de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ într-o capsulă de porțelan;
- Se deshidratează proba în capsula de porțelan, încălzind-o la un bec de gaz, până ce toată masa capătă o culoare albă;
- Se cântărește o eprubetă goală cu dop de cauciuc;
- Se introduce sarea într-o eprubetă închisă cu dop de cauciuc până se răcește;
- Se cântărește eprubeta cu sare anhidră;
- Se calculează, prin diferență, cantitatea de sare anhidră dizolvată m_1 ;
- Se determină căldura degajată la dizolvarea sării în 400 g apă (Q_1) precum și variația de temperatură care se citește din graficul $T = T(t)$;
- Se notează diferența de temperatură cu $\Delta T''$;
- Se trec datele într-un tabel.

4. Interpretarea rezultatelor

Se reprezintă grafic temperatura în funcție de timp (figura 3) atât pentru cristalohidrat cât și pentru sarea anhidră, determinându-se astfel ΔT și $\Delta T''$.

Căldura cedată la dizolvarea $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se calculează după o formulă analoagă relației de mai sus:

$$Q_2 = (K + 1690) \Delta T' \quad (3)$$

iar cea corespunzătoare sării anhidre, după formula:

$$Q_1 = (K + 1690) \Delta T'' \quad (4)$$

presupunând căldura specifică a soluțiilor de sulfat de cupru egală cu cea a soluției de KCl.

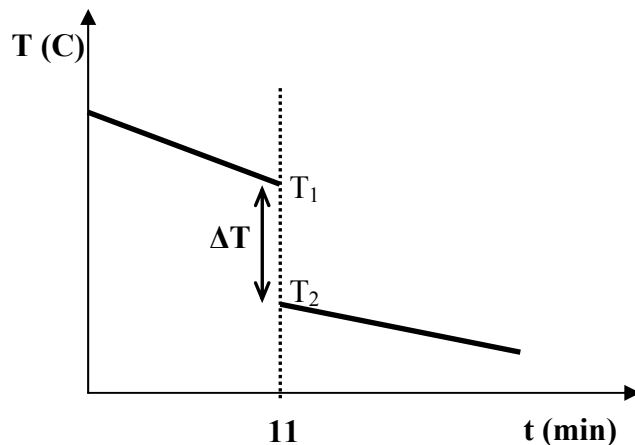


Figura 3. Extrapolarea porțiunilor liniare ale graficelor pentru variația temperaturii

Efectul caloric trebuie raportat la un mod de substanță, el fiind deci:

$$\Delta H_2 = \frac{-Q_2 M_2}{m_2} \quad (5)$$

unde M_2 este masa moleculară a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Indicați semnul lui ΔH_2 și precizați dacă reacția este exotermă sau endotermă.

$$\Delta H_1 = \frac{-Q_1 M_1}{m_1} \quad (6)$$

unde M_1 este masa moleculară a CuSO_4 . Indicați semnul lui ΔH_1 și precizați dacă reacția este exotermă sau endotermă.

Se calculează ΔH_{hidr} .

5. Întrebări de verificare

1. Cum se obține o sare anhidră dintr-un cristalohidrat?
2. Reacția varului nestins cu apa este exotermă, endotermă sau fără schimb de căldură cu mediul? Explicați!
3. De ce parametri depinde variația de entalpie?
4. Ce se înțelege prin căldură de hidratare?
5. Cum este alcătuit termometrul Beckmann?

VITEZA DE REACȚIE

1. Considerații teoretice

Cinetica chimică se ocupă cu studiul vitezelor și mecanismelor de reacție. Viteza de reacție este definită drept variația cantității de substanță în unitatea de timp, raportată de obicei la volumul sistemului. Dacă volumul este constant, cantitatea de substanță (număr de moli) raportată la volum fiind concentrația molară (c_i), viteza de reacție în raport cu substanța i se poate scrie:

$$v_i = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (1)$$

În relația (1), semnul + se consideră atunci când substanța „ i ” este un produs de reacție, iar semnul -, se ia atunci când ne raportăm la reactantul i .

Factorii care influențează viteza de reacție sunt numeroși:

a. *Natura reactanților*: de exemplu, un metal poate reacționa cu acidul în timp ce un alt metal este rezistent la atacul acidului și nu reacționează cu acesta;

b. *Dimensiunea particulelor reactanților*: de exemplu, o bucată de cărbune arde încet, în timp ce pulberea de cărbune poate exploda;

c. *Temperatura*: o creștere a temperaturii poate conduce la creșterea vitezei de reacție;

d. *Catalizatorii*: influențează viteza inducând un alt parcurs al reacției.

e. *Concentrația*: dacă unul dintre reactanți își dublează concentrația, viteza crește corespunzător.

Scopul prezentei lucrări este de a determina modul în care factorii enumerați mai sus influențează viteza de reacție. În acest sens, se va observa felul în care fiecare factor enumerat mai sus influențează viteza de reacție. Se va urmări, de asemenea și efectul sinergic al unora dintre acești factori asupra vitezei de reacție.

2. Aparatură și reactivi

- pahar Erlenmeyer, 500 ml (1 buc.);
 - pahar Erlenmeyer, 250 ml (1 buc.);
 - pahar Berzelius, 150 ml (2 buc.);
 - pahar Berzelius, 250 ml (1 buc.);
 - pipetă, 10 ml (1 buc.);
 - eprubete, 150 ml (7 buc.);
 - eprubete, 250 ml (1 buc.);
 - cilindru gradat 5 ml, (1 buc.);
 - pisetă;
 - tub de sticlă (1 buc.);
 - tub cauciuc;
 - ceas sau cronometru;
 - pâlnie de sticlă (1 buc.);
 - termometru.
- H_2SO_4 3 M;
 - HCl 6 M și 0,1 M;
 - HNO_3 6 M;
 - H_3PO_4 6 M;
 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M;
 - apă distilată;
 - gheață;
 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3 M;
 - KMnO_4 0,01 M ;
 - H_2O_2 ;
 - NaIO_3 0,1 M;
 - amidon $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$;
 - H_2SO_3 0,1 M;
 - 3 bucăți identice de Cu, Zn, Pb;
 - bucăți de marmură (CaCO_3);
 - panglică de Mg.

3. Algoritmul de lucru

a) Natura reactanților

- Se introduce câte 1 ml de H_2SO_4 3 M; HCl 6 M; HNO_3 6 M și H_3PO_4 6 M în 4 eprubete de 150 ml.

Atenție la manipularea acizilor!

- Se adăugă câte o bucătică de bandă de magneziu în fiecare dintre eprubete și se notează observațiile.
- Se introduce câte 2 ml HCl 6 M în 3 eprubete de 150 ml.
- Într-o eprubetă se pune o bucată de zinc, în alta o bucată de plumb, iar în cea de-a treia o bucată de cupru se notează observațiile.

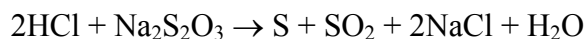
b) Dimensiunea particulelor reactanților

- Pentru observarea influenței dimensiunii particulelor asupra vitezei de reacție se va utiliza un pahar Erlenmeyer pentru filtrare la vid, care are prevăzut un tub de sticlă lateral.
- La acest tub lateral se atașează, prin intermediul unui tub de cauciuc, un tub de sticlă îndoit în unghi de 90° .
- Tubul de sticlă se introduce într-un pahar Berzelius, în care, în prealabil, s-a introdus o eprubetă de 250 ml răsturnată plină cu apă pentru a colecta gazul degajat.
- La partea superioară a paharului Erlenmeyer se atașează un dop de cauciuc prevăzut cu o pâlnie cu tijă.
- Aproximativ 3 g de bucăți de marmură și 50 ml de apă se introduc în paharul Erlenmeyer.
- La atașarea dopului de cauciuc se va avea în vedere ca tubul-tijă al pâlniei să treacă dincolo de nivelul apei.

- În final se adaugă încet 10 ml de HCl 6 M prin tub. Înregistrați observațiile.
- Se curăță paharul și se repetă experimentul înlocuind marmura cu 3 g de CaCO₃ pulbere.
- Se notează observațiile și se compară rezultatele obținute cu cele ale experimentului anterior.

c) Temperatura

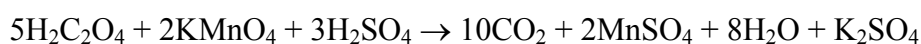
Cu ajutorul reacției acidului clorhidric (HCl) cu tiosulfatul de sodiu (Na₂S₂O₃) se va studia influența temperaturii asupra vitezei de reacție:



- În 3 eprubete se introduc 5.0 ml Na₂S₂O₃ 0,1 M, iar în alte 3 eprubete 5.0 ml de HCl 0,1 M.
- Rând pe rând, câte un set de eprubete se introduc în:
 - (1) gheață,
 - (2) apă caldă la 70°C,
 - (3) apă la temperatura camerei.
- Începând cu perechea de eprubete aflată la temperatura camerei, se adaugă HCl peste soluția de Na₂S₂O₃, se acoperă și se amestecă bine timp de câteva secunde.
- Se înregistrează timpul amestecării, măsurându-l până la apariția primei turbureli (a sulfului).
- Se repetă apoi procedeul introducând eprubetele în gheață.
- Se va înregistra timpul scurs de la amestecare până la apariția sulfului.

- În cadrul ultimului experiment, eprubetele se introduc în apă caldă, se amestecă soluțiile și se notează din nou timpul.
- Cu ajutorul datelor înregistrate se va reprezenta grafic temperatura în funcție de timp și se va discuta graficul.

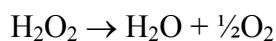
O altă reacție cu ajutorul căreia se poate observa influența temperaturii asupra vitezei de reacție este reacția acidului oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) cu permanganatul de potasiu (KMnO_4), în prezența acidului sulfuric (H_2SO_4).



- Se măsoară 10 ml soluție $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3 M și 2 ml soluție KMnO_4 0,01 M cu ajutorul unui cilindru gradat;
- Într-o eprubetă se amestecă substanțele cu 8 ml H_2SO_4 3 M.
- Se înregistrează timpul în care dispăre culoarea roz-violet, precum și temperatura. Dispariția culorii roz-violet indică faptul că reacția este completă.
- Același experiment se repetă la 40°C , notând timpul și temperatura.
- Se repetă apoi experimentul la 80°C și se înregistrează datele experimentale obținute.
- Se va reprezenta grafic temperatura în funcție de timp analog experimentului anterior și se va discuta graficul.

d) Catalizatorii

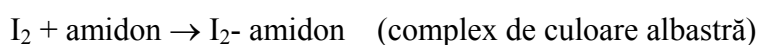
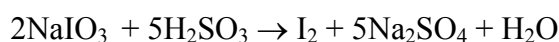
Se va studia influența dioxidului de mangan (MnO_2) ca și catalizator al reacției de descompunere termică a peroxidului de hidrogen (H_2O_2).



- Se introduc 5 ml soluție H₂O₂.
- Într-o altă eprubetă se introduc alți 5 ml de soluție de peroxid și un vârf spatulă de dioxid de mangan.
- Se observă și se compară cele două soluții.
- Se încălzesc eprubetele și se compară din nou soluțiile.

e) Concentrația

Efectele concentrației asupra vitezei de reacție pot fi observate prin următorul experiment care are la bază reacțiile:



- Într-un pahar Berzelius (A) de 150 ml se toarnă: 3 ml NaIO₃ 0,1 M, 5 ml amidon și 92 ml apă distilată.
- Alt pahar Berzelius (B) de 150 ml va conține: 10 ml H₂SO₃ 0,1 M și 90 ml apă distilată.
- Se așează apoi pe masă o foaie de hârtie albă format A₄ și un pahar de 250 ml (C) curat și uscat.
- Un student va ține paharele (A) și (B), altul va nota timpul de amestecare și timpul de reacție.
- Primul student va turna, concomitent și cu viteză constantă, conținutul celor două pahare (A) și (B) în paharul Berzelius de 250 ml (C) curat de pe foaia de hârtie.
- Reacția este completă la apariția complexului de culoare albastră.
- Se repetă experimentul enunțat mai sus, de data aceasta privind concentrația paharului (A) la 6 ml NaIO₃, 5 ml amidon și 89 ml apă. Soluția din paharul (B) rămâne la fel.

- Se repetă încă odată procedura. Proba nr. 3 presupune utilizarea unei noi soluții în paharul (A) - formată din 10 ml NaIO_3 0,1 M, 5 ml amidon și 85 ml apă distilată. Soluția din paharul (B) rămâne aceeași.
- Se va reprezenta grafic concentrația NaIO_3 în funcție de timpul măsurat.

4. Interpretarea rezultatelor

Să se urmeze instrucțiunile stabilite mai sus și să se noteze observațiile, analizându-le, comparându-le și reprezentând graficele pentru toate experimentele descrise.

5. Întrebări de verificare

1. Care dintre factori influențează decisiv viteza de reacție? Explicați.
2. În cadrul ultimului experiment să se precizeze dacă concentrația acidului influențează în vreun fel viteza de reacție? Explicați.
3. Să se aleagă răspunsul corect:
Durata unei reacții (t) reprezintă timpul necesar:
 - a. transformării produșilor de reacție în reactanți;
 - b. transformării reactanților în produși de reacție;
 - c. efectuării unei reacții chimice.
4. Să se aleagă răspunsul corect :
 - a) viteza de reacție nu depinde de concentrație;
 - b) timpul de înjumătățire reprezintă intervalul necesar formării unui număr de moli de produși egal cu jumătate din valoarea finală a acestuia;
 - c) energia de activare reprezintă energia cinetică minimă a moleculelor reactante.
5. Să se explice influența temperaturii asupra vitezei de reacție.

CINETICA REACȚIILOR SIMPLE ȘI COMPLEXE

1. Considerații teoretice

Cinetica chimică studiază viteza și mecanismul reacțiilor chimice. Uneori se folosește o viteză de reacție unică pentru toți participanții la reacție, introducând o variabilă de conversie unică „x”, obținută prin raportarea concentrației unei substanțe la coeficientul ei stoichiometric din ecuația chimică, ν_i , convenind ca semnul acestor coeficienți să se ia pozitiv pentru produși și negativ pentru reactanți:

$$x = \frac{c_i}{\nu_i} \quad (1)$$

Folosind variabila de conversie, viteza de reacție se poate scrie simplu:

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

această viteză fiind de data asta unică.

Factorii care influențează viteza de reacție sunt foarte numeroși: concentrațiile substanțelor, temperatura, presiunea, solventul, prezența unor substanțe cu acțiune catalitică, inhibitoare, etc. Legea vitezei pentru o reacție chimică scoate în evidență influența concentrației asupra vitezei de reacție.

Pentru o reacție de forma:



de obicei legea vitezei este de forma:

$$r = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \cdot \dots \quad (4)$$

Constanta de viteză k este independentă de concentrații, nu depinde de timp în cazul reacțiilor simple, dar depinde de toți ceilalți factori care influențează viteza de reacție, de exemplu temperatura, catalizatorii, etc. Puterile la care apar concentrațiile în legea vitezei, n_i , se numesc ordine de reacție parțiale, în raport cu substanțele respective.

Ordinul de reacție global n , este suma acestora:

$$n = n_A + n_B + \dots \quad (5)$$

Aceste ordine de reacție nu sunt în general identice cu coeficienții stoichiometrici din ecuația reacției (exceptând reacțiile elementare), fiind mărimi care se stabilesc experimental; ele pot fi numere întregi, dar și fracționare, pozitive, dar și negative. În reacțiile simple, legea vitezei cuprinde doar concentrațiile reactanților.

Pentru reacțiile de ordin subunitar, există un moment când unul din reactanți (sau toți) se consumă în întregime, adică reacția este completă, în schimb pentru reacții cu $n \geq 1$ nu există un timp finit de încheiere a lor. Pe măsură ce concentrațiile reactanților se micșorează, scade și viteza de reacție, astfel că ar trebui un timp infinit pentru ca reacția să se sfârșească.

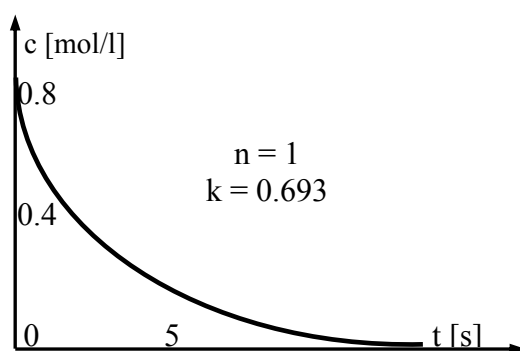
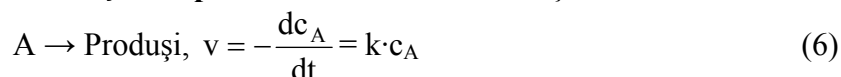


Figura 1. Variația concentrației reactantului într-o reacție de ordinul 1

Pentru caracterizarea duratei reacțiilor se utilizează *timpul de înjumătățire* $t_{1/2}$. Acesta se definește ca timpul în care concentrația unui reactant se reduce la jumătate. Când reacția nu sunt în raport stoichiometric, acest timp se referă la reactantul aflat în deficit, care s-ar consuma primul, reactantul limitativ.

O reacție simplă de ordinul 1 este o reacție de forma:



Prin integrare se găsește variația concentrației reactantului în timp (figura 1):

$$v = \frac{dx}{dt} = kx, \quad x = c_A = c_A^0 (1 - e^{-kt}) \quad (7)$$

unde c_A^0 este concentrația reactantului A în momentul inițial. Concentrația transformată x crește în timp după ecuația (4). Timpul de înjumătățire se obține din ecuația (7) punând $x = c_A^0/2$:

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (8)$$

Pentru **reacțiile de ordinul 2**, relațiile analoge sunt:

$$c_A = \frac{c_A^0}{1 + k \cdot c_A^0 \cdot t} = \frac{x}{k \cdot c_A^0 \cdot t}, \quad t_{1/2} = 1/(k \cdot c_A^0) \quad (9)$$

Variația concentrației în timp pentru o reacție de ordinul 2 este redată în figura 2.

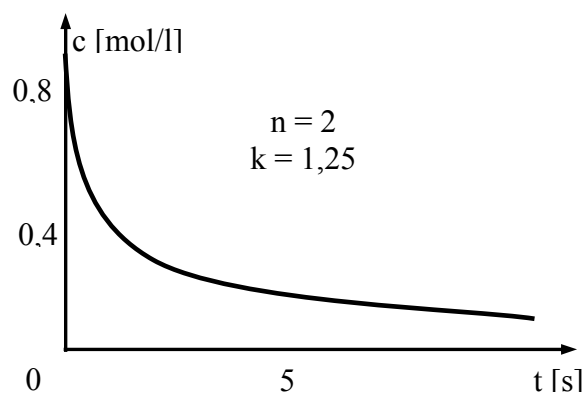


Figura 2. Variația concentrației reactantului într-o reacție de ordinul 2

Reacțiile simple de tipul celor discutate mai sus sunt destul de rare în practică; de obicei avem de-a face cu **reacții complexe**, constituite din mai multe reacții simple, care se desfășoară în paralel, succesiv, în sensuri opuse etc. Ecuatiile lor cinetice sunt adesea foarte complicate. Să urmărim exemplul unor **reacții succesive**, adică reacții în care producția unei etape devin reactanți în etapa următoare. Cazul cel mai simplu este cel a două reacții succesive de ordinul 1:

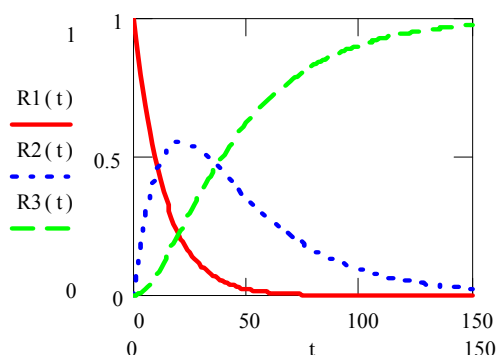


Figura 3. Cinetica reacțiilor consecutive

În timp ce concentrația reactantului inițial A scade exponențial ca și într-o reacție simplă de ordinul 1, substanța intermediară B își va mări concentrația în perioada inițială a reacției, pentru ca apoi să se consume. Deci curba (figura 3) care reprezintă variația concentrației acestei substanțe în timp va prezenta un maxim. În sfârșit, concentrația produsului final C va prezenta o creștere continuă, dar mai lentă la început, până la formarea unei cantități apreciabile de B, curba respectivă prezentând un punct de inflexiune.

Ecuțiile care dau concentrațiile acestor substanțe în timp sunt:

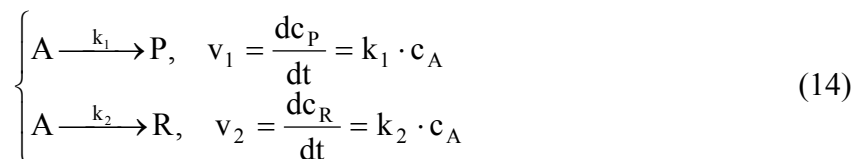
$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (11)$$

$$c_B = k_1 c_A^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1) \quad (12)$$

$$c_C = c_A^0 \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + k_1 \cdot \frac{e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad (13)$$

Poziția și înălțimea maximului pentru B depinde de raportul celor două constante de viteză, k_1 și k_2 . Dacă, constanta de viteză $k_1 \gg k_2$, adică prima reacție este mai rapidă și a doua este mai lentă, se va obține o concentrație relativ ridicată de B, iar viteza globală de obținere a produsului final C va fi determinată de viteza reacției a 2-a, a reacției lente. Dacă din contră, $k_2 \gg k_1$, intermediarul B nu se poate acumula în cantități apreciable, iar viteza de reacție globală este determinată de viteza primei reacții.

Reacțiile care pornesc de la aceeași reactanți și conduc la produși diferiți, se numesc **reacții gemene** (figura 4).



Viteza totală de reacție se obține prin însumare:

$$v = \frac{dc_P}{dt} + \frac{dc_R}{dt} = (k_1 + k_2) c_A \quad (15)$$

Pentru $k_1 \gg k_2$, $v = k_1 \cdot c_A$.

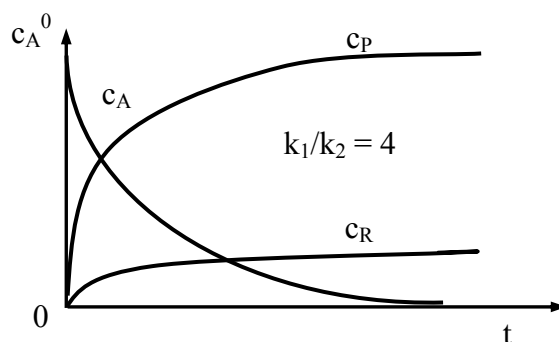
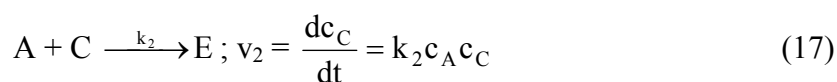
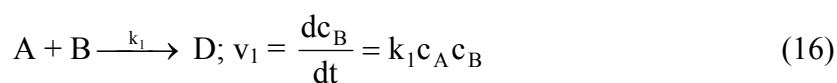


Figura 4. Cinetica reacțiilor paralele

Reacțiile **concurrente (competitive)** sunt de tipul:



Viteza globală este:

$$v = c_A (k_1 c_B + k_2 c_C) \quad (18)$$

Reacțiile gemene și reacțiile concurrente se mai numesc și **reacții paralele**.

Scopul acestei lucrări este însușirea câtorva noțiuni de cinetică chimică.

2. Echipamente utilizate

Se vor obține, folosind disponibilitățile grafice (software) ale unui calculator PC, curbele care reprezintă variațiile concentrațiilor unor substanțe participante la reacții chimice.

Pentru simularea cineticii unei reacții chimice se va folosi un program software care poate fi rulat la adresa:

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics.

Se utilizează limbajul *php* (post processed hypertext). Pot fi utilizate calculatoare cu sistem de operare Windows și Microsoft Internet Explorer ≥ 4.0 , pentru a putea rula toate fișierele *.htm*.

3. Algoritm de lucru

- Se lansează programul în execuție cu ajutorul unui browser (Internet Explorer, Konqueror, Mozilla) de la adresa:

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/.

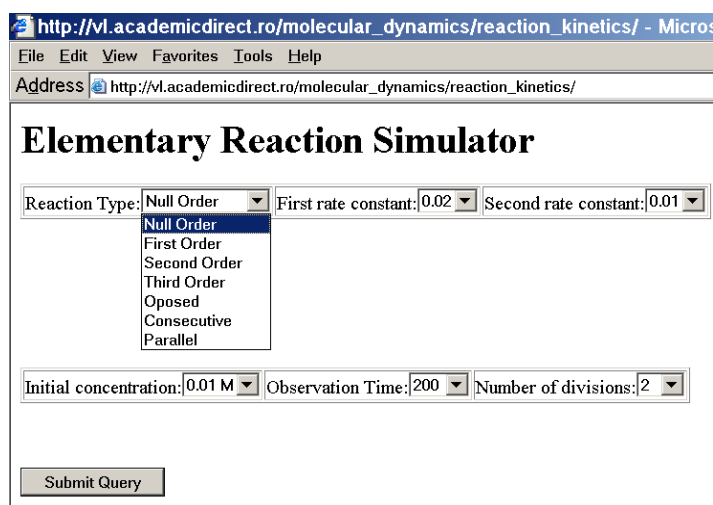


Figura 5. Fereastra principală

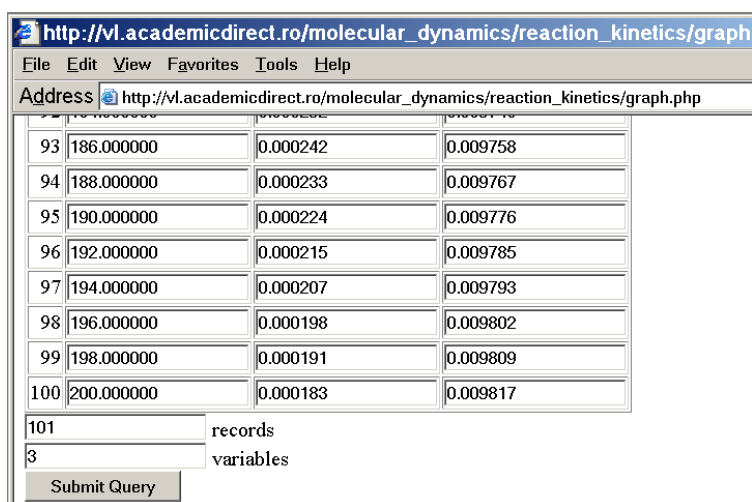
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/

- Se alege tipul de reacție: reacție de ordin zero, unu, doi sau trei, reacții opuse, consecutive sau paralele.
- Se fixează valoarea constantelor de viteză, concentrația inițială a reactanților precum și timpul de observare al reacției și numărul de diviziuni necesar pentru trasarea graficului experimental;
- Se generează șirul de date experimentale obținute prin simularea matematică a cineticii de reacție (figura 5). Datele pot fi modificate în funcție de valorile pe care vrea să le introducă

utilizatorul programului (datele introduse pot proveni de la determinări experimentale).

Funcțiile matematice utilizate reprezintă concentrația la un moment dat a reactanților, intermediarilor de reacție sau a produșilor de reacție, variabila „x” reprezentând timpul, variabila „c” reprezintă concentrația și k , k_1 , k_2 fiind constantele de viteză. Expresiile formelor integrate a legilor de viteză sunt exprimate pentru reacții de ordin zero, unu, doi, trei, reacții opuse, consecutive și paralele.

Pentru o reacție de ordin unu ($k = 0,02 \text{ s}^{-1}$, $c_A^0 = 0,01 \text{ mol/l}$, timp de observare $t = 200 \text{ s}$) rezultă datele din figura 6:



93	186.000000	0.000242	0.009758
94	188.000000	0.000233	0.009767
95	190.000000	0.000224	0.009776
96	192.000000	0.000215	0.009785
97	194.000000	0.000207	0.009793
98	196.000000	0.000198	0.009802
99	198.000000	0.000191	0.009809
100	200.000000	0.000183	0.009817

101 records
3 variables
Submit Query

Figura 6. Date obținute pentru o reacție de ordin 1
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/graph.php

- Datele din figura 6 se introduc într-un program de reprezentare grafică (figura 7):

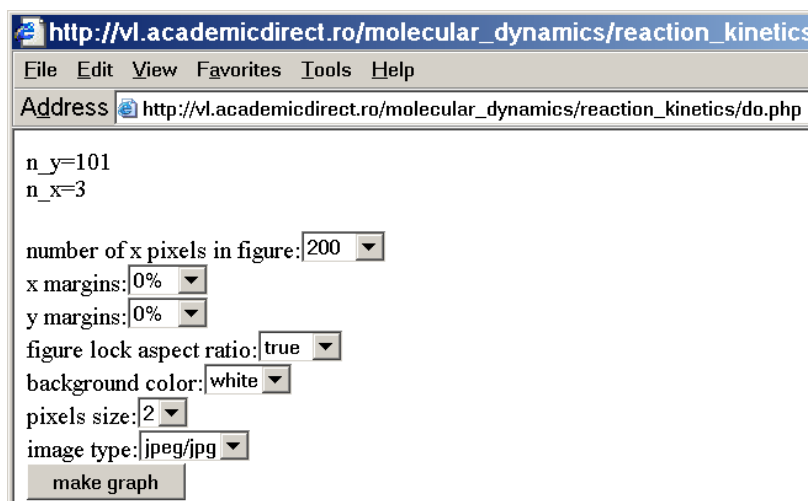


Figura 7. Caracteristicile grafice ale reprezentării
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/do.php

Programul este alcătuit astfel încât să se poată alege caracteristicile reprezentării grafice: număr de pixeli, margini, fundal, mărimea pixelului, tipul de imagine.

- Pe baza acestor caracteristici bine stabilite utilizatorul poate să realizeze graficul prin rularea programului.
- Se rulează programul pentru toate tipurile de reacții. De exemplu, pentru reacții consecutive ($k_1 = 0,02 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,01 \text{ s}^{-1}$, concentrația inițială a reactantului $c_A^0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, timp de observare $t = 200 \text{ s}$) și se obține graficul din figură.

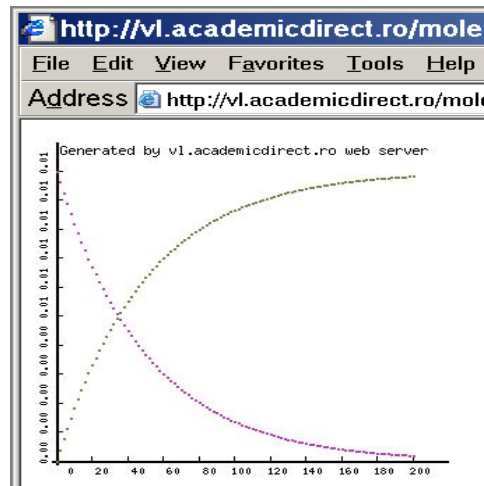


Figura 8. Reacții consecutive
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/plot.php

- Graficul obținut poate fi salvat într-un fișier în calculator așa cum se poate observa în figura 9.

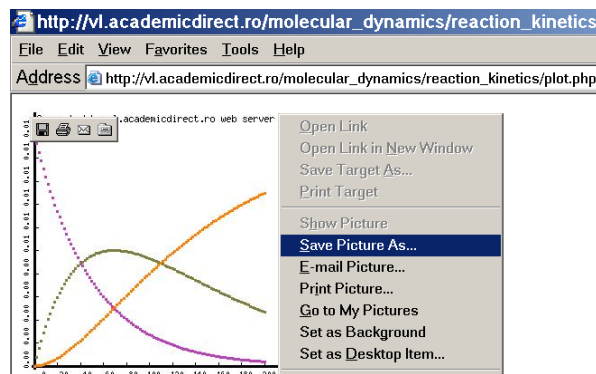


Figura 9. Reprezentarea grafică a unei reacții consecutive de ordin întâi

4. Interpretarea rezultatelor

- Pentru reacțiile de ordinul zero, 1, 2 și 3 se vor alege câte 3 valori diferite ale constantei de viteză k , scara timpului alegându-se astfel încât curba de variație a concentrației substanței inițiale să ajungă

până aproape de zero. Se vor folosi aceleași valori k pentru cele două tipuri de reacție.

- Pentru fiecare constantă de echilibru se va citi aproximativ de pe grafic timpul de înjumătățire și timpul în care concentrația se reduce la $1/4$ și $1/8$ din valoarea inițială. Rezultatele se vor trece în tabelul 1.

Tabelul 1: Calculul timpilor de înjumătățire

k	Reacții de ordinul 1			Reacții de ordinul 2		

- Se compară vitezele reacțiilor de ordinul 1 și 2 pentru aceeași valoare a concentrației inițiale și a constantei de viteză. Care sunt mai rapide?
- Se compară timpii de înjumătățire succesivi: $t_{1/2}$, $t_{1/2} - t_{1/4}$, $t_{1/4} - t_{1/8}$ pentru cele două tipuri de reacții. Ce se observă?
- Pentru reacții succesive se aleg 4 perechi de parametri k_1 și k_2 , astfel încât raportul celor două constante să fie diferit (atât subunitar cât și supraunitar). Se citește poziția maximului pentru concentrația $c_{\text{intermediar}}$ ($c_{B,\text{max}}$) (timpul și valoarea concentrației) și se introduc datele astfel obținute în tabelul 2.

Tabelul 2: Determinarea concentrației maxime a intermediarului de reacție

k_1	k_2	$t_{1/2}$	t_{max}	$c_{B,\text{max}}$	reacția lentă

Ce se observă?

- Pentru reacții paralele se aleg 4 perechi de parametri k_1 și k_2 , astfel încât raportul celor două constante să fie diferit (atât subunitar cât și

supraunitar). Citiți poziția maximului pentru concentrația c_P și c_R precum și timpul de înjumătățire și se introduc în tabelul 3.

Tabelul 3: Determinarea concentrațiilor maxime pentru c_P și c_R

k_1	k_2	$t_{1/2}$	$c_{P,max}$	$c_{R,max}$	reacția lentă

Ce se observă?

5. Întrebări de verificare

1. Reacția de ordinul I: $A \rightarrow$ produși, are constanta de viteză $k = 0,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Concentrația inițială a substanței A fiind $0,5 \text{ mol/l}$, se cere:
 - a. viteza de reacție;
 - b. timpul de înjumătățire;
 - c. dacă concentrația a crescut de trei ori cât va deveni viteza de reacție.
2. Să se aleagă răspunsul corect:
 - a. Moleculele activate sunt:
 - b. moleculele care sunt orientate pe anumită direcție;
 - c. moleculele care au o energie mai mare sau egală cu energia de activare;
 - d. moleculele care se ciocnesc.
3. Într-o reacție de forma: $A \rightarrow$ produși, unei creșteri de 3 ori a concentrației reactantului îi corespunde de același număr de ori creșterea vitezei de reacție. Să se stabilească:
 - a. ordinul de reacție;

b. valoarea vitezei de reacție, dacă concentrația compusului A:

$$[A] = 0,1 \text{ mol/l și } t_{1/2} = 693 \text{ s.}$$

4. Definiți reacțiile concurente și succesive.
5. Să se stabilească, dacă pentru o reacție de ordinul 1, timpul de înjumătățire depinde sau nu de concentrația inițială de reactant?

METODA CINETICĂ DE DETERMINARE A IZOTERMELOR DE DESORBȚIE

1. Considerații teoretice

În procesul de formare a materialelor, particulele se aranjează în diferite moduri, de unde rezultă o mare varietate de structuri poroase ce caracterizează textura fiecărui solid. Parametri texturali ce definesc o structură poroasă a unui material solid sunt: volumul de pori, porozitatea, suprafața specifică, forma și distribuția mărimii porilor după rază.

Mijloacele de investigare ale texturii materialelor solide sunt adsorbția și desorbția fizică a gazelor și vaporilor. Pentru trasarea izotermelor de adsorbție – desorbție se folosesc gaze (N_2 , Ar, Kr, O_2 , CO_2 , CH_4) la temperatura de fierbere și vapori (butan, butanol, etanol, metanol, benzen, tetraclorură de carbon) care la temperatura de lucru au presiuni de vapori mari și reacționează cu solidul studiat.

Izoterma de desorbție este reprezentarea lui $a = f(x)$ unde a este cantitatea de substanță adsorbită pe gram de adsorbant, iar $x = p/p_0$, adică presiunea relativă a vaporilor, p reprezentând presiunea vaporilor în echilibru cu substanța adsorbită și p_0 fiind tensiunea de vapori a substanței lichide.

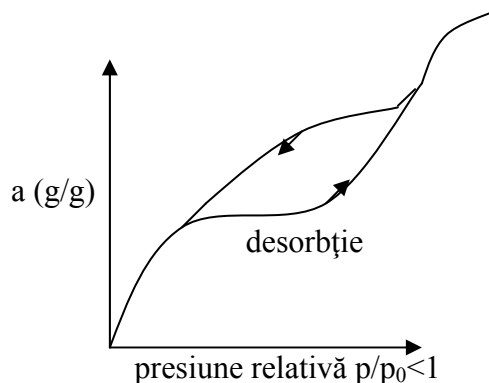


Figura 1. Izotermă de adsorbție – desorbție

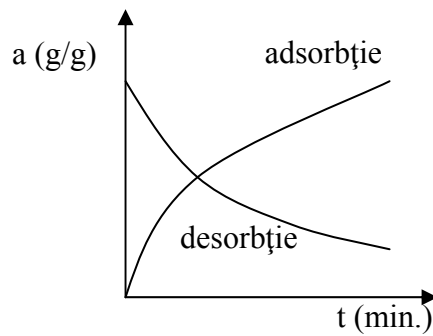


Figura 2. Evoluția adsorbției și desorbției în timp

Coordonatele unui punct de pe izotermă sunt:

- cantitatea de substanță adsorbită respectiv desorbită a în g/g care se determină direct;
- presiunea relativă a vaporilor p/p_0 , care se determină din legea lui Fick.

Metoda cinetică constă în determinarea valorilor a și x cu ajutorul balanței analitice.

Avem un strat subțire de adsorbant într-o fiolă cu capac găurit și introducem lichidul de adsorbit (benzen, etanol, metanol, butan, tetraclorură de carbon) până la îmbibarea adsorbantului. Tensiunea de vapori a lichidului în interiorul fiolei fiind p_0 iar în exterior fiind nulă, apare o difuzie a vaporilor cu o viteză controlată de legea lui Fick:

$$-\frac{dm_0}{dt} = -\dot{m}_0 = D' \cdot p_0 \quad (1)$$

unde \dot{m}_0 este viteza constantă de scădere a greutateii vasului cât timp mai este lichid deasupra adsorbantului, întrucât p_0 este constant la temperatură constantă.

După aceea se evaporă lichidul din capilarele adsorbantului. Cantitatea de substanță ce părăsește fiola în unitatea de timp e proporțională cu diferența de presiune:

$$-\frac{dm}{dt} = -\dot{m} = D'p \quad (2)$$

unde p este presiunea parțială de echilibru.

Din ecuațiile (1) și (2) rezultă:

$$x = \frac{p}{p_0} = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} \quad (3)$$

Scriind variațiile finite, avem:

$$x = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = \frac{\Delta t_0}{\Delta m_0} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (4)$$

Ecuția (4) poate servi făcând măsurătorile de lichid Δm și Δm_0 la timpi egali $\Delta t = \Delta t_0$, când ecuația (4) devine:

$$x = \frac{\Delta m}{\Delta m_0}, \text{ la } \Delta t = \Delta t_0 \quad (5)$$

sau, mai convenabil, determinând timpii Δt și Δt_0 la mase egale $\Delta m = \Delta m_0$, când ecuația (4) devine:

$$x = \frac{\Delta t_0}{\Delta t}, \text{ la } \Delta m = \Delta m_0 \quad (6)$$

S-a presupus că temperatura este constantă tot timpul determinărilor, ceea ce nu este întru totul valabil, evaporarea fiind un proces endoterm. Dar după un timp, căldura pierdută prin evaporare este acoperită de cea primită de la mediu și se stabilește o temperatură staționară.

2. Aparatură și reactivi

- fiolă de cântărire;
- eter etilic;
- cutie metalică cu capac perforat;
- benzen sau metanol.
- balanță analitică electronică;
- cronometru;
- adsorbant: cărbune activat granule (diametrul mai mic de 1mm uscat în etuvă la temperatura de 150°C, timp de 5 minute);
- cristalizor (sau o sticlă Petri);

3. Algoritmul de lucru

- Se cântărește fiola și se notează valoarea masei, m_1 (g); $m_c = m_1$;
- Se adaugă în fiolă aproximativ 0,5g – 1g adsorbant;
- Se cântărește din nou fiola; se notează valoarea masei, m_2 (g);
 $m_a = m_2 - m_1$;
- Se adaugă cu o pipetă eter, benzen sau metanol până la înecarea materialului poros (cărbune);
- Lăsând fiola pe talerul balanței se citește timpul Δt în care masa scade cu 2 mg, din 10 în 10 miligrame.
- Într-o rubrică a tabelului se trece anticipat masa descrescătoare cu câte 10mg iar în cealaltă, timpul Δt în care masa scade cu 2 mg. (de exemplu de la 3,451 g la 3,449 g pentru masa de 3,45 g).
- Se notează datele în tabelul 1.
- Se calculează viteza de consum \dot{m} după formula:

$$\dot{m} = 2\text{mg} / t(\text{s}) \quad (7)$$

Tabelul 1: Date experimentale

Nr. crt.	$m_c + m_a + m_m$ (g)	Δt (s)	$\Delta t_0 = \frac{\sum \Delta t}{n}$ (s)	m_m (g)	$a = m_m/m_a$ (g/g)	$x = \Delta t_0/\Delta t$	$y = x/a(1-x)$

4. Interpretarea rezultatelor

a) *Valoarea lui Δt_0* se calculează ca o medie a determinărilor Δt pentru perioada în care mai există suprafață lichidă care acoperă adsorbantul, adică în care Δt este relativ constant, neavând o tendință de scădere. Dacă nu s-a stabilit temperatura staționară, ceea ce se manifestă prin scăderea valorilor Δt de la începutul determinării, se face media aritmetică fără a le lua pe acestea în considerare.

b) *Coefficientul de adsorbție:*

$$a = \frac{m_m}{m_a} \text{ (g/g)} \quad (8)$$

Se calculează conform ecuației (4) valorile lui x și a , se trec în tabelul 1 și se trasează izoterma de desorbție: $a(\text{g/g}) = f(x)$ (figura 1).

c) *Calculul suprafeței specifice* se face conform ecuației lui BET a adsorbției în straturi polimoleculare:

$$\frac{x}{(1-x)a} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} x \quad (9)$$

unde a_m este capacitatea adsorbită în stratul monomolecular presupus acoperit, iar c este o constantă dependentă de căldura de adsorbție.

Notând:

$$y = \frac{x}{(1-x)a} \quad (10)$$

$$n = \frac{1}{a_m c} \quad (11)$$

$$m = \frac{c-1}{a_m c} \quad (12)$$

ecuația (9) se poate scrie astfel:

$$y = mx + n \quad (13)$$

Din ecuațiile (11) și (12) se poate calcula:

$$a_m = \frac{1}{m+n} \quad (14)$$

$$c = \frac{m+n}{n} \quad (15)$$

a_m exprimat în moli devine: $a'_m = \frac{a_m}{M}$, unde M este masa moleculară a substanței ce se evaporă.

Datele calculate se vor trece în tabelul 1.

Practic se trasează graficul $y = f(x)$, panta dreptei fiind m iar ordonata la origine fiind n (figura 4). Astfel se poate calcula a_m conform ecuației (12).

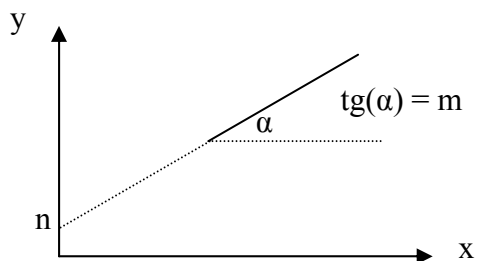


Figura 4. Dependența liniară $y = f(x)$

Presupunând că suprafața ocupată de o moleculă de metanol este $s = 28,5\text{Å}^2$, atunci suprafața unui mol de metanol va fi:

$$S_M = s \cdot N_A = 28,5 \cdot 10^{-20} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 171,65 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{mol} = 17,165 \text{ m}^2/\text{mol}.$$

După ce s-a determinat valoarea lui a_m , se calculează a_m' , cunoscând masa moleculară M și suprafața specifică S după ecuația:

$$S = \frac{a_m \cdot N_A \cdot s}{M} = a_m' \cdot S_M \text{ (m}^2/\text{g)} \quad (16)$$

Dacă se utilizează benzen, $s = 49 \text{ \AA}^2$, $S_M = 295,13 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 = 295,13 \cdot 10^3 \text{ m}^2$.

5. Întrebări de verificare

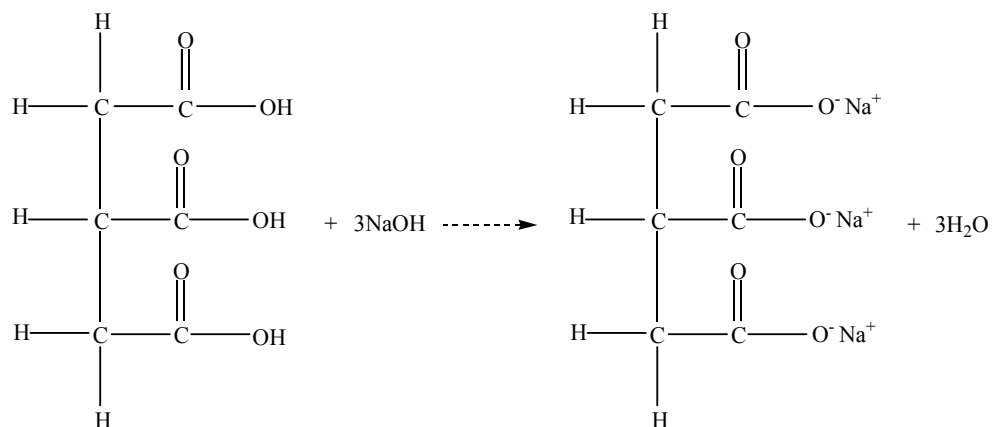
1. Enunțați parametrii texturali ce definesc o structură poroasă a unui material solid.
2. Ce este o izotermă de desorbție?
3. Ce legi și care sunt expresiile lor guvernează fenomenul de desorbție?
4. Cum se poate măsura viteza de desorbție?
5. Care este ecuația de calcul a suprafeței specifice a cărbunelui și cum depinde aceasta de suprafața utilă?

DETERMINAREA ACIDITĂȚII SUCURILOR DE FRUCTE

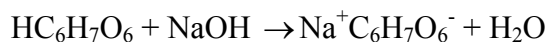
1. Considerații teoretice

Unele sucuri de fructe sunt mult mai acide decât altele, în funcție de natura fructului ales.

Scopul acestui experiment este determinarea acidității totale a sucurilor de: portocale, lămâie, grapefrut, mere, mandarine și lime. Prezența acidului citric în diferite fructe determină gradul de aciditate al acestora și în același timp conferă gustul acru al citricelor. Acidul citric este un acid poliprotic, în care trei hidrogeni ionizabili pot fi neutralizați de o bază tare.



Acidul citric nu este singurul acid solubil în apă care se găsește în citrice. Acidul ascorbic (vitamina C) este și el prezent în sucurile de fructe dar trebuie reținut faptul că acesta este un acid monoprotic, cu doar un singur hidrogen titrabil pe moleculă.



Prin urmare, poate fi determinată doar aciditatea totală prin raportarea echivalenților de acid la volumul soluției de suc. Altfel spus, pH-ul sucului de fructe poate fi calculat prin împărțirea molilor de H^+ la volumul în litri de probă titrată de suc cu soluție standardizată de NaOH.

$$pH = -\lg[H^+] \quad (1)$$

În anexa sunt prezentate valorile pH-ului pentru diferite tipuri de soluții, incluzând și sucuri de fructe.

2. Aparatură și reactivi

- pâlnie Buchner (1 buc.);
- vas de filtrare;
- pompă vid;
- balon cotate cu fund plat, 100 ml (1 buc.);
- pipetă, 10 ml (1 buc.);
- pipetă Pasteur (1 buc.);
- biuretă, 50 ml (1 buc.);
- pahar Berzelius, 100 ml (1 buc.);
- pH-metru;
- fenolftaleină;
- NaOH 0,1 N;
- apă distilată.

3. Algoritmul de lucru

Secțiunea A

- Se taie o portocală în jumătate și se stoarce pentru obținerea sucului de analizat;
- Se filtrează sucul obținut printr-o pâlnie Büchner pentru a îndepărta pulpa fructului;
- Într-un balon cotate cu fund plat de 100 ml, se toarnă 5 ml de suc cu o pipetă;

- Dacă sucul este puternic colorat, se poate folosi o cantitate mai mică, 1 sau 2 ml;
- Se diluează sucul cu apă distilată până la semn (100 ml);
- Se adaugă 2 picături de fenolftaleină;
- Se umple biureta cu soluție standardizată de NaOH 0,1 N;
- Se notează volumul inițial al soluției de NaOH din biuretă.
- Se titrează sucul până la punctul de viraj al fenolftaleinei (aparitia colorației roz) și se notează nivelul volumului final din biuretă.
- Procedura se repetă de două ori, cu două probe similare pentru a verifica reproductibilitatea datelor experimentale obținute.
- Se calculează pH-ul sucului de fructe folosind ecuația (1) de mai sus.
- Să se compare rezultatele obținute corespunzătoare sucului de fructe cu valorile de pH ale substanțelor prezentate în tabelul 1.
- Să se aleagă un alt fruct (grapefrut, mandarină, lămâie, lime, măr) și să se repete procedura enunțată mai sus.

Secțiunea B

- Utilizând un pH-metru calibrat, să se măsoare pH-ul fiecărui suc de fructe.

Atenție, se spală electrodul cu apă distilată între măsurătorile individuale !

- Se notează în caiet valorile de pH citite pentru fiecare suc de fructe în parte.

4. Interpretarea rezultatelor

- Se notează într-un tabel datele experimentale obținute: numele sucului, volumul de suc, concentrația și volumul total de NaOH

utilizat în titrare, pH-ul probei de suc calculat, valoarea măsurată a pH-ului, precum și cel comparat cu valorile de pH din tabelul 1;

- Se compară rezultatele experimentale cu cele care corespund valorilor reale.
- Se discută cele două metode de determinare a pH-ului folosite în experiment și se argumentează de ce una dintre metode ar putea fi de preferat celeilalte.

5. Întrebări de verificare

1. Este corect să raportăm aciditatea totală a unei probe de suc ca echivalenți ai acidului citric? Explicați!
2. Dacă o probă de 5,00 ml suc de lămâie are nevoie de 37,78 ml soluție NaOH 0,125 N ca să atingă punctul de viraj al fenolftaleinei.
 - a) calculați echivalenții acidului;
 - b) calculați moli ionului de H^+ ;
 - c) calculați pH-ul probei de suc.
3. Care dintre ionii prezenți în soluție este răspunzător de aciditatea soluției?
4. Definiți pH unei soluții.
5. Ce fel de acid este acidul citric dar cel ascorbic raportat la numărul de atomi de hidrogen titrabili din moleculă?

Tabelul 1: Valori reprezentative ale pH-ului unor soluții

Tipuri de substanțe	pH
<i>Acid clorhidric, 1M</i>	0,1
<i>Acid de baterie</i>	0,5
<i>Acidul gastric</i>	1,5 – 2,0
<i>Suc de lămâie</i>	2,4
<i>Cola</i>	2,5
<i>Oțet</i>	2,9
<i>Suc de portocală sau de măr</i>	3,5
<i>Bere</i>	4,5
<i>Ploaie acidă</i>	<5,0
<i>Cafea</i>	5,0
<i>Ceai</i>	5,5
<i>Lapte</i>	6,5
<i>Apă pură</i>	7,0
<i>Saliva omului sănătos</i>	6,5 – 7,4
<i>Sânge</i>	7,34 – 7,45
<i>Apă de mare</i>	8,0
<i>Săpun de toaletă</i>	9,0 – 10,0
<i>Amoniac</i>	11,5
<i>Înălbitor</i>	12,5
<i>Leșie</i>	13,5
<i>Sodă caustică</i>	13,9

DETERMINAREA CONDUCTIVITĂȚII UNOR SOLUȚII

1. Considerații teoretice

Mișcarea moleculelor și ionilor în soluție au caracteristici comune putând fi redate de expresii care descriu proprietățile de transport în orice stare de agregare. O proprietate de transport a unei substanțe este capacitatea ei de a transfera masă, energie sau altă proprietate specifică dintr-un loc în altul.

Există patru tipuri de transport:

- **Difuzia** – reprezintă transportul de masă datorită unui gradient de concentrație – figura 1. În procesul de difuzie, moleculele unei specii se întrepătrund cu moleculele celeilalte specii.

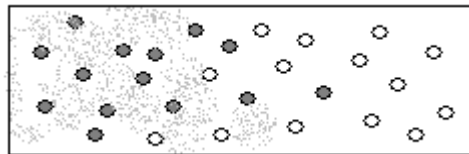


Figura 1. Ilustrarea procesului de difuzie

- **Conductivitatea termică** – reprezintă transportul de energie datorită unui gradient de temperatură – figura 2. În procesul de conducție termică, moleculele cu energii diferite ale mișcării termice, reprezentate prin săgeți, se răspândesc în regiunile celorlalte molecule.

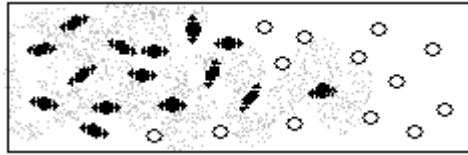


Figura 2. Ilustrarea procesului de conducție termică

▪ **Conductivitatea electrică** – migrația de sarcini electrice datorită unui gradient de potențial – figura 3. Când un ion migrează sub influența unui câmp electric (reprezentat prin zona hașurată), el contribuie la conductivitatea electrică. Ionii negativi și cei pozitivi migrează în direcții opuse.

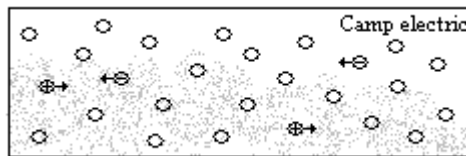


Figura 3. Ilustrarea procesului de conducție electrică

▪ **Vâscozitatea** – transportul de impuls datorită unui gradient de viteză (variația de viteză raportată la unitatea de lungime) – figura 4. Când molecule cu diferite impulsuri (reprezentate de lungimea săgeților) migrează în regiuni ale altor molecule, ele contribuie la vâscozitatea fluidului. Spre exemplu moleculele din stratul cu viteză mai mare care pătrund în stratul de molecule cu viteză mai mică (datorită mișcării dezordonate) transmit acestora un impuls, accelerând astfel moleculele din stratul cu viteză mai mică.

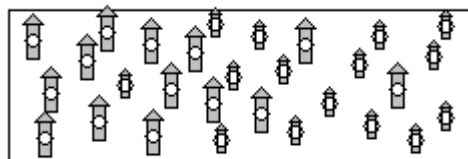


Figura 4. Ilustrarea procesului de transport de impuls

În cadrul prezentului experiment, se va studia mobilitatea ionilor conținuți în diferite tipuri de soluții lichide.

Dacă discutarea solidelor se bazează pe structuri foarte ordonate ale cristalelor, iar cea a gazelor pe distribuția total haotică a moleculelor, în cazul lichidelor există o oarecare ordonare de rază scurtă, dar și o mică ordonare de lungă distanță. În prezența unui câmp electric, putem spune că mișcarea ionilor are la bază o deplasare uniformă către un electrod sau altul.

Mărimea fundamentală pentru a studia mișcarea ionilor este rezistența electrică a soluției R . Rezistența unei probe crește cu lungimea ℓ [m] a acesteia și scade odată cu creșterea ariei secțiunii transversale A [m²]

$$R = \frac{\rho \cdot \ell}{A} \quad (1)$$

Constanta de proporționalitate ρ se numește **rezistivitate** iar $\langle \rho \rangle_{SI} = [\Omega \cdot m]$. Rezistivitatea este proprietatea unui material de a se opune trecerii curentului electric.

Conductanța (conductibilitatea) G a unei soluții reprezintă inversul *rezistenței* R . Cu cât este mai scăzută rezistența unei soluții, cu atât mai mare este conductanța.

$$G = 1/R \quad (2)$$

Unitatea de măsură a rezistenței electrice este ohm [Ω], iar conductanța este exprimată în [Ω^{-1}] = [S] (Siemens).

Conductivitatea electrică a unei soluții, σ , este proprietatea unui material de a permite trecerea curentului electric.

$$\sigma = G \cdot k, \quad (3)$$

unde:

- G este conductanța soluției;
- k este o constantă.

Conductivitatea electrică, σ este inversa rezistivității:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\ell}{A} \quad (4)$$

și

$$\sigma = \frac{\ell}{R \cdot A} \quad (5)$$

Conductivitatea unei soluții depinde de numărul de ioni prezenți; astfel a fost introdusă conductivitatea molară, σ_m , definită ca:

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{c}, \quad (6)$$

unde: c este concentrația molară a electrolitului.

Conductivitatea molară σ_m este exprimată în: [$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$].

Conductivitatea electrică a unei soluții este măsurată cu ajutorul conductometrului, unitatea de măsură utilizată fiind [$\mu S/cm$]. Valorile conductivității pentru diferite tipuri de soluții apoase sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Tabelul 1: Valorile conductivității pentru diferite tipuri de soluții apoase

Soluție	Conductivitatea [$\mu S/cm$]
Apă distilată	3,3
Apă minerală	2666,0
Apă plată	280,4
Apă de fântână	1967,0
Apă de ploaie	13,1
Apă cu zahăr	300,1
Apă cu sare	6236,0
Suc de roșii	863,0
Suc de portocale	567,0

Din tabelul 1 se poate observa că:

- apa distilată prezintă valoarea cea mai mică a conductivității, datorită procesului de distilare;
- apa minerală are o conductivitate mult mai mare datorită conținutului de minerale dizolvate;
- apa plată are o conductivitate mică comparativ cu cea minerală datorită procesării;
- adaosul de zahăr în apă nu mărește conductivitatea, moleculele de zahăr nu se descompun în ioni;
- adaosul de sare mărește însă valoarea conductivității, molecula de sare disociază;
- conductivitatea apei de fântână este superioară valoric față de cea a apei plate, ceea ce indică prezența sărurilor dizolvate;
- apa de ploaie prezintă o conductivitate apropiată de cea a apei distilate, datorită faptului că există puține săruri dizolvate.

Scopul acestei lucrări este însușirea unor noțiuni fundamentale legate de conductivitatea soluțiilor. Măsurarea conductivității asigură informații utile despre caracteristicile acestora.

Cunoașterea rezistivității și a conductivității electrice prezintă o importanță deosebită pentru metalele și aliajele folosite în industria electrotehnică și electronică.

2. Aparatură și reactivi

- o plăcuță de cupru;
- o plăcuță de zinc;
- voltmetru;
- cabluri electrice (2 buc.);
- fructe, legume.

- cleme conductoare (2 buc.);
- termometru (0 – 100°C) ;
- conductometru;

3. Algoritm de lucru

Secțiunea A

- Se taie fructele: lămâie, lime, portocală, măr etc., respectiv legumele: roșie, cartof, morcov etc., în jumătăți și utilizând storcătorul de fructe se obțin sucurile acestora (pentru fiecare fruct respectiv legumă în parte);
- Se introduc sucurile obținute în pahare Berzelius, notând pe fiecare pahar denumirea fructului sau legumei;
- Se spală cu apă distilată cele două plăcuțe metalice de Cu și respectiv Zn;
- Se realizează montajul din figura 5, utilizând accesoriile corespunzătoare (cablurile electrice, clemele conductoare și milivoltmetrul),
- Se măsoară potențialul generat de prima probă de suc;
- Se notează valoarea acestuia în caietul de laborator;
- Se repetă măsurătoarea pentru celelalte sucuri, spălând cu apă distilată cele două plăcuțe metalice (între măsurători) și notând în caiet valorile citite pentru fiecare suc în parte.
- Utilizând conductometru se citesc valorile conductivității electrice pentru fiecare probă.

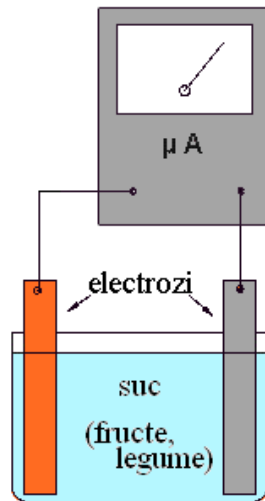


Figura 5. Montaj experimental secțiunea A

Secțiunea B

- Se spală o lămâie și se „strânge” în mână pentru a genera suc în interior;
- Se realizează montajul din figura 6;
- Se notează în caiet valoarea indicată de milivoltmetru.

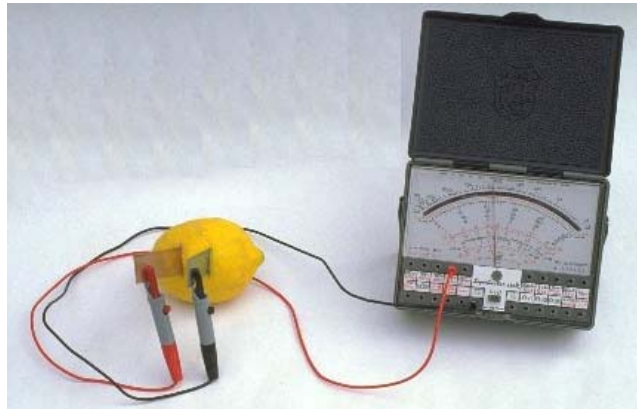


Figura 6. Montaj experimental secțiunea B

4. Interpretarea rezultatelor

- Se notează într-un tabel datele experimentale obținute: numele sucului și potențialul generat de acesta precum și valoarea conductivității.
- Să se compare rezultatele experimentale obținute, ținând cont de compoziția chimică a fiecărui suc.
- Să se explice valoarea indicată de milivoltmetru în cadrul experimentului B (raportată la compoziția chimică a lămâii).

5. Întrebări de verificare

1. Deduceți unitatea de măsură pentru conductivitatea molară.
2. Cum funcționează bateria generată în secțiunea B experimentală?
3. Discutați noțiunea de timp de viață al unei baterii.
4. Ce reprezintă o pilă electrochimică (baterie)?
5. Să se discute variația conductivității sucurilor de fructe și legume studiate.

SERIA DE ACTIVITATE A METALELOR

1. Considerații teoretice

Seria de activitate a metalelor constituie o clasificare a metalelor din punct de vedere electrochimic. La această clasificare s-a ajuns în urma studierii reacțiilor redox de dizlocuire a ionilor din soluții de către metale. Potențialele de oxidare standard (ε°) ale elementelor sunt o măsură pentru puterea oxidantă sau reducătoare a acestora (pentru tendința lor de a accepta sau ceda electroni). Pentru elementele care formează cationi (metale) cu cât ε° este mai pozitiv, cu atât elementul este un agent reducător mai puternic (elementul se desparte mai ușor de electronii săi spre a forma ioni). Cu cât ε° al unui ion este mai negativ, cu atât acest ion este un agent oxidant mai bun.

Seria de activitate se poate exprima sub aspect calitativ, prin ordonarea metalelor după capacitatea lor de a deplasa ionul unui alt metal din soluție. Ordonarea este:

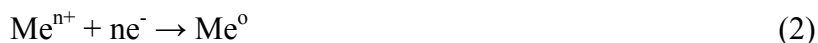
Li, Ca, K, Ba, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Au

Fiecare dintre ionii metalelor situați în stânga metalului considerat din această serie poate fi dezlocuit în soluție de metalul considerat. Deși nu este metal, hidrogenul apare în această serie drept etalon, pentru abilitatea hidracizilor HX de a dizolva metalele situate în dreapta hidrogenului în serie.

Seria de activitate se poate exprima sub aspect cantitativ, când se exprimă tendința de ionizare a metalelor prin potențialul normal de electrod, care se corelează direct cu viteza de reacție:



și invers cu viteza de reacție:



Valoarea forței electromotoare (F.E.M) măsurate în condiții standard (25°C și 1 atm) pentru oricare cuplu redox conjugat, față de electrodul normal de hidrogen, reprezintă potențialul de electrod standard ε° al respectivului cuplu redox. Toate potențialele standard de electrod sunt măsurate comparativ cu electrodul normal de hidrogen (IUPAC 1953).

Potențialele pentru semireacții sunt potențialele de reducere (IUPAC 1953, Convenția Gibbs-Stockholm). Pentru un cuplu Ox/Red există relația de egalitate în valoare absolută a potențialului standard de oxidare și de reducere:

$$\varepsilon_{\text{ox}}^{\circ} = -\varepsilon_{\text{red}}^{\circ} \quad (3)$$

Valorile potențialelor standard de oxidare (1) sau reducere (2) se găsesc în tabele chimice.

Scopul acestei lucrări este însușirea noțiunii de serie de activitate a metalelor precum și verificarea acesteia din punct de vedere experimental.

2. Aparatură și reactivi

- voltmetru;
- fire de contact;
- electrod de referință;
- pahar Berzelius, 250 ml (1 buc.);
- soluții Me^{n+} (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+}) 1 M;
- plăcuțe metalice Me (Fe, Zn, Pb, Ni, Mg, Al, Cu).

Cu ajutorul unui montaj simplu, prezentat în figura 1, se poate determina prin citire forța electromotoare a unei pile galvanice.

Cu ajutorul forței electromotoare, care rezultă din montajul prezentat în figura 1, se stabilește ordinea metalelor (Me) în seria de activitate chimică.

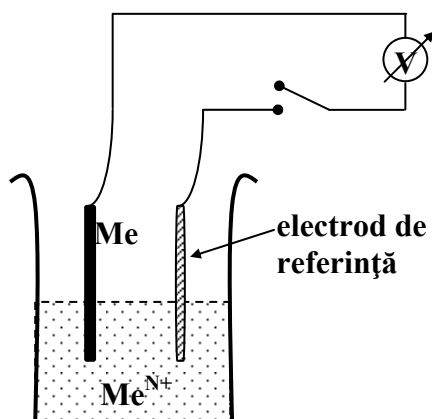


Figura 1. Pilă galvanică pentru determinarea forței electromotoare

3. Algoritmul de lucru

Pentru fiecare sistem $\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}$ se urmează succesiunea de pași:

- Se spală electrodul de referință și paharul Berzelius cu apă distilată pentru a fi perfect curate;
- Se introduce soluția Me^{n+} în pahar;
- Se realizează montajul din figura 1;
- Se măsoară forța electromotoare cu ajutorul voltmetrului;
- Se recuperează soluția.

4. Interpretarea rezultatelor

- Se ordonează metalele în ordinea activității chimice utilizând valorile forței electromotoare ale fiecărui sistem $\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}$ în parte.

- Cu ajutorul ecuației lui Nernst se calculează potențialele normale ε° și se prezintă rezultatele.

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \log[\text{Me}^{n+}] \quad (5)$$

unde:

ε = potențialul măsurat [mV];

ε° = potențial standard [mV] (dacă sunt egale concentrațiile formei reduse și a celei oxidate [Red] = [Ox] (ionii sunt în concentrație unitară), atunci potențialul de electrod este chiar potențialul standard de reducere);

5. Întrebări de verificare

1. De ce ordonarea în seria de activitate a potențialelor măsurate nu este afectată de potențialul electrodului de referință?
2. Ce semnificație au valorile negative și ce semnificație au valorile pozitive pe indicația voltmetrului, știind că electrodul de referință se bazează pe echilibrul $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}$?
3. Ce semnificație are valoarea „0” pe indicația voltmetrului?
4. Cum influențează concentrația indicația voltmetrului?
5. Două experimente de tipul celui prezentat în figura 1 dau următoarele rezultate:

$\text{M}_1/\text{M}_1^{+}$: $\varepsilon = 1,3 \text{ V}$; $[\text{M}_1^{+}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{M}_2/\text{M}_2^{3+}$: $\varepsilon = 1,32 \text{ V}$; $[\text{M}_2^{3+}] = 1 \text{ M}$.

Care dintre cele două metale va dizlocui ionul celuilalt din soluție?

DEPUNEREA SPONTANĂ A CUPRULUI PE ELECTROZI DE FIER ȘI ZINC

1. Considerații teoretice

Electrodul reprezintă sistemul electroneutral metal /soluție a unei sări solubile a metalului utilizat. La limita de separare dintre metal și electrolit apare o diferență de potențial care se numește *potențial de electrod* (ϵ). Acest potențial depinde de mai mulți factori:

- natura metalului;
- natura soluției de electrolit;
- concentrația soluției de electrolit.

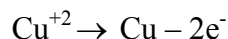
În funcție de reacțiile care se petrec la electrozi aceștia se pot clasifica:

- electrozi reversibili;
- electrozi ireversibili.

Electrozii reversibili sunt caracterizați de reacții de echilibru la interfața metal/soluție de electrolit (soluția unei sări solubile a metalului utilizat). Mecanismul „aparitiei” potențialului de electrod (de echilibru) se explică prin tendința spontană a metalelor de a transmite ioni în soluție și a ionilor metalici din soluție de a se depune pe metal. Metalele care trimit ioni pozitivi în soluție se încarcă negativ, iar cele pe care se depun ioni metalici pozitivi din soluție se încarcă pozitiv. Acest principiu face ca în lipsa unui curent electric furnizat de o sursă de curent externă metalul să se depună pe electrod.

La cei doi electrozi au loc semireacții de oxidare sau reducere, adică cu transfer de electroni.

În cazul de față cele două semireacții care au loc sunt:



Fiecare metal este caracterizat de un anumit potențial de descărcare la electrod, care se numește potențial redox standard. Mărimea acestuia este o măsură a tendinței de reducere a ionilor metalici (deci a capacității de a fi oxidant).

Dacă se ordonează metalele în funcție de acest potențial de reducere (redox) se obține seria activității chimice sau seria Volta-Beketov (vezi lucrarea anterioară).

Conform seriei de activitate a metalelor, fierul are tendința de a se oxida în timp ce cupru are tendința de a se reduce de aceea ionii de cupru din soluția de sulfat de cupru se descarcă pe electrodul de fier și se depun sub formă de cupru metalic.

Scopul acestei lucrări este însușirea noțiunilor de electrod și potențial de electrod precum și a reacțiilor care au loc la suprafața electrodului.

2. Aparatură și reactivi

- electrod de fier (sau oțel) (1 buc.);
- electrod de zinc (1 buc.);
- pahar Berzelius, 50 ml (1 buc.);
- balanță analitică;
- hârtie abrazivă;
- soluție de degresare;
- apă distilată;
- soluție de CuSO_4 1M.

3. Algoritmul de lucru

- Se curăță cu hârtie abrazivă electrodul de fier sau zinc;

- Se introduce în baia de degresare care conține soluție de lapte de var și se lasă timp de două-trei minute;
- Se spală electrodul de fier cu apă distilată și se tamponează cu hârtie de filtru pentru uscare;
- Se cântărește electrodul de fier la balanța analitică (m_1 – masa electrodului de fier);
- Se măsoară cu cilindrul gradat 50 ml soluție de CuSO_4 1M;
- Se realizează montajul din figura 1:

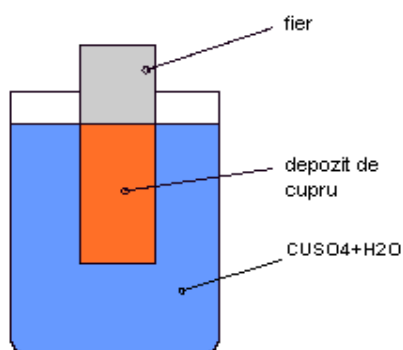


Figura 1. Montajul pentru depunerea spontană a cuprului pe fier

- Se lasă timp de 1h după care se îndepărtează electrodul din soluție și se spală cu apă distilată;
- Se tamponează cu hârtie de filtru și se cântărește la balanța analitică (m_2 – masa electrodului după depunerea cuprului);
- Se curăță cu hârtie abrazivă electrodul de fier, se tamponează cu hârtie de filtru și se cântărește la balanța analitică (m_3 – masa electrodului după curățarea cuprului);
- Se notează masele precum și observațiile în tabelul de date experimentale;

- Se repetă etapele 1-8 pentru electrodul de zinc (m_4 – masa inițială a acestuia; și m_5 – masa electrodului după depunerea cuprului, m_6 – masa electrodului după curățarea cuprului);
- Pentru care din cei doi electrozi există o mai mare afinitate a cuprului și de ce?

4. Interpretarea rezultatelor

Datele experimentale se introduc în tabelul 1.

Tabel 1: Date experimentale obținute

m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	m [g]	m_4 [g]	m_5 [g]	m_6 [g]	m' [g]	Observații

a) Să se calculeze masa teoretică de cupru conținută în sulfatul de cupru:

- Se calculează masa moleculară a sulfatului de cupru (M_{CuSO_4}) știind că $A_{\text{Cu}} = 63,5$; $A_{\text{S}} = 32$; $A_{\text{O}} = 16$;
- Se calculează cantitatea de cupru existentă într-un mol de CuSO_4 ;
- Să se calculeze cantitatea pură de CuSO_4 ($m_{\text{CuSO}_4 \text{ pur}}$) aflată în 50 ml soluție CuSO_4 1M;
- Cu ajutorul regulii de trei simple se determină cantitatea de cupru m_{teoretic} corespunzătoare celor 50 ml soluție:

$$A_{\text{Cu}} \text{-----} M_{\text{CuSO}_4}$$

$$m_{\text{teoretic}} \text{-----} m_{\text{CuSO}_4 \text{ pur}}$$

$$m_{\text{teoretic}} = (m_{\text{CuSO}_4 \text{ pur}} \cdot A_{\text{Cu}}) / M_{\text{CuSO}_4}$$

b) Să se calculeze randamentul de depunere a cuprului pe electrodul de fier și respectiv zinc:

$$\eta = \frac{m_{\text{practic}}}{m_{\text{teoretic}}} \cdot 100 [\%]$$

5. Întrebări de verificare

1. Pentru care dintre cei doi electrozi există o mai mare afinitate de depunere a Cu ? De ce?
2. Care este motivul pentru care depunerea are loc în mod spontan?
3. Ce știți despre seria de activitate a metalelor?
4. Ce reprezintă electrodul, dar potențialul de electrod?
5. Care sunt factorii de care depinde potențialul de electrod?

COROZIUNEA METALELOR

1. Considerații teoretice

Coroziunea reprezintă totalitatea proceselor chimice și electrochimice care au ca rezultat degradarea suprafețelor metalice.

În natură majoritatea metalelor există sub formă de combinații, cel mai des întâlnite fiind oxizii, acest lucru atestă faptul că starea metalică este foarte instabilă din punct de vedere termodinamic. În prezența agenților chimici și electrochimici metalele au tendința de a se coroda.

Coroziunea este un proces complex fiind determinat de foarte mulți factori și se poate clasifica în coroziune chimică și electrochimică în funcție de mecanismul de producere.

Coroziunea chimică reprezintă atacul asupra metalelor în mediu uscat din partea unor agenți chimici cum sunt unele gaze: dioxid de carbon, clor, oxigen, acid clorhidric etc. Acest tip de coroziune se întâlnește mai ales în industrie la instalații, fiind foarte favorizat de temperatură.

Dacă la suprafața de acțiune a agenților chimici mai apare și umezeală care joacă rolul de electrolit (practic toate acestea conduc la apariția unor pile electrochimice la suprafață) atunci coroziunea chimică se transformă în *coroziune electrochimică*. Dacă unul din elementele unei pile electrochimice lipsește atunci procesul de coroziune nu are loc. Cele mai mari pierderi de metal se înregistrează în cazul fierului și a aliajelor feroase.

Procesele de coroziune se clasifică în funcție de:

- a) **mecanismul de reacție** – coroziune electrochimică, chimică, biochimică (acțiunea unor microorganisme). *Coroziunea electrochimică* este asociată cu generarea de curent electric. *Coroziunea chimică* se bazează pe reacția chimică ce nu este asociată cu generarea de curent electric. *Coroziunea biochimică* se datorează prezenței unor microorganisme.
- b) **mediu** – în gaze, în neelectroliți, în electroliți, în sol;
- c) **întindere** – locală, pe suprafață, generală (cea mai nocivă).

Viteza de coroziune se exprimă în două moduri:

1. prin pierderea de masă pe unitatea de suprafață în unitatea de timp; $\langle v_{\text{cor}} \rangle = [\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$;
2. prin densitatea de curent de coroziune (numai pentru coroziunea electrochimică): $\langle i_{\text{cor}} \rangle = [\text{A}/\text{m}^2]$.

Factorii care influențează procesul de coroziune sunt:

- pH-ul soluției care influențează forța electromotoare a pilei;
- compoziția soluției cu rol de electrolit;
- prezența la suprafață a unor cupluri redox.

Fenomenul de coroziune poate fi oprit prin modificarea mediului în care se găsește metalul sau prin acoperirea acestuia cu un strat protector.

Scopul acestei lucrări este însușirea noțiunii de coroziune a factorilor care determină apariția acestui fenomen precum și a tipurilor principale de coroziuni.

2. Aparatură și reactivi

- eprubete (4 buc.);
- stativ pentru eprubete;
- sursă de curent continuu;
- ampermetru;
- hârtie abrazivă;
- pahare Berzelius, 100ml (1 buc.);
- baie de degresare;
- apă acidulată (soluție de electrolit);
- cuie de fier (4 buc.);
- o plăcuță de zinc;
- doi electrozi de oțel;
- HCl concentrat;
- H₂SO₄ concentrat;
- CH₃COOH concentrat.

3. Algoritmul de lucru

Coroziunea fierului în mediu acid

- Se curăță cu hârtie abrazivă trei cuie de fier;
- Se degresează și se spală cu apă de canal după care se clătesc cu apă distilată;
- Se tamponează cu hârtie de filtru pentru uscare și se cântăresc la balanța analitică notându-se în tabelul de date experimentale masele inițiale ale fiecărui cui (**m_{i1}, m_{i2}, m_{i3}**);
- Se măsoară lungimea și diametrul fiecărui cui și se calculează suprafața acestuia care se trece în tabelul de date experimentale (**S₁, S₂, S₃**).
- Se pune în prima eprubetă soluție de acid clorhidric concentrat;
- În a doua eprubetă se toarnă soluție de acid sulfuric concentrat;
- În a treia eprubetă se toarnă soluție de acid acetic concentrat;
- În fiecare eprubetă se pune câte un cui;
- Se lasă cuiele timp de 2 ore în eprubetele cu soluții acide după care se scot și se clătesc;

- Se tamponează cu hârtie de filtru pentru uscare și se cântăresc din nou la balanța analitică notându-se în tabelul de date experimentale masa finală a fiecărui cui (m_{f1} , m_{f2} , m_{f3});

Coroziunea zincului în acid clorhidric

- Se curăță plăcuța de zinc cu hârtie abrazivă;
- Se pune în baia de degresare și după 2 minute se ia se spală cu apă de canal după care se clătește cu apă distilată;
- Se tamponează cu hârtie de filtru pentru uscare și se cântărește la balanța analitică notându-se în tabelul de date experimentale masa inițială a acesteia (m_i);
- Se măsoară dimensiunile plăcuței și se trec în tabelul de date experimentale.
- Într-un pahar Berzelius se pune soluție de acid clorhidric concentrat și se introduce plăcuța de zinc;
- După cinci minute se scoate plăcuța de zinc se clătește și se tamponează cu hârtie pentru uscare;
- Se cântărește la balanța analitică și se notează masa finală a plăcuței (m_f) în tabelul de date experimentale;

Coroziunea datorată curentului electric care trece printr-o soluție de electrolit

- Se toarnă în paharul Berzelius soluția de apă ușor acidulată;
- Se curăță cei doi electrozi de oțel cu hârtie abrazivă și se degresează în baia de degresare;
- Se spală cu apă de canal și se clătesc cu apă distilată **având grijă să nu se atingă suprafața acestora**;
- Se pun cei doi electrozi de oțel în soluția de electrolit;

- Se realizează montajul din figura 1;



Figura 1. Montajul pentru coroziunea datorată curentului electric

- Se toarnă în a patra eprubetă, apă puțin acidulată și se introduce cel de-al patrulea cui de oțel;
- Se conectează sursa la rețea și se lasă să funcționeze timp de o oră.

ATENȚIE: Se urmărește ampermetru astfel încât curentul să se mențină constant pe tot parcursul experimentului!

- Se decuplează sursa de la rețea se scot cei doi electrozi și se notează observațiile în tabelul de date experimentale
- După o oră se scoate și cuiul de oțel din eprubeta cu numărul patru și se notează observațiile în tabel.

3. Interpretarea rezultatelor

Coroziunea fierului în mediu acid

Tabelul 1: Date experimentale de la coroziunea fierului în mediu acid

m_{i1}	m_{i2}	m_{i3}	m_{f1}	m_{f2}	m_{f3}	S_1	S_2	S_3	$v_{cor 1}$	$v_{cor 2}$	$v_{cor 3}$
[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[m ²]	[m ²]	[m ²]	[g/m ² ·h]	[g/m ² ·h]	[g/m ² ·h]

- Diametrul fiecărui cui se împarte la jumătate și se determină raza acestuia. Cuiul se consideră asemănător cu un cilindru iar pentru a putea calcula suprafața supusă coroziunii avem nevoie de aria laterală a cilindrului.
- Se calculează suprafața supusă coroziunii utilizând relația (1) pentru fiecare cui în parte:

$$S = L \cdot 2\pi R \quad (1)$$

unde:

- L – lungimea cuiului [m];
- R – raza acestuia [m].

ATENȚIE: La calculul suprafeței fiecărui cui de fier se va ține cont că dimensiunile măsurate sunt în **cm** și **suprafața trebuie calculată în m²**!

- Se calculează masa de metal pierdută (Δm) în procesul de coroziune prin diferența între masa inițială și cea finală a fiecărui cui de fier.
- Se calculează viteza de coroziune în cele trei cazuri cu ajutorul relației (2):

$$v_{\text{cor}} = \Delta m / S \cdot t \quad (2)$$

unde:

- v_{cor} – viteză de coroziune [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$];
- S – suprafața [m^2];
- Δm – pierderea de masă [g];
- t – timpul [h].

- Se compară datele experimentale și se stabilește în care din cele trei medii acide este mai rezistent fierul

Coroziunea zincului în acid clorhidric

Tabelul 2: Datele experimentale de la coroziunea zincului în HCl

m_i	m_f	Δm	l	L	S	v_{cor}
[g]	[g]	[g]	[m]	[m]	[m ²]	[g/m ² h]

- Se calculează masa de metal pierdută în procesul de coroziune prin diferența între masa inițială și finală a plăcuței de zinc
- Se calculează suprafața plăcuței de zinc

ATENȚIE: Se tine cont de faptul că la procesul de coroziune sunt supuse ambele fețe ale plăcuței de zinc!

- Cu ajutorul relației (2) se calculează viteza de coroziune

Coroziunea datorată curentului electric ce trece printr-o soluție de electrolit

Tabelul 3: Date experimentale

Observațiile experimentale de la procesul de coroziune în lipsa curentului electric	Observațiile experimentale de la procesul de coroziune în prezența curentului electric

ATENȚIE: La sfârșitul experimentului se va stabili clasa de rezistență la coroziune din care face parte metalul studiat conform tabelului de mai jos!

Tabelul 4: Scara convențională a rezistenței materialelor la coroziune

Grupa de rezistență	Viteza de coroziune [g/m ² ·h]		Coefficient de stabilitate
I. Perfect stabile	0,021	0,007	1
II. Foarte stabile	0,021-0,1	0,007 – 0,035	2
	0,1 – 0,21	0,035 – 0,07	3
III. Stabile, bine utilizabile	0,21 – 1,0	0,07 – 0,35	4
	1,0 – 2,1	0,35 – 0,7	5
IV. Oarecum rezistente	2,1 – 10,5	0,7 – 3,5	6
	10,5 - 21	3,5 – 7,0	7
V. Foarte puțin rezistente	21 – 105	7,0 – 35	8
	105 - 210	35 - 70	9
VI. Nerezistente	peste 210	peste 70	10

5. Întrebări de verificare

1. Ce reprezintă procesul de coroziune?
2. Care sunt principalele tipuri de coroziune?
3. Care este principalul parametru care estimează coroziunea unui material?
4. Ce se întâmplă cu viteza de coroziune în momentul în care temperatura crește?
5. Stabiliți care este viteza de coroziune în cazul unei plăcuțe de aluminiu cufundată timp de 30 min., în soluție alcalină de hidroxid de sodiu știind că dimensiunile acesteia sunt: $l = 3$ cm, $L = 5$ cm iar variația de masă $\Delta m = 0,02$ g?

PROTECȚIA METALELOR ÎMPOTRIVA COROZIUNII PRIN CUPRARE

1. Considerații teoretice

O metodă importantă de protecție a metalelor împotriva coroziunii este acoperirea acestora cu straturi metalice sau nemetalice rezistente la acțiunea diverșilor compuși corozivi. Aceste straturi trebuie să fie uniforme, aderente fără fisuri pentru a putea asigura o bună protecție împotriva mediului coroziv. Ca aceste condiții să fie pe deplin îndeplinite trebuie ca suprafața care este supusă acoperirii cu strat protector să fie bine curățată, degresată și uscată, iar baia de electroliză să fie preparată corespunzător. Alți factori de care depinde calitatea stratului depus sunt densitatea de curent și temperatura. Fenomenul care se regăsește la baza acestui proces de acoperire este electroliza.

Electroliza reprezintă fenomenul de dirijare spre electrozi, a ionilor dintr-un electrolit, sub acțiunea unei diferențe de potențial. Ea reprezintă o reacție redox în care catodul are rol de reducător, deoarece cedează electroni electrolitului iar anodul, de oxidant, deoarece primește electroni de la anionii electrolitului. Forța electromotoare aplicată, pe lângă dirijarea în soluție a ionilor spre electrozi, produce o mișcare a electronilor de la anod la catod, prin circuitul exterior al celulei. Pentru a se asigura o continuitate a circuitului, cantitatea de electricitate transportată de ioni în soluție trebuie să fie egală cu cea transportată de electroni la cei doi electrozi, adică practic numărul electronilor care sunt

cedați de catod trebuie să fie egal cu numărul electronilor acceptați de anod.

Orice proces de electroliză decurge practic în două etape simultane:

- a) etapa primară în care ionii se reduc la cei doi electrozi;
- b) etapa secundară în care ionii și radicalii formați la cei doi electrozi se combină între ei și formează molecule neutre și stabile.

M. Faraday a observat că există o interdependență între cantitatea de electricitate care trece prin soluția de electrolit și masa de substanță care se depune la catod. Masa depusă la catod, m (g), depinde și de timpul de desfășurare a electrolizei:

$$m = \frac{A}{F \cdot z} I \cdot t \quad (1)$$

unde: A este masa atomică, z este valența, F este numărul lui Faraday ($F = 96.500 \text{ C}$), I este intensitatea curentului, t este timpul de electroliză, iar A/Fz este echivalentul electrochimic K .

Electroliza prezintă numeroase aplicații în special în domeniul tehnic:

- obținerea unor substanțe simple: hidrogen, oxigen, apă grea, clor;
- prepararea unor compuși: hipocloriți (NaClO , KClO), clorați (NaClO_3 , KClO_3) etc.;
- în metalurgie se aplică electroliza pentru extragerea unor metale din compuși, de exemplu Na , K , Mg , Ca , Al ;
- rafinarea metalelor: Cu , Ag , Zn , Pb ;
- în galvanostegie (acoperirea unui metal cu o peliculă fină dintr-un alt metal);

- în metode electrochimice, de analiză: polarografie, electroforeză etc.

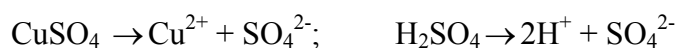
Depunerea electrochimică a metalelor pe substraturi metalice se aplică pentru protecție anticorozivă, în scop decorativ, pentru reducerea frecării sau îmbunătățirea unor parametrii electrici sau magnetici.

Depunerile de cupru sunt folosite ca strat intermediar la nichelarea și cromarea oțelului, la protecția alamei împotriva coroziunii, la confecționarea unor circuite integrate etc.

Scopul acestei lucrări este studierea depunerii cuprului pe o plăcuță de alamă prin electroliză cu anod solubil.

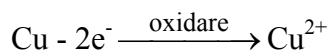
Baia de electroliză conține o soluție apoasă de CuSO_4 acidulată cu H_2SO_4 . Anodul este confecționat din cupru în timp ce catodul este chiar plăcuța de alamă care urmează să fie protejată.

În soluția apoasă sulfatul de cupru și acidul sulfuric CuSO_4 și H_2SO_4 sunt disociați în ioni:

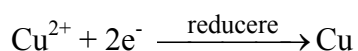


Reacțiile electrochimice care se desfășoară în timpul electrolizei sunt:

La anod (+):



La catod (-):



2. Aparatură și reactivi

- electrozi de cupru;
- soluție de CuSO_4 1M;
- electrod de alamă;
- cuvă pentru electroliză, 500ml;

- conductori electrici;
- balanță analitică;
- sursă de curent continuu;
- hârtie de filtru;
- hârtie abrazivă;
- ampermetru.

3. Algoritm de lucru

- Se curăță proba de alamă cu hârtie abrazivă;
- Se imersează proba de alamă în baia de degresare care conține lapte de var;
- Se spală proba cu apă de canal și apoi cu apă distilată;
- Se tamponează proba cu hârtie de filtru pentru uscarea acesteia;
- Se măsoară dimensiunile probei de alamă și se calculează suprafața (S);

ATENȚIE: Se va ține cont că proba are două fețe supuse procesului de depunere, iar dimensiunile probei sunt în cm!

- Se cântărește la balanța analitică proba inițială de alamă care va fi practic catodul și se notează cu m_1 masa acesteia;
- Se realizează montajul din figura 1;

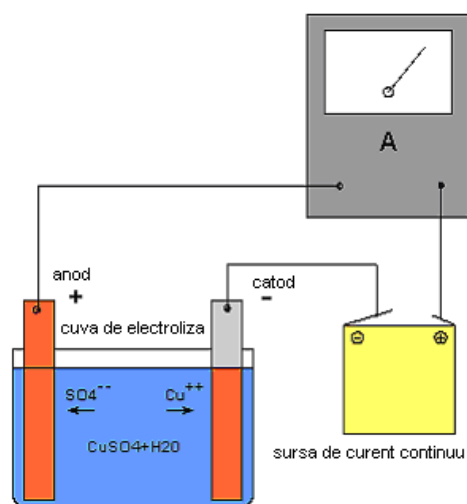


Figura 1. Montajul de electroliză în cadrul cuprării

- Se conectează electrozii la bornele electrolizorului respectând polaritățile și se introduc în baia de electroliză;
- Se conectează sursa de curent la rețea și se lasă timp de 20 minute (timpul de desfășurare al electrolizei);
- Se reglează cu ajutorul potențimetrului intensitatea curentului electric la 0,2 A;

ATENȚIE: Se urmărește tot timpul ampermetrul astfel încât să se mențină aceeași intensitate pe tot parcursul experimentului!

- Se deconectează sursa de la rețea și se scoate proba din cuva electrolitică;
- Se spală proba cu apă de canal după care se clătește cu apă distilată;
- Se tamponează cu hârtie de filtru pentru uscare;
- Se cântărește din nou proba la balanța analitică și se notează masa acesteia cu m_2 ;
- Se calculează masa de cupru m_p depusă în urma experimentului.

4. Interpretarea rezultatelor

Datele experimentale se notează în tabelul 1.

Tabelul 1: Calculul randamentului de curent în cazul unui proces de electroliză

Metalul protejat	I, [A]	t, [S]	S, [dm ²]	m ₁ , [g]	m ₂ , [g]	m _p , [g]	m _t , [g]	η _c , [%]

- Știind că densitatea de curent $D = 0,5 \text{ [A/dm}^2\text{]}$, se calculează intensitatea curentului electric:

$$D = I/S \quad (2)$$

- Cu ajutorul legii lui Faraday (1) se calculează masa teoretică de cupru depusă pe probă, știind că $A_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ [g/mol]}$;
- Să se calculeze randamentul în procente de masă:

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (3)$$

- Să se calculeze grosimea stratului de cupru depus la electroliză:

$$\delta = \frac{m_p}{S \cdot \gamma} \quad (4)$$

unde:

- m_p este masa practică de cupru depusă [g];
- S - suprafața piesei pe care s-a realizat depunerea, [cm²];
- γ - masa specifică (densitatea) cuprului ($\gamma_{\text{Cu}} = 8,93 \text{ [g/cm}^3\text{]}$).

5. Întrebări de verificare

1. Ce se înțelege prin procesul de electroliză?
2. Care este reacția care se petrece la anod în cursul nichelării cu anod solubil?
3. Câte grame de NaOH conțin 250 ml soluție 0,2 N ?
4. Cât timp trebuie să treacă un curent de 0,5 A printr-o baie de argintare pentru a acoperi cu un strat de 0,015 mm Ag o placă metalică cu suprafața de 300 cm²? Randamentul de curent este de 90% și densitatea Ag este de 10,5 g/cm³.
5. La electroliza soluției apoase a sulfatului unui metal divalent, la catod se depun 0,1525 g metal, concomitent cu degajarea a 17,4 ml hidrogen în condiții normale de temperatură și presiune. Știind că electroliza s-a desfășurat la un curent constant de 1 A timp de 10 min., să se identifice metalul.

FORMULE CHIMICE

Denumirea compusului	Formula
Acetat de amoniu	$\text{CH}_3\text{COO NH}_4$
Acetat de sodiu	CH_3COONa
Acid acetic	CH_3COOH
Acid ascorbic	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
Acid azotic	HNO_3
Acid citric	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Acid clorhidric	HCl
Acid fluorhidric	HF
Acid fosforic	H_3PO_4
Acid oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Acid percloric	HClO_4
Acid sulfhidric (hidrogen sulfurat)	H_2S
Acid sulfuric	H_2SO_4
Acid sulfuros	H_2SO_3
Alcool etilic	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Amidon	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$
Amoniac	NH_3
Apă	H_2O
Apă oxigenată	H_2O_2
Azot	N_2
Azotat de argint	AgNO_3
Azotat de bismut	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
Azotat de calciu	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Brom	Br_2
Carbonat acid de sodiu	NaHCO_3
Carbonat acid de sodiu (bicarbonat de sodiu)	NaHCO_3
Carbonat de calciu	CaCO_3
Carbonat de sodiu	Na_2CO_3
Clor	Cl_2
Clorat de potasiu	KClO_3
Clorat de sodiu	NaClO_3
Cloroform	CHCl_3
Clorură de aluminiu	AlCl_3
Clorură de amoniu	NH_4Cl

Denumirea substanței	Formula
Clorură de argint	AgCl
Clorură de beriliu	BeCl ₂
Clorură de calciu	CaCl ₂
Clorură de cobalt	CoCl ₂
Clorură de fier (II) (clorura feroasă)	FeCl ₂
Clorură de mercur (II)	HgCl ₂
Clorură de potasiu	KCl
Clorură de sodiu	NaCl
Clorură de zinc	ZnCl ₂
Cofeina	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Diclorometan	CH ₂ Cl ₂
Dicromat de potasiu	K ₂ Cr ₂ O ₇
Dioxid de azot	NO ₂
Dioxid de carbon	CO ₂
Dioxid de mangan	MnO ₂
Dioxid de sulf	SO ₂
Flor	F ₂
Fluorură de bor	BF ₃
Fosfat acid de sodiu	Na ₂ HPO ₄
Fosfat de sodiu	Na ₃ PO ₄
Fosfat diacid de sodiu	NaH ₂ PO ₄
Fosfat monoacid de sodiu	Na ₂ HPO ₄
Fosfor	P ₄
Hidrogen	H ₂
Hidroxid de amoniu	NH ₄ OH
Hidroxid de calciu	Ca(OH) ₂
Hidroxid de fier (II)	Fe(OH) ₂
Hidroxid de potasiu	KOH
Hidroxid de sodiu	NaOH
Hidroxid de zinc	Zn(OH) ₂
Hipoclorit de potasiu	KClO
Hipoclorit de sodiu	NaClO
Iod	I ₂
Iodat de sodiu	NaIO ₃
Monoxid de azot	NO
Oxid de arseniu (III)	As ₂ O ₃
Oxid de fier (III) (hematită)	Fe ₂ O ₃
Oxid de magneziu	MgO

Denumirea substanței	Formula
Oxid de plumb (II)	PbO
Oxid de plumb (IV)	PbO ₂
Oxid de stibiu	Sb ₂ O ₃
Oxigen	O ₂
Permanganat de potasiu	KMnO ₄
Sulfat de aluminiu	Al ₂ (SO ₄) ₃
Sulfat de amoniu	(NH ₄) ₂ SO ₄
Sulfat de bariu	BaSO ₄
Sulfat de cupru	CuSO ₄
Sulfat de fier (II)	FeSO ₄
Sulfat de magneziu	MgSO ₄
Sulfat de mangan	MnSO ₄
Sulfat de nichel	NiSO ₄
Sulfat de potasiu	K ₂ SO ₄
Sulfat de sodiu	Na ₂ SO ₄
Sulfat de zinc	ZnSO ₄
Sulfat dublu de aluminiu și sodiu	AlNa(SO ₄) ₂
Sulfat dublu de crom și potasiu	CrK(SO ₄) ₂
Sulfură de cupru	CuS
Tetraclorură de carbon	CCl ₄
Tiosulfat de sodiu	Na ₂ S ₂ O ₃
Trioxid de sulf	SO ₃

POTENȚIALE STANDARD DE REDUCERE

Element	Reacția de reducere	ε^0 reducere (V)
Lítium	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,045
Potasiu	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,925
Bariu	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,900
Calciu	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,870
Sodiu	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,713
Lantan	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2,520
Magneziu	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,370
Aluminiu	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,660
Titan	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1,630
Zinc	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
Crom	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,740
Fier (II)	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
Fier (III)	$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,770
Cadmiu	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,400
Cobalt	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,280
Nichel	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
Hidrogen	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$	0,000
Cupru (II)	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,337
Cupru (I)	$\text{Cu}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,521
Mercur (I)	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0,789
Mercur (II)	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0,854
Argint	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,799
Platina	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1,200
Aur	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,500

BIBLIOGRAFIE

1. Atkins P.W., *Tratat de Chimie Fizică*, Editura Tehnică, București, 1996.
2. Bergstrom W., Howells M., *Inorganic Chemistry Experiments*, St. Paul Technical Institute Press, 1988.
3. Dumitrescu V., Cameniță Al., Enache D. și Gruia S., *Cinetică chimică, Adsorbție, Sisteme disperse – Lucrări practice*, Litografia Univ. Petrol-Gaze Ploiești, 2002.
4. <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch20/electro.php>
5. <http://corrosion-doctors.org/Chemistry-of-Corrosion/corrosion-in-acids.htm>.
6. <http://corrosion-doctors.org/Chemistry-of-Corrosion/corrosion-in-neutral.htm>.
7. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>
8. <http://www.educylopedia.be/education/chemistry.htm>.
9. http://www.funsci.com/fun3_en/electro/electro.htm.
10. <http://www.lawrencehallofscience.org/chemmystery/#Footprints>.
11. http://www.pss.ro/science_fun_club_romania/SN_2iuni2007/Lucrari_SN2007_TV/Materiale_S2/Turcus_conductivitate%5BCaragiale%5D.pdf
12. Jantschi L., Ungureșan M.-L., *Chimie fizică. Cinetică și dinamică moleculară*, Editura Mediamira, Cluj-Napoca, 2001.

13. Ilieș M, Nașcu H., Kulcsar G. și Pică E. M., *Chimie: Analize tehnice. Îndrumător de lucrări practice*, Editura Institutului Politehnic Cluj-Napoca, 1981.
14. Masterton W.L., Slowinski E. J. și Stanitski C.L., *Chemical Principles*, Saunders College Publishing Press, 1985, p. 701.
15. Moore W. J., *Physical chemistry*, 5th edition, Longmans Scientific and Technical, London, 1987.
16. Murgulescu I.G., Oncescu T. și Segal E., *Introducere în Chimia Fizică, Electrochimie* vol. IV, Editura Științifică, București, 1981.
17. Nașcu H., Marta L., Pică E. M., Popescu V., Ungureșan M.-L. și Jantschi L., *Chimie. Îndrumător de lucrări practice*, Editura U.T.Pres, Cluj-Napoca, 2002, p. 186.
18. Niac G., Horovitz O., Mureșan I., Ungureșan M.-L., *Chimie Fizică – Îndrumător pentru lucrări de laborator*, Litografia Universității Tehnice Cluj-Napoca, 1998, p. 90.
19. Niac G., Voiculescu V., Bâldea I. și Preda M., *Formule, tabele, probleme de chimie-fizică*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
20. Tarhon A., *Elemente teoretice și aplicații numerice în chimia fizică*, Editura Tehnică, București, 1987.
21. Gligor D. M., Ungureșan M.-L., *Noțiuni de Electrochimie*, Editura Galaxia Gutenberg, Colecția Tehne, 2009.
22. Ungureșan M.-L., Jantschi L. și Gligor D. M., *Aplicații Educaționale de Chimie pe Calculator*, Editura Mediamira, Cluj-Napoca, 2004, p. 247.
23. Ungureșan M.-L., Nașcu H., Pică E. M. și Marta L., *Probleme de chimie*, Editura Mediamira, Cluj-Napoca, 1999.

24. Bolunduț L., Mesaroș A., Ungureșan M.-L., *Electrochimia prin experimente*, Ed. Galaxia Gutenberg, 2009.
25. Vermeșan E., Horovitz O., Pică E. M., Damian L. și Sârbu C., *Chimie – Lucrări practice (profil mecanic)*, Editura Institutului Politehnic Cluj-Napoca, 1988.
26. Vermeșan E., Horovitz O., *Chimie: lucrări practice pentru profil electric*, Editura Institutului Politehnic Cluj-Napoca, 1985.
27. Williams J.R., *An inexpensive corrosion laboratory experiment suitable for all ages*, Proceedings 26th Annual Conference Frontiers in Education Conference, vol. 2, 6 - 9 nov. 1996, p.783 – 787.