

34
C4C
MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE
NICOLAE TESTEMIȚANU

Facultatea Farmacie
Catedra Chimie Generală

Loghin CHISTRUGA

CHIMIE GENERALĂ

Indicații metodice pentru lucrările practice și de laborator
(pentru studenții facultății Farmacie)

CHIȘINĂU
2011

71
043

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE
NICOLAE TESTEMIȚANU

Facultatea Farmacie
Catedra Chimie Generală

Loghin CHISTRUGA

CHIMIE GENERALĂ

Indicații metodice pentru lucrările practice și de laborator
(pentru studenții facultății Farmacie)

702603

Universitatea de Stat de
Medicină și Farmacie
«Nicolae Testemițanu»
Biblioteca Științifică Medicală

sl.

CHIȘINĂU
Centrul Editorial-Poligrafic *Medicina*
2011

CZU 54(076.5)

C 46

Aprobat de Consiliul Metodic Central al USMF *Nicolae Testemițanu*,
proces-verbal nr. 2 din 17.02.2011

Autor: *L. Chistruga*, conferențiar universitar, dr. în chimie, catedra Chimie Generală, USMF *Nicolae Testemițanu*

Recenzenți: *D. Batâr*, profesor universitar, dr. în chimie, AȘRM
N. Negreață, conferențiar universitar, USMF *Nicolae Testemițanu*

Redactor: *Lidia Căssa*

Machetare computerizată: *Ala Livădar*

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

Chistruga, Loghin

Chimie generală: Indicații metodice pentru lucrările practice și de laborator: (pentru studenții fac. Farmacie) / Loghin Chistruga; Univ. de Stat de Medicină și Farmacie *Nicolae Testemițanu*, fac. Farmacie, catedra Chimie Generală. – Ch.: CEP *Medicina*, 2011. – 82 p.

120 ex.

ISBN 978-9975-913-70-6

54(076.5)

C 46

ISBN 978-9975-913-70-6

© CEP *Medicina*, 2011

© L. Chistruga, 2011

INTRODUCERE

Indicațiile metodice sunt alcătuite în conformitate cu programa la chimia generală și anorganică pentru studenții facultății Farmacie, luând în considerare faptul că în cadrul facultății date la catedra Chimie Generală studenții studiază și alte discipline chimice, cum ar fi chimia fizică și coloidală, chimia analitică, chimia organică, metodele fizico-chimice de analiză.

Sucesiunea lucrărilor de laborator corespunde ordinii expunerii materialului teoretic în cursul de prelegeri. Fiecare lucrare de laborator conține întrebări, exerciții și probleme, accentul fiind pus pe întrebările ce necesită o analiză a faptelor cunoscute, argumentare și lamurire. Exercițiile și problemele sunt diferite după formă și gradul de complexitate, ce va oferi posibilitate profesorului să aleagă acel minim, care corespunde programului cursului dat.

Îndeplinind o anumită lucrare de laborator, studenții trebuie să aibă posibilitatea de a lucra de sine stătător asupra întrebărilor de autocontrol ce le va permite să ia cunoștință de caracterul întrebărilor la tema dată și să-și verifice cunoștințele și deprinderile practice. Fiecare lucrare (de laborator sau seminar) corespunde unui anumit capitol al chimiei generale și conține întrebări la tema dată, întrebări de autocontrol și probleme. La unele întrebări și probleme sunt date răspunsuri și lămuriri.

Tabelele, introduse în unele lucrări, și anexele includ materiale de informație necesare pentru alcătuirea răspunsului la întrebări și rezolvarea problemelor.

Studiind cursul de chimie generală și anorganică, studenții trebuie să acumuleze anumite cunoștințe, deprinderi și îndemnări indicate în continuare.

Studenții trebuie să cunoască:

1. Scopurile și problemele chimiei generale și anorganice, căile și metodele de rezolvare a lor.
2. Rolul și importanța metodelor chimiei generale și anorganice în farmacie, în activitatea practică a provizorului, cercetătorului în domeniul farmaciei.
3. Capitolele principale, noțiunile și metodele chimiei generale și anorganice.

4. Legătura proprietăților compușilor cu locul elementelor în sistemul periodic.
5. Efectuarea calculelor caracteristicilor energetice ale proceselor chimice, determinarea direcției și gradului de desfășurare a lor, metodele de calcul al echilibrelor chimice.
6. Bazele teoriei structurii compușilor anorganici și teoriei legăturii chimice.
7. Proprietățile principale ale elementelor chimice și ale compușilor lor.
8. Tipurile principale de compuși anorganici și nomenclatura contemporană a lor.

Studentii trebuie să poată:

1. Lucra de sine stătător cu literatura în domeniul chimiei generale și anorganice.
2. Folosi procedeele principale și tehnica îndeplinirii lucrului experimental la chimia generală și anorganică.
3. Folosi în lucrul practic reagenții anorganici principali, solvenții și vesela chimică.
4. Folosi corect nomenclatura compușilor anorganici.
5. Calcula caracteristicile energetice principale ale proceselor chimice.
6. Prepara soluții cu concentrația dată a substanțelor dizolvate.
7. Pronostica posibilitatea decurgerii spontane a proceselor și deplasarea echilibrelor chimice.

**STRUCTURA ATOMULUI. SISTEMUL PERIODIC
AL ELEMENTELOR SI PERIODICITATEA
PROPRIETĂȚILOR ATOMILOR**

Întrebări de control

- 1) Modelele anterioare ale atomului. Modelul atomic al lui Bohr.
- 2) Modelul cuanto-mecanic al atomului:
 - a) cuantificarea energiei;
 - b) ecuația lui Louis de Broglie;
 - c) principiul nedeterminării lui Heisenberg;
 - d) ecuația lui Schrodinger.
- 3) Numerele cuantice ale electronului: principal (n), orbital (l), magnetic (m_l), spinul (m_s).
- 4) Structura electronică a atomilor elementelor perioadelor mici. Principiul lui Pauli. Principiul energiei minime. Regula lui Hund.
- 5) Structura electronică a atomilor elementelor perioadelor mari. Regulile lui Kleckowski.
- 6) Fenomenul de „prăbușire” a electronilor.
- 7) Structura sistemului periodic al elementelor. Elementele s, p, d și f.
- 8) Fenomenul de contracție lantanidică.
- 9) Periodicitatea proprietăților atomilor elementelor:
 - a) razele atomilor și ionilor;
 - b) energia (potențialul) de ionizare;
 - c) afinitatea spre electron;
 - d) electronegativitatea.

Întrebări de autocontrol și probleme

1. Care este esența fizică a fenomenului de periodicitate a proprietăților elementelor?
2. Din care cauză diferența în valorile primului și celui de-al doilea potențiale de ionizare la atomul de litiu este mai mare decât la atomul de beriliu?
3. Aranjați în ordinea creșterii afinității spre electron ale atomilor cu configurațiile: $ns^1, ns^2, ns^2 np^5$.

4. Lămuriți esența fenomenului de contracție lantanidică.
5. În ce constă esența fenomenului de „prăbușire” a electronilor? Dați exemple.
6. Enumerați numerele cuantice ale electronului și lămuriți esența lor fizică.
7. La care dintre atomii cu configurațiile: 1) $1s^2$, 2) $1s^2 2s^2 2p^2$, 3) $1s^2 2s^2 2p^3$, 4) $1s^2 2s^2 2p^6$, 5) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, potențialul de ionizare este mai mare și la care cel mai mic?
8. De ce la elementele nr. 58–71 (lantanide) valența nu se schimbă odată cu creșterea numărului de ordine?
9. În ce se manifestă asemănarea chimiei celor șase elemente ale familiei metalelor platinice?
10. Câte orientări spațiale sunt posibile pentru orbitalii s , p , d , f ?
11. Câți orbitali se află pe al patrulea nivel electronic și care este numărul maxim de electroni pe ei?
12. Lămuriți consecințele principiului lui Pauli (capacitatea orbitalilor, subnivelurilor și nivelelor).
13. Caracterizați proprietățile chimice principale ale elementului nr. 52.
14. Din care cauză elementele d ale primei grupe pot avea valența mai mare decât unu?
15. Ce este energia de ionizare, afinitatea spre electron, electronegativitatea elementelor și cum se schimbă ele în perioade și grupe?
16. Cum se schimbă caracterul hidroxizilor elementelor perioadei a doua? Explicați acest lucru din punct de vedere al schimbării razelor atomilor și sarcinii atomului central.
17. Ce se numește perioadă din punct de vedere al structurii atomului?
18. Ce variante ale sistemului periodic al elementelor cunoașteți? Ce se află la baza structurii lor?
19. Care este sensul fizic al subgrupeii?
20. Câți orbitali vacanți au atomii de bor, aluminiu, calciu?
21. Câte elemente va include perioada a 8-a, dacă ele vor fi cândva descoperite?
22. Care este numărul de ordine al elementului ce va începe perioada a 8-a? Scrieți configurația electronică deplină a atomului acestui element.
23. Scrieți configurația electronică deplină a elementului nr. 115.
24. În limitele teoriei structurii atomului, argumentați justiția formulei $N=2n^2$, ce determină capacitatea nivelului electronic.
25. Pot oare două configurații electronice, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ și $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 4s^1$, corespunde unuia și aceluiași element? Dacă da, numiți acest element.
26. Numiți elementele, în atomii cărora se termină completarea cu electroni a orbitalelor $(n-1)d$.
27. Numiți elementele, în atomii cărora se termină completarea cu electroni a orbitalelor ns și np .
28. Se deosebesc oare după energie, formă și numărul maxim de electroni orbitalii d_{xy} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$?
29. La care din elementele sistemului periodic numărul nivelelor electronice ale atomului nu coincide cu numărul perioadei? Care este cauza acestui fenomen?
30. Scrieți configurația electronică a atomului de fier și a ionului Fe^{3+} , a atomului de clor și ionului Cl^- .
31. Prin ce se poate lămuri acel fapt, că în fiecare din grupele sistemului periodic pentru elementele s și p se observă un salt în schimbarea proprietăților chimice la trecerea de la elementele perioadei a doua la elementele perioadei a treia, și de la elementele perioadei a patra la cele din perioada a cincea?
32. Cum influențează următoarele cazuri de excitare asupra dimensiunilor atomilor: 1) $ns^2 \rightarrow ns^1 p^1$, 2) $ns^2 p^4 \rightarrow ns^2 p^3 d^1$?
33. Ce este sarcina efectivă a nucleului atomului?
34. La care din elementele sistemului periodic sarcina nucleului este egală cu sarcina efectivă a nucleului?
35. Care din atomii cu configurațiile electronice: 1) $1s^2 2s^2 2p^4$, 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, are cea mai mare valoare a celui de al doilea potențial de ionizare?
36. Care este formularea contemporană a legii periodicității și care este sensul fizic al ei?
37. Cu ce va fi egală energia fotonului cu lungimea de undă 5500Å ?
38. Determinați lungimea de undă a electronului cu viteza de $1,8 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$.
39. Care este lungimea de undă a corpului cu masa de 70 kg ce se mișcă cu viteza de 1300 cm/s ?
40. Numărul de undă $\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$. Calculați lungimea de undă în Å , nm , mkm .

41. Numărul de undă $\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$. Calculați frecvența emanației.
42. Calculați energia electronului pe primul nivel în atomul hidrogenului.
43. La arderea hidrogenului în oxigen conform schemei $\text{H}_{2(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, în mediul înconjurător se împrăștie 241,835 kJ de energie. Ce masă de substanță se împrăștie cu această energie?
44. Admitem că poziția electronului în atom s-a determinat cu o precizie de 0,1 Å. Care va fi nedeterminarea în măsurarea vitezei electronului?
45. Determinați energia de iradiere a fotonilor cu lungimea de undă $\lambda = 500 \text{ nm}$ (în J, eV și J/mol respectiv).
46. Calculați energia primelor cinci nivele energetice în atomul de hidrogen.

Rezolvarea problemei 44

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{h}{2\pi}, \text{ de unde:}$$

$$\Delta p = \frac{h}{2\pi \cdot \Delta x}, \Delta p = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2 \cdot 3,14 \cdot 10^{-11} \text{ m}} = 1,06 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{s} / \text{m} = 1,06 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{s},$$

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

$$p = m \cdot v \text{ sau } \Delta p = m \cdot \Delta v, \text{ de unde:}$$

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} = \frac{1,06 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ m} / \text{s}.$$

Rezolvarea problemei 45

$$v = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ cm} / \text{s}}{500 \text{ nm}} = \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ cm} / \text{s}}{5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}} = 6,0 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$E = h \cdot v = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 6,0 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} = 4,0 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 4,0 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}$$

$$\text{Deoarece } 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J},$$

$$E = \frac{4,0 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} / \text{eV}} = 2,5 \text{ eV}.$$

Pentru a determina energia unui mol de fotoni, energia unui foton trebuie înmulțită la constanta lui Avogadro:

$$E = 4,0 \cdot 10^{-22} \text{ kJ} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2,4 \cdot 10^2 \text{ kJ} / \text{mol}.$$

Unele unități de măsură în sistemul SI

Denumirea	Indicarea	Unitatea
Joule	J	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2$
Hertz	Hz	s^{-1}
Newton	N	$\text{kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$
Watt	W	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^3$
Coulomb	C	$\text{A} \cdot \text{s}$
Ohm	Ω	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 / (\text{s}^3 \cdot \text{A})$
Volt	V	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 / (\text{s}^3 \cdot \text{A})$
*Permeabilitatea dielectrică	ϵ_0	$\text{C}^2 / (\text{N} \cdot \text{m})$

$$*\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 / (\text{N} \cdot \text{m})$$

Coefficienți de recalculare

- 1 R = 8,314 J / (K · mol) = 1,987 cal / (K · mol) = 82,05 cm³ · atm / (K · mol) = 0,08205 l · atm / (K · mol) = 62,4 l · mm Hg / (K · mol);
- 1 faraday = 96487 C / mol = 23062 cal / (V · mol);
- 1 eV = 23,06 kcal / mol = 1,602 · 10⁻¹² erg = 1,602 · 10⁻¹⁹ J = 8066 cm⁻¹;
- 1 J = 6,25 · 10¹⁸ eV;
- 1 erg = 2,39 · 10⁻⁸ cal = 10⁻⁷ J = 1 g · cm² / s²;
- 1 cal = 4,184 J = 4,184 · 10⁷ erg;
- 1 coulomb = 2,9979 · 10⁹ u.e.s.;
- 1 atm = 760 mm Hg = 101325 N / m² = 101325 Pa;
- 1 bar = 10⁶ din / cm² = 0,987 atm = 100007,8 N / m² = 1 mm Hg = 133,322 Pa;
- 1 an = 3,1557 · 10⁷ s = 5,26 · 10⁵ min = 8,7658 · 10³ ore = 3,6524 · 10² zile = 52,178 săptămâni;
- 1 Å = 10⁻⁸ cm = 10⁻¹⁰ m = 0,1 nm = 10⁻⁴ mkm;
- 1 u.e.s. = 1 cm^{3/2} · g^{1/2} / s.

LEGĂTURA CHIMICĂ ȘI STRUCTURA MOLECULELOR

Întrebări de control

1. Legătura chimică. Metoda schemelor de valență (SV).
2. Proprietățile legăturii covalente: orientarea în spațiu, saturabilitatea, multiplicitatea, polarizabilitatea.
3. Hibridizarea orbitalilor atomici. Tipuri de hibridizare cu participarea orbitalilor s, p, d.
4. Legături σ , π și δ . Caracterizarea lor.
5. Tipuri de legături covalente. Legătura ionică. Momentul electric al dipolului moleculei.
6. Interacțiunea moleculelor: de orientare, inducție și dispersare.
7. Dezavantajele metodei SV. Metoda orbitalilor moleculari (OM).

Întrebări de autocontrol și probleme

1. În ce constă esența metodei schemelor de valență (SV)?
2. Lămuriți cum apare legătura între atomi în molecula hidrogenului conform metodei (SV).
3. Arătați graficul dependenței energiei în funcție de distanța dintre nuclee în molecula hidrogenului.
4. Demonstrați că la formarea moleculei de hidrogen are loc interpătrunderea norilor electronici ai atomilor.
5. Cum se formează legăturile σ și π în cazul interpătrunderii norilor electronici de tipul p.
6. Arătați schematic formarea legăturilor σ , π și δ în cazul interpătrunderii norilor electronici de tipul d.
7. Din care cauză legătura covalentă posedă proprietatea de orientare în spațiu? Ce urmare are această proprietate?
8. Lămuriți proprietatea de saturabilitate și multiplicitate a legăturii covalente.
9. În ce constă mecanismul donor-acceptor de formare a legăturii covalente?
10. Când se formează nori electronici hibridi? Ce tipuri de hibridizări cunoașteți? Dați exemple.

11. Arătați modelul simplu al legăturilor în molecula amoniacului, în care participă numai orbitalii 2p ai azotului și 1s ai hidrogenului.
12. Arătați modelul legăturilor în molecula amoniacului, luând în considerare hibridizarea orbitalilor 2s și 2p ai atomului de azot (hibridizarea sp^3).
13. Care este mecanismul apariției legăturii ionice?
14. De ce legătura ionică este lipsită de orientare în spațiu?
15. Ce este polarizabilitatea legăturii?
16. În ce constă ruperea heterolitică (asimetrică) și homolitică (simetrică) a legăturii polarizate?
17. Ce este gradul de oxidare al atomului în moleculă?
18. Ce este valența din punct de vedere al structurii atomului?
19. Ce tipuri de molecule covalente cunoașteți? Dați exemple.
20. Prin valoarea cărei mărimi poate fi apreciată polaritatea moleculei și legăturii?
21. Cu ce este egal momentul electric al dipolului?
22. Din ce cauză molecula CO_2 este nepolară ($\mu = 0$), necâtând la faptul că legăturile C = O din ea au caracter polar puternic?
23. Cum după valoarea momentului dipolar se poate determina dacă molecula are structură simetrică sau asimetrică?
24. Cum influențează cuplurile electronice antiliante asupra valorii momentului dipolar al moleculei? Luați drept exemplu moleculele NH_3 și NF_3 .
25. Cum poate fi determinat caracterul legăturii (ionică, covalentă polară, covalentă nepolară) după valoarea electronegativității atomilor?
26. Ce tipuri de interacțiuni dintre molecule cunoașteți?
27. Care sunt neajunsurile metodei SV?
28. Care orbitali moleculari se numesc lianți (de legătură) și antilianți (de antilegătură)?
29. Care electroni se numesc lianți și care antilianți?
30. Cum diferă energia electronilor la trecerea lor de pe orbitalii atomici (OA) pe orbitalii moleculari (OM)?
31. Lămuriți conform metodei OM imposibilitatea existenței moleculei Be_2 .
32. Momentul dipolar al moleculei PH_3 este egal cu $0.18 \cdot 10^{-29} C \cdot m$. Calculați lungimea dipolului.

33. Arătați schema grafică a apariției legăturilor în molecula CCl_4 conform metodei SV.
34. Arătați schema energetică a formării ionului H_2^+ conform metodei OM.
35. Determinați gradul de oxidare a oxigenului în O_2 , O_3 , H_2O , Na_2O , KO_2 , KO_3 , a sulfurului în K_2S , K_2S_2 , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
36. Prin ce se deosebesc noțiunile de „grad de oxidare” și „valență”? Comparați valorile lor pentru azot în următoarele molecule și ioni: NH_3 , NH_4^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, HNO_3 , NO_3^- .
37. Explicați de pe pozițiile metodei OM posibilitatea existenței ionului molecular He_2^+ .
38. Cum se determină multiplicitatea legăturii în metoda OM?
39. Demonstrați că moleculele N_2 și CO sunt izoelectronice (de pe pozițiile metodei OM).
40. Cu ce este egală multiplicitatea legăturii în moleculele H_2 și O_2 ?
41. Ce tip de hibridizare a norilor electronici ai atomului central se întâlnesc în moleculele BeCl_2 , BF_3 , SiH_4 ?
42. În care dintre oxizii elementelor perioadei a doua legătura E-O are cel mai puternic caracter ionic?
43. Câte legături σ și câte π conțin moleculele N_2 și CO ?
44. Care din particulele H_2^+ , HHe , He_2 , He_2^+ , H_2^- pot exista în stare liberă din punct de vedere al metodei OM?
45. Care este cauza micșorării unghiului dintre legăturile chimice în molecula H_2O (105°) în comparație cu NH_3 (107°)?
46. Care legătură, O-H sau O-Li, are caracter mai ionic?
47. Ce valență maximă pot avea elementele perioadei a patra? Prin ce se lămurește aceasta?
48. Determinați momentul dipolar al moleculei HBr , dacă lungimea dipolului ei este egal cu $1,8 \cdot 10^{-11} \text{m}$.
49. Momentele dipolare ale moleculelor H_2O și H_2S sunt egale respectiv cu 1,84 și 0,94 D. Determinați lungimea dipolilor.
50. Care dintre elementele cu configurațiile nivelului exterior, $3s^2 3p^2$, $5s^2 5p^4$, $6s^2 6p^5$ au valență schimbătoare pară și care impară?
51. Prin ce se poate lămurii micșorarea momentului dipolar al moleculelor în șirul:

	HF	HCl	HBr	HI
μ, D	1,74	1,03	0,76	0,38

52. Care este cauza schimbării lungimii și energiei legăturii în șirul:

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
l, nm	0,112	0,121	0,130	0,148
$E, \text{kJ/mol}$	628	493,24	407	203

Răspuns la întrebarea 52

Configurațiile electronice ale particulelor date sunt:

O_2^+	$\text{KK}[(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^1]$	Multipl. leg. = 2,5
O_2	$\text{KK}[(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2]$	= 2,0
O_2^-	$\text{KK}[(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^3]$	= 1,5
O_2^{2-}	$\text{KK}[(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4]$	= 1,0

După cum se vede, în acest șir multiplicitatea legăturii se micșorează, ceea ce conduce la creșterea lungimii și micșorarea energiei ei.

Determinarea momentului dipolar

Să se determine momentul dipolar al moleculei, dacă se știe că lungimea dipolului ei este egal cu $1,5 \cdot 10^{-11} \text{m}$.

$$\mu = q \cdot l = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \cdot 1,5 \cdot 10^{-11} \text{m} = 2,4 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$$

Deoarece 1D(debai) este egal cu $3,33 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$,

$$\mu = \frac{2,4 \cdot 10^{-30}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = 0,7207 \text{D}$$

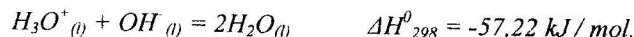
Trăinicia orbitalilor hibridizați*

Hibridizarea	Trăinicia orbitalilor	Configurația spațială a orbitalilor	Exemple de compuși
Sp	1,93	Pe linie dreaptă	BeCl_2
sp^2	1,99	Spre vârfurile triunghiului echilateral	NO_3^-
sp^3	2,00	Spre vârfurile tetraedului	NH_4^+
dsp^2	2,69	Spre vârfurile pătratului	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
d^2sp^2	2,92	Spre vârful octaedrului	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
d^3s	2,95	Spre vârful tetraedului	CrO_4^{2-}

*Trăinicia orbitalei electronului s se consideră egală cu 1,0.

ENERGETICA REACȚIILOR CHIMICE. DETERMINAREA ENTALPIEI DE NEUTRALIZARE

Reacția de neutralizare poate fi reprezentată prin următoarea ecuație termochimică:



Este evident, că entalpia de neutralizare a acizilor slabi și bazelor slabe va fi într-o măsură oarecare mai mică decât entalpia de neutralizare a acizilor tari și bazelor tari, deoarece sărurile formate din acizi slabi cu baze slabe hidrolizează după reacția inversă cu formarea acizilor și bazelor slabe inițiale.

Determinarea experimentală a entalpiilor diferitei reacții se efectuează în aparate speciale numite calorimetre. În cel mai simplu caz calorimetrul reprezintă un vas ce constă din două pahare – exterior și interior. Paharul exterior se acoperă cu un capac din sticlă organică cu trei găuri: pentru pâlnie, agitator și termometru.

Trebuie de avut în vedere, că la amestecarea soluțiilor de acizi și baze, de rând cu reacția de neutralizare, are loc diluarea acidului și bazei. Din acest motiv, efectul termic al procesului dat măsurat în calorimetru este o mărime sumară:

$$\Delta H = \Delta H_{neur} + \Delta H_{dil.b.} + \Delta H_{dil.a.} \quad (1)$$

unde: ΔH_{neur} – entalpia de neutralizare;
 $\Delta H_{dil.b.}$ – entalpia de diluare a bazei;
 $\Delta H_{dil.a.}$ – entalpia de diluare a acidului.

Pentru neutralizare se recomandă să se ia un exces de bază. Dacă concentrația inițială a acidului e de multe ori mai mare decât concentrația bazei, apoi mărimea $\Delta H_{dil.b.}$ poate fi neglijată, și atunci:

$$\Delta H = \Delta H_{neur} + \Delta H_{dil.a.} \quad (2)$$

Așadar, pentru determinarea entalpiei reacției de neutralizare se determină mai întâi constanta calorică a calorimetrului, apoi entalpia de diluare a acidului concentrat și entalpia de neutralizare a lui cu bază.

Constanta termică a calorimetrului reprezintă suma produselor capacităților termice ale acelor părți ale aparatului și soluției, care participă în schimbul de căldură, la masele lor:

$$K = \Sigma m_i c_i \text{ sau } K = m_1 c_1 + m_2 c_2 \quad (3)$$

unde: m_1 – masa paharului calorimetric, kg;
 m_2 – masa soluției, kg;
 c_1 – capacitatea calorică specifică a sticlei, egală cu 0,75 kJ / K·kg;
 c_2 – capacitatea calorică specifică a soluției, egală cu 4,20 kJ / K·kg.

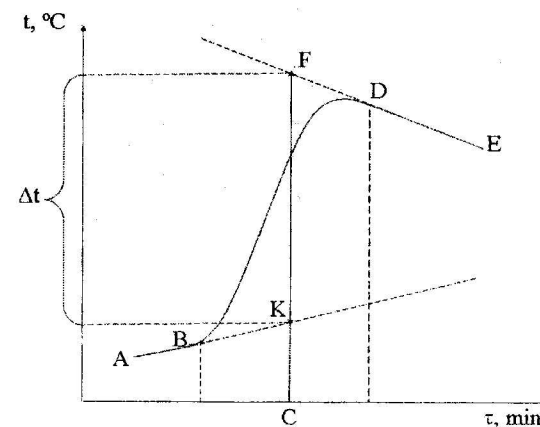
Capacitatea termică specifică a calorimetrului poate fi determinată și după o sare, pentru care este cunoscută valoarea entalpiei de dizolvare (de exemplu, $\Delta H_{diz.(KCl)} = -35,65$ kJ/mol; $\Delta H_{diz.(KNO_3)} = 35,62$ kJ/mol. În cazul dat constanta calorimetrului se determină după formula:

$$K = -\Delta H_{(A)} \cdot \frac{m(A)}{M(A) \cdot \Delta t} \quad (4)$$

unde: $m(A)$ – masa sării, de exemplu, a clorurii de potasiu;
 $M(A)$ – masa molară a sării;
 Δt – variația temperaturii, care se determină pe cale grafică.
 K – mărime constantă pentru calorimetrul și pentru volumul dat de soluție.

Metoda grafică de determinare a variației temperaturii Δt constă în următoarele. Tot procesul calorimetric se împarte în trei perioade: perioada preliminară – 5 minute; perioada principală, ce corespunde decurgerii procesului termochimic (neutralizarea, oxidarea, dizolvarea sării); perioada finală – 5 minute.

Amestecând apa (sau soluția) în calorimetru, se urmărește temperatura fiecare 30 secunde, care variază în urma schimbului de căldură cu mediul în-



conjurător. Când variațiile de temperatură fiecare 30 secunde vor fi aceleași, se începe a fixa temperatura (la fel peste fiecare 30 secunde). Se efectuează 10 măsurări (perioada preliminară), iar la a 11-a măsurare se începe reacția cu efectul termic (adăugarea acidului, dizolvarea sării, ect.) fără a opri cronometrul și continuând măsurările temperaturii, agitând în continuu soluția (perioada principală). În cazul în care temperatura se schimbă foarte repede, ea poate fi fixată cu o exactitate de $0,1^{\circ}\text{C}$. După expirarea perioadei principale, când schimbarea temperaturii va fi uniformă (perioada finală), se mai efectuează 10 măsurări și experiența se încheie.

Conform datelor obținute, se construiește graficul pe hârtie milimetrică, indicând pe axa absciselor timpul τ , iar pe axa ordonatelor – temperatura t . Dacă procesul este exotermic, se obține curba ABDE, unde AB este perioada preliminară, BD – principală, DE – finală. Dreptele AB și DE se extrapolează și timpul perioadei BD se împarte în jumătate (punctul C). Din punctul C se ridică o perpendiculară până la intersecția cu ambele prelungiri ale dreptelor AB și DE. Segmentul KF, exprimat în grade, arată schimbarea reală a temperaturii Δt , luând în considerare corecția la schimbul de căldură.

METODICA ÎNDEPLINIRII LUCRĂRII

a) Determinarea capacității termice specifice a calorimetrului

În paharul calorimetric se toarnă 300 ml de apă distilată, ulterior acesta se astupă cu un capac dotat cu pâlnie, agitator și termometru. Amestecând apa cu ajutorul agitatorului, se începe înscrierea indicațiilor termometrului peste fiecare 30 secunde timp de 5 minute. În momentul celei de a 11-a indicații, prin pâlnie se adaugă în pahar de 4 g KNO_3 și, continuând amestecarea, se înscriu indicațiile termometrului până la dizolvarea completă a sării. Apoi se continuă amestecarea și când schimbarea temperaturii va fi uniformă, se mai înscriu încă 10 indicații ale termometrului, peste fiecare 30 secunde. Datele obținute se introduc în *tab. 1*.

Tabelul 1

Datele experimentale pentru determinarea Δt

Numărul măsurărilor	Timpul de la începutul experienței, min.	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$, la determinarea		
		K	$\Delta H_{\text{dil.a.}}$	$\Delta H_{\text{sum.}}$

În baza datelor graficului dependenței temperaturii de timp, se determină Δt , apoi capacitatea termică specifică a calorimetrului după formula (4).

b) Determinarea entalpiei de diluare a acidului și a entalpiei de neutralizare

În paharul calorimetric se toarnă 300 ml de apă distilată și se astupă cu capacul dotat cu pâlnie, agitator și termometru. Amestecând conținutul paharului cu agitatorul, se înscriu indicațiile termometrului fiecare 30 secunde (10 măsurări). În momentul celei de a 11-a măsurări în pahar prin pâlnie se adaugă 15 ml soluție de acid clorhidric cu $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/l}$. Agitând neîntrerupt soluția, se prelungeste înscrierea indicațiilor termometrului. Când schimbarea temperaturii va deveni uniformă, se mai înscriu încă 10 indicații ale termometrului. Datele obținute se introduc în *tab. 1*.

Din graficul dependenței temperaturii de timp se determină Δt , apoi entalpia de diluare a acidului după formula:

$$\Delta H_{\text{dil.a.}} = - \frac{\Delta t \cdot K}{c(f_{\text{echiv.}}(\text{HCl})\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}$$

unde: $c(f_{\text{echiv.}}(\text{HCl})\text{HCl})$ este concentrația molară a echivalentului acidului clorhidric, mol/l;
 $v(\text{HCl})$ – volumul acidului clorhidric, l.

Soluția din paharul calorimetric se aruncă, paharul se spală cu apă distilată și în el se toarnă 300 ml soluție de hidroxid de potasiu cu $c(\text{KOH})=0,2 \text{ mol/l}$. În continuare experiența se efectuează ca și cea precedentă. Datele obținute se introduc în *tab. 1*.

Determinând Δt ca și în experiențele precedente, se calculează efectul caloric sumar după formula:

$$\Delta H_{\text{sum.}} = - \frac{\Delta t \cdot K}{c(f_{\text{echiv.}}(\text{HCl})\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}$$

Folosind ecuația (2), se determină entalpia reacției de neutralizare:

$$\Delta H_{\text{neutr.}} = \Delta H_{\text{sum.}} - \Delta H_{\text{dil. a}}$$

702603

Întrebări de control

1. Sarcinile termodinamicii chimice. Tipuri de sisteme termodinamice. Energia internă.
2. Prima lege a termodinamicii. Termochimia. Legea lui Hes și consecințele ei. Entalpia. Entalpii standard.
3. Legea a doua a termodinamicii. Entropia. Entropii standard. Energia Gibbs. Criteriul de desfășurare spontană a proceselor termodinamice.

Întrebări de autocontrol și probleme

1. Ce este termodinamica chimică și ce probleme ea rezolvă?
2. Ce se numește sistem termodinamic? Ce tipuri de sisteme termodinamice cunoașteți? La ce tipuri de sisteme termodinamice se referă organismul uman?
3. Ce este energia internă? Se poate oare determina valoarea absolută a ei?
4. În ce constă esența primei legi a termodinamicii?
5. Ce este entalpia, entalpii standard? Ce tipuri de entalpii cunoașteți?
6. Ce este termochimia, ecuații termochimice?
7. Formulați legea lui Hes. Care sunt consecințele ei? Ce importanță are această lege pentru biochimie și medicină?
8. Ce este entalpia de formare, de ardere, de dizolvare și de neutralizare?
9. Care este esența legii a doua a termodinamicii? Ce este entropia, entropia standard?
10. Ce este probabilitatea termodinamică și care este legătura ei cu entropia?
11. Care sunt particularitățile proceselor ce decurg spontan? Ce este capacitatea de lucru a sistemului și cum ea se schimbă pe parcursul decurgerii spontane a proceselor?
12. Ce este lucrul util și care este legătura lui cu factorul entalpic și entropic?
13. Ce este energia Gibbs? Ce metode de determinare a ei cunoașteți? Ce este energia Gibbs standard?
14. Cum se acordă legea conservării masei substanțelor în reacțiile chimice și prezența efectelor energetice a reacțiilor cu legea lui Einstein $E = mc^2$?

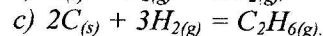
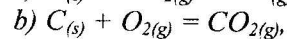
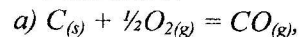
15. Cum se va schimba energia internă a sistemului pe parcursul reacției $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}$, dacă drept consecință se absoarbe 180, 58 kJ de căldură?

$$[U_f > U_i \text{ și } \Delta U > 0]$$

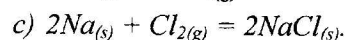
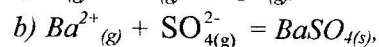
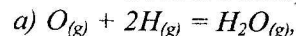
16. Cum se va schimba energia internă a sistemului pe parcursul reacției $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$, având în vedere caracterul ei exotermic?
17. Cum diferă efectele termice Q_p și Q_v la temperatura de 300 K pentru procesul $H_{2(g)} = 2H_{(g)}$?

$$[Q_p - Q_v = 2,49 \text{ kJ}]$$

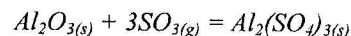
18. În care din reacțiile de mai jos diferența în valorile Q_p și Q_v va fi cea mai mare?



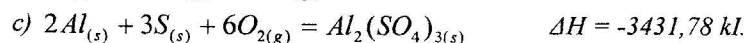
19. Cum se va schimba entalpia la decurgerea reacțiilor:



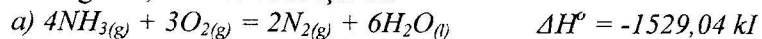
20. Determinați variația entalpiei reacției



în baza următoarelor date:



21. Determinați entalpia de formare din substanțe simple a amoniacului gazos, dacă se cunoaște că:

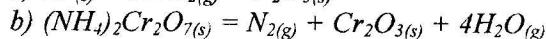
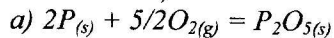


$$[\Delta H_{NH_3} = -45,98 \text{ kJ}]$$

22. Determinați variația entropiei la topirea a 54 g de argint, dacă se știe că temperatura de topire a argintului este 960°C , iar căldura de topire a lui este $104,5 \text{ kJ/mol}$.

$$[4,22 \text{ I/mol}\cdot\text{K}]$$

23. Neefectuând calcule, determinați semnul ΔS pe parcursul următoarelor reacții:



24. Pentru reacția $2A_{2(g)} + B_{2(g)} = 2A_2B_{(g)}$ $\Delta S^{\circ} < 0$. Înseamnă oare aceasta ca reacția din punct de vedere termodinamic este imposibilă?

25. Determinați variația potențialului izobar-izotermic al reacției $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} = CaCO_{3(s)}$ în condiții standard, dacă se știe, că

$$\Delta G_{f,CO_2(g)} = 394,01 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G_{f,CaO(s)} = -601,92 \text{ kJ/mol} \text{ și}$$

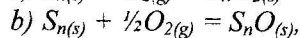
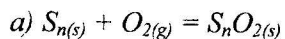
$$\Delta G_{f,CaCO_3(s)} = -1127,68 \text{ kJ/mol}.$$

$$[-131,75 \text{ kJ}].$$

26. În ce direcție va decurge reacția $C_6H_{12} = 3C_2H_4$, dacă la temperatura de 727°C $\Delta G_{f,C_6H_{12}} = -401,61 \text{ kJ/mol}$ și $\Delta G_{f,C_2H_4} = 118,86 \text{ kJ/mol}$?

[Spre dreapta]

27. Care din reacțiile indicate mai jos este mai preferabilă din punct de vedere termodinamic:



dacă se știe că $\Delta H_{f,SnO} = -285,91 \text{ kJ/mol}$ și $\Delta H_{f,SnO_2} = -579,77 \text{ kJ/mol}$?

28. De ce sunt posibile astfel de cazuri, când reacțiile cu $\Delta G < 0$ practic nu decurg?

29. Procesul de obținere a peroxidului de hidrogen din apă și oxigen $2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{2(l)}$, $\Delta H = 196,46 \text{ kJ}$ din punct de vedere termodinamic este imposibil la orice temperatură ($\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$). Prin ce se poate explica formarea peroxidului de hidrogen la radioliza apei?

30. Calculați valoarea lui K_p în condiții standard pentru sistemul $PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$, dacă $\Delta G^{\circ}_{298} = 250 \text{ kJ}$. Faceți concluzie despre stabilitatea termodinamică a PCl_5 în condițiile date.

31. Pentru reacția $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ la 980 K $\Delta H^{\circ}_{298} = 131,3 \text{ kJ}$ și $\Delta S^{\circ}_{298} = 0,134 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$. Determinați constanta de echilibru a reacției la temperatura dată.

Rezolvarea problemei 22

Pentru procesele transformărilor de fază la $P = \text{const}$. $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ și la $V = \text{const}$. $\Delta S = \frac{\Delta U}{T}$

$$\text{Deci, } \Delta S = \frac{104500 \text{ I/mol} \cdot 54 \text{ g}}{108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1233 \text{ K} \cdot \text{mol}} = 4,22 \text{ I/K} \cdot \text{mol}$$

Rezolvarea problemei 31

$$\Delta G^{\circ}_{980} = \Delta H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{298},$$

$$\Delta G^{\circ}_{980} = 131,3 - 980 \cdot 0,131 = 0,$$

$\Delta G^{\circ}_{980} = -2,303RT \lg K$, deci $0 = -2,303 RT \lg K$ și deci $\lg K = 0$, iar $K = \text{antilg}(0) = 1$.

ECHILIBRUL CHIMIC. INFLUENȚA DIFERITOR FACTORI ASUPRA STĂRII ECHILIBRULUI CHIMIC

A. Influența concentrației substanțelor reactante

1. Pentru stabilirea influenței concentrației substanțelor reactante asupra stării echilibrului chimic, luăm drept exemplu reacția de formare a ionilor complecși ai fierului (III) cu ionii de tiocianat SCN^- . Reacția decurge în câteva etape:

$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} + \text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, etc. până la formarea ionilor complecși saturați: $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2+} + \text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Ionii complecși $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ etc. sunt de culoare roșie ca sângele, ionii Fe^{3+} – de culoare galbenă, iar ionii K^+ , SCN^- și Cl^- – incolori.

Cu ajutorul pipetei, într-un pahar se trec 20 ml de apă și câteva picături de soluție saturată de FeCl_3 și KSCN (sau NH_4SCN). Soluția obținută se împarte în patru părți egale în patru eprubete. În prima eprubetă se adaugă câteva picături de soluție concentrată de FeCl_3 , în a doua – câteva picături de soluție saturată de KSCN , în a treia – câteva cristale de KCl , iar eprubeta a patra se lasă pentru comparare. Luând drept bază principiul lui Le Chatelier, lămurii variația culorii soluțiilor din cele trei eprubete. Rezultatele se introduc în tabelul următor:

Substanța adăugată	Variația intensității culorii	Direcția deplasării echilibrului chimic

2. Introduceți într-o eprubetă 3 ml de acid acetic, iar în alta 5 ml de apă. Adăugați în ambele eprubete 2–3 picături soluție de metiloranj. Eprubeta cu apă servește în calitate de etalon, iar în eprubeta cu acid acetic adăugați puțin acetat de sodiu. Ce se observă? Cum se schimbă concentrația ionilor de hidrogen în soluție după adăugarea sării? Lămurii fenomenul observat pe baza legii acțiunii maselor.

3. Introduceți într-o eprubetă 3 ml de acid clorhidric cu $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ și o bucatică de zinc metalic. Când eliminarea hidrogenului va

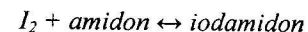
deveni destul de intensivă, adăugați 1–2 g de acetat de sodiu. Lămurii schimbarea vitezei de eliminare a hidrogenului. Scrieți ecuația reacției sub formă moleculară și ionică.

4. Turnați în două eprubete câte 3 ml soluție de hidroxid de sodiu cu $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$. În una din ele adăugați aproximativ 2 g clorură de amoniu și agitați conținutul eprubetei până la dizolvarea completă a sării. În ambele eprubete adăugați câte 1–2 ml soluție de clorură de magneziu. De ce în una din eprubete nu se observă căderea precipitatului? Lămurii cele observate pe baza schimbării concentrației ionilor de hidroxil.

5. Introduceți în două eprubete câte 6–8 picături soluție de amoniac cu $c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ și câte o picătură soluție alcoolică de fenolftaleină. În una din eprubete adăugați câteva cristale de NH_4Cl , amestecați cu un bețișor de sticlă și comparați intensitatea culorii soluțiilor în ambele eprubete. Scrieți ecuația reacției de ionizare a $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și lămurii cum se deplasează echilibrul de ionizare în soluția amoniacului și cum se schimbă concentrația ionilor de hidroxil la adăugarea ionilor de amoniu.

B. Influența temperaturii

În două eprubete introduceți câte 4–5 ml soluție de amidon și adăugați câte 2–3 picături soluție de iod cu $c(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/l}$. Ultimul formează cu amidonul un compus de culoare albastră:



Una din eprubete o lăsați pentru comparare, iar cealaltă o încălziți puțin la baia de apă, apoi o lăsați să se răcească. Ce ați observat? Trageți concluzia despre efectul termic al reacției de obținere a iodamidonului (exo- sau endotermic). Formulați factorul influenței temperaturii asupra deplasării echilibrului chimic.

Întrebări de control

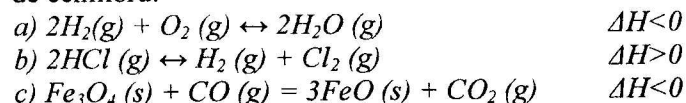
1. Reacții reversibile și ireversibile. Echilibrul chimic.
2. Legea acțiunii maselor. Constante de echilibru K_c , K_p , K_a și legătura dintre ele.
3. Ecuația izotermei reacției chimice și importanța practică a ei.
4. Ecuația lui Van't Hoff și importanța ei pentru determinarea funcțiilor ΔH^0 și ΔS^0 .
5. Ecuația izobarei reacției chimice și importanța ei pentru prezicerea influenței temperaturii asupra deplasării echilibrului chimic.

6. Principiul deplasării echilibrului chimic (principiul lui Le Chatelier - Braun).

Întrebări de autocontrol și probleme

1. Ce reacție se caracterizează prin constanta echilibrului chimic? De care factori depinde constanta de echilibru?
2. Pe baza cărei legi se deduce constanta de echilibru?
3. Care substanțe, inițiale sau finale, vor predomina la starea de echilibru, dacă a) $K \ll 1$ și b) $\Delta G_{298}^0 \ll 0$?
4. Se va schimba oare corelația dintre concentrațiile de echilibru în sistemul $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ în funcție de faptul care din substanțe va fi luată în calitate de substanță inițială, N_2O_4 sau NO_2 ?
5. Influențează oare prezența catalizatorului asupra constantei de echilibru?

6. În ce direcție va deplasa echilibrul chimic în următoarele sisteme de echilibru:



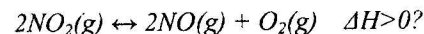
la mărirea presiunii, la mărirea temperaturii?

7. În ce direcție va deplasa echilibrul reacției



la a) mărirea volumului sistemului, b) condensarea vaporilor de apă?

8. Cum se poate micșora descompunerea NO_2 , ce are loc conform reacției



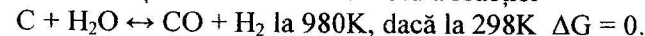
9. La o temperatură oarecare concentrațiile de echilibru a reagenților reacției reversibile $2NO(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ au constituit: $c(NO) = 0,04 \text{ mol/l}$; $c(O_2) = 0,06 \text{ mol/l}$; $c(NO_2) = 0,02 \text{ mol/l}$. Determinați constanta de echilibru și concentrațiile inițiale ale NO și O_2 .

$$[K = 4,16; c_i(NO) = 0,06 \text{ mol/l}; c_i(O_2) = 0,07 \text{ mol/l}].$$

10. Reacția $2NO(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow 2NOCl(g)$ decurge într-un vas cu capacitatea de 5 l. Componenta amestecului la starea de echilibru constituie: 15 g NO ; 35,5 g Cl_2 și 32,75 g $NOCl$. Determinați constanta de echilibru a reacției și concentrațiile inițiale ale NO și Cl_2 .

$$[K = 10; c(NO) = 0,2 \text{ mol/l}; c(Cl_2) = 0,15 \text{ mol/l}].$$

11. Determinați constanta de echilibru a reacției



$$[K = 1]$$

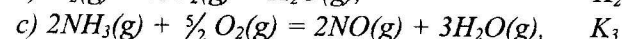
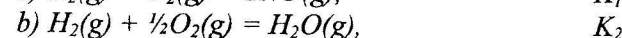
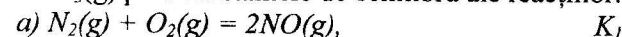
12. Constanta de echilibru K_p a reacției $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ la temperatura de $600^\circ C$ este egală cu $1,67 \cdot 10^{-6}$. Calculați constanta K_c la temperatura dată.

$$[K_c = 12,12]$$

13. Determinați concentrațiile de echilibru ale substanțelor reactante în reacția $CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$, dacă $K_c = 1$ la temperatura de $800^\circ C$ și până la reacție s-au amestecat 3 mol de CO și 4 mol H_2O .

$$[c_e(CO) = 1,3 \text{ mol/l}; c_e(H_2O) = 2,3 \text{ mol/l}; c_e(CO_2) = c_e(H_2) = 1,7 \text{ mol/l}]$$

14. Exprimați constanta de echilibru a reacției $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$ prin constantele de echilibru ale reacțiilor:



$$[K = K_1 \cdot K_2^3 \cdot 1/K_3].$$

15. Constanta echilibrului chimic a reacției reversibile $N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO(g)$ la o temperatură oarecare este egală cu 1. În ce raport de volume trebuie de amestecat azotul și oxigenul, pentru ca către momentul stabilirii echilibrului să reacționeze 25% de azot?

Rezolvare: Notăm concentrațiile inițiale ale azotului și oxigenului prin x și y respectiv. Dacă reacția decurge într-un vas închis și raportul volumelor gazelor sunt proporționale raportului molar al lor, mărimile x și y vor fi proporționale volumelor azotului și oxigenului. Conform condițiilor problemei au reacționat 25% de azot, ce constituie $0,25 \cdot x \text{ mol}$. Conform ecuației reacției cu această cantitate de substanță a azotului va reacționa $0,25 \cdot x \text{ mol}$ de oxigen și se va forma $0,5 \cdot x \text{ mol}$ de NO . Deci, concentrațiile de echilibru ale reactanților vor constitui: $c(N_2) = x - 0,25x = 0,75x \text{ mol/l}$; $c(O_2) = y - 0,25x \text{ mol/l}$; $c(NO) = 0,5 \cdot x \text{ mol/l}$.

$$K_c = \frac{c^2(NO)}{c(N_2) \cdot c(O_2)}; \quad 1 = \frac{(0,5 \cdot x)^2}{0,75x \cdot (y - 0,25x)} = \frac{0,25x}{0,75(y - 0,25x)},$$

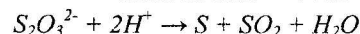
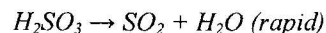
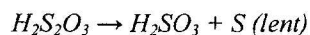
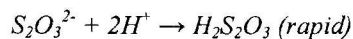
de unde: $x : y = 12 : 7$.

**CINETICA CHIMICĂ. CERCETAREA INFLUENȚEI
CONCENTRAȚIEI SUBSTANȚELOR REACTANTE ȘI A
TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI REACȚIEI CHIMICE**

Tiosulfatul de sodiu se descompune în soluție la acțiunea acidului sulfuric conform următoarei ecuații sumare:



Reacția consta din următoarele stadii:



Viteza procesului sumar este determinat de stadiul al doilea (cel mai lent).

A. Dependența vitezei reacției de concentrație.

În cinci eprubete se măsoară din biuretă soluție de tiosulfat de sodiu cu $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ și apă (volumele sunt indicate în tabelul prezentat în continuare). În alte cinci eprubete se măsoară din biuretă câte 5 ml soluție de acid sulfuric cu $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/l}$. Se amestecă câte două soluții pregătite de $Na_2S_2O_3$ și H_2SO_4 (prima soluție se adaugă în a doua) și se fixează timpul până la apariția tulburării în fiecare eprubetă. Rezultatele obținute se înscriu în următorul tabel:

VOLUMUL, ml			$c(a) = \frac{0,1a}{a+b+c}$	τ, s	$v_{con} = \frac{1}{\tau}, s^{-1}$
$Na_2S_2O_3(a)$	$H_2O, (b)$	$H_2SO_4, (c)$			
1	4	5			
2	3	5			
3	2	5			
4	1	5			
5	0	5			

În aceasta și în următoarea experiență se măsoară nu viteza de reacție, ci intervalul de timp între începutul reacției și rezultatul ei vizibil. Este evident că acest interval de timp este invers proporțional cu viteza de reacție și de aceea mărimea $1/\tau$ vom numi-o viteza convențională de reacție v_{con} . Conform datelor experimentale se construiește graficul dependenței vitezei de descompunere a tiosulfatului de sodiu de concentrația lui. Pe baza acestei dependențe trageți concluzia despre ordinul acestei reacții.

B. Dependența vitezei reacției de temperatură

În trei eprubete numerotate se măsoară cu ajutorul biuretei (sau pipetei) câte 5 ml soluție de tiosulfat de sodiu cu $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/l}$, iar în alte trei – câte 5 ml soluție de acid sulfuric cu $c(H_2SO_4) = 1,0 \text{ mol/l}$. Toate eprubetele se introduc într-un pahar cu apă și peste 5–7 minute, măsurând temperatura apei din pahar, se amestecă împreună conținutul unei perechi de eprubete cu H_2SO_4 și $Na_2S_2O_3$ și se fixează timpul până la apariția tulburării.

După aceasta, se adaugă în pahar puțină apă fierbinte astfel ca temperatura apei din pahar să se mărească aproximativ cu $10^{\circ}C$.

Se mențin la această temperatură alte două perechi de eprubete cu soluții de H_2SO_4 și $Na_2S_2O_3$ timp de 5–7 minute, apoi se amestecă conținutul lor și se determină la fel timpul până la apariția tulburării. Experiența cu ultima pereche de eprubete se efectuează la o temperatură cu aproximativ $20^{\circ}C$ mai înalt decât cea inițială. Rezultatele se înscriu în următorul tabel:

$t, ^{\circ}C$	$\frac{1}{T}, K^{-1}$	τ, s	$v_{con} = 1/\tau, s^{-1}$	$lg v$

a) Se construiește graficul dependenței vitezei reacției de temperatură și se determină caracterul acestei dependențe. Folosind valorile experimentale ale vitezei reacției la diferite temperaturi, determinați coeficientul de temperatură a vitezei

b) Se construiește graficul dependenței $lg v = f(1/T)$, se determină tangența unghiului de înclinare a dreptei obținute și energia de activare după formula:

$$E_a = -2,303 R \text{ tg } \alpha$$

Întrebări de control

1. Obiectul cineticii chimice. Noțiuni de viteză a reacției.
2. Postulatul de bază a cineticii chimice. Constanta de viteză a reacției. Ordinul reacției.
3. Reacții simple și compuse. Molecularitatea. Noțiuni de mecanism al reacției.
4. Ecuațiile cinetice ale reacțiilor de ordinul zero, unu și doi. Perioada de înjumătățire (semidezagregare).
5. Dependența vitezei reacției de temperatură. Regula lui Van't Hoff. Ecuația lui Arrhenius. Energia de activare și metodele de determinare a ei.

Întrebări de autocontrol și probleme

1. Ce studiază cinetica chimică?
2. Ce este viteza reacției chimice?
3. Ce este molecularitatea reacțiilor? Aduceți exemple de reacții mono-, bi- și trimoleculare.
4. Ce se numește mecanismul reacției?
5. Care este esența fizică a constantei vitezei de reacție?
6. Ce este ordinul reacției?
7. Cum se determină constanta vitezei reacției de ordinul zero și unu prin metoda grafică?
8. Ce se numește perioada de înjumătățire și cu ce este egală ea pentru reacțiile de ordinul întâi?
9. Ce se numește energie de activare și cum se determină prin metoda grafică și de calcul?
10. Scrieți expresiile dependenței vitezei reacției de concentrația substanțelor reactante pentru reacțiile:
a) $A_{(g)} + 2B_{(g)} = C_{(g)}$;
b) $2A_{(l)} + B_{(g)} = C_{(g)}$;
c) $A_{(l)} + 2B_{(l)} = C_{(l)}$;
d) $A_{(sol)} + 2B_{(sol)} = C_{(sol)}$.
11. Viteza reacției chimice $2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$ la concentrațiile substanțelor reactante $c(NO) = 0,3 \text{ mol/l}$ și $c(O_2) = 0,15 \text{ mol/l}$, este egală cu $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$. Determinați constanta vitezei reacției.
[$8,9 \cdot 10^{-2} \text{ l}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$]
12. Reacția decurge conform ecuației $H_{2(g)} + I_{2(g)} = 2HI_{(g)}$. La o temperatură oarecare constanta de viteză a acestei reacții este egală cu 0,16. Concentrațiile inițiale ale substanțelor reactante sunt:

$c(H_2) = 0,04 \text{ mol/l}$; $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/l}$. Calculați viteza inițială a reacției și viteza ei către momentul de timp, când concentrația hidrogenului se va micșora de două ori.

$$[V_1 = 3,2 \cdot 10^{-4}; V_2 = 9,6 \cdot 10^{-5}]$$

13. De câte ori e necesar de mărit presiunea amestecului gazos pentru ca viteza reacției trimoleculare $2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$ să se mărească de 1000 de ori?
[de 10 ori]
14. De câte ori trebuie de mărit concentrația substanței A, pentru ca la micșorarea concentrației substanței B de 4 ori viteza reacției $2A_{(g)} + B_{(g)} = C_{(g)}$ să rămână fără schimbare?
[de 2 ori]
15. Coeficientul de temperatură a vitezei unei oarecare reacții este egal cu 3. Cum se va schimba viteza acestei reacții la ridicarea temperaturii de la 80 până la 130°C?
[se va mări de 243 ori]
16. Sunt posibile oare reacții cu energia de activare egală cu zero? În care din reacțiile de mai jos energia de activare este egală cu zero și în care este aproape de zero?
a) $Ba^{2+}_{(sol)} + SO_4^{2-}_{(sol)} = BaSO_{4(s)}$;
b) $2H_{(g)} + O_{(g)} = H_2O_{(g)}$;
c) $H^+_{(sol)} + OH_{(sol)} = H_2O_{(l)}$;
d) $H_{(g)} + OH_{(g)} = H_2O_{(g)}$.
17. Energia de activare a unei reacții constituie 83,6 kJ/mol, iar a altei – 167,2 kJ/mol. Pentru care din aceste reacții și de ce coeficientul de temperatură va fi mai mare?
18. Poate oare ca dependența vitezei reacției $2MnO_4^- + 5S^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O$ de concentrație să se exprime prin formula: $v = k \cdot c_{MnO_4^-}^2 \cdot c_{S^{2-}}^5 \cdot c_{H^+}^{16}$?
19. În ce direcție se va deplasa echilibrul reacției $A_{(g)} + 2B_{(g)} = 2C_{(g)} + Q$ kJ, dacă presiunea se va mări de 3 ori, iar temperatura cu 20°C? Coeficientul de temperatură a vitezei reacției exotermice este egal cu 2, iar acelei endotermice – cu 3.
[spre dreapta]
20. Constanta vitezei reacției la 20°C este egală cu $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, iar la 40°C cu $2,75 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Calculați energia de activare a acestei reacții.

21. Determinați coeficientul de temperatură a vitezei reacției, dacă constanta vitezei ei la 100°C este egală cu $6 \cdot 10^{-4}$, iar la 150°C – cu $7,2 \cdot 10^{-2}$ l/mol·s.
22. Constanta vitezei unei reacții de ordinul întâi este egală cu $4,6 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹. Determinați timpul pe parcursul căruia cantitatea inițială de substanță de va consuma la 1/5.
23. Cum se va schimba viteza reacției $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$, dacă concentrația NO se va mari de 3 ori?
24. Cu câte grade trebuie de mărit temperatura pentru ca viteza reacției să crească de 5 ori? Coeficientul de temperatură a vitezei reacției este egal cu 1,8.
25. De câte ori se va mări viteza reacției la 298K, dacă energia de activare a ei în prezența catalizatorului se va micșora de 4 ori?

Rezolvarea problemei 13

Notăm la presiunea inițială: $c_{\text{NO}} = a$ mol/l și $c_{\text{O}_2} = b$ mol/l. Atunci viteza reacției va fi:

$v_1 = k \cdot a^2 \cdot b$. În caz de mărire a presiunii de x ori, concentrația substanțelor reactante la fel se va mări de x ori: $c_{\text{NO}} = a \cdot x$ mol/l și $c_{\text{O}_2} = b \cdot x$ mol/l. La aceasta viteza reacției va fi: $v_2 = k \cdot (ax)^2 \cdot (bx) = k \cdot a^2 \cdot b \cdot x^3$. Conform condițiilor problemei $v_2 = 1000 \cdot v_1$, deci: $k \cdot a^2 \cdot b \cdot x^3 = 1000 \cdot k \cdot a^2 \cdot b$, de unde:

$$x = \sqrt[3]{1000} = 10.$$

Rezolvarea problemei 19

Pentru substanțele gazoase mărirea presiunii este echivalentă cu mărirea concentrației. Din acest motiv, în caz de mărire a presiunii de 3 ori, viteza reacției directe $v_1 = k_1 \cdot c_A \cdot c_B^2$ va crește de 27 de ori:

$v_1 = k_1 \cdot 3c_A \cdot (3c_B)^2 = 27 \cdot k_1 \cdot c_A \cdot c_B^2$, iar viteza reacției inverse va crește de 9 ori: $v_2 = k_2 \cdot (3c_c)^2 = 9 \cdot k_2 \cdot c_c^2$.

Mărirea temperaturii cu 20°C va majora suplimentar viteza reacției directe de 4 ori:

$v_2 = v_1 \cdot \gamma_{10}^2 = v_1 \cdot 2^2 = 4 \cdot v_1$, iar a reacției inverse – de 9 ori: $v_2 = v_1 \cdot 3^2 = 9 \cdot v_1$.

Deci, viteza reacției directe va crește de $27 \cdot 4 = 108$ ori, iar a celei inverse – de $9 \cdot 9 = 81$ ori, prin urmare, echilibrul se va deplasa spre dreapta.

REAȚII DE OXIDOREDUCERE. INFLUENȚA pH-ULUI ASUPRA REACȚIILOR DE OXIDOREDUCERE

Reacțiile de oxidoreducere sunt influențate de o serie de factori, cum ar fi: mediul de reacție (respectiv pH-ul soluției, tăria ionică, prezența unor substanțe complexante etc.), concentrația reactanților, temperatura, catalizatorii etc. Dintre toți acești factori, vom examina, în special, natura mediului de reacție (pH-ul), deoarece ultimul determină natura produselor de reacție și, prin urmare, este absolut necesar de a cunoaște comportarea oxidanților și reducătorilor în mediile acid, neutru și bazic.

1. Reacții de oxidoreducere în mediu acid. În scopul creării mediului acid de reacție, se folosește acidul sulfuric. Acidul clorhidric manifestă proprietăți reducătoare, iar acidul azotic este un oxidant puternic, fapt ce ar putea provoca reacții secundare.

a) Într-o eprubetă se introduce 3 ml soluție de FeSO_4 , apoi se adaugă un volum egal de acid sulfuric diluat și 1 ml soluție permanganat de potasiu. Culoarea violetă a permanganatului dispare datorită reacției ce are loc. Scrieți ecuația reacției.

b) La 2 ml soluție de sulfid de sodiu se adaugă un volum egal de acid sulfuric diluat și 1 ml soluție permanganat de potasiu. Ce se observă? Scrieți ecuația reacției.

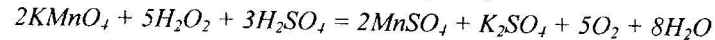
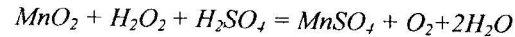
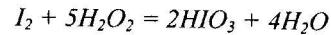
c) La 3 picături soluție de KI adăugați 2 ml soluție de acid sulfuric și 2–3 picături soluție de iodat de potasiu (KIO_3). Lămuriți cele observate și scrieți ecuația reacției respective.

d) Demonstrați experimental că nitritul de sodiu în mediu acid are proprietăți reducătoare față de bicromatul de potasiu, conform reacției:



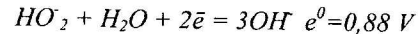
e) Într-o eprubetă cu strujitură de cupru se adaugă 2 ml soluție de acid azotic concentrat. Ce gaz se degajă? Scrieți ecuația reacției. În cazul dat acidul azotic îndeplinește funcțiile de oxidant și remediu de reacție. Câte molecule de acid azotic, necesare pentru reacție, joacă rolul de oxidant?

EXPERIENȚE DE LABORATOR

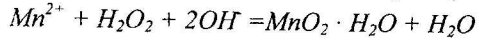
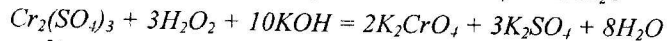
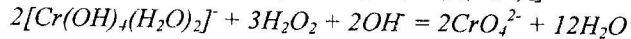
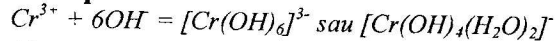


B. Proprietățile oxidoreducătoare ale H_2O_2 în mediu bazic

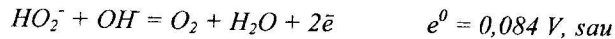
1. Proprietățile oxidante



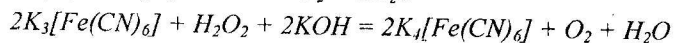
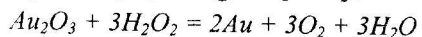
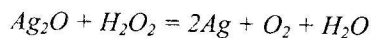
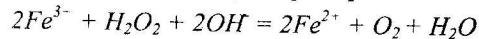
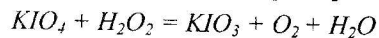
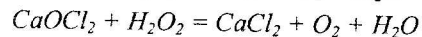
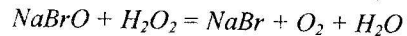
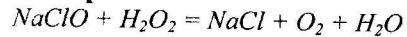
Exemple:



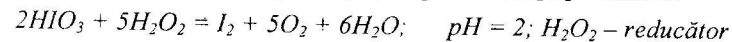
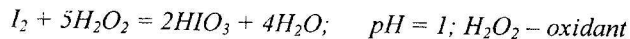
2. Proprietăți reducătoare



Exemple:

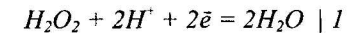
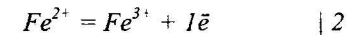
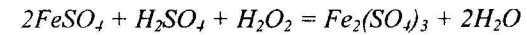


Dacă între H_2O_2 și alți reactanți sunt posibile reacții alternative, atunci va decurge cea reacție, care conduce la o micșorare mai puternică a energiei libere a sistemului. Mersul reacției dintre H_2O_2 și alte substanțe depinde de natura ultimelor, stabilitatea produselor finale, concentrație, pH-ul mediului și temperatura soluției, la care are loc reacția. Uneori schimbarea neînsemnată a pH-ului mediului conduce la acțiuni oxidoreducătoare contrare ale H_2O_2 . De exemplu:



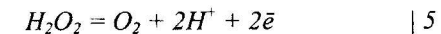
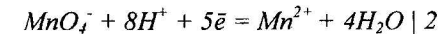
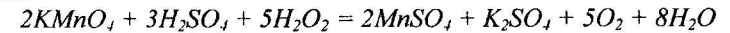
1. Acțiunea oxidantă a H_2O_2 în mediu acid

La soluția proaspăt preparată de $FeSO_4$ acidulată cu H_2SO_4 diluat adăugați soluție de H_2O_2 . Se observă trecerea culorii de la verde la galben, ce se explică pe baza reacției:



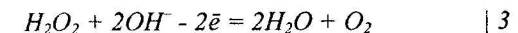
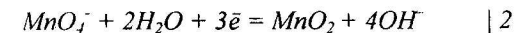
2. Acțiunea reducătoare a H_2O_2 în mediu acid

Turnați într-o eprubetă 1 ml soluție de permanganat de potasiu, 2 ml de acid sulfuric diluat și 2 ml H_2O_2 . Se observă decolorarea soluției violete:



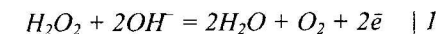
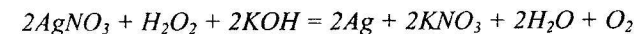
3. Acțiunea reducătoare a H_2O_2 în mediu neutru

La adăugarea a câtorva picături de H_2O_2 la soluția $KMnO_4$ se observă decolorarea soluției violete și apariția unui precipitat brun de MnO_2 :



4. Acțiunea reducătoare a H_2O_2 în mediu bazic

Într-o eprubetă cu soluție alcalinizată de $AgNO_3$ se introduce soluție de H_2O_2 . Se observă apariția unui precipitat negru de Ag :



Întrebări de control la lucrările de laborator nr.6 și nr.7

1. Reacții de oxidoreducere: oxidare, reducere, oxidant, reducător.

- Tipuri de reacții redox: intermoleculare, intramoleculare, de disproporționare (dismutare).
- Metodele de egalare a reacțiilor de oxidoreducere: metoda bilanțului electronic și metoda semireacțiilor (ionoelectronică).
- Determinarea direcției și gradului de desfășurare a reacțiilor de oxidoreducere după valorile potențialilor standarde de oxidoreducere.

Întrebări de autocontrol și probleme

- Care reacții se numesc de oxidoreducere?
- Ce este oxidarea și reducerea? Aduceți exemple de astfel de procese.
- Care substanțe se numesc oxidanți și care reducători? Aduceți exemple.
- Care este importanța proceselor de oxidoreducere pentru natura vie?
- Care reacții de oxidoreducere se numesc intermoleculare? Aduceți exemple.
- Care reacții de oxidoreducere se numesc intramoleculare? Aduceți exemple.
- Ce sunt reacții redox de disproporționare? Aduceți exemple.
- La ce tipuri de reacții de oxidoreducere se referă următoarele reacții:
 - $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$
 - $3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$
- Cum se alcătuesc reacțiile de oxidoreducere prin metoda bilanțului electronic? Aduceți exemple.
- Cum se alcătuesc reacțiile de oxidoreducere prin metoda semireacțiilor în mediu acid, neutru și bazic? Aduceți exemple.
- Depind oare reacțiile de oxidoreducere de pH-ul mediului? Alcătuiți ecuațiile reacțiilor de interacțiune dintre soluția de permanganat de potasiu și soluția de sulfid de sodiu în mediu acid, neutru și bazic prin metoda bilanțului electronic și metoda semireacțiilor.
- Ionul Cr^{3+} este reducător, iar NO_3^- oxidant. E posibilă oare reacția între acești ioni, în urma căreia ionul Cr^{3+} se va oxida până la ionul de bicromat $Cr_2O_7^{2-}$, iar NO_3^- se va reduce până la NO.

- Ce este potențialul de oxidoreducere? Care este mecanismul apariției lui?
- Cum se determină direcția de desfășurare a reacțiilor de oxidoreducere după valorile potențialelor standarde de oxidoreducere?
- Avem soluții de clorură de fier (III) și soluțiile halogenurilor de potasiu (KF, KCl, KBr, KI). Cu care dintre halogenuri va interacționa clorura de fier (III)? De ce? Scrieți ecuația reacției.
- Cum se determină gradul de desfășurare a reacțiilor de oxidoreducere după valoarea constantei de echilibru?
- Se poate, pe baza legii a doua a termodinamicii, de determinat direcția și gradul de desfășurare a reacțiilor de oxidoreducere? Dacă da, apoi cum?
- Care este legătura dintre potențialul izobar-izotermic și forța electromotrică a elementului galvanic (a reacției redox)?
- Determinați gradul de desfășurare a reacției $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$, dacă se știe, ca $e^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,51 V$ și $e^0_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} = 0,77 V$.
- Aduceți exemple de reacții de oxidoreducere intramoleculare și de disproporționare a acidului azotos sau a sărurilor lui.
- În ce mediu, acid sau bazic, proprietățile oxidante ale acidului azotos sunt mai pronunțate, dacă:

$$NO + H_2O + \bar{e} = HNO_2 + H^+ \quad e^0_{o/r} = 0,99 V$$

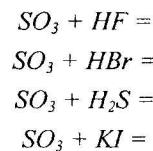
$$NO + 2OH^- - \bar{e} = NO_2^- + H_2O \quad e^0_{o/r} = -0,46 V$$
- Pe baza potențialelor de oxidoreducere indicate mai jos, determinați ce rol va juca acidul azotos în reacțiile cu ionii de iodură și permanganat?

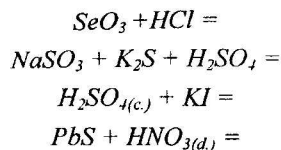
$$HNO_2 + H_2O - 2\bar{e} = NO_3^- + 3H^+ \quad e^0_{o/r} = 0,94 V$$

$$HNO_2 + H^+ + \bar{e} = NO + H_2O \quad e^0_{o/r} = 0,99 V$$

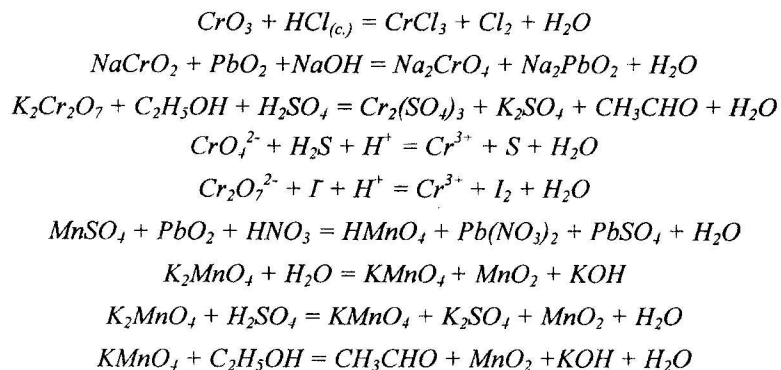
$$2I^- - 2\bar{e} = I_2 \quad e^0_{o/r} = 0,54 V$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O \quad e^0_{o/r} = 1,51 V$$
- Terminați ecuațiile reacțiilor:

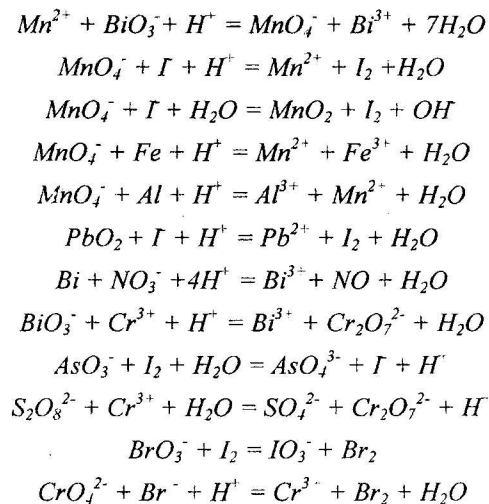




24. Prin metoda bilanțului electronic egalați următoarele reacții de oxidoreducere:

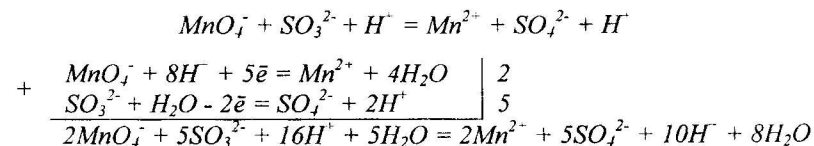


25. Prin metoda semireacțiilor egalați următoarele reacții de oxidoreducere. Scrieți-le sub formă moleculară.

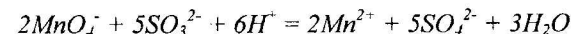


Răspuns la întrebarea a 10-a

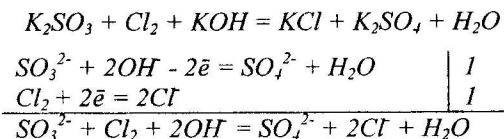
1. *Mediu acid.* În partea semireacției cu mai puțin oxigen se adaugă H_2O , iar în partea opusă – ioni de hidrogen H^+ :



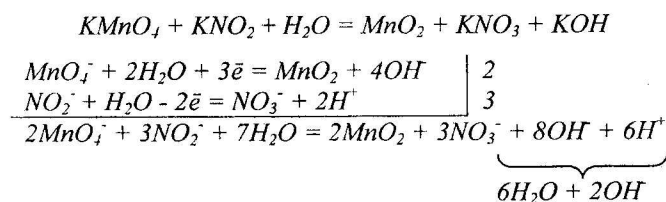
după simplificare:



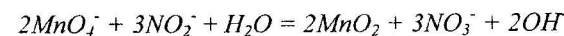
2. *Mediu bazic.* În partea semireacției cu mai puțini atomi de oxigen se adaugă ioni de hidroxil OH^- , iar în partea opusă – molecule de apă:



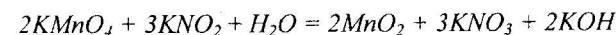
3. *Mediu neutru.* Se adaugă apă în partea stângă a ambelor semireacții. Dacă până la adaugarea apei în partea stângă este mai mult oxigen, apoi în partea dreaptă se adaugă ioni de hidroxil (OH^-); dacă în partea stângă oxigen e mai puțin, apoi în partea dreapta a semireacției se adaugă ioni de hidrogen H^+ :



după simplificare:



sub formă moleculară:



Forma oxidantă și redusă	Procesul electrochimic	e^0, V
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,870
$Cl_2/2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,359
$Br_2/2Br^-$	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065
$I_2/2I^-$	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,535
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	- 0,440
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	- 0,763
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	- 1,662
Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	- 3,045
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	- 0,126
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,799
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,337
$2H^+/H_2(pH = 7)$	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	- 0,414
$2H^+/H_2(pH = 0)$	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,000
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	- 0,93
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	0,17
SO_4^{2-}/S	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons S + 4H_2O$	0,36
H_2SO_3/S	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0,45
MnO_4^-/MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,588
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
NO_3^-/NO_2	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	0,79
NO_3^-/NH_4^+	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	0,92
NO_3^-/HNO_2	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94
NO_3^-/NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,96
$CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	- 0,13
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
PbO_2/Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$	- 0,93

SOLUȚIILE. MODURILE DE EXPRIMARE A CONCENTRAȚIEI SOLUȚIILOR. PREPARAREA SOLUȚIILOR CU CONCENTRAȚIA DATĂ

1. Prepararea soluției de acid sulfuric cu concentrația molară sau concentrația molară a echivalentului dat

Cu ajutorul areometrului măsurăm densitatea soluției inițiale și folosind datele din îndreptar, calculăm partea de masă a H_2SO_4 . Ulterior calculăm volumul soluției inițiale de H_2SO_4 necesar pentru prepararea soluției cu concentrația dată.

Exemplu. Preparăm 250 ml soluție de acid sulfuric cu $c(H_2SO_4) = 0,5 \text{ mol/l}$ din soluția dată.

1) Presupunem că densitatea soluției inițiale de acid, măsurată cu ajutorul areometrului, este egală $\rho_1 = 1,075 \text{ g/ml}$. Datele din îndreptar mai apropiate de această valoare sunt 1,069 și 1,083 g/ml, ce corespund părților de masă ale acidului, egale cu 10 și 12% respectiv. Așadar, la schimbarea părții de masă a acidului cu 2% densitatea soluției s-a schimbat cu 0,014 g/ml ($1,083 - 1,069 = 0,014$). Valoarea densității soluției de cercetat se deosebește de valoarea mai mică din tabel cu 0,006 g/ml ($1,075 - 1,069 = 0,006$), ce corespunde schimbării părții de masă cu:

$$\frac{2 \cdot 0,006}{0,014} = 0,857 \approx 0,86\%$$

Deci, partea de masă a acidului sulfuric în soluția inițială este egală cu $10 + 0,86 = 10,86\%$.

2) Calculăm volumul soluției inițiale V_1 necesar pentru prepararea a 250 ml soluție cu $c(H_2SO_4) = 0,5 \text{ mol/l}$.

a) Masa H_2SO_4 în soluția inițială va fi:

$$m_1(H_2SO_4) = \omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1 \quad (1)$$

b) Cantitatea de substanță a H_2SO_4 în această soluție:

$$n_1(H_2SO_4) = \frac{\omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1}{M(H_2SO_4)} \quad (2)$$

c) Cantitatea de substanță a H_2SO_4 în soluția inițială trebuie să fie egală cu cantitatea de substanță a H_2SO_4 în soluția finală, prin urmare

$$n_1(H_2SO_4) = n_2(H_2SO_4) = c_2(H_2SO_4) \cdot V_2 \quad (3)$$

d) Egalăm ecuațiile (2) și (3):

$$\frac{\omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1}{M(H_2SO_4)} = c_2(H_2SO_4) \cdot V_2, \text{ de unde:}$$

$$V_1 = \frac{c_2(H_2SO_4) \cdot V_2 \cdot M(H_2SO_4)}{\omega_1 \cdot \rho_1} = \frac{0.5 \cdot 0.25 \cdot 98}{0.1086 \cdot 1.075} = 104.97 \approx 105 \text{ ml}$$

Deci, pentru prepararea soluției date sunt necesare 105 ml soluție inițială de acid și 145 ml de apă (250–105).

În balonul cotat cu capacitatea de 250 ml turnați apă distilată (aproximativ $\frac{1}{4}$ din volumul ei) și adăugați 105 ml soluție inițială de acid, apoi aduceți nivelul soluției în balon până la cotă, adăugând apă și agitănd mereu soluția obținută. Măsurati cu areometrul densitatea soluției obținute, calculați partea de masă a acidului în soluția dată, apoi concentrația molară și concentrația molară a echivalentului:

$$c(H_2SO_4) = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M(H_2SO_4)} \quad \text{și} \quad c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M(\frac{1}{2}H_2SO_4)}$$

2. Prepararea unei anumite mase de soluție de acid sulfuric cu partea de masă dată din soluții cu părțile de masă ale acidului mai mică (1) și mai mare (2)

Măsurati cu areometrul densitățile soluțiilor 1 (ρ_1) și 2 (ρ_2) și calculați părțile de masă a H_2SO_4 în aceste soluții așa cum e descris în experiența 1.

Calculați masele și volumele soluțiilor 1 și 2, necesare pentru prepararea soluției de H_2SO_4 cu partea de masă dată. Treceți în balon volumele calculate ale soluțiilor 1 și 2 și agitați. Măsurati densitatea soluției obținute și calculați partea de masă a acidului.

3. Prepararea soluției de clorură de calciu cu partea de masă dată din cristalohidrat

Calculați masele cristalohidratului $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ și apei necesare pentru prepararea unei anumite mase de soluție cu $\omega(CaCl_2)$ dată. Cântăriți masa calculată de cristalohidrat pe balanța tehnică, introduceți-o în

balon și adăugați cantitatea necesară (calculată) de apă. După prepararea soluției, măsurați densitatea ei și, folosind tabelul de mai jos, determinați partea de masă a clorurii de calciu.

Tabel

Densitatea soluțiilor apoase ale unor acizi, baze și a clorurii de calciu la 15°C (g/ml)

$\omega, \%$	H_2SO_4	HCl	KOH	NaOH	$CaCl_2$
1	-	-	-	-	1,007
2	1,013	1,009	1,016	1,023	1,015
4	1,027	1,019	1,033	1,046	1,032
6	1,040	1,029	1,048	1,069	1,049
8	1,055	1,039	1,065	1,092	1,066
10	1,069	1,049	1,082	1,115	1,083
12	1,083	1,059	1,100	1,137	1,101
14	1,098	1,069	1,118	1,159	1,120
16	1,112	1,079	1,137	1,181	1,139
18	1,127	1,083	1,156	1,213	1,158
20	1,143	1,100	1,176	1,225	1,177

Întrebări de control

- Soluții ca sisteme termodinamce. Termodinamica dizolvării.
- Modurile de exprimare a concentrației soluțiilor:
 - partea de masă;
 - partea de volum;
 - fracția molară;
 - concentrația molară;
 - concentrația molară a echivalentului;
 - concentrația molară.
- Echivalentul. Factorul de echivalență și determinarea lui.

Probleme

- Determinați masa apei necesară pentru prepararea soluției cu masa de 30 g cu partea de masă a substanței dizolvate egală cu 5%.
- În soluția cu volumul de 500 cm³ ($\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$) se conține substanță dizolvată cu masa de 100 g. Determinați partea de masă a substanței dizolvate.

3. Calculați masa clorurii de calciu, ce se conține în soluția cu volumul de 70 cm^3 cu $\omega(\text{CaCl}_2) = 15\%$ ($\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$).
4. Ce mase de apă și $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sunt necesare pentru prepararea soluției cu masa de 3 kg cu $\omega(\text{CuSO}_4) = 15\%$?
5. Care este partea de masă a sulfatului de sodiu în soluția, obținută prin dizolvarea a doi mol de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ în 1000 g de apă?
6. S-a amestecat soluție cu masa de 300 g cu partea de masă a substanței dizolvate egală cu 25% cu o masă oarecare de soluție cu partea de masă a aceleiași substanțe egală cu 3%. S-a obținut soluție cu partea de masă a substanței dizolvate egală cu 15%. Determinați masa soluției a doua.
7. Ce masă de apă trebuie de adăugat la soluția cu masa de 500 g cu partea de masă a substanței dizolvate egală cu 45% pentru a obține soluție cu partea de masă a aceleiași substanțe egală cu 20%?
8. Determinați masa soluției cu $\omega(\text{CaCl}_2) = 30\%$ și masa apei necesare pentru prepararea soluției cu masa de 500 g cu $\omega(\text{CaCl}_2) = 7\%$.
9. Ce volum de soluție de acid sulfuric cu $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 95,6\%$ ($\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$) trebuie de adăugat la soluția cu volumul de 1000 cm^3 cu $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40\%$ ($\rho = 1,307 \text{ g/cm}^3$) pentru a obține soluție cu $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$ ($\rho = 1,4 \text{ g/cm}^3$)?
10. Ce volum de apă trebuie de adăugat la soluția de clorură de sodiu cu volumul de 300 ml ($\rho = 1,1972 \text{ g/cm}^3$) pentru a obține soluție cu densitatea $1,0707 \text{ g/cm}^3$?
11. Ce masă de apă trebuie de înlăturat prin vaporizare din soluția de clorură de calciu cu masa de 200 g cu $\omega(\text{CaCl}_2) = 5\%$ pentru a obține soluție cu $\omega(\text{CaCl}_2) = 16\%$?
12. La soluția de carbonat de sodiu cu volumul de 100 ml ($\rho = 1,146 \text{ g/cm}^3$) s-a adăugat soluție de acid clorhidric cu volumul de 74 ml ($\rho = 1,068 \text{ g/cm}^3$). În urma reacției s-a degajat 3,4 l CO_2 (c.n.). Care sunt părțile de masă ale substanțelor în soluțiile inițiale și cea finală?
13. Care va fi cantitatea de substanță a acidului sulfuric în soluția cu volumul de 10 l cu $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,3 \text{ mol/l}$?
14. Care este concentrația molară a soluției cu $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 51,15\%$ ($\rho = 1,41 \text{ g/cm}^3$)?
15. Ce volum de soluție a substanței A cu $c(\text{A}) = 0,5 \text{ mol/l}$ trebuie de luat pentru a obține soluție cu volumul de 400 ml cu $c(\text{A}) = 0,1 \text{ mol/l}$?

16. Care va fi concentrația molară a soluției, obținută prin adăugarea soluției de clorură de sodiu cu volumul de 150 ml cu $c(\text{NaCl}) = 3,2 \text{ mol/l}$ la soluția cu volumul de 300 ml cu $c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol/l}$?
17. În ce raport de volume trebuie de amestecat soluțiile uneia și aceleiași substanțe cu concentrațiile molare 2,0 și 0,3 mol/l pentru a obține soluție cu concentrația molară egală cu 1,5 mol/l?
18. Care este concentrația molară a echivalentului soluției obținută prin amestecarea a 1 l soluție de clorură de fier (III) cu $c(\frac{1}{3}\text{FeCl}_3) = 0,5 \text{ mol/l}$ cu 5 l de aceeași soluție cu $c(\frac{1}{3}\text{FeCl}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$?
19. Determinați concentrația molară a echivalentului soluției de acid sulfuric, obținută prin amestecarea a 100 ml soluție cu $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ ($\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$) cu 100 ml de apă.
20. Ce volum de soluție de hidroxid de sodiu cu $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$ trebuie de adăugat la soluția cu volumul de 3 l cu $c(\text{NaOH}) = 0,19 \text{ mol/l}$ pentru a obține soluție cu $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$?
21. Determinați concentrația molară a soluției cu $\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = 10\%$ ($\rho = 1,81 \text{ g/cm}^3$). Cu ce vor fi egale concentrația molară și concentrația molară a echivalentului soluției date?
22. În ce masă de apă trebuie de dizolvat 50 g de glucoză pentru a obține soluție cu concentrația molară egală cu 0,5 mol/kg?
23. Determinați fracțiile molare ale glucozei și apei în soluția cu $\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 20\%$.
24. Determinați fracțiile molare ale clorurii de sodiu și apei în soluția cu $c(\text{NaCl}) = 0,703 \text{ mol/l}$ ($\rho = 1,027 \text{ g/cm}^3$).

Rezolvarea unor probleme

Problema 6

Masa substanței dizolvate în prima soluție este egală cu $m_1 \cdot \omega_1$, iar în a doua – cu $m_2 \cdot \omega_2$. Masa substanței în amestec este egală cu $m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2$, unde m_1 și m_2 sunt masele soluțiilor inițiale. Pe de altă parte, masa substanței în amestec va fi $\omega(m_1 + m_2)$. Atunci,

$$\omega(m_1 + m_2) = m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2 \quad (1),$$

de unde:
$$\omega = \frac{m_1\omega_1 + m_2\omega_2}{m_1 + m_2} \quad (2).$$

Din ecuația (2) se poate deduce ecuația diluării soluției date. Deoarece pentru apă $\omega_2 = 0$, apoi ecuația (2) poate fi scrisă astfel:

$$\omega = \frac{m_1\omega_1}{m_1 + m_2},$$

unde: m_2 este masa apei necesară pentru diluare. Dacă notăm suma $m_1 + m_2 = m$, apoi

$$\omega = \frac{m_1\omega_1}{m} \quad \text{sau} \quad m \cdot \omega = m_1 \cdot \omega_1$$

Ecuația precedentă poate fi scrisă astfel:

$$\frac{m}{m_1} = \frac{\omega_1}{\omega} \quad \text{sau} \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \quad (3),$$

deci masa și concentrația soluțiilor inițială și diluată sunt invers proporționale.

Pentru rezolvarea acestei probleme, trebuie de transformat ecuația (1) în felul următor:

$$m_1\omega + m_2\omega = m_1\omega_1 + m_2\omega_2,$$

$$m_2\omega - m_2\omega_2 = m_1\omega_1 - m_1\omega, \quad \text{sau}$$

$$m_2(\omega - \omega_2) = m_1(\omega_1 - \omega),$$

de unde:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega - \omega_2}{\omega_1 - \omega} \quad (4)$$

Ecuația (4) se folosește atunci când $\omega_1 > \omega > \omega_2$. Dacă $\omega_2 > \omega > \omega_1$, apoi ecuația (4) are forma

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega_2 - \omega}{\omega - \omega_1}$$

Din ecuația (4) avem:

$$m_2 = \frac{m_1(\omega_1 - \omega)}{\omega - \omega_2} = \frac{300(0.25 - 0.15)}{0.15 - 0.03} = \frac{30}{0.12} = 250 \text{ g}$$

Problema 7

Metoda 1. Din ecuația (3) aflăm masa soluției finale:

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot \omega_1}{\omega_2} = \frac{500 \cdot 0.45}{0.2} = 1125 \text{ g}$$

$$m(H_2O) = 1125 - 500 = 625 \text{ g.}$$

Metoda 2. Masa apei care trebuie adăugată la m grame de soluție cu concentrația ω_1 pentru prepararea soluției mai diluate cu concentrația ω_2 poate fi determinată după ecuația:

$$m(H_2O) = m_{sol} \cdot \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_2}; \quad m(H_2O) = 500 \cdot \frac{0.45 - 0.2}{0.2} = 625 \text{ g}$$

Metoda 3. Determinăm masa substanței dizolvate în 500 g de soluție:

$$m(A) = m_1 \cdot \omega_1 = 500 \cdot 0.45 = 225 \text{ g.}$$

Știind că $\omega_2 = \frac{m(A)}{m(H_2O) + m_1}$, aflăm masa apei

$$m(H_2O) = \frac{m(A) - \omega_2 m_1}{\omega_2} = \frac{225 - 0.2 \cdot 500}{0.2} = \frac{125}{0.2} = 625 \text{ g}$$

Problema 10

$$V(H_2O) = V_{sol} \cdot \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2 - 1} = 300 \frac{1.1972 - 1.0707}{1.0707 - 1} = 537 \text{ ml}$$

Problema 16

Metoda 1.

$$c(NaCl) = \frac{c_1V_1 + c_2V_2}{V_1 + V_2} = \frac{150 \cdot 3.2 + 300 \cdot 0.5}{150 + 300} = 1.4 \text{ mol/l}$$

Metoda 2. Folosim regula amestecării:

$$\begin{array}{ccc} 3,2 & \swarrow & c - 0,5 \\ & \searrow & \nearrow \\ & c & \\ & \swarrow & \searrow \\ 0,5 & & 3,2 - c \end{array} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{c - 0.5}{3.2 - c}; \quad \frac{150}{300} = \frac{c - 0.5}{3.2 - c},$$

de unde $150(3,2 - c) = 300(c - 0,5)$, iar

$$c(\text{NaCl}) = \frac{630}{450} = 1,4 \text{ mol/l.}$$

Metoda 3. Aflăm cantitatea de substanță în soluțiile inițiale:

$$n_1 = c_1 \cdot v_1 = 3,2 \cdot 0,15 = 0,48 \text{ mol/l}$$

$$n_2 = c_2 \cdot v_2 = 0,5 \cdot 0,3 = 0,15 \text{ mol/l}$$

Cantitatea de substanță sumară $n = 0,48 + 0,15 = 0,63 \text{ mol}$

Volumul amestecului va fi $V = 0,15 + 0,3 = 0,45 \text{ l.}$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V} = \frac{0,63}{0,45} = 1,4 \text{ mol/l}$$

Problema 20

Metoda 1.

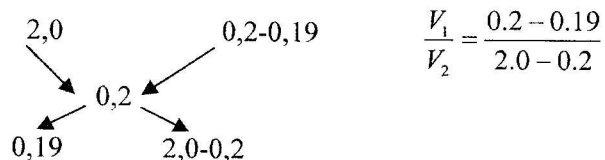
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c(\text{NaOH}) - c_2(\text{NaOH})}{c_1(\text{NaOH}) - c(\text{NaOH})}$$

$$\frac{V_1}{3000} = \frac{0,2 - 0,19}{2 - 0,2} = \frac{0,01}{1,8},$$

de unde:

$$V_1 = \frac{3000 \cdot 0,01}{1,8} = 16,7 \text{ ml}$$

Metoda 2. Pentru a afla raportul V_1/V_2 putem folosi regula amestecării:



$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{0,2 - 0,19}{2,0 - 0,2}$$

În continuare determinăm V_1 ca după prima metodă.

Metoda 3. Concentrația molară a amestecului obținut din două soluții cu concentrațiile molare a aceleiași substanțe diferite se determină folosind ecuația:

$$c(f_{echiv.}(A)A) = \frac{c_1(f_{echiv.}(A)A) \cdot V_1 + c_2(f_{echiv.}(A)A) \cdot V_2}{V_1 + V_2},$$

de unde: $c_1(\text{NaOH}) \cdot V_1 + c_2(\text{NaOH}) \cdot V_2 = c(\text{NaOH}) \cdot (V_1 + V_2)$.

$$2 \cdot V_1 + 0,19 \cdot 3000 = 0,2(V_1 + 3000) \text{ sau}$$

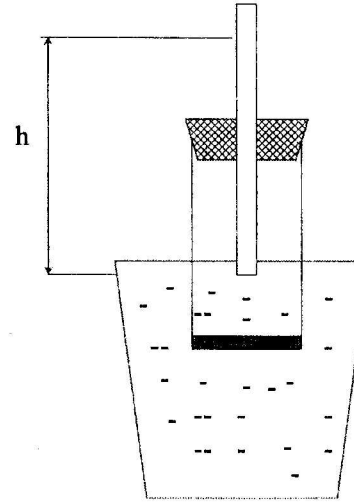
$$2 \cdot V_1 + 570 = 0,2 \cdot V_1 + 600,$$

de unde:

$$1,8 \cdot V_1 = 30, \quad \text{iar} \quad V_1 = 30/1,8 = 16,7 \text{ ml.}$$

PROPRIETĂȚILE SOLUȚIILOR DE NEELECTROLIȚI ȘI ELECTROLIȚI

Experiența 1. Presiunea osmotică a soluției de zahăr



În calitate de celulă se poate folosi un flacon din sticlă cu fundul tăiat, iar în calitate de membrană semi-permeabilă – hârtie de celofan. Hârtia se întinde pe deschizătura celulei, apăsând puternic marginile ei spre partea opusă a pereților celulei. După aceasta, se fixează bine folosind ață subțire sau un cerc din cauciuc. Înainte de a începe experiența, hârtia de celofan se înmoaie, introducând celula în paharul cu apă. Celula se astupă cu un dop de cauciuc, prin care trece un tub de sticlă cu înălțimea de 50–60 cm și diametrul 0,6–0,7 cm. Celula se fixează cu ajutorul unui stativ metalic,

apoi se introduce în paharul cu apă (în prealabil scoțând din ea tubul de sticlă) și se umple cu soluție concentrată de zahăr colorată cu fuxină. Apoi se introduce tubul prin orificiul dopului de cauciuc, urmărind ca în celulă să nu rămână nici o bulă de aer. Peste un timp oarecare, lichidul începe a se ridica prin tub în sus. Se fixează nivelul inițial și final al lichidului în tub. În momentul stabilirii echilibrului presiunea osmotică este egală cu presiunea hidrostatică a coloanei de lichid, care se determină după formula:

$$p = h\rho g,$$

unde: ρ – densitatea soluției, h – înălțimea, la care s-a ridicat lichidul în tub, g – accelerația căderii libere egală cu $9,8 \text{ m/s}^2$.

Relațiile dintre $\omega(A)$, $c(A)$, $c(f_{\text{equiv}}(A)A)$ și $b(A)$

Concentrația	$\omega(A)$	$c(A)$, mol/l	$c(f_{\text{equiv}}(A)A)$, mol/l	$b(A)$, mol/kg
$\omega(A)$		$\frac{c(A) \cdot M(A)}{10 \cdot \rho}$	$\frac{c(f_{\text{equiv}}(A)A) \cdot M(f_{\text{equiv}}(A)A)}{10 \cdot \rho}$	$\frac{1000 \cdot b(A) \cdot M(A)}{1000 + b(A) \cdot M(A)}$
$c(A)$	$\frac{10 \cdot \omega(A) \cdot \rho}{M(A)}$		$\frac{c(f_{\text{equiv}}(A)A) \cdot M(f_{\text{equiv}}(A)A)}{M(A)}$	$\frac{1000 \cdot b(A) \cdot \rho}{1000 + b(A) \cdot M(A)}$
$c(f_{\text{equiv}}(A)A) =$	$\frac{10 \cdot \omega(A) \cdot \rho}{M(f_{\text{equiv}}(A)A)}$	$\frac{c(A) \cdot M(A)}{c(f_{\text{equiv}}(A)A)}$		$\frac{1000 \cdot b(A) \cdot M(A)}{c(f_{\text{equiv}}(A)A) \cdot [1000 + b(A) \cdot M(A)]}$
$b(A)$	$\frac{1000 \cdot \omega(A) \cdot \rho}{M(A) \cdot [100 - \omega(A)]}$	$\frac{1000 \cdot c(A) \cdot \rho}{100 \cdot \rho - c(A) \cdot M(A)}$	$\frac{1000 \cdot c(f_{\text{equiv}}(A)A) \cdot M(f_{\text{equiv}}(A)A)}{M(A) \cdot [1000 \cdot \rho - c(f_{\text{equiv}}(A)A) \cdot M(f_{\text{equiv}}(A)A)]}$	

$\omega(A)$ – partea de masă a substanței dizolvate;

$c(A)$ – concentrația molară;

$c(f_{\text{equiv}}(A)A)$ – concentrația molară a echivalentului;

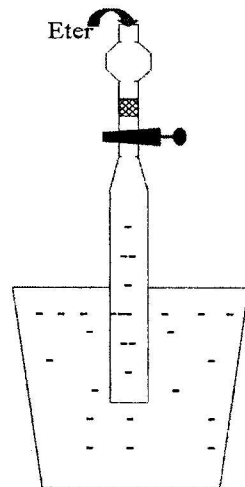
$b(A)$ – concentrația molară;

$M(A)$ – masa molară a substanței dizolvate;

$M(f_{\text{equiv}}(A)A)$ – masa molară a echivalentului.

Experiența 2. Presiunea vaporilor saturați de asupra soluției

O biuretă cu capacitatea de 50 ml se umplă cu apă colorată și se introduce cu partea sa de sus într-un pahar cu apă așa cum e arătat în desen. La partea opusă a biuretei cu ajutorul unui tub de cauciuc se unește tubul de clorură de calciu. Prin robinet se lasă să treacă în biuretă cam 15 ml de aer, apoi robinetul se închide. În tubul de clorură de calciu se toarnă 5 ml de eter, apoi, deschizând robinetul, se trece încet o porțiune mică de eter (aproximativ 2 ml) în biuretă. La aceasta nivelul lichidului în biuretă va scădea. Peste o minută se trece în biuretă restul de eter. Micșorarea de mai departe a nivelului lichidului în biuretă nu va avea loc.



Întrebări de control

1. Proprietățile coligative ale soluțiilor diluate de neelectroliți.
2. Legea lui Raoult și consecințele ei.
3. Osmoza. Presiunea osmotică a soluțiilor diluate de neelectroliți.
4. Proprietățile coligative ale soluțiilor diluate de electroliți. Coeficientul izotonic.
5. Echilibre în soluțiile electroliților slabi. Legea diluției lui Ostwald.
6. Tezele de bază ale teoriei soluțiilor electroliților tari. Activitatea. Factorul de activitate. Tăria (forța) ionică a soluției.

Întrebări de autocontrol și probleme

1. Enumerați proprietățile coligative ale soluțiilor. De ce factori ele depind?
2. Formulați legea lui Raoult. Ce importanță practică are?
3. Care sunt consecințele legii lui Raoult? Cu ce este egală micșorarea temperaturii de îngheț și ridicarea temperaturii de fierbere a soluțiilor?
4. Ce este criometria și ebulliometria?
5. Ce este osmoza și presiunea osmotică?

6. După ce formulă se determină presiunea osmotică a soluțiilor de neelectroliți și electroliți?
7. Ce este coeficientul izotonic și care este corelația dintre el și gradul de disociere al electrolitului?
8. Ce este plasmoliza și hemoliza?
9. Care soluții se numesc izotonice, hipertotonice și hipotonice?
10. Ce prezintă soluția fiziologică și în ce scopuri ea se întrebuințează în medicină?
11. Ce este gradul de disociere și de ce factori el depinde?
12. Cum se clasifică electroliții după valoarea gradului de disociere? Aduceți exemple.
13. Ce este constanta de disociere a electroliților slabi și de ce factori ea depinde?
14. În ce constă esența legii diluției lui Ostwald? Deduceți expresia matematică a ei.
15. Din care cauză soluțiile electroliților tari nu se supun legii acțiunii masei?
16. Din care cauză la diluarea soluțiilor electroliților tari conductibilitatea electrică a lor crește?
17. Ce este activitatea electrolitului? În ce cazuri ea se folosește în locul concentrației?
18. După ce formulă se determină coeficientul de activitate?
19. Ce este tăria (forța) ionică a soluției și cum ea se determină?
20. Cum se poate de mărit (micșorat) gradul de disociere al acidului acetic?
21. Va fi egală oare concentrația ionilor de hidrogen în soluțiile diferitor acizi monobazici cu aceeași concentrație molară?
22. Cum se va schimba gradul de disociere în soluția unui electrolit slab la încălzirea îndelungată a ei?
23. Se poate oare de scris expresiile pentru constantele de disociere a următoarelor substanțe: HCl, NaOH, H₂S, K₂SO₄, NH₄OH? Dacă da – scrieți-le.
24. Exprimați constanta globală de disociere a acidului fosforic prin constantele de disociere a etapelor intermediare.
25. De ce valoarea constantei fiecărei următoarei etape de disociere a electroliților slabi este mai mică decât cea precedentă?

26. Calculați concentrația efectivă a ionilor Cu^{2+} și SO_4^{2-} în soluția sulfatului de cupru cu $c(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$, dacă gradul de disociere aparent a sării este egal cu 40 %.
27. Determinați gradul de disociere a acidului acetic în soluția sa cu $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,02 \text{ mol/l}$. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
28. Aflați concentrația ionilor de hidrogen și a ionilor de sulfură în soluția H_2S cu $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,01 \text{ mol/l}$.
29. Gradul de disociere a acidului formic în soluția sa cu $c(\text{HCOOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ este egal cu 0,05. Determinați constanta de disociere a acidului și valoarea pK_a .
30. Determinați tăria ionică a soluției de clorură de fier (III) cu $c(\text{FeCl}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.
31. Aflați tăria ionică a soluției, coeficientul de activitate și activitatea ionilor în soluția azotatului de calciu cu $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ mol/l}$.
32. Care va fi temperatura de înghețare a soluției de glucoză cu $\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3\%$? $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$.
33. Cu câte grade se va ridica temperatura de fierbere, dacă în 100 g de apă se vor dizolva 9 g de glucoză?
34. Cu câte grade va scădea temperatura de înghețare a benzenului, dacă în 100 g a lui se vor dizolva 4 g de naftalină C_{10}H_8 ?
35. Ce masă de zahăr $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ trebuie de dizolvat în 100 g de apă pentru a micșora temperatura de înghețare a ei cu 1°C ?
36. În 250 ml de soluție apoasă se conține 0,66 g de uree $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Presiunea osmotică a acestei soluții la 300 K este egală cu 111,1 kPa. $R = 8,314 \text{ kPa/k} \cdot \text{mol}$. Determinați masa molară a ureei.
37. În ce masă de apă trebuie de dizolvat 23 g de glicerină $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ pentru a obține soluție cu temperatura de fierbere egală cu 373,104 K? $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,51 \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$.
38. Ce masă de glucoză $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ trebuie de dizolvat în 200 g de apă pentru a obține soluția, temperatura de fierbere a căreia va fi mai mare decât temperatura de fierbere a apei cu 1,2 K? $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,51 \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$.
39. Temperatura de solidificare a benzenului constituie 278,5 K, iar soluția ce conține 6,15 g de nitrobenzen în 400 g de benzen

îngheață la temperatura de 277,86 K. Determinați masa molară a nitrobenzenului. $K_{\text{C}_6\text{H}_6} = 5,12 \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$.

40. Soluția cu volumul de 1 l conține 3,75 g de formalină. Presiunea osmotică a acestei soluții la 0°C este egală cu 2,8 atm. Determinați masa molară a aldehidei formice.
41. La 50°C presiunea vaporilor soluției, ce conține în 200 g de alcool etilic 23 g de substanță dizolvată, este egală cu 207,7 mm Hg. Presiunea vaporilor alcoolului pur la aceeași temperatură este egală cu 219,8 mm Hg. Determinați masa molară a substanței dizolvate.
42. Determinați presiunea vaporilor soluției, ce conține 0,2 mol de zahăr în 450 g apă la 20°C .
43. pH-ul soluției de acid cianhidric cu $c(\text{HCN}) = 0,1 \text{ mol/l}$ este egal cu 5,1. Aflați constanta și gradul de disociere a acidului.

Rezolvarea problemei 41

Micșorarea presiunii vaporilor de alcool este egală:

$$\Delta p = 219,8 - 207,2 = 12,6 \text{ mm Hg}$$

Cantitatea de substanță a alcoolului:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{200}{40} = 4,35 \text{ mol}$$

$$\Delta p = p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \frac{n(A)}{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})};$$

$$12,6 = \frac{219,8 \cdot n(A)}{4,35},$$

de unde: $n(A) = \frac{12,6 \cdot 4,35}{219,8} = 0,25 \text{ mol}$, iar

$$M(A) = \frac{m(A)}{n(A)} = \frac{23}{0,25} = 92 \text{ g/mol}.$$

TEORIILE ACIZILOR ȘI BAZELOR. TĂRIA ACIZILOR ȘI BAZELOR. pH-ul și pOH-ul SOLUȚIILOR APOASE

Partea experimentală: Măsurarea pH-lui soluțiilor apoase cu ajutorul electrodului de sticlă

Una dintre cele mai importante metode de măsurare a pH-lui mediului este metoda potențimetrică, care e bazată pe măsurarea diferenței de potențiale dintre electrozii indicator și cel standard, introduși în soluția de cercetat. Determinarea pH-lui mediului se efectuează cu ajutorul electrozilor indicatori (de măsurare), potențialul cărora depinde de activitatea (concentrația) ionilor de hidrogen în soluție.

Din astfel de electrozi face parte și electrodul de sticlă, folosit cel mai des în practică, care prezintă un tub de sticlă, ce se termină în partea de jos cu o bilă din sticlă foarte subțire (grosimea 0,0001 mm). Bila e umplută cu soluție de acid clorhidric cu $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$, în care este introdus un fir de argint acoperit cu clorură de argint greu solubilă. Într-o membrană de sticlă și soluția, în care este introdus electrodul, are loc un schimb de ioni. Sticla elimină ioni de Na^+ , primind în schimb ioni de H^+ , iar, drept urmare, se stabilește un echilibru determinat de concentrația acestor ioni în sticlă și soluție H^+ (soluție) \leftrightarrow H^+ (sticlă). Deci potențialul electrodului de sticlă depinde de activitatea ionilor de hidrogen în soluție.

Pentru măsurarea pH-lui mediului cu ajutorul electrodului de sticlă se alcătuieste un circuit electrochimic din electrodul de argint de tipul 2 (electrod de referință) și cel de sticlă. Forța electromotoare a acestui circuit se măsoară cu ajutorul aparatelor numite potențiometre, ionometre sau pH-metre.

Practic se procedează în felul următor: pH-metrul se introduce în rețeaua electrică și se pregătește pentru lucru în conformitate cu indicațiile expuse în instrucțiunea alăturată la aparat. Ulterior, într-un pahar cu capacitatea 50 ml se trec 20–30 ml soluție de cercetat. În această soluție se introduc electrozii circuitului dat și se măsoară pH-ul așa cum e indicat în instrucțiune. La măsurarea pH-lui cu ajutorul ionomerului universal „ЭВ – 74” trebuie de apăsat butonul „±”. Această metodă de măsura-

re a pH-lui se numește potențimetrică, deoarece în realitate cu ajutorul pH-metrului se măsoară forța electromotoare a circuitului, valoarea căreia, la rândul său, este determinată de valoarea potențialului, ce apare la electrodul indicator (de sticlă).

În lucrarea dată se măsoară pH-ul diferitor soluții propuse de profesor, se calculează valorile pOH, c_{H^+} și c_{OH^-} , iar datele obținute se introduc în următorul tabel:

Soluția de cercetat	pH	c_{H^+}	pOH	c_{OH^-}

Aranjați soluțiile cercetate într-un șir în ordinea măririi acidității lor.

Întrebări de control

1. Teoria acizilor și bazelor conform concepțiilor lui Arrhenius.
2. Teoria protolitică a lui Bronsted și Lowry.
3. Teoria electronică a lui Lewis.
4. Tăria acizilor și bazelor.
5. Disocierea (ionizarea) apei. Produsul ionic al apei.
6. Exponentul de hidrogen și de hidroxil – măsura cantitativă a acidității și bazicității soluțiilor apoase.

Întrebări de autocontrol și probleme

1. Ce se numește acid și bază conform teoriei lui Arrhenius?
2. Care sunt dezavantajele teoriei lui Arrhenius?
3. Ce se numește acid și bază conform teoriei protolitice a lui Bronsted – Lowry?
4. Ce tipuri de acizi și baze cunoașteți conform teoriei protolitice? Aduceți exemple de astfel de acizi și baze conjugate lor, de baze și acizi conjugati lor.
5. Care reacții se numesc protolitice? Aduceți exemple de astfel de reacții.
6. Scrieți ecuațiile reacțiilor de ionizare a amoniacului și acidului acetic în apă.
7. Scrieți ecuația reacției de ionizare a acidului acetic în amoniac lichid.
8. Ce se numește acid și bază conform teoriei lui Lewis?

9. De ce reacțiile de formare a compușilor complecși pot fi considerate drept reacții acido-bazice conform teoriei lui Lewis?
10. Ce se numesc acizi moi și aspri, baze moi și aspri (principiul lui Pirson sau principiul ABAM). Aduceți exemple de astfel de acizi și baze.
11. Care sunt dezavantajele teoriei lui Lewis?
12. Ce este constanta de aciditate (bazicitate) și cum după valoarea ei se poate aprecia tăria acizilor și bazelor?
13. Ce este exponentul tăriei acizilor și bazelor?
14. Cum se schimbă tăria acizilor neoxigenați în perioade și grupe?
15. Ce factori influențează tăria acizilor anorganici oxigenați?
16. Cum se clasifică acizii anorganici oxigenați după valoarea pK_a ?
17. De ce depinde tăria acizilor anorganici oxigenați?
18. Care acizi sunt mai tari: HCl ($pK = -7$) sau HI ($pK = -10$); H_3PO_4 ($pK = 2,1$) sau HOI ($pK = 11,0$); H_2SO_4 ($K = 10^{-3}$) sau H_3PO_2 ($K = 10^{-2}$)?
19. Care este corelația dintre pH și POH în apă, în soluțiile apoase de electroliți?
20. Poate oare exponentul de hidrogen al soluțiilor apoase avea următoarele valori: $pH = 0$; $pH > 0$; $pH < 0$; $pH = 14$; $pH > 14$?
21. De câte ori concentrația ionilor de hidroxil în soluția cu $pH = 12$ este mai mare decât concentrația ionilor de hidrogen?
[de 10^{10} ori]
22. Cum se va schimba concentrația ionilor de hidrogen, dacă pH-ul soluției se va micșora de la 9 până la 6; se va mări de la 4 până la 8?
[se va mări de 10^3 ori; se va micșora de 10^4 ori]
23. Calculați pH-ul soluției de hidroxid de bariu cu $\omega(Ba(OH)_2) = 0,171\%$, considerând disocierea deplină, iar densitatea soluției egală cu $1g/cm^3$.
[$pH = 12,3$]
24. Ce volum de apă trebuie de adăugat la 200 ml soluție de acid clorhidric cu $pH = 2$, pentru a schimba valoarea pH-lui cu o unitate?
[1800 ml]
25. Cu cât se va schimba pH-ul soluției de acid acetic cu $c(CH_3COOH) = 0,2 mol/l$ după diluarea soluției de 2 ori? $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
[se va mări cu 0,15]

26. S-au amestecat volume egale de soluții a doi acizi tari cu $pH = 1$ și $pH = 2$. Determinați pH-ul soluției obținute.
[$pH = 1,26$]
27. S-au amestecat volume egale de soluții a două baze tari cu $pH = 12$ și $pH = 11$. Determinați pH-ul soluției obținute.
[$pH = 11,26$]
28. S-au amestecat volume egale de soluții al unui acid tare cu $pH = 2$ și ale unei baze tari cu $pH = 11$. Determinați pH-ul soluției obținute.
[$pH = 2,35$]
29. S-au amestecat 50 ml soluție de bază cu $pH = 12$ și 150 ml soluție de acid cu $pH = 3$. Determinați pH-ul soluției obținute.
[$pH = 11,24$]
30. În ce raport de volume trebuie de amestecat soluția unui acid tare cu $pH = 3$ și soluția unei baze cu $pH = 12$ pentru a obține soluție cu $pH = 10$?
[9:1]
31. În ce raport de volume trebuie de amestecat soluția unui acid tare cu $pH = 5$ și soluția unei baze tari cu $pH = 9$ pentru a obține soluție cu $pH = 8$?
[9:11]
32. Determinați concentrația molară și concentrația molară a echivalentului soluției de acid sulfuric cu $pH = 2,2$.
[$6,31 \cdot 10^{-3}$ și $3,15 \cdot 10^{-3} mol/l$]
33. Ce masă de acid acetic trebuie de adăugat la 2 l de soluție a lui cu $pH = 3,5$ pentru a micșora pH-ul până la 3? $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
[6 g]
34. Determinați pH-ul soluției, obținută prin adăugarea a 0,5 l de apă la 1,5 l de acid azotos cu $pH = 2$. $K_{HNO_2} = 4 \cdot 10^{-4}$.
[$pH = 2,06$]

Rezolvarea problemei 30

Notăm $V_a = x$ l, iar $V_b = y$ l. În x l soluție de acid se conține $x \cdot 10^{-3} mol H^+$, iar în y l de bază $y \cdot 10^{-2} mol OH^-$. Soluția finală trebuie să conțină $10^{-4} mol$ ioni OH^- (deoarece $pH = 10$).

Alcătuiți proporția:

$$\begin{array}{l} (y \cdot 10^{-2} - x \cdot 10^{-3}) \text{ mol OH}^- \text{ se conține în } (x + y) \text{ l soluție} \\ 10^{-4} \text{ mol OH}^- \text{ ----- } 1 \text{ l,} \end{array}$$

de unde: $(x + y) \cdot 10^{-4} = (y \cdot 10^{-2} - x \cdot 10^{-3})$, sau $x : y = 9 : 1$

Adnotare: $(y \cdot 10^{-2} - x \cdot 10^{-3})$ mol ioni OH^- rămân după reacția de neutralizare.

Rezolvarea problemei 33

În soluția inițială $\text{pH} = 3,5$, iar $c_{\text{H}^+} = \text{antilog}(-3,5) = \text{antilog}(-4+0,5) = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}; \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 3,2 \cdot 10^{-4}}{x - 3,2 \cdot 10^{-4}},$$

de unde: $x = 5,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. x – concentrația acidului în soluția inițială.

În soluția finală $\text{pH} = 3$ și $c_{\text{H}^+} = 10^{-3} \text{ mol/l}$. Atunci $1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{y - 10^{-3}}$,

de unde: $y = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Deci la 1 l soluție trebuie de adăugat $5,5 \cdot 10^{-2} - 5,69 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-2} = 0,05 \text{ mol}$, iar la 2 l – 0,1 mol CH_3COOH .

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = n \cdot M = 0,1 \cdot 60 = 6 \text{ g.}$$

HIDROLIZA. CONSTANTA ȘI GRADUL DE HIDROLIZĂ. HIDROLIZA SĂRURILOR

1. **Mediul soluțiilor sărurilor la hidroliză.** Turnați în 4 eprubete aparte câte 1 ml soluții de sulfat de cupru (II), carbonat de sodiu, clorură de sodiu și clorură de fier (III). Controlați acțiunea lor asupra hârtiei de indicator universal. Scrieți ecuațiile reacțiilor de hidroliză pentru sărurile care hidrolizează.

2. **Influența diluării asupra hidrolizei.** Introduceți într-o eprubetă 1 ml soluție de clorură de stibiu (III) (nu mai mult) și diluați soluția cu apă. Scrieți ecuația reacției de hidroliză, având în vedere, că în urma hidrolizei se formează săruri bazice. Eprubeta cu conținutul ei păstrați-o pentru experiența următoare.

3. **Reversibilitatea hidrolizei.** În eprubeta cu soluție din experiența precedentă adăugați soluție de acid clorhidric până la dizolvarea completă a precipitatului, după ce iarăși adăugați apă. Lămuriți fenomenele observate.

4. **Hidroliza totală.** La soluția unei sări de aluminiu adăugați soluție de sodă. Ce se observă? Convingeți-vă că precipitatul obținut nu este carbonat, ci hidroxid de aluminiu. Scrieți ecuația reacției corespunzătoare.

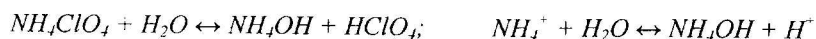
5. **Influența temperaturii asupra hidrolizei.** Turnați într-o eprubetă 1 ml soluție de acetat de sodiu cu $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,5 \text{ mol/l}$ și adăugați 3–5 picături soluție de fenolftaleină. Încălziți conținutul eprubetei până la fierbere. Cum se schimbă culoarea? Răciți soluția. Ce se observă? Lămuriți fenomenele observate.

Determinarea gradului, constantei de hidroliză și caracteristicilor termodinamice ale procesului de hidroliză a clorurii de amoniu

Cantitativ reacțiile de hidroliză se caracterizează prin gradul de hidroliză α_h și constanta de hidroliză K_h . Gradul de hidroliză este raportul dintre numărul de molecule hidrolizate c_h către numărul total de molecule inițiale ale sării dizolvate: $\alpha_h = c_h/c$.

Constanta de hidroliză reprezintă produsul dintre constanta de echilibru a procesului de hidroliză și concentrația apei, care pentru soluții

diluate este o mărime constantă. De exemplu, pentru reacția de hidroliză a percloratului de amoniu avem:



$$K_{echil} = \frac{c_{NH_4OH} \cdot c_{HClO_4}}{c_{NH_4^+} \cdot c_{H_2O}}; \quad K_h = K_{echil} \cdot c_{H_2O} = \frac{c_{NH_4OH} \cdot c_{H^+}}{c_{NH_4^+}}$$

Constanta de hidroliză este o mărime constantă și nu depinde de concentrația ionilor în soluție.

Constanta și gradul de hidroliză pot fi calculate în baza datelor despre produsul ionic al apei și constanta de disociere a bazei slabe sau acidului slab, care se obțin în urma hidrolizei.

Constanta de hidroliză a sărurilor formate din cationi și anioni monovalenți poate fi calculată conform ecuațiilor:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \quad K_h = \frac{\alpha_h^2 \cdot c}{1 - \alpha_h} \quad (\text{hidroliza după cation}) \quad (1)$$

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \quad K_h = \frac{\alpha_h^2 \cdot c}{1 - \alpha_h} \quad (\text{hidroliza după anion}) \quad (2)$$

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} \quad K_h = \frac{\alpha_h^2}{(1 - \alpha_h)^2} \quad (\text{hidroliza după cation și anion}) \quad (3)$$

Dacă gradul de hidroliză în soluție este mic ($\alpha < 0,01$), apoi pentru determinarea K_h și α_h în cazul hidrolizei după cation sau anion se pot folosi formulele:

$$K_h = \alpha_h^2 \cdot c; \quad \alpha_h = \sqrt{K_h / c} \quad (4)$$

În cazul dat concentrația sării nehidrolizate se consideră egală cu cea inițială a ei.

La hidroliza după cation, concentrația moleculelor hidrolizate c_h este egală cu cea a ionilor de hidrogen c_{H^+} și, deci, expresiile pentru gradul și constanta de hidroliză după cation pot fi scrise în felul următor:

$$\alpha_h = c_{H^+} / c; \quad K_h = c_{H^+}^2 / c \quad (5)$$

La hidroliza după anion, concentrația moleculelor hidrolizate este $c_{H^+} = K_{H_2O} / c_{H^-}$, din acest motiv, gradul și constanta de hidroliză pot fi calculate conform următoarelor ecuații:

$$\alpha_h = K_{H_2O} / (c_{H^+} \cdot c); \quad K_h = K_{H_2O}^2 / (c_{H^+}^2 \cdot c) \quad (6)$$

Caracteristicile termodinamice ale procesului de hidroliză – variațiile energiei Gibbs, entalpiei și entropiei pot fi calculate conform ecuațiilor:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_h = -19,15 \cdot T \cdot \lg K_h \quad (7)$$

$$\Delta H_T^0 = 2,31 \lg \frac{K_{h,2}}{K_{h,1}} \cdot \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \quad (8)$$

$$\Delta S_T^0 = \frac{\Delta H_T^0 - \Delta G_T^0}{T} \quad (9)$$

unde: $K_{h,1}$ și $K_{h,2}$ sunt constantele de hidroliză determinate la temperaturile T_1 și T_2 .

ÎNDEPLINIREA LUCRĂRII: Cu ajutorul pH-metrului se măsoară pH-ul soluțiilor de clorură de amoniu cu concentrațiile 0,4; 0,2; 0,1; 0,05 și 0,025 mol/l la temperatura de cameră și la 50°C (în prealabil soluțiile se termostatează). Dacă la 50°C pH-ul apei distilate e mai mic decât 6, apoi pentru prepararea soluțiilor trebuie de folosit apă proaspăt distilată. Analog se efectuează măsurări la 70°C.

După formulele (5) se calculează gradul de hidroliză și constanta de hidroliză pentru toate soluțiile. Rezultatele experimentale și cele calculate se introduc în *tab. 1*.

Tabelul 1

Rezultatele determinării α_h și K_h a soluțiilor de NH_4Cl

t, °C	c, mol/l	pH	c_{H^+} , mol/l	α_h	K_h	K_h'

Se construiește graficul dependenței gradului de hidroliză de gradul de diluție a soluției (1/c) și se tratează caracterul dependenței.

După ecuațiile (7)–(9) se determină caracteristicile termodinamice ale hidrolizei. Rezultatele obținute se introduc în *tab. 2*.

Tabelul 2

Caracteristicile termodinamice ale procesului de hidroliză a NH_4Cl

$t, ^\circ\text{C}$	K_h	$\Delta G_T^0, \text{kJ/mol}$	$\Delta H_T^0, \text{kJ/mol}$	$\Delta S_T^0, \text{J/(mol} \times \text{K)}$

Se analizează valorile obținute ale caracteristicilor termodinamice: influența temperaturii asupra ΔG_T^0 al procesului, aportul factorilor entalpic și entropic în variația energiei Gibbs a procesului de hidroliză.

Întrebări de control

- Hidroliza. Hidroliza sărurilor.
- Constanta și gradul de hidroliză. Influența diferitor factori asupra gradului de hidroliză.
- Deducerea formulelor pentru determinarea constantei și gradului de hidroliză a sărurilor formate din:
 - acid slab cu bază tare;
 - bază slabă cu acid tare;
 - acid slab cu bază slabă.
- Rolul hidrolizei în procesele biochimice. Hidroliza ATP ca sursă universală de energie în organismul viu.

Întrebări de autocontrol și probleme

- Scrieți ecuațiile reacțiilor de hidroliză sub formă moleculară și ionică a sărurilor CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Na_2CO_3 , K_3PO_4 .
- Aduceți exemple de săruri, care practic hidrolizează complet.
- Se poate oare considera, că reacția neutră a mediului apos al sării numai de cât manifestă despre lipsa hidrolizei? În ce cazuri soluțiile apoase ale sărurilor formate din acid tare cu bază tare pot avea $\text{pH} < 7$?
- Cum se poate explica faptul, că în soluția apoasă a fosfatului de sodiu mediul este bazic, a dihidrogenofosfatului – slab acid, hidrogenofosfatului – slab bazic?
- Cum de explicat faptul că soluția apoasă a hidrogenocarbonatului de sodiu are mediu slab bazic, iar soluția apoasă a dihidrogenofosfatului de sodiu – slab acid, în pofida faptului că ambele sunt săruri ale acizilor slabi?

- Se poate oare prezice, care din soluțiile apoase cu aceeași concentrație molară a FeCl_3 și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, va avea valoarea pH-ului mai mică?
- Ce reacție va avea mediul în soluțiile apoase ale $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$?
- Din ce cauză la amestecarea soluțiilor apoase ale sulfatului de aluminiu și sulfurii de sodiu, precum și a soluțiilor azotatului de aluminiu și carbonatului de potasiu în precipitat cade una și aceeași substanță?
- Folosind valorile constantelor de disociere ale acizilor corespunzători, apreciați, neefectuând calcule, care din săruri hidrolizează mai puternic în mediu apos:

HCOOK	CH_3COOK	KCN	KNO_2	KClO	BrO
$2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$

- Cum depinde gradul de hidroliză de concentrația soluției, de temperatură, de adăugarea acizilor și bazelor?
- Exprimați constantele de hidroliză ale sărurilor CuCl_2 și Na_2SO_3 prin produsul ionic al apei și constantele de disociere a electroliților.
- Determinați constanta de hidroliză, gradul de hidroliză a sării și pH-ul soluției de acetat de sodiu cu concentrația molară 0,1 mol/l.

$$[k_h = 5,55 \cdot 10^{-10}; \alpha_h = 7,45 \cdot 10^{-5}; \text{pH} = 8,87]$$
- Determinați gradul de hidroliză a sării și pH-ul soluției de carbonat de potasiu cu concentrația molară a echivalentului 0,1 mol/l, luând în considerare numai prima etapă a hidrolizei ($k_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$).

$$[\alpha_h = 6,48\%; \text{pH} = 11,5]$$
- Determinați pH-ul soluției, obținută la dizolvarea a 2,14 g clorură de amoniu în 500 ml de apă. Schimbarea volumului la dizolvare poate fi neglijat. Sarea disociază complet.

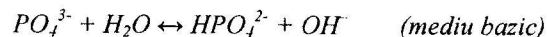
$$[\text{pH} = 5,2].$$
- Comparați valorile pH-ului în soluțiile carbonatului (luând doar prima treaptă de hidroliză) și hidrogenocarbonatului de sodiu cu concentrațiile molare 0,1 mol/l.

16. Cum se va schimba gradul de hidroliză, dacă soluția de acetat de sodiu cu concentrația molară 0,1 mol/l va fi încălzită de la 25 până la 60°C? La aceste temperaturi:

$$K_{H_2O}^{25} = 10^{-14}; K_{CH_3COOH}^{25} = 1.8 \cdot 10^{-5}; K_{H_2O}^{60} = 9.55 \cdot 10^{-14}; K_{CH_3COOH}^{60} = 1.54 \cdot 10^{-5}.$$

Răspuns la întrebarea 4

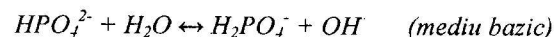
În soluția Na_3PO_4 hidrolizează ionii PO_4^{3-} . Ecuția primei etape de hidroliză este următoarea:



$$K_h = \frac{10^{-14}}{K_{HPO_4^{2-}}} = \frac{10^{-14}}{1.26 \cdot 10^{-12}} = 7.9 \cdot 10^{-3}$$

Prin urmare hidroliza decurge simțitor. Stadiile ulterioare pot fi neglijate. Ionii formați HPO_4^{2-} disociază într-o măsură mică ($K = 1,26 \cdot 10^{-12}$).

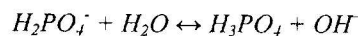
În soluția Na_2HPO_4 hidrolizează ionii HPO_4^{2-} :



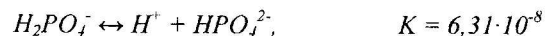
$$K_h = \frac{10^{-14}}{K_{H_2PO_4^-}} = \frac{10^{-14}}{6.31 \cdot 10^{-8}} = 1.58 \cdot 10^{-7},$$

Deci în comparație cu ionii PO_4^{3-} , ionii HPO_4^{2-} hidrolizează într-o măsură mai mică și mediul soluției este mai puțin bazic. Disocierea ionilor $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-} nu se va lua în considerare din cauza valorilor mici ale constantelor de disociere a lor.

În soluția NaH_2PO_4 trebuie de ținut cont de posibilitatea decurgerii a două procese – hidroliza ionilor $H_2PO_4^-$ și disocierea lor:



$$K_h = \frac{10^{-14}}{K_{H_3PO_4}} = \frac{10^{-14}}{7.52 \cdot 10^{-3}} = 1.33 \cdot 10^{-12}$$



Valorile acestor două constante mărturisesc despre predominarea procesului de disociere, ce asigură mediul slab acid.

Rezolvarea problemei 12

$$K_h = \frac{10^{-14}}{K_{CH_3COOH}} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.55 \cdot 10^{-10}$$

Gradul de hidroliză se poate calcula, folosind egalitatea $K_h = \alpha_h^2 \cdot c$, de unde:

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{5.55 \cdot 10^{-10}}{0.1}} = 7.45 \cdot 10^{-5}$$

Pentru determinarea pH-lui soluției, e necesar de aflat concentrația ionilor de hidroxil în soluție, folosind constanta sau gradul de hidroliză:

$$K_h = \frac{c_{CH_3COOH} \cdot c_{OH^-}}{c_{CH_3COO^-}} \quad \text{sau} \quad c_{OH^-} = c \cdot \alpha_h$$

Mai simplă va fi folosirea gradului de hidroliză:

$$c_{OH^-} = 0.1 \cdot 7.45 \cdot 10^{-6} = 7.45 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$c_{H^+} = \frac{10^{-14}}{7.45 \cdot 10^{-6}} = 1.34 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$pH = -\lg 1.34 \cdot 10^{-9} = -(\lg 1.34 - \lg 9) = 9 - 0.13 = 8.87$$

COMPUȘII COMPLECȘI (COORDINATIVI)

Prepararea compușilor complecși și cercetarea proprietăților lor

1. Se încălzesc aparte în creuzet cristalohidrați de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sărurile anhidre obținute se răcesc, apoi se adaugă la ele puțină apă. Se atrage atenție la schimbarea culorii. La interacțiunea sărurilor anhidre cu apa din nou se formează cristalohidrați, care pot fi priviți drept compuși ce conțin ionii complecși $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

2. La soluțiile sărurilor Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} și Co^{2+} se adaugă soluția de NaOH până la precipitarea hidroxizilor. Hidroxizii obținuți se dizolvă în soluții de NaOH . Se formează compuși complecși ce conțin ionii $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$. Pentru dizolvarea $\text{Pb}(\text{OH})_2$ și $\text{Co}(\text{OH})_2$ e nevoie de soluție concentrată de bază.

3. La soluțiile sărurilor Cu^{2+} , Zn^{2+} și Ni^{2+} se adaugă soluție apoasă de amoniac. Hidroxizii obținuți se dizolvă, apoi în exces de soluție apoasă de amoniac.

Se formează compuși complecși $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ și $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

4. La soluția sării de nichel (II) se adaugă exces de soluție apoasă de amoniac. Se formează compusul complex ce conține ionul $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. El se distruge, apoi, adăugând soluție de Na_2S , se atrage atenție la precipitarea NiS .

5. Din soluția sării de Pb^{2+} se precipită PbSO_4 , adăugând soluție de Na_2SO_4 . Precipitatul obținut se tratează cu soluție saturată de acetat de sodiu. Se formează compusul complex, ce conține ionul $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ și, ca urmare, precipitatul se dizolvă.

6. La soluțiile sărurilor de Zn^{2+} și Cd^{2+} se adaugă cu picătura soluție concentrată de Na_2SO_3 . Se precipită sărurile ZnSO_3 și CdSO_3 . La adăugarea soluției de Na_2SO_3 , ele se dizolvă cu formarea ionilor complecși $[\text{M}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$.

7. La soluțiile sărurilor de Co^{2+} și Ni^{2+} se adaugă cu picătura soluție de oxalat de sodiu. Drept consecință, se depun oxalați slab solubili, care

apoi se dizolvă prin adăugarea unui exces de soluție de oxalat de sodiu. În aceasta se formează ionii complecși $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

8. Pe o sticlă de ceas se amestecă câte o picătură soluție de AgNO_3 și NaCl . Se depune precipitat alb, care apoi se dizolvă prin adăugarea a câtorva picături de soluție saturată de NaCl . Se formează ionul complex $[\text{AgCl}_2]^-$.

9. Pe o sticlă de ceas se amestecă câte o picătură de soluții AgNO_3 și NH_4OH . Se depune precipitat negru de Ag_2O , care apoi se dizolvă prin adăugarea a câtorva picături de soluție concentrată de amoniac. Se formează compusul complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{OH}$.

10. Pe o sticlă de ceas se obține puțin precipitat de AgCl (vezi *testul 8*). Se adaugă 1–2 picături de soluție concentrată de amoniac. Drept urmare, precipitatul se dizolvă cu formarea ionului complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

11. La un volum mic de soluție de CuSO_4 se adaugă exces de soluție apoasă de amoniac, apoi se introduce în soluție o bucătică de Zn metalic. Ce se observă?

12. Într-o eprubetă se introduce 2–3 ml soluție diluată de KMnO_4 acidulată cu acid sulfuric, apoi se adaugă soluție de hexacianoferat (II) de potasiu. Ce se observă? Scrieți ecuația reacției luând în considerare că permanganatul de potasiu oxidează ionul Fe^{2+} .

13. La soluția ce conține ioni Fe^{3+} se adaugă puțină soluție de hexacianoferat (II) de potasiu. Ce se observă? Scrieți ecuația reacției.

14. La soluția ce conține ioni Fe^{2+} se adaugă puțină soluție de hexacianoferat (III) de potasiu. Ce se observă? Scrieți ecuația.

Întrebări de control

1. Teoria coordinativă a lui A. Verner.
2. Clasificarea compușilor complecși.
3. Nomenclatura compușilor complecși.
4. Chelați și combinații intracomplexe. Complexoni și complexați.
5. Capacitatea de formare a compușilor complecși ai elementelor s, p, d și f.
6. Caracterul legăturilor în compușii complecși din punct de vedere al metodei schemelor de valență.
7. Echilibre în soluțiile compușilor complecși. Constanta de instabilitate.
8. Izomeria compușilor complecși.
9. Noțiuni ale teoriei câmpului cristalin.

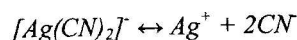
Întrebări de autocontrol și exerciții

1. Care substanțe se numesc coordinative?
2. Ce este generatorul de complex, sfera internă și externă, ionul complex?
3. Cum se numesc particulele care formează sferile internă și externă ale compușilor complecși?
4. Ce este cifra de coordinare a generatorului de complex? De ce factori ea depinde?
5. Ce formă geometrică au compușii complecși cu cifra de coordinare a generatorului de complex, egală cu șase, patru, doi?
6. Ce este hapticitatea liganzilor și cum se clasifică ei după acest indiciu?
7. Cum se clasifică compușii complecși după sarcina ionului complex? Exemple.
8. Cum se clasifică compușii complecși după natura liganzilor? Exemple.
9. La ce tip de compuși complecși (după ambele clasificări) se referă compușii $K_2[BeF_4]$ și $K_2[Be(SO_4)_2]$?
10. Cum se formează denumirea compușilor complecși conform nomenclaturii internaționale?
11. Numiți următorii compuși complecși: $K_2[Hg(CN)_4]$, $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$, $[Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl]Cl$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $K_2[OsO_2Cl_4]$, $K_3[Co(CN)_6]$, $K_5[Mn(CN)_6]$, $K_2[ZrF_6]$, $Na_2[Pb(OH)_4]$. Determinați în acești compuși gradul de oxidare și cifra de coordinare a generatorului de complex.
12. Ce sunt chelații? Aduceți exemple de astfel de compuși.
13. Care chelați se numesc compuși complecși intramoleculari?
14. Care substanțe se numesc complexoni? Scrieți formulele acizilor iminodiacetic, nitriltriacetic și etilendiamintetraacetic.
15. Scrieți formulele trilonului B și a compușilor intramoleculari ai lui cu ionii metalelor bi- și trivalente.
16. În ce scopuri se întrebuințează complexonii în medicină?
17. Care elemente și din ce cauză au cele mai pronunțate proprietăți de formare a complecșilor?
18. Cum se schimbă aptitudinea elementelor în perioadele de formare a compușilor complecși?
19. Care dintre ionii Ca^{2+} sau Ti^{2+} este un generator de complex mai pronunțat și din ce cauză?

20. Din punct de vedere al metodei schemelor de valență explicați mecanismul apariției legăturilor dintre generatorul de complex și liganzi în următorii ioni complecși: $[Fe(CN)_6]^{4+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Ce tip de hibridizare are loc în fiecare caz?
21. Care dintre ionii, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sau $[Fe(CN)_6]^{3-}$, are proprietăți paramagnetice și de ce?
22. Ce este constanta de instabilitate și cum după valoarea ei se apreciază stabilitatea complexului?
23. Pentru ionii complecși $[Ag(NH_3)_2]^+$ și $[Ag(CN)_2]^-$ constantele de instabilitate sunt egale respectiv cu $9,31 \cdot 10^{-8}$ și $8,0 \cdot 10^{-22}$. Care din ei este mai stabil?
24. Constantele de instabilitate ale ionilor complecși $[HgCl_4]^{2-}$ și $[HgI_4]^{2-}$ sunt egale respectiv cu $8,5 \cdot 10^{-16}$ și $1,5 \cdot 10^{-30}$. În ce direcție va deplasa echilibrul $[HgCl_4]^{2-} + 4I^- \leftrightarrow [HgI_4]^{2-} + 4Cl^-$?
25. În care din soluțiile compușilor complecși, $[Ag(NH_3)_2]Cl$ sau $K[Ag(CN)_2]$, cu aceeași concentrație molară, va fi mai mare concentrația ionilor de argint?
26. Determinați concentrația ionilor de Ag^+ în soluția cu $c([Ag(NH_3)_2]NO_3) = 0,1 \text{ mol/l}$, în care se conține 1 mol/l de amoniac.
27. Determinați concentrația ionilor de Ag^+ și CN^- în soluția cu $c(K[Ag(CN)_2]) = 0,1 \text{ mol/l}$, dacă $K[Ag(CN)_2]^- = 8 \cdot 10^{-22}$.
28. Ce este izomeria de hidratare și izomeria ionică? Aduceți exemple de astfel de izomeri.
29. La ce tip de izomeri se referă compușii complecși $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ și $[Co(CN)_6][Cr(NH_3)_6]$?
30. Care substanțe sunt izomeri geometrici? Câți izomeri geometrici sunt posibili pentru complecși de tipul $[AB_2X_2]$ (A – generator de complex, B și X – liganzi)? Arătați configurația lor spațială (*cis* și *trans*).
31. Arătați configurația spațială (*cis* și *trans*) a complecșilor octaedrici de tipul $[AX_4B_2]$ și $[AX_3B_3]$.
32. Care substanțe se numesc izomeri optici?
33. Ce sunt antipozii optici? Arătați schema antipozilor optici ai ionului complex $[CoEn_2NH_3Cl]^{2+}$ (En – etilendiamină). La ce tip de izomeri (*cis* sau *trans*) ei se referă?
34. Arătați configurația *trans* a ionului complex $[CoEn_2NH_3Cl]^{2+}$.

35. În ce constă esența teoriei câmpului cristalin?
 36. Arătați schema scindării orbitalelor d în câmpul cristalin octaedric de liganzi.
 37. Care din orbitalii d se notează prin t_{2g} și care prin e_g ? Cum se deosebește energia lor?
 38. Care configurații sunt cu spin maxim și care cu spin minim? Pentru ce tipuri de ioni ai elementelor de tranziție se pot realiza aceste configurații?
 39. Ce este energia de scindare a câmpului cristalin și energia de cuplare a electronilor?
 40. Ce este energia de stabilizare a câmpului cristalin (ESCC)? Cu ce va fi egală ESCC pentru ionul d^7 (Co^{2+} , Ni^{3+}) în starea cu spin maxim și cu spin minim?
 41. Ce șir formează liganzii după valoarea energiei de scindare (și- rul spectroscopic)?

Răspuns la întrebarea 27



$$K_{inst.} = \frac{c_{Ag^+} \cdot c_{CN^-}^2}{c[Ag(CN)_2]^-}$$

Notăm $c_{Ag^+} = x$, atunci $c_{CN^-} = 2x$ și $c[Ag(CN)_2]^- = 0,1 - x$.

$$8 \cdot 10^{-22} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,1 - x}$$

Deoarece $x \ll 0$, valoarea sa la numitor poate fi neglijată: $8 \cdot 10^{-22} = \frac{4x^3}{0,1}$

sau $4x^3 = 8 \cdot 10^{-23}$, de unde: $x^3 = \frac{8 \cdot 10^{-23}}{4} = 2 \cdot 10^{-23}$, iar $x = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-23}}$

$$\sqrt[3]{2 \cdot 10^{-23}} = (2 \cdot 10^{-23})^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3} \lg 2 \cdot 10^{-23} = \frac{1}{3} (\lg 2 + \lg 10^{-23}) = \frac{1}{3} (0,3 - 23) = -\frac{1}{3} \cdot 22,7 = -7,57.$$

$$x = \text{antilg}(-7,57) = \text{antilg}(0,43 - 8) = 2,7 \cdot 10^{-8}.$$

$$c_{Ag^+} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}; \quad c_{CN^-} = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}.$$

Constantele de instabilitate ale unor ioni complecși

Formula	$K_{inst.}$	Formula	$K_{inst.}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$[CuCl_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	$[CuI_2]$	$1,75 \cdot 10^{-9}$
$[Ag(SCN)_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$[Cu(OH)_4]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$
$[AgCl_2]^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[AgBr_2]^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[AgI_3]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[Ag(CH_3COO)_2]^-$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-22}$
$[AlF_6]^{3-}$	$1,44 \cdot 10^{-20}$	$[HgI_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$[AlF_4]^-$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$[Au(CN)_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$[Mg(NH_3)_4]^{2+}$	10,9
$[Au(SCN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-23}$	$[Mg(NH_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^3$
$[Au(SCN)_4]^-$	$1 \cdot 10^{-42}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$
$[AuCl_4]^-$	$5 \cdot 10^{-22}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[AuBr_2]^-$	$4 \cdot 10^{-13}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,41 \cdot 10^{-19}$	$[Zn(SCN)_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$[CdCl_4]^{2-}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[CdBr_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$[ZnCl_4]^{2-}$	1,0
$[CdI_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$[ZnBr_3]^-$	50,0
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$[ZnI_4]^{2-}$	220,0
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$		
$[Co(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-64}$		
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$		
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$2,89 \cdot 10^{-11}$		
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$2,24 \cdot 10^{-8}$		
$[Cu(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$		
$[Cu(CN)_3]^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{-29}$		
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-31}$		
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$		

**ÎNTREBĂRI PENTRU COLOCVIUL DIFERENȚIAT LA
CHIMIA GENERALĂ PENTRU STUDENȚII ANULUI I
FACILTATEA FARMACIE**

- 1) Structura atomului. Modelul cuanto-mecanic al atomului:
 - a) *cuantificarea energiei;*
 - b) *ecuația lui Louis de Broglie;*
 - c) *principiul indeterminării lui Heisenberg;*
 - d) *ecuația lui Schrödinger.*
- 2) Numerele cuantice ale electronului: principal(n), orbital(l), magnetic(m_l), spinul(m_s).
- 3) Structura electronică a atomilor elementelor perioadelor mici. Principiul lui Pauli. Principiul energiei minime. Regula lui Hund.
- 4) Structura electronică a atomilor elementelor perioadelor mari. Regulile lui Kleckowski.
- 5) Fenomenul de „prăbușire” a electronilor.
- 6) Structura sistemului periodic al elementelor. Elementele s, p, d și f.
- 7) Fenomenul de contracție lantanidică.
- 8) Periodicitatea proprietăților atomilor elementelor:
 - a) *razele atomilor de ionizare;*
 - b) *energia (potențialul) de ionizare;*
 - c) *afinitatea spre electron;*
 - d) *electronegativitatea.*
- 9) Legătura chimică. Metoda schemelor de valență (SV).
- 10) Proprietățile legăturii covalente: orientarea în spațiu, saturabilitatea, multiplicitatea, polarizabilitatea.
- 11) Hibridizarea orbitalilor atomici. Tipuri de hibridizare cu participarea orbitalilor s, p, d.
- 12) Legăturile σ , π și δ . Caracterizarea.
- 13) Tipuri de legături covalente. Legătura ionică. Momentul electric al dipolului moleculei.
- 14) Interacțiunea moleculelor: de orientare, inducție, dispersare.
- 15) Dezavantajele metodei SV. Metoda orbitalilor moleculari(OM).
- 16) Sarcinile termodinamicii chimice. Tipuri de sisteme termodinamice. Energia internă.

- 17) Prima lege a termodinamicii. Termochimie. Legea lui Hess și consecințele ei. Entalpia. Entalpii standard.
- 18) Legea a doua a termodinamicii. Entropia. Entropii standard. Energia Gibbs. Criteriul desfășurării spontane a proceselor termodinamice.
- 19) Reacții reversibile și ireversibile. Echilibrul chimic.
- 20) Legea acțiunii maselor. Constante de echilibru K_c , K_p , și K_a și legătura dintre ele.
- 21) Ecuația izotermiei reacției chimice și importanța practică a ei.
- 22) Ecuația lui Van't Hoff și importanța ei pentru determinarea funcțiilor ΔH° și ΔS° .
- 23) Ecuația izobarei reacției chimice și importanța ei pentru prezicerea influenței temperaturii asupra deplasării echilibrului chimic.
- 24) Principiul deplasării echilibrului chimic (principiul lui Le Chatelier-Braun).
- 25) Cinetica chimică. Noțiuni de viteză a reacției.
- 26) Postulatul de bază a cineticii chimice. Constanta de viteză a reacției. Ordinul reacției chimice.
- 27) Reacții simple și compuse. Molaritatea reacțiilor. Noțiuni de mecanism al reacției chimice.
- 28) Ecuațiile cinetice ale reacțiilor de ordine zero, unu și doi. Perioada de injumătățire (semidezagregare).
- 29) Dependența vitezei reacției de temperatură. Regula lui Van't Hoff. Ecuația lui Arrhenius. Energia de activare și metodele de determinare a ei.
- 30) Reacții de oxido-reducere: oxidare, reducere, oxidanți, reducători.
- 31) Tipuri de reacții oxido-reducere: intermoleculare, de disproportionare (dismutare), intramoleculare.
- 32) Metodele de egalare a reacțiilor de oxido-reducere: metoda lanțului electronic și metoda ionoelectronică (semireacțiilor).
- 33) Determinarea direcției și gradului de desfășurare a reacțiilor de oxido-reducere după valorile potențialelor standard de oxido-reducere.
- 34) Soluții ca sisteme termodinamice. Termodinamica dizolvării.
- 35) Modurile de exprimare a concentrației soluțiilor:
 - a) *partea de masă;*
 - b) *partea de volum;*

- c) fracția molară;
 - d) concentrația molară;
 - e) concentrația molară a echivalentului;
 - f) concentrația molară.
- 36) Echivalentul. Factorul de echivalență și determinarea lui.
 - 37) Proprietățile coligative ale soluțiilor diluate de neelectroliți.
 - 38) Legea lui Raoult și consecințele ei.
 - 39) Osmoza. Presiunea osmotică a soluțiilor diluate de neelectroliți.
 - 40) Proprietățile coligative ale soluțiilor diluate de electroliți. Coeficientul izotonic.
 - 41) Echilibre în soluțiile electroliților slabi. Legea diluției lui Ostwald.
 - 42) Tezele de bază ale teoriei soluțiilor electroliților tari. Activitatea. Factorul de activitate. Tăria (forța) ionică a soluției.
 - 43) Teoriile acizilor și bazelor. Teoria lui Arrhenius.
 - 44) Teoria protolitică a lui Bronsted și Lowry.
 - 45) Teoria electronică a lui Lewis. Acizi și baze moi și aspre.
 - 46) Tăria acizilor și bazelor. Constante de aciditate și bazicitate. Exponentul tăriei acizilor și bazelor.
 - 47) Disocierea (ionizarea) apei. Produsul ionic al apei.
 - 48) Exponentul de hidrogen și de hidroxil – măsura cantitativă a acidității și bazicității soluțiilor apoase.
 - 49) Hidroliza. Hidroliza sărurilor.
 - 50) Constanta și gradul de hidroliză. Influența diferitor factori asupra gradului de hidroliză.
 - 51) Deducerea formulelor pentru determinarea constantei și gradului de hidroliză a sărurilor formate din:
 - a) acid slab cu bază tare;
 - b) bază slabă cu acid tare;
 - c) acid slab cu bază slabă.
 - 52) Rolul hidrolizei în procesele biochimice. Hidroliza ATP ca sursă de energie în organismul viu.
 - 53) Compușii complecși. Teoria coordinativă a lui A. Verner.
 - 54) Clasificarea compușilor complecși.
 - 55) Nomenclatura compușilor complecși.
 - 56) Chelați și combinații intracomplexe. Complexoni și complexonați.

- 57) Capacitatea de formare a compușilor complecși ai elementelor s, p, d, f.
- 58) Caracterul legăturilor în compușii complecși din punct de vedere al metodei schemelor de valență.
- 59) Echilibre în soluțiile compușilor complecși. Constanta de instabilitate.
- 60) Izomeria compusilor complecși.
- 61) Noțiuni ale teoriei câmpului cristalin.

Adnotare: Totalizarea I – întrebările 1–29
Totalizarea II – întrebările 30–61

Anexă

Tabelul 1

Valoarea unor constante

Constanta molară a gazelor:	$R = 8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ $1,987 \text{ cal}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ $8,314 \cdot 10^7 \text{ erg}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ $0,08205 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ $62,41 \cdot (\text{mm Hg})/(\text{K} \cdot \text{mol})$
Constanta lui Avogadro	$N_A = 6,0225 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constanta lui Faraday	$F = 96486,7 \text{ C} \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ $23062 \text{ cal}/(\text{V} \cdot \text{mol})$
Constanta lui Boltzmann	$k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Presiunea atmosferică normală	$P = 101325 \text{ Pa}$ 760 mm Hg 1 atm
Masa protonului	$M_p = 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masa electronului	$M_e = 9,1096 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Sarcina electronului	$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Tabelul 2

Valorile produsului ionic al apei

t°, C	KH_2O	PKH_2O	PH-ul mediului neutru
0	$1,139 \cdot 10^{-16}$	15,94	7,94
18	$5,702 \cdot 10^{-15}$	14,24	7,12
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	14,00	7,00
37	$2,47 \cdot 10^{-14}$	13,61	6,80
40	$2,88 \cdot 10^{-14}$	13,54	6,77
50	$5,474 \cdot 10^{-14}$	13,26	6,63

Tabelul 3

Constantele de disociere a unor acizi slabi la 298K

Acidul	K_a	pK_a
HF	$1 \cdot 10^{-3}$	3,00
HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
H_2S^*	$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
H_2CO_3^*	$7,3 \cdot 10^{-7}$	6,38

Continuare

H_3BO_3^*	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,14
H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,13
H_2PO_4^-	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
ClCH_2COOH	$1,36 \cdot 10^{-3}$	2,87
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,98
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^*$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	1,19

Pentru acizii marcati sunt indicate numai primele constante de disociere

Tabelul 4

Constanta de disociere a unor baze slabe la 298K

Baza	K_b	PK_b
1	2	3
Amoniac	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Anilină	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Cofeină	$4,1 \cdot 10^{-4}$	3,39
Cocaină	$2,57 \cdot 10^{-5}$	5,59
Metilamină	$4,38 \cdot 10^{-4}$	3,36
Etilamină	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25
Morfină	$7,4 \cdot 10^{-7}$	6,13
Novocaină	$7 \cdot 10^{-6}$	5,16
Piridină	$1,71 \cdot 10^{-9}$	8,77
Uree	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82

Tabelul 5

Tabelul logaritmulor pentru calculul pH-ului

Numere	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	000	041	079	114	146	176	204	230	255	279
2	301	322	342	362	380	398	415	431	447	462
3	477	491	505	519	532	544	556	568	580	591
4	602	613	623	634	644	653	663	672	681	690
5	699	708	716	724	732	740	748	756	763	771
6	778	785	792	799	806	813	820	826	833	839
7	845	851	857	863	869	875	881	887	892	898
8	903	909	914	919	924	929	935	940	945	949
9	954	959	964	968	973	978	982	987	991	996

Exemple de calcul al concentratiei ionilor de hidrogen și a pH-ului:

$$c(H^+) = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$pH = -\lg 2,8 \cdot 10^{-3} = -(\lg 2,8 + \lg 10^{-3}) = -(0,447 - 3) = 2,553$$

$$pH = 7,39$$

$$c(H^+) = \text{antilg}(-pH) = \text{antilg}(-7,36) = \text{antilg } 8,64 = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

I A	Elemente s.		Elemente d										Elemente p										VIIA	VIIIA		
	IIA		IIIA		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		VIIIA		IVB		VA		VIA		VIIA		VIIIA	
1	H	He	Hidrogen		Metale alcaline		Metale alcalino-pământoase		Metale de tranziție		Alte metale		Semimetale		Metale nobile		Gazii rare		Azot		Oxygen		Fluor		Neon	
2	Li	Be	Beriliu		Aluminiu		Siliciu		Germaniu		Arsen		Seleniu		Telur		Iodiu		Brom		Clor		Azot		Neon	
3	Na	Mg	Magneziu		Aluminiu		Siliciu		Germaniu		Arsen		Seleniu		Telur		Iodiu		Brom		Clor		Azot		Neon	
4	K	Ca	Potasiu		Stronțiu		Zinc		Galiu		Indiu		Staniu		Bismut		Poziție		Plumb		Bismut		Azot		Neon	
5	Rb	Sr	Rubidiu		Stronțiu		Zinc		Galiu		Indiu		Staniu		Bismut		Poziție		Plumb		Bismut		Azot		Neon	
6	Cs	Ba	Ceziu		Bariu		Zinc		Galiu		Indiu		Staniu		Bismut		Poziție		Plumb		Bismut		Azot		Neon	
7	Fr	Ra	Franciu		Radium		Zinc		Galiu		Indiu		Staniu		Bismut		Poziție		Plumb		Bismut		Azot		Neon	

Elemente f

Lantanide													
Actinide													

CUPRINS

Introducere.....	3
Lucrarea de laborator nr. 1. Structura atomului. Sistemul periodic al elementelor și periodicitatea proprietăților atomilor.....	5
Lucrarea de laborator nr. 2. Legătura chimică și structura moleculelor.....	10
Lucrarea de laborator nr. 3. Energetica reacțiilor chimice. Determinarea entalpiei de neutralizare.....	14
Lucrarea de laborator nr. 4. Echilibrul chimic. Influența diferitor factori asupra stării echilibrului chimic.....	22
Lucrarea de laborator nr. 5. Cinetica chimică. Cercetarea influenței concentrației substanțelor reactante și a temperaturii asupra vitezei reacției chimice.....	26
Lucrarea de laborator nr. 6. Reacții de oxidoreducere. Influența pH-ului asupra reacțiilor de oxidoreducere.....	31
Lucrarea de laborator nr. 7. Reacții de oxidoreducere, proprietățile oxidoreducătoare ale peroxidului de hidrogen.....	33
Lucrarea de laborator nr. 8. Soluțiile. Modurile de exprimare a concentrației soluțiilor. Prepararea soluțiilor cu concentrația dată..	41
Lucrarea de laborator nr. 9. Proprietățile soluțiilor de neelectroliți și electroliți.....	50
Lucrarea de laborator nr. 10. Teoriile acizilor și bazelor. Tăria acizilor și bazelor , pH-ul și pOH-ul soluțiilor apoase.....	55
Lucrarea de laborator nr. 11. Hidroliza. Constanta și gradul de hidroliză. Hidroliza.....	60
Lucrarea de laborator nr. 12. Compușii complecși (coordinativi)	67
Întrebări pentru colocviul diferențiat la chimia generală pentru studenții anului I facultatea Farmacie.....	73
Anexă.....	77