

344
583

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

CATEDRA CHIMIE GENERALĂ

Vasile SÂRBU

Elena JORA

**CULEGERE DE LUCRĂRI PRACTICE
ȘI DE LABORATOR LA CHIMIA FIZICĂ**

(Pentru studenții anului II, Facultatea Farmacie)

**CHIȘINĂU
2012**

344
503

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

CATEDRA CHIMIE GENERALĂ

Vasile SÂRBU

Elena JORA

**CULEGERE DE LUCRĂRI PRACTICE
ȘI DE LABORATOR LA CHIMIA FIZICĂ**

(Pentru studenții anului II, Facultatea Farmacie)

710313

Universitatea de Stat de
Medicină și Farmacie
"Nicolae Testemițanu"
Biblioteca Științifică Medicală

SL2

Chișinău
Centrul Editorial-Poligrafic Medicina
2012

Aprobat de Consiliul metodic central al USMF

Nicolae Testemițanu, nr.5 din 11.04.2012

Autori: *Vasile Sârbu*, doctor în chimie, conferențiar universitar
Elena Jora, lector superior

Recenzenți: *V. Valica*, șeful Catedrei chimie toxicologică și farmaceutică, doctor hab., profesor universitar

C. Cheptănar, șeful Catedrei chimie generală, doctor în chimie, conferențiar universitar

Redactor: *Lidia Cișsa*

Machetare computerizată: *Vera Florea*

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

Sîrbu, Vasile

Culegere de lucrări practice și de laborator la chimia fizică: (pentru studenții anului II, Fac Farmacie)/ Vasile Sârbu, Elena Jora; Univ. de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu”, Catedra Chimie. – Ch.: CEP „Medicina”, 2012. – 156 p.

Bibliogr.: p. 154 (11 tit.). – 120 ex.

ISBN 978-9975-113-50-2

544(076.5)

S 23

PREFAȚĂ

Prezenta culegere de lucrări practice la chimia fizică cuprinde noțiuni teoretice de bază ale lucrărilor ce vor fi efectuate de studenți în laborator precum și o serie de aplicații mai complexe care se vor desfășura sub supravegherea strictă a profesorului.

Lucrările au fost selectate astfel încât să se obțină o confirmare și o verificare a adevărilor teoretice expuse în cursul de chimie fizică predat studenților care se pregătesc să devină farmaciști, însă ele constituie un îndrumar experimental destul de complet și pentru studenții altor facultăți cu profil înrudit.

Fiecare lucrare este precedată de o parte teoretică ce urmează a fi verificată în lucrarea practică și se încheie cu o serie de calcule și prezentări grafice care sunt specifice domeniului abordat. Studentul are astfel satisfacția de a-și vedea roadele muncii depuse în laborator pentru efectuarea unui anumit experiment.

În cadrul lucrărilor de laborator studenții cunosc și manipulează o serie de aparate dintre cele mai folosite în laboratoarele de profil atât în anii superiori, cât și din unitățile unde efectuează practica. De aceea, noi prezentăm și unele detalii tehnice de construcție și manevrare ale acestor aparate pe care studenții le însușesc și le utilizează chiar după absolvirea facultății.

Cartea este adresată în special studenților de la Facultatea Farmacie, dar suntem convingși că pot fi utile și studenților de la alte facultăți.

ELEMENTE DE PROTECȚIE A MUNCII ȘI ORDINE INTERIOARĂ

Multe din experiențele efectuate în laborator pot să se transforme tot în atâtea pericole, dacă experimentatorul nu este conștient de natura materialelor și aparatelor utilizate și nu este atent la manipularea lor.

În afară de verificarea anterioară a stării fizice proprii, experimentatorul va fi obligat să respecte următoarele reguli de protecție a muncii:

- să poarte halat din pânză albă, la utilizarea unor substanțe corozive să poarte mănuși, iar la executarea unor operații care implică pericolul de explozie, ochelari; părul lung se va purta strâns legat sub bonetă;
- să nu guste substanțele chimice, dar preventiv să citească atent etichetele de pe sticlele de laborator;
- volumul lichidelor se măsoară cu pipeta: nu se permite aspirarea cu gura dacă se lucrează cu un lichid corosiv sau toxic, utilizându-se aspirarea prin para de cauciuc;
- se va lucra în nișe atunci când din reacție se degajă vapori toxici;
- dacă vreo substanță chimică nimerește în ochi, gură, pe piele etc., se va interveni imediat, spălând cu foarte multă apă rece și se va anunța profesorul;
- la manipularea aparatelor electrice există pericolul electrocutării și în acest sens aparatele se vor cupla la sursa de curent numai în prezența profesorului;
- aprinderea becurilor de gaz se face astfel: se apropie flacăra de arzător, după care se deschide robinetul sursei de gaze. Focul va arde numai atât cât este cineva prezent în laborator.
- Studenții vor respecta și următoarele reguli de ordine interioară:
- soluțiile din sticlele de stocare nu trebuie impurificate. Cu acest scop, din sticla de stocare se va scoate într-un pahar cantitatea minimă de reactiv, având grijă să nu se introducă pipeta în sticla de stocare. Soluția rămasă neutilizată nu se va turna înapoi;
- substanțele solide vor fi și ele scoase din borcanul original în borcane mai mici sau pe o sticlă de ceas, utilizând o spatulă curată;
- pipetele folosite se introduc în eprubete etichetate în timpul experimentului și abia la sfârșit, după o spălare corectă, se introduc în suportul de pipete curate;
- apa distilată se va utiliza pentru prepararea soluțiilor și numai la clătirea vaselor de laborator, după spălarea cu apă curată;

– fiecare student va avea un caiet de laborator în care va consemna observațiile, calculele și rezultatele experimentelor. Este interzisă utilizarea foilor detașate pentru înregistrarea datelor;

– la sfârșitul experimentului se întocmește un referat care va descrie clar și pe scurt metoda experimentală, va prezenta un tabel cât mai amănunțit cu datele experimentale și cu cele calculate, intermediare și finale. Dacă lucrarea nu cere un rezultat numeric, se va trage o concluzie generală asupra experimentului.

Lucrarea practică și de laborator nr. 1

**TEMA: Regulile de lucru în laboratorul de chimie fizică și coloidală.
Elementele termodinamicii chimice**

Prima oră: Studenții iau cunoștință de regulile de lucru și tehnica securității în laboratorul de chimie fizică și coloidală, regulile construirii graficelor și prezentării (în forma definită) a dărilor de seamă.

Lucrul de sine stătător în auditoriu

A doua oră: Studenții sub supravegherea profesorului repetă materialul însușit la chimia generală pe tema: *Elementele termodinamicii chimice*.

A treia oră: Studenții însușesc următoarele întrebări:

1. Legea lui Hess.
2. Ecuațiile reacțiilor termochimice.
3. Entalpiile standard de formare și de ardere ale substanței.
4. Calculul variației entalpiei reacțiilor chimice pe baza entalpiilor standard de formare și de ardere.
5. Variația entalpiei în procesele de neutralizare, dizolvare și hidratare.
6. Rezolvarea problemelor la tema: *Elementele termodinamicii chimice*.

Lucrarea practică și de laborator nr. 2

**TEMA: Obiectul și importanța chimiei fizice.
Principiul întâi al termodinamicii**

Lucrare de laborator: **Determinarea variației entalpiei la hidratarea sării anhidre.**

Importanța temei

Tratările termodinamicii sunt pe larg folosite în farmacie, biochimie și medicină pentru soluționarea celor mai diferite probleme practice.

Pentru activitatea practică a farmacistului: cunoașterea efectelor termice și reglementarea pe baza lor a mecanismelor reacțiilor vine în ajutor la prelucrarea justă a condițiilor de efectuare a sintezei substanțelor medicamentoase.

Pentru studierea altor capitole și a temelor următoare din chimia fizică: măsurările termochimice servesc drept bază pentru calculele funcțiilor termodinamice ale reacțiilor chimice, precum și mijloc important pentru efectuarea prezicerii în termodinamică și în teoria soluțiilor.

Pentru studierea altor discipline: datele termochimice sunt necesare pentru argumentarea calculelor la proiectarea aparatelor și instalațiilor la uzinele chimice și farmaceutice.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:

- obiectul și importanța chimiei fizice;
- obiectul și metodele termodinamicii;
- principiul întâi al termodinamicii;
- corelația dintre variația entalpiei și a energiei interne;
- dependența variației entalpiei reacției de temperatură.

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor la temă.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

- determinarea constantei calorimetrului;
- determinarea entalpiilor de dizolvare a sării anhidre și a cristalohidratului ei și pe baza lor calcularea entalpiei de hidratare a sării anhidre.

Nivelul inițial de cunoștințe

- Ecuatiile reacțiilor termochimice. Legea lui Hess.
- Entalpiile standard de formare și ardere.

3. Calculul variației entalpiei reacției pe baza entalpiilor standard de formare și ardere.

4. Entalpia proceselor de neutralizare, dizolvare și hidratare.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

I. Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.

II. Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Obiectul chimiei fizice și importanța ei. Prima lege a termodinamicii.

III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

V. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea variației entalpiei la hidratarea sării anhidre.

Întrebări de control

1. Obiectul, problemele și metodele chimiei fizice. Rolul chimiei fizice în dezvoltarea bazei material-tehnice a RM.

2. Etapele principale în dezvoltarea chimiei fizice. Rolul savanților naționali și de peste hotare în dezvoltarea chimiei fizice.

3. Enunțul principiului I al termodinamicii și expresiile lui matematice.

4. Entalpia. Corelația dintre variația entalpiei și a energiei interne.

5. Dependența variației entalpiei reacției de temperatură. Ecuația lui Kirchhoff.

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. Ce întrebări studiază chimia fizică și ce probleme sunt puse în fața ei?
2. Importanța chimiei fizice în dezvoltarea bazei material-tehnice a RM.

3. Caracterizați etapele principale ale dezvoltării chimiei fizice.

4. Rolul savanților naționali în dezvoltarea chimiei fizice.

5. Rolul savanților de peste hotare în dezvoltarea chimiei fizice.

6. Ce întrebări studiază termodinamica?

7. Ce se numește *sistem termodinamic*? Care sisteme se numesc izolate, deschise și închise?

8. Definiți următoarele noțiuni: energia internă a sistemului, lucrul și căldura.

9. Care este esența legii „nule” a termodinamicii?

10. Ce se numește *capacitate termică specifică, molară, medie și sumară*?

11. Dați formulările principiului întâi al termodinamicii și scrieți expresiile lui matematice.

12. Scrieți ecuațiile calculului lucrului util, efectuat de un mol de gaz ideal, la dilatare în procesele izocore, izotermice și adiabatice.

13. Dați definiția efectului termic al reacției în procesele izocore și izobare?

14. Ce se numește *entalpie* și de ce ea este funcție de stare?

15. Scrieți relația dintre variația entalpiei și energiei interne.

16. Care dintre ecuațiile reacțiilor chimice se numesc termochimice? Argumentați răspunsul prin exemple.

17. Dați definiția și scrieți expresia matematică a legii lui Hess.

18. Argumentați că legea lui Hess este un caz particular al primei legi a termodinamicii. La presiune constantă efectul termic al reacției este $Q_p = \Delta H$, iar la volum constant este $Q_v = \Delta U$ și de aceea nu depinde de reacțiile intermediare. În termochimie se scrie $\overline{Q_p} = -\Delta H$ și $\overline{Q_v} = -\Delta U$.

19. Dați definiția entalpiilor standard de formare și ardere a substanțelor.

20. Scrieți ecuațiile pentru calculul variației entalpiei reacțiilor chimice, folosind entalpiile standard de formare și ardere.

21. Dați definiția entalpiilor de dizolvare, hidratare și neutralizare.

22. Ce reprezintă și cum se determină căldurile diferențiale și integrale de dizolvare?

23. Arătați dependența variației entalpiei reacțiilor chimice de temperatură. Deduceți ecuația lui Kirchhoff.

24. Treceți de la ecuațiile primei legi a termodinamicii pentru gazele reale

$$dQ = l dV + c_v dT$$

$$dQ = h dP + c_p dT$$

la ecuațiile primei legi a termodinamicii pentru gazele ideale

$$dQ = P dV + c_v dT$$

$$dQ = -V dP + c_p dT$$

25. De sine stătător studiați și analizați expresia $c_p - c_v = R$

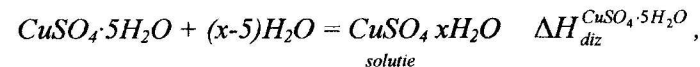
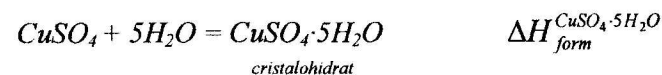
Etapele lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afara auditoriului. Examinarea întrebărilor de control, discutarea lor și rezolvarea problemelor (30 min.).

2. Controlul însușirii temei în scris (15 min.).

3. Îndeplinirea lucrării de laborator (90 min.).

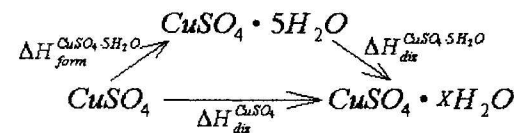
Entalpia de hidratare a sărurilor anhidre reprezintă nu altceva decât entalpia reacției de adiție a apei de cristalizare la sarea anhidră. Ea poate fi determinată pe baza legii lui Hess. Pentru aceasta trebuie de știut entalpia de dizolvare a sării anhidre și cristalohidratului ei. Entalpia de dizolvare a sării anhidre este alcătuită din entalpia de hidratare a ei și entalpia de dizolvare a cristalohidratului format. Procesul de dizolvare a sării anhidre și a cristalohidratului format poate fi reprezentat prin următoarele reacții termochimice:



unde: $\Delta H_{diz}^{CuSO_4}$ și $\Delta H_{diz}^{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$ sunt variațiile entalpiilor proceselor de dizolvare ale sării anhidre ($CuSO_4$) și cristalohidratului ei ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$);

$\Delta H_{form}^{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$ este variația entalpiei procesului de hidratare a sării anhidre ($CuSO_4$).

Schematic, aceste reacții pot fi reprezentate astfel:



Conform legii lui Hess, variația entalpiei procesului de dizolvare a sării anhidre este egală cu suma variațiilor entalpiilor proceselor de hidratare și de dizolvare a cristalohidratului.

$$\Delta H_{diz}^{CuSO_4} = \Delta H_{form}^{CuSO_4 \cdot 5H_2O} + \Delta H_{diz}^{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$$

de unde:

$$\Delta H_{form}^{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = \Delta H_{diz}^{CuSO_4} - \Delta H_{diz}^{CuSO_4 \cdot 5H_2O} \quad (1)$$

Din expresia obținută se vede că pentru determinarea variației entalpiei de hidratare a sării anhidre ($CuSO_4$) trebuie de știut variația entalpiei de dizolvare a ei și variația entalpiei de dizolvare a cristalohidratului. Aceste variații de entalpie a reacțiilor se determină experimental precum e indicat mai jos.

Determinarea experimentală a variației entalpiei reacțiilor chimice se efectuează cu ajutorul aparatelor, numite calorimetre. Variația entalpiei proceselor de dizolvare a sării anhidre și a cristalohidratului ei se poate calcula pe baza datelor experimentale din calorimetrie, folosind următoarea ecuație:

$$\Delta H(B) = -K \frac{\Delta T \cdot M(B)}{m(B)} \quad (2),$$

unde: $m(B)$ – masa sării dizolvate, kg;

$M(B)$ – masa molară a sării, kg/mol;

ΔT – variația temperaturii la dizolvarea sării (B);

K – valoarea capacității termice a calorimetrului, kJ/K.

Cum se vede din ecuația 2, pentru a calcula variația entalpiei procesului de dizolvare a sării anhidre și a cristalohidratului ei, este necesar de determinat valoarea capacității termice a calorimetrului (K).

În sens fizic, K prezintă cantitatea de căldură care e necesară pentru a încălzi calorimetrul cu un grad. Această constantă depinde de capacitatea termică a tuturor părților integrante ale calorimetrului.

Capacitatea termică a calorimetrului poate fi prezentată ca suma produselor maselor și capacităților termice ale acelor părți ale calorimetrului și soluției, care participă la schimbul de căldură.

$$K = \sum m_i \cdot c_i \quad (3),$$

în care: m_i – masa părților separate ale aparatului și lichidului, kg;

c_i – capacitatea specifică a părților separate ale aparatului și lichidului, kJ/kg·K.

Valoarea K se poate calcula aproximativ ca suma produsului masei și capacităților termice ale paharului (vasul Dewar), agitatorului, a apei

sau a soluției. Capacitatea specifică a sticlei se poate lua egală cu 0,753 kJ/kg·K, a soluției – 4,184 kJ/kg·K, a cuprului – 0,39 kJ/kg·K, a oțelului – 0,462 kJ/kg·K.

Capacitatea termică a calorimetrului poate fi determinată folosind sărurile, variația entalpiei de dizolvare a cărora sunt cunoscute. De exemplu:

$$\Delta H_{298}^{KNO_3} = 35,62 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{298}^{KCl} = -35,65 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{298}^{KBr} = 19,54 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{298}^{CaCl_2} = -79,04 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{298}^{NH_4NO_3} = 24,31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{298}^{NH_4Cl} = 15,31 \text{ kJ/mol}$$

Valoarea K e constantă numai pentru calorimetrul dat și pentru cantitatea lichidului dată.

Lucrare de laborator: **Determinarea variației entalpiei la hidratarea sării anhidre**

Experiența 1. Determinarea capacității termice a calorimetrului

Articole necesare pentru lucrare:

1. calorimetru;
2. cilindru de 200 ml;
3. termometru cu exacitatea de 0,01°C;
4. suport cu eprubete, baghetă de sticlă, cronometru;
5. balanță analitică și tehnică;
6. săruri: KNO_3 , KCl , KBr , $CuCl_2$, NH_4NO_3 , NH_4Cl ;
7. săruri anhidre: $CuSO_4$, $CuCl_2$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , $MgSO_4$, $ZnSO_4$ și cristalohidratele lor;
8. apă distilată.

Pentru determinarea capacității termice a calorimetrului K se folosește o sare dintre cele enumerate mai sus, entalpia de dizolvare a căreia e cunoscută, și se procedează în felul următor.

Se montează calorimetrul așa cum e arătat în figura 1.

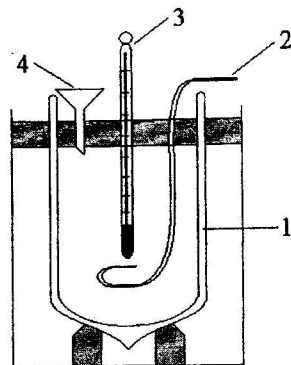


Fig. 1. Calorimetrul.

În vasul intern (1) se toarnă cu cilindrul gradat 150 ml de apă distilată. În ea se introduce agitatorul (2). Se închide cu capac și se afundă termometrul (3), așa ca globula cu mercur să se afle în partea de mijloc a lichidului. Într-o eprubetă uscată și curată se ia sare mărunțită minuțios și uscată, cântărită pe cântar tehnic chimic cu exactitatea până la 0,01 g, cu masa aproximativ de 3,5 g. Apoi eprubeta cu substanță se cântărește pe balanța analitică cu exactitatea până la 0,001 g.

Rezultatele se scriu în tabelul 1.

Perioada preliminară

Se începe agitarea apei cu agitatorul (2) și se scriu indicațiile termometrului peste fiecare 30 de secunde în decurs de 5 minute. Rezultatele observațiilor se înscriu în tabelul 2.

Perioada principală

Fără a opri cronometrul, se toarnă rapid sarea din eprubetă în apă prin deschizătura cu pâlnia (4) introdusă în capacul calorimetrului, care pe urmă se închide cu dop. Neîncetând agitarea, se înscrie variația temperaturii peste fiecare 30 de secunde până la dizolvarea completă a sării.

Perioada finală

După dizolvarea completă a sării, indicațiile termometrului se înscriu peste fiecare 30 de secunde timp de 5 minute. Temperatura se menține constantă.

La sfârșitul experienței eprubeta se cântărește cu exactitatea până la 0,001 g. Diferența dintre masele eprubetei înainte și după introducerea substanței este egală cu masa substanței dizolvate – $m(B)$. Conform datelor obținute experimental, se construiește graficul dependenței temperaturii de timp.

Variația temperaturii ΔT se determină așa cum e indicat în figura 2.

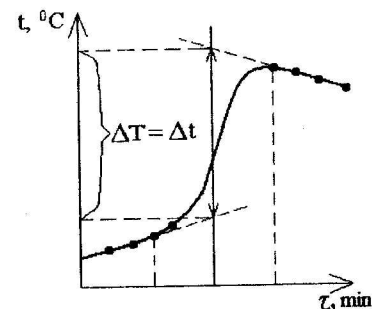


Fig. 2. Dependența temperaturii de timp.

Valoarea capacității termice a calorimetrului se calculează după formula care rezultă din ecuația 2:

$$\left[K = -\Delta H(B) \frac{m(B)}{\Delta T \cdot M(B)} \right] \quad (4)$$

Experiența 2. Determinarea variației entalpiei la dizolvarea sării anhidre

După ce am găsit variația temperaturii pentru determinarea capacității termice a calorimetrului, analogic determinăm entalpia dizolvării sării anhidre conform indicațiilor profesorului (CuSO_4 , CuCl_2 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4). Masa cântărită a sărurilor se ia în limitele de la 3 până la 5 grame.

Tabelul 1. Masa substanței cântărită exact pentru dizolvare

Masa (g)	Sarea		
	pentru determ. cap. termice a calorimetrului	anhidă	cristalohidrat
eprubetei cu sare			
eprubetei goale			
substanței cântărite exact pentru analiză			

Tabelul 2. Datele experimentale calorimetrice obținute la determinarea variației entalpiei la dizolvarea sării anhidre și cristalohidratului ei

Perioadele calorimetrice ale experimentului	Timpul de la începutul experimentului	Variația temperaturii ($^{\circ}\text{C}$) la dizolvarea în apă	
		p-u determ. K	a sării cristalohidratului
Perioada preliminară (5 minute)			
Perioada principală (timpul de dizolvare completă a sării)			
Perioada finală (5 minute)			

Experiența 3: Determinarea variației entalpiei la dizolvarea cristalohidratului

La început, e necesar de calculat masa cristalohidratului care trebuie cântărită exact, pentru ca concentrația soluției obținute să fie aceeași ca în cazul dizolvării sării anhidre. De exemplu, dacă CuSO_4 a fost luat pentru dizolvare în masă de 4,0 grame, atunci e nevoie să luăm mai mult cristalohidrat și anume:

$$\begin{array}{l} 160 \text{ g } \text{CuSO}_4 \text{ se conține în } 250 \text{ g } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ 4 \text{ g } \text{CuSO}_4 \text{ se conține în } m \text{ g } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{250 \text{ g} \cdot 4 \text{ g}}{160 \text{ g}} = 6,25 \text{ g}$$

Pentru dizolvarea cristalohidratului trebuie de luat o masă mai mică de apă în calorimetru, calculând masa apei astfel:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) - m(\text{CuSO}_4) = 6,25 \text{ g} - 4 \text{ g} = 2,25 \text{ g},$$

căreia îi corespunde volumul de 2,25 ml H_2O .

Cu acest scop, în cilindru se toarnă 150 ml H_2O și cu ajutorul pipetei se ia înapoi volumul apei egal cu masa apei ce se conține în cristalohidrat. Apa din cilindru se toarnă în vasul intern al calorimetrului și măsurările calorimetrice se efectuează analogic celor din experiența 1. După mărimea cunoscută a capacității termice a calorimetrului și rezultatele experiențelor 2 și 3 se calculează variația entalpiei la dizolvarea sării anhidre și cristalohidratului ei, folosind formula (2), iar variația entalpiei la hidratarea sării anhidre se calculează conform ecuației (1).

Se trag concluzii din lucrarea dată.

Lucrarea practică nr. 3

TEMA: Principiul doi al termodinamicii. Funcțiile energetice

Importanța temei

Majoritatea covârșitoare a reacțiilor biochimice, care se petrec în organism, pot fi caracterizate cu ajutorul variațiilor funcțiilor termodinamice fundamentale, așa ca entalpia ΔH , entropia ΔS și energia Gibbs ΔG . Cercetările termodinamice sunt folosite în biochimie și medicină pentru determinarea consumului de energie al organismului, pentru calculul capacității calorice a produselor alimentare, pentru aprecierea energiei de contractare a mușchilor, metabolismului etc.

Compararea energeticii celulelor sănătoase și bolnave oferă posibilitatea de a studia diferite procese patologice, a elabora metode de diagnosticare și tratament ale unor boli în stadiul preliminar de manifestare a lor. Deci, cunoștințele din domeniul termodinamicii vor fi necesare pentru studierea biochimiei, chimiei farmaceutice, fiziologiei patologice.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:

- a) principiul doi al termodinamicii ca lege statistică;
- b) variația entropiei în diferite procese;

- c) funcțiile energetice de stare pentru procesele izobar-izotermice și izocor-izotermice;
- d) criteriile posibilității decurgerii spontane a proceselor;
- e) condițiile termodinamice ale stării de echilibru.

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor.

Nivelul inițial de cunoștințe

1. Principiul doi al termodinamicii.
2. Energetica și orientarea reacțiilor chimice.
3. Ciclul Carnot.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

- I. Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.
- II. Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Legea a doua a termodinamicii. Funcțiile energetice.
- III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.
- IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

Întrebări de control

1. Enunțul principiului doi al termodinamicii și expresia lui matematică.
2. Entropia. Variația entropiei în sisteme izolate.
3. Probabilitatea termodinamică de stare a sistemului și legătura ei cu entropia. Caracterul statistic al legii a doua a termodinamicii.
4. Principiul trei al termodinamicii. Entropia absolută. Entropia standard.
5. Energia Helmholtz (potențialul izoterm-izocor) și legătura ei cu lucrul maxim util.
6. Energia Gibbs (potențialul izoterm-izobar) și legătura ei cu lucrul maxim util.
7. Variația energiei Helmholtz și a energiei Gibbs în procesele spontane.
8. Condițiile termodinamice ale stării de echilibru. Noțiuni despre potențialul chimic.

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. Ce înseamnă *proces reversibil* și *proces ireversibil* în sensul chimic și termodinamic?
2. Ce formulări cunoașteți ale principiului doi al termodinamicii?

3. Scrieți expresiile matematice ale principiului doi al termodinamicii pentru procesele reversibile și ireversibile.

4. Scrieți expresiile matematice ale primului și celui de-al doilea principiu pentru procesele reversibile și ireversibile.

5. Cum poate fi determinată variația entropiei în procesele transformărilor de fază (topire, sublimare)?

6. Scrieți relația matematică dintre entropie și entalpie în procesele ireversibile.

7. În ce relații se găsesc entropiile molare în cele trei stări de agregare (sub formă de vapori, lichid și solid) a uneia și aceleiași substanțe? Care mărime e mai mare?

8. Cum poate fi determinată starea de echilibru după variația entropiei în sistemele izolate?

9. Se poate oare după valoarea entropiei de făcut concluzie despre direcția procesului în sistemul neizolat?

10. Ce se numește *probabilitate termodinamică* și cum ea este legată cu entropia? Scrieți formula lui Boltzmann-Planck.

11. De ce principiul doi al termodinamicii are un caracter statistic?

12. Ce funcții caracteristice și potențiale termodinamice cunoașteți?

13. Explicați sensul energiei Gibbs și energiei standard a lui Gibbs?

14. Explicați sensul energiei Helmholtz?

15. În ce condiții energia internă poate servi drept criteriu al orientării decurgerii procesului?

16. În ce condiții entalpia poate servi criteriu de decurgere spontană a procesului? Cum este variația ei în aceste condiții?

17. Într-un oarecare proces spontan, care decurge în condițiile izobar-izotermice, entropia se micșorează. Comparați variația energiei Gibbs ΔG și variația entalpiei ΔH a procesului. Care mărime este mai mare?

18. Care funcții de stare determină direcția procesului în sisteme neizolate, dacă procesul decurge la V și T constant sau la P și T constant?

19. Care este relația dintre variațiile energiei Gibbs ΔG și Helmholtz ΔF la dilatarea unui mol de gaz ideal de la V_1 până la V_2 în procesul izoterm?

20. Scrieți ecuația ce ne dă relația dintre energia Helmholtz și energia Gibbs cu lucrul maxim util.

21. Cum se schimbă energia Helmholtz la dizolvarea zahărului în apă?

22. Arătați cum influențează factorii de entalpie asupra mărimii energiei Gibbs și direcției procesului?

23. Către ce mărime tinde entropia substanței cristaline de formă regulată în cazul apropierii temperaturii de zero absolut?

24. Ce înseamnă entropia absolută și entropia standard?

25. Scrieți formulele de calcul al valorii absolute a entropiei substanțelor care se găsesc în stare solidă, lichidă și gazoasă.

26. Ce reprezintă potențialul chimic? Scrieți toate modurile de exprimare a lui prin intermediul potențialelor termodinamice.

27. Scrieți ecuația dependenței potențialului chimic al componentului de concentrația lui.

28. Scrieți formulele ce redau relația dintre variațiile energiei Helmholtz, energiei Gibbs, energiei interne și a entalpiei cu potențialul chimic.

29. Scrieți ecuația condiției de echilibru.

30. Scrieți și analizați ecuațiile variației entropiei pentru gazele ideale în diferite condiții:

$$\text{izocore: } \Delta S = c_V \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\text{izobare: } \Delta S = c_P \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\text{izoterme: } \Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

31. Arătați cum se obțin expresiile:

$$\text{a) } \Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} - \text{ pentru sistemul care conține } n$$

moli de gaz ideal, dacă variază concomitent volumul și temperatura, adică entropia este funcție de V și T.

$$\text{b) } \Delta S = n R \ln \frac{P_1}{P_2} + n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} - \text{ pentru sistemul, care conține } n$$

moli de gaz ideal dacă variază concomitent presiunea și temperatura, adică entropia depinde de P și T.

Etapele lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de acasă. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (60 minute).
2. Controlul însușirii temei în scris (40 minute).
3. Analiza greșelilor admise în lucrări (35 minute).

Lucrarea practică și de laborator nr. 4

TEMA: Termodinamica echilibrului chimic

Lucrare de laborator: **Studierea echilibrului chimic al reacției omogene**

Importanța temei

Pentru activitatea practică a farmacistului: studiarea echilibrului chimic este necesară pentru calculul constantei de echilibru, determinarea posibilităților sintezelor, calculul randamentului substanțelor medicamentoase cu proprietățile date, alegerea metodei de analiză și studiarea legității farmacocinetice.

Pentru studiarea altor capitole și temelor următoare ale chimiei fizice: învățătura despre echilibrul chimic este necesară la studierea, practic, a tuturor capitolului chimiei fizice (soluțiile de electroliți, procesele de electrod, cinetica reacțiilor chimice, cataliza etc.).

Pentru studiarea altor discipline: cunoașterea legilor fundamentale ale învățaturii despre echilibrele chimice este necesară în chimia analitică, chimia farmaceutică, farmacologie, chimia toxicologică, tehnologia substanțelor medicamentoase.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:
 - a) legea acțiunii maselor pentru echilibrele chimice omogene și eterogene;
 - b) constanta de echilibru a reacției chimice și modurile de exprimare a ei;
 - c) ecuațiile izotermei, izocorei și izobarei reacției chimice.
2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea deprinderilor practice de cercetare a influenței concentrației componentelor ce reacționează și a temperaturii asupra stării de echilibru a reacțiilor chimice.

Nivelul inițial de cunoștințe

1. Reacțiile chimice reversibile și ireversibile, constanta de echilibru a reacțiilor chimice. Legea acțiunii maselor pentru reacțiile reversibile.
2. Calculul constantei de echilibru a reacției chimice, cunoscând variația energiei standard Gibbs.
3. Determinarea deplasării echilibrului chimic la schimbarea condițiilor decurgerii reacției chimice pe baza principiului Le Chatelier.

Lucru de sine stătător în afara auditoriului

- I. Repetarea întrebărilor privind nivelul inițial de cunoștințe.
- II. Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Termodinamica echilibrului chimic.
- III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.
- IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

Întrebări de control

1. Deducerea legii acțiunii maselor pentru echilibrul chimic omogen și eterogen pe cale termodinamică.
2. Constanta de echilibru a reacției și modurile ei de exprimare: K_p , K_c , K_a și K_x .
3. Ecuația izotermei reacției chimice și analiza ei.
4. Ecuațiile izobarei și izocorei reacției chimice și analiza lor.
5. Calculul constantei de echilibru, folosind entropiile și entalpiile standard de formare ale componentelor reacției chimice.

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. Condițiile de echilibru din punct de vedere al cineticii chimice și termodinamicii. În ce constă asemănarea și deosebirea la abordarea condițiilor de echilibru din punct de vedere al cineticii și termodinamicii?
2. Dați definiția noțiunii de echilibru chimic. Explicați caracterul dinamic al echilibrului chimic. Ce înseamnă reacții reversibile și în ce constă deosebirea noțiunilor *reversibilitatea reacției* și *reversibilitatea procesului chimic*?

3. Se poate oare după mărirea constantă a concentrațiilor substanțelor inițiale să obținem o imagine despre echilibrul chimic? Argumentați răspunsul.

4. Cum se exprimă constanta de echilibru prin gradul de disociere și presiune? Dați exemple, în ce cazuri e mai rațional de folosit unele sau altele caracteristici ale procesului (gradul de disociere, fracția molară, concentrația molară, presiunea).

5. Cum se exprimă constanta de echilibru a reacției, care decurge în soluție, prin activitate și fracția molară? Se deosebesc oare constantele acestea una de alta?

6. Enumerați condițiile de echilibru pentru reacțiile chimice eterogene. Scrieți constanta de echilibru a reacției în care iau parte substanțele care se află în diferite stări de agregare.

7. Constantele de echilibru ale reacțiilor $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ și $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ se scriu identic. Arătați de ce valorile constantelor de echilibru ale acestor reacții la una și aceeași temperatură sunt diferite.

8. Ce particularități termodinamice și molecular-cinetice caracterizează starea de echilibru?

9. Ce factori influențează asupra constantelor de echilibru K_p și K_c ale reacției?

10. În ce mod se poate de prevăzut influența temperaturii asupra constantei de echilibru, bazându-ne pe principiul Le Chatelier?

11. În amestecul reactant ce se găsește în echilibru se introduce gaz inert:

- a) la menținerea presiunii totale constante;
- b) la menținerea volumului total constant.

Se va schimba oare valoarea constantei de echilibru?

12. Scrieți expresia care redă relația dintre K_p și K_c pentru reacția $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$.

13. Exprimați constanta de echilibru K_p a reacției $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ prin presiunile parțiale de echilibru ale substanțelor reactante.

14. Cum se poate determina direcția decurgerii reacției în condițiile date? Care vor fi criteriile orientării procesului la transformările chimice? Care sunt condițiile atingerii stării de echilibru?

15. Ce se numește *lucru maxim* și *lucru maxim util* al reacției chimice?

16. Care este legătura dintre lucrul maxim util și constanta de echilibru, presiunea (concentrația) inițială a substanțelor reactante și finale ale reacției la temperatură constantă?

17. Scrieți ecuația izotermei pentru reacția $H_2 + Br_2 \leftrightarrow 2HBr$ (toate substanțele se găsesc în stare gazoasă ideală).

18. Arătați cum depinde direcția decurgerii procesului chimic de concentrațiile (presiunile) substanțelor reactante.

19. Cum influențează temperatura asupra echilibrului chimic în reacțiile exo- și endotermice?

20. Scrieți ecuația dependenței constantei de echilibru a reacției chimice de temperatură în forma diferențială și faceți analiza ei.

21. Cum se petrece integrarea aproximativă și exactă a ecuației izobarei reacției chimice?

22. În ce mod poate fi determinată constanta de echilibru a reacției chimice la diferite temperaturi, folosind datele experimentale?

23. Cum poate fi calculat efectul termic al reacției chimice, cunoscând K_p și K_c la diferite temperaturi?

24. În ce coordonate dependența constantei de echilibru a reacției de temperatură reprezintă o dreaptă?

25. Cum poate fi deplasat echilibrul chimic la temperatură constantă?

26. Cum influențează micșorarea presiunii asupra echilibrului reacției $2Cl_2 + 2H_2O_g = 4HCl + O_2$, dacă substanțele se găsesc în stare gazoasă ideală?

27. Cum se calculează valoarea constantei de echilibru a reacției chimice, folosind entropiile standard și entalpiile de formare ale componentilor reacției?

28. În ce unități de măsură trebuie să fie exprimată presiunea CO_2 în reacția $CaCO_3 = CaO + CO_2$ pentru ca valoarea ΔG_T^0 calculată după ecuația $\Delta G_T^0 = -RT \ln P(CO_2)$ să-i corespundă valorii standard?

29. Integrați ecuația $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$ pentru

cazul când:

a) $\Delta C_p = 0$

b) $\Delta C_p = \text{constant}$

c) ΔC_p se exprimă prin ecuația de tipul $\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2$.

Etapele lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de acasă. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (30 min).

2. Controlul însușirii temei (în scris) (15 min).

3. Îndeplinirea lucrării de laborator (90 min).

Lucrare de laborator: **Studierea echilibrului chimic al reacției omogene.**

Articole pentru lucru:

1. soluții saturate de $FeCl_3$ și $KSCN$ (NH_4SCN);

2. substanță solidă de KCl ;

3. soluție de I_2 cu concentrația molară a echivalentului 0,1 mol/l;

4. lampă cu alcool;

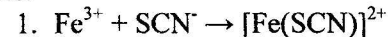
5. soluție de amidon;

6. apă distilată;

7. eprubete, pahar, pipete.

Experiența 1. Influența concentrației substanțelor reactante asupra stării de echilibru chimic.

Pentru stabilirea influenței concentrației substanțelor reactante asupra stării de echilibru chimic luăm drept exemplu reacția de formare a ionilor complecși ai fierului (III) cu ionii de rodanură. Reacția decurge în trepte:



2. $[Fe(SCN)]^{2+} + SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_2]^+$ etc. până la formarea ionilor complecși saturați:



Soluția ce conține ionii complecși $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$ etc. este de culoare roșie ca sângele, soluția ionilor $Fe(III)$, adică soluția $FeCl_3$ – de culoare galbenă, iar soluțiile ionilor K^+ , SCN^- , Cl^- , adică soluțiile $KSCN$ și KCl sunt incolore.

La schimbarea concentrației ionilor complecși ai $Fe(III)$, culoarea soluției se va schimba, ce va indica deplasarea din starea de echilibru.

Mersul lucrării

Într-un pahar mic se toarnă 20 ml apă și 2–3 picături de soluție saturată de $FeCl_3$ și $KSCN$ (sau NH_4SCN). Soluția obținută se împarte în patru părți (în eprubete). În prima eprubetă se adaugă câteva picături

de soluție concentrată de FeCl_3 , în a doua câteva picături de soluție saturată de KSCN , iar în a treia – câteva cristale de KCl , iar eprubeta a patra se lasă pentru comparare. Luând la bază legea acțiunii maselor și legea lui Le Chatelier, explicați variația culorii soluțiilor din cele 3 eprubete. Rezultatele înscrieți-le în tabelul de mai jos.

Soluția adăugată	Variația intensității culorii	Direcția deplasării echilibrului
Soluție FeCl_3 (conc.)		
Soluție KSCN (sat.)		
KCl (solid)		

Experiența 2. Influența temperaturii asupra stării de echilibru chimic

La acțiunea iodului cu amidonul se obține o substanță albastră cu structura complicată: iod + amidon \leftrightarrow iodamidon.

În 2 eprubete se toarnă 4–5 ml soluție de amidon și se adaugă 3–4 picături de soluție de I_2 cu $c(\text{I}_2)=0,1 \text{ mol/l}$. Una din eprubete se încălzește, apoi se răcește. A doua se lasă pentru comparare. Ce se petrece? Reacția de formare a iodamidonului este exo- sau endotermică?

Observările făcute să fie lămurite din punct de vedere al principiului Le Chatelier.

După datele obținute în experiență alcătuiți darea de seamă.

Lucrarea practică nr. 5

Lucrare de control pe teme:

- Elementele termodinamicii chimice.
- Obiectul chimiei fizice și importanța ei. Prima lege a termodinamicii.
- Legea a doua a termodinamicii. Funcțiile energetice.
- Termodinamica echilibrului chimic.

Scopul lucrării

A controla:

- însușirea materialului teoretic;
- deprinderile practice obținute la lucrările de laborator;
- priceperea aplicării cunoștințelor teoretice la rezolvarea problemelor.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

I. Repetarea materialului teoretic după întrebările de control.

III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor pe tema dată la chimia fizică.

Întrebări de control

- Obiectul, problemele și metodele chimiei fizice. Rolul chimiei fizice în dezvoltarea bazei material-tehnice a RM.
- Etapele principale și rolul savanților naționali și de peste hotare în dezvoltarea chimiei fizice.
- Enunțul principiului I al termodinamicii și expresiile lui matematice.
- Entalpia. Corelația dintre variația entalpiei și energiei interne.
- Dependența variației entalpiei reacției de temperatură. Ecuația lui Kirchhoff.
- Ecuațiile reacțiilor termochimice. Legea lui Hess.
- Entalpiile standard de ardere și de formare.
- Variația entalpiei în procesele de neutralizare, dizolvare și hidratare.
- Enunțul principiului II al termodinamicii și exprimarea lui matematică.
- Entropia. Variația entropiei în sisteme izolate.
- Probabilitatea termodinamică de stare a sistemului și legătura ei cu entropia. Caracterul statistic al legii a doua a termodinamicii.
- Principiul trei al termodinamicii. Entropia absolută. Entropia standard.
- Energia Helmholtz (potențialul izoterm-izocor) și legătura ei cu lucrul maxim- util.
- Energia Gibbs (potențialul izoterm-izobar) și legătura ei cu lucrul maxim-util.
- Variația energiei Helmholtz și energiei Gibbs în procesele spontane.
- Condițiile termodinamice ale stării de echilibru. Noțiuni despre potențialul chimic.
- Deducerea legii acțiunii maselor pentru echilibrul chimic omogen și eterogen pe cale termodinamică.
- Constanta de echilibru a reacției și modurile ei de exprimare: K_p , K_c , K_a și K_x .

19. Ecuația izotermei reacției chimice și analiza ei.
20. Ecuațiile izobarei și izocorei reacției chimice și analiza lor.
21. Calculul constantei de echilibru, folosind entropiile și entalpiile standard de formare ale componentelor reacției chimice.

Etapele lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de acasă. Analiza dificultăților întâlnite la studierea temei și rezolvarea problemelor (45 min).
2. Controlul însușirii temelor în scris. În bilete sunt incluse întrebări teoretice, teste complement simplu și complement multiplu și probleme analogice celor rezolvate (60 min).
3. Analiza greșelilor admise în lucrări (30 min).

Lucrarea practică și de laborator nr. 6

TEMA: Termodinamica echilibrelor de fază

Lucrare de laborator: **Diagrama de topire a amestecului binar, alcătuit din două substanțe medicamentoase (aspirină și fenacetină)**

Importanța temei

Pentru activitatea practică a farmacistului: Diagramele topirii amestecurilor permit de a prezice proporția optimă a componentelor în amestecurile substanțelor medicamentoase, condițiile de pregătire și păstrare, determinarea termenelor de valabilitate ale substanțelor medicamentoase.

Pentru studierea altor capitole și a temelor următoare ale chimiei fizice: Tema dată constituie o parte a capitolelor: „Echilibrele de fază” și „Analiza fizico-chimică”.

Pentru studierea altor discipline: Tema are importanță pentru analiza fizico-chimică a amestecurilor substanțelor solide și pentru tehnologia substanțelor medicamentoase.

Scopul studierii temei

1) A căpăta cunoștințe despre:

- a) transformările de fază;
- b) legea fazelor Gibbs;
- c) diagramele de echilibru (de fază) a sistemelor monocomponente;
- d) diagramele de echilibru (de fază) a sistemelor bicomponente;
- e) analiza termică (analiza fizico-chimică de fază).

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea deprinderilor practice:

- a) de determinare a temperaturii de topire a substanțelor individuale și a amestecurilor lor;
- b) de construire a diagramei de fază a sistemului bicomponent și dezbaterea ei;
- c) de calcul al numărului gradelor de libertate în diferite regiuni ale diagramei.

Nivelul inițial de cunoștințe

1. Noțiuni de fază și component.
2. Transformări de fază.

Lucru de sine stătător în afara auditoriului

- I. Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.
- II. Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Termodinamica echilibrelor de fază.
- III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.
- IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.
- V. Însușirea metodicii de îndeplinire a lucrării de laborator: Diagrama de topire a amestecului binar, alcătuit din două substanțe medicamentoase (aspirina și fenacetina).

Întrebări de control

1. Noțiunile de fază, component, părți componente sau component independent și numărul gradelor de libertate sau varianța sistemului.
2. Transformările de fază și condiția generală de echilibru.
3. Ecuația Clapeyron-Clausius și aplicarea ei la echilibrele de vaporizare, sublimare și topire în cazul sistemelor cu un singur component.
4. Legea fazelor Gibbs.
5. Diagrama de fază a sistemului monocomponent (al apei).
6. Diagrama de fază a sistemelor bicomponente.
7. Analiza termică. Noțiune de analiză fizico-chimică (N.S Kurnakov).

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. Enumerați condițiile termodinamice generale de echilibru al fazelor.
2. Dați definițiile noțiunilor de fază, component, părți componente și grad de libertate.
3. Cum se determină numărul de componente în diferite sisteme? Dați exemple.
4. Ce ne arată numărul gradelor de libertate?
5. Câte faze și grade de libertate sunt pe suprafața plană, pe liniile și în punctul triplu în diagrama de fază a apei?
6. Ce înseamnă *punct triplu* în diagrama de fază a apei?
7. Scrieți ecuația legii fazelor Gibbs pentru sistemul, asupra căruia din factorii exteriori influențează numai concentrația, presiunea și temperatura?
8. Scrieți ecuația legii fazelor Gibbs pentru sistemul condensat?
9. Cu ce este egal numărul gradelor de libertate pentru sistemul monocomponent care se află în stare de echilibru și este alcătuit din faza lichidă și solidă?
10. Indicați numărul maxim de faze în sistemul monocomponent, ce se pot găsi în stare termodinamică de echilibru.
11. Interpretați diagrama stării de echilibru a apei în coordonatele $P = f(T)$ și indicați regiunile de existență a fazelor.
12. Pornind de la egalitatea energiei Gibbs în cazul echilibrului dintre faze, scrieți ecuația lui Clapeyron-Clausius.
13. Scrieți și analizați ecuația lui Clapeyron-Clausius.
14. În baza analizei ecuației Clapeyron-Clausius, explicați de ce presiunea vaporilor saturați deasupra fazei lichide se mărește odată cu ridicarea temperaturii.
15. În ce coordonate dependența presiunii vaporilor saturați de temperatură reprezintă o dreaptă?
16. Care e cea mai tipică dependență dintre temperatura de topire și presiune pentru majoritatea substanțelor? De ce pentru apă și alte câteva substanțe această dependență poartă alt caracter?
17. Scrieți formula de calcul pentru entalpia de vaporizare într-un interval mic de temperatură.
18. Reprezentați diagrama de fază a unui sistem eutectic ideal (cu un punct eutectic).

19. Reprezentați diagrama de fază a sistemului bicomponent, care formează o combinație chimică stabilă și instabilă.
20. Ce prezintă analiza termică?

Etapele lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de acasă. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (30 minute).
2. Controlul însușirii temei în scris (15 minute).
3. Îndeplinirea lucrării de laborator (90 minute).

Analiza termică poate fi întrebuițată pentru analiza sistemului alcătuit din două substanțe medicamentoase. Cu acest scop poate fi întrebuițată metoda cea mai simplă, bazată pe observările începutului și sfârșitului topirii amestecurilor substanțelor în capilare înguste. Temperatura de topire și cea de cristalizare coincid între ele numai pentru substanțele pure, pentru amestecuri diferă.

Dacă vor fi încălzite amestecuri de substanțe solide cu compoziție diferită, atunci începutul topirii va fi cea mai joasă temperatură eutectică, aceeași pentru toate amestecurile, iar sfârșitul topirii va fi la temperaturi diferite, care vor coincide cu temperaturile începutului cristalizării ale aceluiași amestecuri și invers, dacă vor fi luate topiturile, care se deosebesc după compoziția lor, atunci începutul cristalizării lor va fi la temperaturi diferite și se va termina la una și aceeași temperatură eutectică.

Lucrare de laborator: **Diagrama de topire a amestecului binar, alcătuit din două substanțe medicamentoase (aspirina și fenacetina).**

Articole necesare pentru lucrare:

1. Amestecurile din aspirină (A) și fenacetină (F) cu următoarea compoziție:

$\omega(A),\%$	100	80	70	60	50	40	30	20	0
$\omega(F),\%$	0	20	30	40	50	60	70	80	100

2. Capilare (cu diametrul 1 mm și lungimea 4 cm).
3. Aparat pentru determinarea temperaturii de topire.
4. Reșou electric.
5. Tub de sticlă.

Mersul lucrării

Se pregătesc șapte amestecuri (masa fiecăruia fiind egală cu 1 g) de aspirină și fenacetină cu partea de masă diferită, indicată în *tabelul 1*.

Amestecurile obținute se triturează minuțios în piuliță, apoi se introduc în capilare, un capăt al cărora este sudat. Substanța trebuie să fie distribuită compact în capilar.

Pentru a obține aceasta, capilarului i se dă drumul cu capătul sudat în jos, prin tubul de sticlă pe o suprafață dură. Capilarele se completează cu substanță la o înălțime egală cu 0.5–1 cm. Mai apoi capilarul se fixează cu ajutorul inelului de cauciuc la termometru (cu gradațiile până la 200°C) în așa mod, încât capătul sudat al capilarului să fie la nivelul globulei de mercur a termometrului 1, *figura 1*.

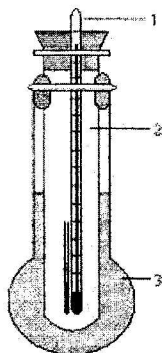


Fig. 1. Aparat pentru determinarea temperaturii de topire.

Termometrul cu capilarul fixat se introduce în tubul 2 ce ne servește drept "cămașă aeriană". Tubul 2 se introduce în rezervorul 3 umplut cu glicerină, care se încălzește lent în așa fel, încât într-un minut temperatura să se ridice aproximativ cu 4°C. Examinarea schimbării temperaturii se petrece la o iluminare intensă a capilarului. Însemnați practic temperatura începutului topirii (temperatura eutectică) și temperatura sfârșitului topirii (linia licvidus). Măsurările date se efectuează pentru toate amestecurile. Datele obținute se introduc în *tabelul 1*.

Tabelul 1

Valorile temperaturii de topire a amestecurilor de aspirină-fenacetină

Compoziția amestecului, %	Aspirină	100	80	70	60	50	40	30	20	0
	Fenacetină	0	20	30	40	50	60	70	80	100
Temperatura începutului topirii										
Temperatura sfârșitului topirii										

1. Conform datelor obținute construiți diagrama de fază pentru amestecul de aspirină și fenacetină. Determinați punctul eutectic și compoziția amestecului eutectic.

2. Însemnați cinci regiuni pe diagramă, descrieți componența fazelor în fiecare din ele, calculați numărul gradelor de libertate pe liniile licvidus și solidus, în cele cinci regiuni ale diagramei și în punctul eutectic.

3. Calculați compoziția amestecului în punctul indicat de profesor. Punctul eutectic al acestui sistem este temperatura 102,5°C, iar compoziția amestecului este următoarea: 47% – aspirină și 53% fenacetină. Diagrame analoage pot fi obținute și pentru alte amestecuri de substanțe medicamentoase, indicate în *tabelul 2*.

Tabelul 2

Valorile temperaturilor eutectice

Compoziția amestecului		Temperatura eutectică, °C	Compoziția punctului eutectic	
1	2		1	2
Piramidon-aspirină		73	47	53
Piramidon-fenacetină		86	64	36
Luminal-fenacetină		122.5	40	60

Lucrarea practică și de laborator nr. 7

TEMA: Termodinamica echilibrelor de fază ale amestecurilor binare lichide

Lucrare de laborator: **Determinarea concentrației alcoolului în tincturi după temperaturile de fierbere**

Importanța temei

Pentru activitatea practică a farmacistului: Diagramele de fierbere ale amestecurilor binare lichide permit de a prezice condițiile optime de separare a diferitor amestecuri de lichide la distilare, compoziția vaporilor, a condensatului și restului de amestec distilat.

Pentru studierea altor capitole și a temelor următoare ale chimiei fizice: Cunoașterea acestei teme este necesară pentru studierea capitolului: Soluții și Echilibrele de fază.

Pentru studierea altor discipline: Tema dată are o importanță mare pentru tehnologia preparării formelor medicamentoase, farmacognozie, chimia toxicologică și farmaceutică și pentru analiza fizico-chimică.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:

- solubilitatea lichidului în lichid;
- soluțiile ideale. Legea lui Raoult;
- diagramele presiunii de vapori și curbele de fierbere și de condensare a amestecului binar;
- legile lui Konovalov;
- diferite metode de distilare.

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea deprinderilor practice:

- determinarea temperaturii de fierbere;
- construirea diagramei de fază "Temperatura de fierbere-compoziția soluției";
- analiza diagramelor de fază "Tensiunea vaporilor-compoziția soluției" și "Temperatura de fierbere-compoziția soluției" ale sistemelor binare (alcatuite din două lichide miscibile).

Nivelul inițial de cunoștințe

- Noțiuni despre soluții. Solubilitatea gazelor în lichide.
- Concentrația soluțiilor și modul ei de exprimare.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

- Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.
- Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Termodinamica echilibrelor de fază.
- Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor.

V. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea concentrației alcoolului în tincturi după temperaturile de fierbere.

Întrebări de control

- Solubilitatea reciprocă a lichidelor. Soluțiile ideale. Legea lui Raoult.
- Abaterile pozitive și negative de la legea lui Raoult.
- Compoziția fazei lichide și a fazei gazoase la echilibru. Prima lege a lui Konovalov.
- Diagramele: "Presiunea vaporilor-compoziția soluției" și "temperatura de fierbere-compoziția soluției" pentru diverse tipuri de sisteme. Regula pârgheii.
- Amestecurile azeotrope. Legea a doua a lui Konovalov.
- Distilarea simplă și rectificarea amestecurilor binare.

Întrebări și exerciții de autocontrol

- Ce se numește *soluție*?
- Concentrația soluției și modurile de exprimare a ei. Legătura dintre diferite moduri de exprimare a concentrației soluțiilor.
- Ce fel de solubilități ale lichidului în lichid cunoașteți?
- Ce se numește *soluție ideală*? Numiți particularitățile ce le posedă și condițiile la care se formează.
- Ce se numesc *vapori saturați ai lichidului*? Dați exemple și argumentați-le.
- Dați definiția legii lui Raoult și scrieți expresia ei matematică.
- De ce presiunea vaporilor saturați ai solventului deasupra soluției este mai mică decât deasupra solventului pur?
- Arătați relația dintre scăderea relativă a presiunii vaporilor solventului deasupra soluției și fracția molară a substanței dizolvate.
- Reprezentați grafic dependența presiunii totale și a presiunilor parțiale de vapori în funcție de compoziția soluției.
- Lămurii cauzele abaterilor pozitive și negative de la legea lui Raoult. Dați exemple.
- De ce soluțiile electroliților nu se supun legii lui Raoult?
- Dați definiția primei legi a lui Konovalov. Ilustrați-o prin diagramele: "presiunea vaporilor-compoziția soluției" la temperatură constantă și "temperatura de fierbere-compoziția soluției" la presiune constantă.
- Scrieți și analizați *regula pârgheii*.

14. Dați definiția legii a doua a lui Kononov. Ilustrați-o prin diagramele: "presiunea vaporilor-compoziția soluției" la temperatură constantă cu punctele minimum și maximum și lămuriți-le.

15. Ce înseamnă *amestec azeotrop* și ce proprietăți posedă?

16. Ce se numește *distilare* și ce stă la baza ei?

17. Ce înseamnă *rectificare*? Lămuriți principiul de lucru al coloanei de rectificare.

18. Explicați procesul de distilare pe diagrama de fază în coordonatele *temperatură de fierbere-compoziția soluției* pentru sistemele care se supun primei legi a lui Kononov.

19. Explicați procesul de distilare pe diagramele de faza în coordonatele *temperatură de fierbere-compoziția soluției* cu punctele minimum și maximum.

Etapele lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de acasă. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (30 min).

2. Controlul însușirii temei în scris (15 min).

3. Îndeplinirea lucrării de laborator (90 min).

Lucrare de laborator: **Determinarea concentrației alcoolului în tincturi după temperaturile de fierbere.**

Articole necesare pentru lucru:

1. aparatul pentru determinarea temperaturii de fierbere;

2. capilare cu lungimea 30–40 mm;

3. reșou electric;

4. termometru de 100–150°C;

5. soluții standard și de cercetare cu concentrațiile necunoscute ale alcoolului etilic;

6. apă distilată.

Metoda de determinare a temperaturilor de fierbere ale soluțiilor este bazată pe aceea că capătul nesudat al capilarului introdus în soluția cercetată îndeplinește rolul de manometru și permite determinarea temperaturii, la care presiunea vaporilor deasupra soluției este egală cu presiunea atmosferică, adică temperatura ei de fierbere (fig.2).

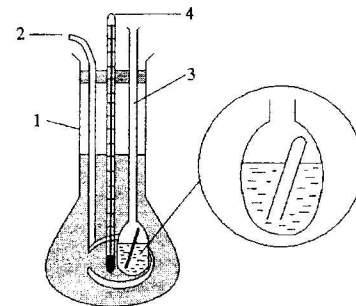


Fig.2. Aparat pentru determinarea temperaturii de fierbere.

Aparatul pentru determinarea temperaturii de fierbere constă din vasul larg exterior (1), în care se găsește agitatorul (2) și tubul de sticlă (3), la capătul cărui este o bulă cu diametrul de 20–25 mm. O porțiune de $\frac{3}{4}$ ale vasului exterior se umple cu apă, se introduce agitatorul și se fixează în suport.

Bula tubului interior (3) se umple până la jumătate cu soluția de cercetat și se introduce în ea capilarul cu capătul sudat în sus.

Termometrul se fixează din partea exterioară a tubului interior astfel ca globula cu mercur să fie la mijlocul nivelului soluției din bulă. Agitând permanent, se încălzește vasul exterior, urmărind după capilar. La ridicarea temperaturii din capătul de jos al capilarului încep a se degaja bule de aer. Când temperatura de fierbere a soluției va fi depășită cu o mărime mică, din capilar se vor degaja rapid bule de aer. În momentul acesta, încetați încălzirea și dați posibilitate vasului exterior să se răcească, agitând permanent. Când eliminarea bulelor de aer din capilar va înceta și lichidul va fi absorbit în capilar, fixați temperatura. Aceasta și va fi temperatura de fierbere a soluției cercetate. La răcirea suficientă a vasului exterior, experiența se repetă cu alte tincturi, respectând micșorarea consecutivă a concentrației alcoolului etilic. Determinați temperatura de fierbere ale tincturilor alcoolice cu partea de masă egală cu 80, 60, 50, 40, 20%. După aceasta, determinați temperatura de fierbere a tincturii de etanol cu concentrația necunoscută. Înainte de a determina temperatura de fierbere a soluției corespunzătoare, tubul interior se clătește cu soluția, temperatura de fierbere a căreia va fi determinată, și de fiecare dată se schimbă capilarul. Datele experimentale se introduc în tabelul 1.

Tabelul 1

Valorile temperaturii de fierbere a tincturilor

Concentrația alcoolului etilic în tincturi, %	Temperatura de fierbere, °C
80	
60	
50	
40	
20	
ω_x	

Reprezentați grafic dependența temperaturii de fierbere a tincturilor de concentrația lor. Astfel veți obține curba de calibrare, după care se determină concentrația tincturii necunoscute (ω_x), știind temperatura ei de fierbere.

Lucrarea practică și de laborator nr. 8

TEMA: Sisteme de lichide limitat miscibile. Legea de repartiție.

Lucrare de laborator: **Studierea procesului de extracție. Determinarea coeficientului de repartiție.**

Importanța temei

Pentru activitatea practică a farmacistului: Extracția bazată pe legea de repartiție pe larg este întrebuințată în practica de laborator și în producerea preparatelor farmaceutice (extractelor, tincturilor etc.). În analiza farmaceutică frecvent se întrebuințează metoda cromatografiei de repartiție. Cunoașterea temperaturilor critice de solubilitate și limitelor de solubilitate reciprocă a două lichide parțial miscibile dă posibilitatea de a determina concentrațiile optime ale unor asemenea amestecuri și condițiile lor de păstrare.

Pentru studierea altor capitole și a temelor următoare din chimia fizică: Cunoașterea acestei teme este necesară pentru însușirea capitolelor: Soluțiile, Analiza fizico-chimică și Fenomenele de suprafață.

Pentru studierea altor discipline: Tehnologiei de preparare a formelor medicamentoase, chimiei farmaceutice, farmacognoziei. De exemplu, nu se admite concentrarea prin evaporare din soluțiile diluate ale pe-

nicilinei și altor substanțe antibiotice, deoarece aceasta conduce la distrugerea lor.

Pentru obținerea soluțiilor concentrate de antibiotice, extragerea se efectuează cu butilacetat sau etilacetat.

Scopul studierii temei:

1. A căpăta cunoștințe despre:
 - a) solubilitatea reciprocă a lichidelor și factorii ce o influențează;
 - b) repartiția unei substanțe între doi solvenți reciproc insolubili (nemiscibili);
 - c) distilarea cu vapori de apă;
 - d) extracția.
2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor la temă.

Scopul lucrării de laborator:

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

- a) stabilirea condițiilor optime de extracție;
- b) determinarea coeficientului de repartiție;
- c) calcularea masei substanței extrase și masei substanței rămase în soluție după o singură extracție, după două etc.

Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Teoria metodelor de extragere, legea repartiției.
2. Coeficientul de repartiție.
3. Condițiile de extragere ale substanțelor organice și anorganice.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

- I. Repetarea întrebărilor referitoare la nivelul inițial de cunoștințe.
- II. Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Sisteme din lichide parțial miscibile. Legea de repartiție.
- III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.
- IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.
- V. Însușirea metodicii de îndeplinire a lucrării de laborator: Studiarea procesului de extracție. Determinarea coeficientului de repartiție.

Întrebări de control

1. Solubilitatea reciprocă a lichidelor. Lichide parțial miscibile. Temperaturile critice superioare și inferioare de dizolvare (V.F. Alekseev).
2. Presiunea și compoziția vaporilor deasupra lichidelor reciproc insolubile. Distilarea cu vapori de apă.

3. Repartiția unei substanțe între doi solvenți insolubili. Coeficientul de repartiție. Legea de repartiție a lui Nernst-Șilov.

4. Extragerea. Deducerea formulelor pentru calculul masei substanței extrase și a masei substanței rămase în soluție după o singură extracție, după două etc.

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. Dați exemple concrete de solubilitate reciprocă diferită a lichidelor.

2. Reprezentați diagrama de solubilitate reciprocă a lichidelor parțial miscibile cu punctele critice superior și inferior.

3. Numiți factorii de care depinde solubilitatea reciprocă a lichidelor.

4. Explicați noțiunea de faze conjugate pe diagrama de solubilitate reciprocă a lichidelor parțial miscibile.

5. Care este presiunea și compoziția vaporilor deasupra sistemelor lichide cu solubilitate reciprocă limitată?

6. Care este presiunea și compoziția vaporilor deasupra sistemelor lichide, componenții cărora sunt reciproc insolubili?

7. În ce constă distilarea cu vaporii de apă și în ce cazuri este folosită?

8. Relația cantitativă dintre masa substanței supuse distilării și apă, în cazul distilării cu vapori de apă.

9. Scrieți expresia matematică generală a legii de repartiție.

10. Prin ce se lămuresc abaterile de la legea de repartiție?

11. Enumerați condițiile optime pentru extracție.

12. Formulele pentru calculul masei substanței extrase și masei substanței rămase în soluție după o singură extracție, după două etc.

13. În ce mod e necesar de a efectua procesul de extracție în scopul obținerii unei extracții complete a substanței cu un anumit volum de solvent?

Etapele lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de acasă. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (30 minute).

2. Controlul însușirii temei în scris (15 minute).

3. Îndeplinirea lucrării de laborator (90 minute).

Legea repartiției pe larg se întrebuițează în procesele de extracție a substanțelor din soluție cu un alt solvent, nemiscibil cu primul. Această

lege permite de a calcula masa substanței extrase și rămase în soluție după o singură extracție sau repetată de mai multe ori cu un anumit volum de solvent la temperatura dată.

Lucrare de laborator: **Studierea procesului de extracție. Determinarea coeficientului de repartiție.**

Articole necesare pentru lucru:

1. soluție de iod în benzen cu partea de masă de 4 %;
2. două pâlnii de separare cu volumul de 50 sau 100 ml;
3. patru baloane conice cu volumul de 50 sau 100 ml;
4. soluție standard de tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) cu concentrația molară a echivalentului egală cu 0,01 mol/l;
5. pipete: câte una de 1, 5, 10 și 15 ml;
6. biurete pentru titrare;
7. apă distilată;
8. cilindru gradat cu capacitatea de 50 ml;
9. soluție de amidon.

Mersul lucrării

În două pâlnii de separare se măsoară cu pipeta câte 5 ml de soluție de iod în benzen cu partea de masă de 4% și cu cilindru gradat în prima pâlnie se adaugă 45 ml de apă distilată, iar în a doua – 15 ml. După o agitare puternică de 10–15 minute și limpezire, se separă straturile apoase în baloane. În cea de-a doua pâlnie se toarnă următoarele 15 ml de apă, din nou se agită intens și după separarea stratului de jos se toarnă în balonul unde avem de acum 15 ml de soluție de iod în apă. Aceeași operație se repetă a treia oară cu cea de-a doua pâlnie. Astfel, în ambele baloane avem câte 45 ml soluție de iod în apă.

În continuare, din fiecare balon conic, pentru determinarea concentrației iodului se iau în alt balon conic câte 15 ml soluție de iod în apă, se adaugă câte 2–3 picături soluție de amidon și se titrează cu soluția de tiosulfat de sodiu cu concentrația molară a echivalentului egală cu 0,01 mol/l. Titarea fiecărei soluții apoase se efectuează de 2–3 ori și se determină valoarea medie a volumului tiosulfatului de sodiu.

Mai apoi, se ia câte 1 ml de soluție de iod în benzen din fiecare pâlnie, în baloane conice diferite se adaugă cu cilindru câte 20 ml de apă, se agită, se adaugă câte 2–3 picături soluție de amidon. Soluțiile obținute se titrează încet, agitându-le permanent, cu soluția de tiosulfat de sodiu până la dispariția culorii iodului în picăturile de benzen și a indicatoru-

lui. Titrarea fiecărei soluții de iod în benzen se efectuează de 2–3 ori și se determină valoarea medie a volumului de tiosulfat de sodiu. Datele experimentale se înscriu în *tabelul 1*.

Tabelul 1

Rezultatele titrării soluțiilor de iod

	Stratul de apă		Stratul de benzen	
	1 pâlnie de separare	a 2-a pâlnie de separare	1 pâlnie de separare	a 2-a pâlnie de separare
Volumul soluției luate pentru titrare, ml				
Volumul tiosulfatului de sodiu consumat la titrare, ml				
Valoarea medie a volumului de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumat la titrare, ml				

Efectuarea calculelor la prelucrarea datelor experimentale:

După datele obținute la titrarea straturilor de benzen și apă din prima pâlnie de separare, concentrațiile iodului în benzen și apă se calculează conform următoarelor ecuații:

$$c_{I_2}^b = \frac{V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 0,01}{1}, \text{ mol/l}$$

$$c_{I_2}^a = \frac{V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 0,01}{15}, \text{ mol/l},$$

unde: $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ și $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ sunt volumele soluției de tiosulfat de sodiu cu concentrația molară a echivalentului egală cu 0,01 mol/l care au fost consumate la titrarea 1 ml a stratului de benzen și la titrarea a 15 ml a stratului de apă corespunzător. S-a hotărât ca coeficientul de repartitie la extracție să se calculeze ca raportul dintre concentrația soluției, din care se extrage substanța,

și concentrația soluției în care se extrage. În cazul nostru coeficientul de repartitie poate fi calculat după următoarea ecuație: $K = \frac{c_{I_2}^b}{c_{I_2}^a}$

Masa I_2 , rămasă în benzen după o singură extracție cu un anumit volum de apă, la temperatura dată, se calculează după ecuația:

$$m_1(I_2) = m_0(I_2) \frac{KV(C_6H_6)}{KV(C_6H_6) + V_1(H_2O)}$$

iar pentru trei extracții:

$$m_3(I_2) = m_0(I_2) \left(\frac{KV(C_6H_6)}{KV(C_6H_6) + V_2(H_2O)} \right)^3,$$

unde: $V_1(H_2O)$ și $V_2(H_2O)$ sunt volumele de apă, luate pentru extracție în prima pâlnie și în a doua.

Masa iodului, extrasă după o singură extracție, poate fi calculată ca diferența dintre masa iodului în soluția inițială și masa iodului după extracție:

$$m_2(I_2) = m_0(I_2) - m_1(I_2) \text{ sau respectiv:}$$

$$m_{\text{extr}}(I_2) = m_0(I_2) \left[1 - \frac{KV(C_6H_6)}{KV(C_6H_6) + V_1(H_2O)} \right]$$

Iar masa iodului extrasă după trei extracții, corespunzător:

$$m_{\text{extr}}(I_2) = m_0(I_2) - m_3(I_2) \text{ sau:}$$

$$m_{\text{extr}}(I_2) = m_0(I_2) \left[1 - \left(\frac{KV(C_6H_6)}{KV(C_6H_6) + V_2(H_2O)} \right)^3 \right]$$

Comparați masele iodului extras printr-o singură extracție și prin trei extracții. Trageți concluziile respective despre condițiile optime de extracție.

Lucrarea practică și de laborator nr. 9

TEMA: Proprietățile coligative ale soluțiilor de neelectroliți și electroliți

Lucrare de laborator: Determinarea criometrică a coeficientului izotonic și a gradului de ionizare al electrolitului slab în soluțiile apoase

Importanța temei

Pentru activitatea practică a farmacistului: cunoașterea proprietăților coligative ale soluțiilor de neelectroliti și electroliți permite de a determina concentrația osmotică a substanțelor medicamentoase în soluții, coeficientul izotonic, gradul de disociere al unor preparate medicinale, care reprezintă electroliți slabi. Cunoașterea acestora e necesară la prepararea soluțiilor injectabile și a formelor medicamentoase oftalmice.

Pentru studierea altor capitole și a temelor următoare ale chimiei fizice: Cunoașterea temei e necesară pentru studierea capitolelor: Soluții, Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți.

Pentru studierea altor discipline: Tema dată are însemnătate pentru tehnologia formelor medicamentoase, la pregătirea soluțiilor injectabile și a formelor medicamentoase oftalmice, farmacognozie, chimia toxicologică și farmaceutică și pentru analiza fizico-chimică.

Scopul studierii temei:

1. A căpăta cunoștințe despre:

- proprietățile termodinamice ale soluțiilor diluate;
- legătura dintre proprietățile osmotice;
- metodele: criometrică, ebuliometrică și osmometrică de determinare a masei molare, concentrației osmotice a soluției, coeficienților izotonic și osmotic.

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

- determinarea punctelor de solidificare ale solvenților puri și ale soluțiilor de neelectroliti și electroliți;
- calcularea maselor molare ale substanțelor dizolvate;
- calcularea coeficientului izotonic, gradului de ionizare, concentrației osmotice, presiunii osmotice și scăderii relative a presiunii de vapori a solventului deasupra soluției.

Nivelul inițial de cunoștințe

- Concentrația substanței dizolvate și modurile de exprimare a ei.
- Coborârea punctului de solidificare și presiunea osmotică a soluțiilor diluate de neelectroliti.
- Legea lui van't Hoff. Gradul de ionizare și coeficientul izotonic.
- Plasmoliza, hemoliza, turgor. Soluțiile izo-, hipo- și hipertone.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

I. Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.

II. Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Proprietățile coligative ale soluțiilor de neelectroliti și electroliți.

III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

V. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea crioscopică a coeficientului izotonic și a gradului de ionizare a electrolitului slab în soluțiile apoase.

Întrebări de control

- Coborârea punctului de solidificare a soluțiilor diluate. Crioscopia.
- Constanta crioscopică și legătura ei cu entalpia de topire a solventului.
- Creșterea punctului de fierbere a soluțiilor diluate. Ebulioscopia.
- Proprietățile osmotice ale soluțiilor de neelectroliti și electroliți. Coeficientul izotonic și osmotic.
- Legătura dintre proprietățile osmotice: scăderea relativă a presiunii de vapori a solventului de deasupra soluției, coborârea punctului de solidificare, creșterea temperaturii de fierbere și presiunea osmotică a soluțiilor diluate de neelectroliti și electroliți.
- Metodele: criometrică, ebuliometrică și osmometrică de determinare a maselor molare, concentrației osmotice a soluției, coeficientului izotonic și osmotic.

Întrebări și exerciții de autocontrol

- Ce se numește *soluție*? Dați exemple.
- Enumerați modurile de exprimare a concentrației soluțiilor și legătura dintre ele.
- De ce pentru apa pură zicem temperatura de topire, iar pentru soluții – temperatura începutului cristalizării, temperatura apariției primelor cristale, temperatura de solidificare?
- Reprezentați diagrama dependenței presiunii vaporilor solventului deasupra soluțiilor diluate de diferite concentrații de temperatură?
- Ilustrați grafic dependența coborârii punctului de solidificare T_S și creșterii punctului de fierbere T_f , în comparație cu solventul pur, de concentrația soluției.

6. Indicați de ce proprietăți și ale cărui component (solventului sau a substanței dizolvate) depinde constanta crioscopică.

7. Cum pot fi determinate experimental și teoretic constantele criometrice și ebulliometrice?

8. Enumerați metodele cu ajutorul cărora se determină masa molară a neelectrolitului, gradul de ionizare și coeficientul izotonic al electrolitului slab, bazate pe cercetarea proprietăților soluțiilor diluate.

9. Pe ce considerente vă veți baza la alegerea solventului pentru determinarea maselor molare prin metodele crioscopică și ebulliometrică?

10. Vor avea oare același punct de solidificare soluțiile de glucoză, zaharoză, uree, NaCl, Na₂SO₄ cu concentrația molară egală cu 0,1 mol/kg sau diferit?

11. Ce se numește *grad de ionizare* (α) și *coeficient izotonic* (i)? Arătați legătura dintre α și i .

12. Influențează oare și în ce mod asocierea moleculelor substanței dizolvate nevolatile asupra presiunii vaporilor saturați ai solventului?

13. Scrieți condițiile de echilibru între faze la temperatura de topire și la temperatura de apariție a primelor cristale.

14. Dați definiția presiunii osmotice. În ce mod poate fi măsurată?

15. Ce înseamnă *osmoza* și de ce factori depinde presiunea osmotică a soluțiilor?

16. Vor fi oare izosmotice, la aceeași temperatură soluțiile de zaharoză și glucoză cu partea de masă egală cu 5% sau nu?

17. Căror legități se supune presiunea osmotică în soluțiile diluate de neelectroliți și electroliți?

18. De ce depinde coeficientul osmotice și cum poate fi determinat?

19. Deduceți legătura dintre:

a) scăderea relativă a presiunii vaporilor solventului deasupra soluțiilor diluate și coborârea punctului de solidificare a ei;

b) scăderea relativă a presiunii vaporilor solventului deasupra soluției diluate și creșterea punctului de fierbere a ei;

c) scăderea relativă a presiunii vaporilor solventului deasupra soluțiilor diluate și presiunea osmotică a ei;

d) coborârea punctului de solidificare și presiunea osmotică pentru soluțiile diluate;

e) coborârea punctului de solidificare și creșterea punctului de fierbere pentru soluțiile diluate;

f) creșterea punctului de fierbere și presiunea osmotică pentru soluțiile diluate.

Efectuați deducerea pentru soluțiile de neelectroliți și electroliți.

20. Determinați constanta crioscopică pentru apă, în baza datelor următoare: soluția de neelectrolit cu concentrația molară egală cu 0,01 mol/kg are temperatura de solidificare de 0,00186°C.

21. Definiți concentrația osmotică a soluției. În ce mod ea poate fi determinată.

Etapele lecției

I. Controlul îndeplinirii lucrului de acasă. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (30 minute)

II. Controlul însușirii temei în scris (15 minute)

III. Îndeplinirea lucrării de laborator (90 minute)

Unele proprietăți ale soluției depind de mișcarea termică a particulelor, adică sunt determinate nu de natura componentelor, dar de numărul particulelor în sistem. Asemenea proprietăți se numesc coligative. La ele se referă: difuzia, presiunea osmotică, scăderea presiunii solventului deasupra soluției, creșterea temperaturii de fierbere și coborârea punctului de solidificare a soluțiilor.

Metoda de cercetare a proprietăților soluțiilor bazate pe determinarea coborârii punctului de solidificare a soluțiilor se numește crioscopie. Metoda criometrică este pe larg aplicată la determinarea maselor molare ale neelectroliților. Pentru electroliți metoda dată permite de a determina coeficientul izotonic și osmotice, gradul de ionizare, concentrația osmotică a soluțiilor substanțelor medicamentoase și în lichidele biologice, adică concentrația sumară a tuturor particulelor care este imposibil de determinat cu ajutorul metodelor obișnuite ale analizei cantitative.

Metoda crioscopică de determinare a masei molare a neelectroliților este bazată pe legea a doua a lui Raoult, conform careia coborârea punctului de solidificare (temperatura de îngheț, congelare) a soluțiilor este proporțională cu concentrația molară a neelectroliților și nu depinde de natura lui:

$$\Delta T_{\text{ing}} = K \cdot c_m(B), \quad (1)$$

unde: K – constanta crioscopică, caracteristică numai pentru solventul dat, kg·K/mol;

$c_m(B)$ – concentrația molară a substanței dizolvate B, mol/kg de solvent. Concentrația molală poate fi exprimată prin masa molară a substanței dizolvate, adică:

$$c_m = \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)} \quad (2)$$

unde: $m(A)$ – masa solventului, g;
 $m(B)$ – masa substanței dizolvate, g;
 $M(B)$ – masa molară a substanței dizolvate, g/mol.

Corespunzător, din ecuațiile (1) și (2) obținem:

$$M(B) = K \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot \Delta T_{ing}}$$

Cercetând proprietățile soluțiilor de electroliți și aplicând metoda crioscopică, este necesar de a ține cont de faptul că numărul particulelor în soluții se mărește datorită disocierii. În expresia (1), pentru a calcula coborârea punctului de solidificare, trebuie de introdus coeficientul izotonic al lui van't Hoff, care arată de câte ori se mărește numărul particulelor în soluție:

$$\Delta T_{ing} = i K \cdot c_m(B) = i K \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)} \quad (4)$$

Folosind această expresie pentru electroliții slabi, poate fi calculat i , coeficientul izotonic, prin urmare și gradul de disociere α , fiindcă

$$\alpha = \frac{i-1}{z-1} \quad (5)$$

unde: z – numărul de ioni care se obține la disocierea unei molecule de electrolit. Concentrația sumară a ionilor și a moleculelor nedisociate (concentrația osmotică) poate fi calculată conform ecuației:

$$c_{m\ osm} = c_m(B)[1 + (z-1) \cdot \alpha] = i \cdot c_m(B) \quad (6)$$

Pentru electroliții tari poate fi calculat gradul de disociere aparent, fiindcă gradul de ionizare al electroliților tari în soluții diluate este egal cu unu. S-ar părea că $i = z$, însă în realitate $i < z$, deoarece între ioni în soluție există interacțiune electrostatică. Din această cauză, coborârea

punctului de solidificare, determinat experimental pentru soluțiile de electroliți tari, permanent este mai mic decât cel calculat conform expresiei:

$$\Delta T_{ing} = z K \cdot c_m(B) \quad (7)$$

iar raportul

$$\frac{\Delta T_{ing\ exp}}{\Delta T_{ing\ teor.}} = \frac{\pi_{exp}}{\pi_{teor.}} \quad (8)$$

se înseamnă prin f și se numește coeficient osmotic, iar π_{exp} și $\pi_{teor.}$ sunt valorile presiunii osmotice, determinate experimental și calculate teoretic concomitent.

Lucrare de laborator: **Determinarea crioscopică a coeficientului izotonic și a gradului de ionizare a electrolitului slab în soluțiile apoase**

Articole necesare pentru lucru:

1. aparat pentru măsurări crioscopice (crioscop);
2. termometrul Bekman sau termometru cu valoarea unei diviziuni de 0,01°C;
3. suport cu eprubete;
4. gheață și sare (NaCl);
5. acizii: cloracetic, oxalic, aminoacetic, malonic, dicloracetic;
6. pipetă cu volumul de 20 ml;
7. apă distilată;
8. balanță analitică.

Mersul lucrării

Pentru determinarea temperaturii de solidificare a solventilor puri și a soluțiilor diluate se întrebuintează crioscopul (*fig. 1.*), care constă din eprubeta B. Eprubeta B se introduce în altă eprubetă mai largă A, ce joacă rolul cămășii aeriene și împiedică răcirea rapidă a lichidului din eprubeta B. Gaura de sus a eprubetei B ermetic se închide cu un dop D, în care se fixează un termometru T și agitatorul M. Aparatul conectat se fixează în deschizătura capacului paharului cu pereții groși C care se umple cu amestec de răcire. În eprubeta B cu ajutorul pipetei se toarnă 20 ml de apă distilată. Termometrul și agitatorul se întăresc în eprubeta B, iar eprubeta se introduce în cămașa aeriană A, introdusă deja în amestecul de răcire a vasului C.

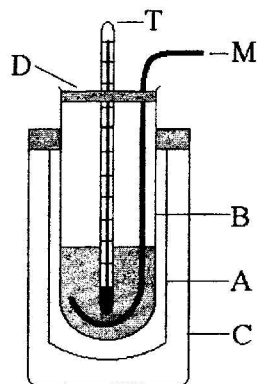


Fig. 1. Crioscop.

Lichidul de comparație (apa) se agită uniform, ridicând și cufundând agitatorul. Nivelul mercurului din capilarul termometrului poate să se coboare mai jos de 0°C , adică mai jos de temperatura de îngheț (topire), ceea ce înseamnă că apa s-a suprarăcit. Îndată ce apar primele cristale, temperatura repede se ridică, apropiindu-se de temperatura de îngheț, ceea ce înseamnă că se degajă căldura de cristalizare. Temperatura maximă ajunge la o mărime constantă și se ia temperatura de îngheț a apei pure. Eprubeta B se scoate, se topesc cristalele, încălzind eprubeta în mână. După dispariția cristalelor de gheață, determinarea temperaturii de îngheț a apei se repetă din nou. Devierile dintre temperaturile de îngheț, determinate experimental, trebuie să fie nu mai mari de $0,01^{\circ}\text{C}$. Pentru determinarea temperaturii de solidificare a soluției, aparte, în eprubeta indicată se cântărește $0,4-0,8$ g de substanță de cercetat la balanța analitică, se introduce în eprubeta B și din nou se cântărește eprubeta goală. Diferența dintre masa eprubetei cu substanță și masa eprubetei goale este masa substanței dizolvate.

Apoi se determină temperatura de solidificare a soluției analogic determinării temperaturii de îngheț a apei. Datele experimentale se înscriu în tabelul 1:

Tabelul 1. Valorile temperaturii de solidificare

Masa apei =		t_1	t_2	t_3	t_{medie}
Masa eprubetei cu substanță =					
Masa eprubetei goale =	Temperatura de îngheț a apei				
Masa substanței =	Temperatura de solidificare a soluției				

Pe baza datelor experimentale determinați:

- coeficientul izotonic;
- gradul de ionizare;
- concentrația osmotică;
- presiunea osmotică a soluției;
- micșorarea relativă a presiunii vaporilor solventului deasupra soluției;
- creșterea punctului de fierbere a soluției.

Lucrare practică și de laborator nr. 10

TEMA: Soluțiile-tampon și proprietățile lor

Lucrare de laborator: **Prepararea și proprietățile soluțiilor-tampon. Determinarea exponentului de hidrogen (pH) a soluțiilor cu ajutorul metodei colorimetrice tampon și a capacității de tamponare a serului sângelui**

Importanța temei

Dezvoltarea mediului intern al organismelor într-o măsură foarte mare este legată de concentrația ionilor de hidrogen. Specificul proceselor ce au loc în țesuturi, activitatea acestor procese (indeosebi fermentative), în cea mai mare măsură, depinde de pH.

Sistemele – tampon ale organismului uman sunt sisteme fizico-chimice importante, care mențin valoarea exponentului de hidrogen al sângelui și al lichidelor tisulare la nivelurile necesare pentru activitatea normală a organismului.

În laboratoarele analitice, biochimice, farmaceutice, sanitaro-igienice și clinice soluțiile-tampon se întrebuițează pentru efectuarea electroforezei la separarea amestecului de albumine, lichidelor, etc. în compo-

nenții alcătuitori. Cu noțiunile *exponent de hidrogen, sistem-tampon, acțiune de tamponare, capacitate de tamponare* o să vă întâlniți permanent la studierea chimiei analitice, disciplinelor de profil și în viitoarea activitate practică.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:

- soluțiile-tampon, proprietățile lor și mecanismul acțiunii de tamponare;
- capacitatea de tamponare și factorii care influențează asupra mărimii ei;
- rolul sistemelor-tampon în organismele vii.

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

- pregătirea de sine stătător a soluțiilor-tampon cu pH-ul dat;
- determinarea pH-ului lichidelor biologice prin metoda colorimetrică tampon;
- determinarea prin metoda titrimetrică a capacităților de tamponare a lichidelor biologice.

Nivelul inițial de cunoștințe

- Ionizarea apei. Produsul ionic al apei. Exponentul de hidrogen (pH) – măsură cantitativă a acidității și bazicității active.
- Modurile de exprimare a concentrației soluțiilor și legătura reciprocă între ele.
- Scara empirică a acidității active în soluțiile acvatice.
- Teoria disocierii electrolitice.
- Principiul deplasării echilibrului chimic a lui Le Chatelier.
- Operațiile logaritmării și antilogaritmării.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

I. Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.

II. Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Soluțiile tampon și proprietățile lor.

III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

V. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Prepararea și proprietățile soluțiilor-tampon. Determinarea pH-ului soluțiilor-tampon cu ajutorul metodei colorimetrice-tampon și a capacității de tamponare a serului sângelui.

Întrebări de control

- Disocierea electrolitică a apei. Produsul ionic al apei.
- Exponentul de hidrogen (pH) ca măsură cantitativă a acidității și bazicității active. Scara empirică a acidității active.
- Soluțiile tampon: acetat, fosfat, amoniacală și bicarbonat.
- Mecanismul acțiunii-tampon.
- Capacitatea de tamponare și factorii ce influențează mărimea ei.
- Importanța practică și biologică a soluțiilor-tampon.
- Metodele colorimetrică tampon și a lui Michaelis de determinare a pH-lui.

Întrebări și exerciții de autocontrol

- Dați definițiile noțiunilor: pH, pOH, pK, constantei de ionizare a apei, produsului ionic al apei, acidităților active, potențiale și generale.
- Scrieți și explicați scara empirică a activității active.
- Ce se numește soluție-tampon? Ce feluri de sisteme-tampon cunoașteți în dependență de componența lor?
- Deduceți ecuațiile lui Henderson-Hasselbah pentru soluțiile-tampon acetat, fosfat, amoniacală și bicarbonat.
- De ce factori depinde exponentul de hidrogen al soluțiilor-tampon?
- Explicați influența diluției asupra pH-ului soluțiilor-tampon.
- Explicați mecanismul acțiunii tampon al soluțiilor-tampon acetat, fosfat, amoniacală și bicarbonat.
- La ce tip, conform clasificării, se referă soluția-tampon fosfat?
- Ce se numește capacitate de tamponare? Scrieți ecuațiile care permit de a calcula capacitatea de tamponare pentru acid și bază.
- De ce factori depinde capacitatea de tamponare? Răspunsul argumentați-l cantitativ.
- Care soluții-tampon posedă cea mai mare capacitate de tamponare?
- Sistemele-tampon ale sângelui și importanța lor biologică.
- Explicați esența metodelor colorimetrice de determinare a exponentului de hidrogen.

Conținutul lecției:

- Controlul îndeplinirii lucrului de acasă. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (30 minute).

II. Controlul însușirii temeii în scris (15 minute).

III. Îndeplinirea lucrării de laborator: Prepararea și proprietățile soluțiilor-tampon. Determinarea pH-ului soluțiilor-tampon cu ajutorul metodei colorimetrice tampon și a capacității de tamponare a serului sângelui.

Soluții-tampon se numesc soluțiile cu concentrație stabilă a ionilor de hidrogen și, prin urmare, cu un anumit pH care aproape nu se schimbă la diluare și la adăugarea unor cantități mici de acid sau bază tare. Proprietatea de a menține exponentul de hidrogen constant se numește acțiune de tamponare. De exemplu, pH-ul sângelui omului se păstrează constant în limitele 7,35–7,45. Abaterile mici de la aceste valori ale pH-ului conduc la schimbări esențiale ale activității vitale a organismului. La diferite boli se observă deplasări mici ale pH-ului sângelui în regiunea acidă – acidoză sau în regiunea bazică – alcaloză. Deplasarea îndelungată a pH-ului sângelui cu 0,2–0,3 unități conduce la moartea bolnavului.

În cazul funcționării normale, organismul cu succes învinge abaterile acide și bazice și menține pH-ul constant al mediului interior cu ajutorul mecanismelor fiziologice (rinichii, ficatul, plămânii, intestinele) și fizico-chimice (soluțiile-tampon ale organismului) de compensare.

Capacitatea sistemelor-tampon de a menține valoarea pH-ului constantă este limitată. Această limită este caracterizată prin capacitatea de tamponare care se determină prin numărul de moli (n) de acid sau bază tare care e necesar de adăugat la un litru de soluție-tampon pentru a schimba pH-ul cu o unitate:

$$B = \frac{c \cdot V}{\Delta pH \cdot V_{\text{tampon}}} \quad (1),$$

unde: B – capacitatea de tamponare, mol/l;
 c – concentrația acidului, respectiv a bazei tari, mol/l;
 V – volumul adăugat de acid tare, bază tare, l;
 V_{tampon} – volumul soluției tampon, l.

În cazul adăugării acidului tare în soluția-tampon $\Delta pH = pH_0 - pH_1$, iar la adăugarea bazei tari, $\Delta pH = pH_1 - pH_0$,

unde: pH_0 și pH_1 sunt exponenții de hidrogen corespunzător până și după adăugarea substanțelor menționate.

Valoarea pH-ului influențează semnificativ metabolismul din organism la baza căruia stau diferite reacții fermentative. Pentru fiecare ferment există o regiune exactă a pH-ului, în care acțiunea fermentului e

optimă. De exemplu, pepsina sucului gastric e activă la $pH = 1,5-2,0$, catalaza sângelui la $pH = 7$, iar în mediu acid are loc scindarea lor.

Valoarea pH-ului soluțiilor-tampon poate fi calculată după expresia lui Henderson-Hasselbah:

$$pH = pK + \lg \frac{c(\text{sare})}{c(\text{acid})} = pK + \lg \frac{c_0(\text{sare}) \cdot V_0(\text{sare})}{c_0(\text{acid}) \cdot V_0(\text{acid})},$$

unde: $c(\text{sare})$ și $c(\text{acid})$ – concentrațiile molare ale sării și acidului în soluția tampon;

$c_0(\text{sare})$ și $c_0(\text{acid})$ – concentrațiile molare inițiale ale sării și acidului;

$V_0(\text{sare})$ și $V_0(\text{acid})$ – volumele inițiale ale sării și respectiv ale acidului necesare pentru pregătirea soluției-tampon cu volumul:

$$V = V_0(\text{sare}) + V_0(\text{acid}).$$

Lucrare de laborator: **Prepararea și proprietățile soluțiilor-tampon. Determinarea pH-ului soluțiilor cu ajutorul metodei colorimetrice tampon și a capacității de tamponare a serului sângelui**

Partea I. Pregătirea soluțiilor-tampon

Articole necesare pentru lucru:

1. soluții de CH_3COOH și CH_3COONa cu concentrațiile molare egale cu 0,1 mol/l;
2. soluții de Na_2HPO_4 și NaH_2PO_4 cu concentrațiile molare egale cu 0,02 mol/l;
3. soluția indicatorului universal;
4. hârtie de indicator universal;
5. pipete de 5 și 10 ml;
6. cu apă distilată;
7. suport cu eprubete.

Experiența 1. Preparați 20 ml soluție-tampon acetat cu concentrația 0,1 mol/l cu valoarea pH-ului dată de profesor, din soluții de acetat de sodiu cu $c(\text{CH}_3\text{COONa})=0,1$ mol/l și acid acetic cu $c(\text{CH}_3\text{COOH})=0,1$ mol/l. Constanta de ionizare a acidului acetic la tăria ionică dată este egală cu $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Experiența 2. Preparați 20 ml soluție-tampon cu concentrația 0,01 mol/l, cu valoarea pH-ului dată de profesor, din soluții de hidroge-

nofosfat de sodiu cu $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)=0,02 \text{ mol/l}$ și de dihidrogenofosfat de sodiu cu $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)=0,02 \text{ mol/l}$.

Constanta de ionizare a lui H_2PO_4^- la tăria ionică dată este egală cu $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$.

Controlați indicele de hidrogen al soluțiilor preparate cu ajutorul hârtiei de indicator universal sau cu ajutorul pH-metrului.

În darea de seamă descrieți detaliat calculele raporturilor din experiențele 1 și 2 și metoda de determinare a pH-ului.

Partea II. Influența diluției asupra pH-ului soluției-tampon.

În prima eprubetă turnați 10 ml, iar în a doua 1 ml de soluție-tampon acetat, preparată în experiența 1. Soluția din prima eprubetă diluați-o de 2 ori, iar pe cea din eprubeta a doua – de 20 ori.

Cu ajutorul hârtiei de indicator universal sau a pH-metrului determinați pH-ul soluțiilor diluate și comparați valorile obținute cu cele inițiale. În darea de seamă descrieți și explicați fenomenele observate.

Partea III: Determinarea pH-ului soluțiilor obținute cu ajutorul metodei colorimetrice tampon.

Articole necesare pentru lucru:

1. soluții de $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ și $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ cu concentrațiile molare egale cu $0,1 \text{ mol/l}$;
2. soluții de Na_2HPO_4 și NaH_2PO_4 cu concentrațiile molare egale cu $0,1 \text{ mol/l}$;
3. soluțiile pH-ul cărora trebuie determinat;
4. soluții ale diferitor indicatori.

Metoda dată de determinare a pH-ului se bazează pe compararea culorii indicatorului în soluție cu valoarea pH-ului cunoscută și necunoscută.

Obținând soluția cu pH-ul necunoscut, determinați pH-ul cu ajutorul hârtiei de indicator universal; cunoscând valoarea aproximativă a pH-ului, alegeți soluția tampon (*tabelul 1*), regiunea căreia cuprinde valoarea aproximativă a pH-ului.

În calitate de etalon pot fi pregătite diferite soluții tampon cu diferite valori ale pH-ului (*tabelul 1*).

Tabelul 1. Valorile pH-lui soluțiilor-tampon

Soluția tampon	Compozenții	Regiunea variației pH-ului	Constanta de disociere a acizilor la $I=0,1 \text{ mol/l}$
Citrată	0,1 M $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,1 M $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	2 ÷ 4	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Acetată	0,1 M CH_3COOH 0,1 M CH_3COONa	6 ÷ 8	$3 \cdot 10^{-5}$
Fosfată	0,1 M NaH_2PO_4 0,1 M Na_2HPO_4	6 ÷ 8	$3 \cdot 10^{-7}$

Dacă, de exemplu, pH-ul soluției necunoscute este aproximativ egal cu 3, atunci pentru determinarea mai exactă a pH-ului, pregătiți o serie de soluții-tampon standard de citrat, iar dacă pH-ul este egal aproximativ cu 7, pregătiți soluția-tampon fosfat.

O serie de soluții-tampon standard pregătiți-le din soluțiile de sare și acid cu concentrațiile egale, raporturile volumelor cărora sunt indicate în *tabelul 2*.

Tabelul 2. Prepararea soluțiilor tampon standard

Numărul eprubetei	Volumul		pH-ul soluției-tampon standard
	sării	acidului	
1.	1	4	
2.	1,5	3,5	
3.	2,5	2,5	
4.	3,5	1,5	
5.	4,0	1,0	
6.	4,5	0,5	

După ce ați pregătit soluțiile-tampon standard și ați calculat valorile pH-ului folosind ecuația 2, alegeți indicatorul din *tabelul 3*, intervalul de viraj al căruia cuprinde valoarea aproximativă a pH-ului determinat.

Tabelul 3. Indicatori acido-bazici

Denumirea indicatorului	pK	Intervalul de viraj	Culoarea	
			indicator acid	indicator bază
Albastru de timol	1,7	1,2-2,8	Roșie	Galbenă
Metiloranj	3,7	3,1 - 4,0	Roșie	Portocalie-galbenă
Albastru de brom-fenol	4,1	3,0 - 4,6	Galbenă	Albastră
Roșu-Kongo	4,2	3,0 - 5,2	Albastră-roșie	Violetă
Roșu de metil	5,1	4,2-6,2	Roșie	Galbenă
p-nitrofenol	7,0	4,7-7,9	Incoloră	Galbenă
Turnesol	7,0	5,0 - 8,0	Roșie	Albastră
Albastru de brom-timol	7,1	6,0 - 7,6	Galbenă	Albastră
Roșu neutru	7,3	6,8 - 7,6	Galbenă	Cihlimbaro-galbenă
Albastru de timol	8,9	8,0 - 9,6	Galbenă	Albastră
Fenolftaleină	9,7	8,2 - 10	Incoloră	Zmeurie

Indicatorul ales adăugați-l câte trei picături în toate șase eprubete și la cei 5 ml ai soluției de cercetat. Conținutul eprubetelor se agită. Culoarea soluției de cercetat se compară cu seria standard a soluțiilor-tampon. Valoarea pH-ului soluției standard din serie, culoarea căreia coincide cu culoarea soluției de cercetat, este egală cu valoarea pH-ului acestei soluții.

În darea de seamă descrieți de ce v-ați condus la alegerea soluției-tampon, a indicatorului, calculele pH-ului soluțiilor-tampon standard.

Partea V. Determinarea capacității de tamponare a serului sângelui

Articole necesare pentru lucru:

1. soluții de NaOH și HCl cu concentrațiile molare egale cu 0,1 mol/l.
2. fenolftaleină și metiloranj.
3. serul sângelui;
4. etaloane cu pH=9,4 și 3,4.

În două eprubete introduceți câte 5 ml de ser al sângelui, pH-ul căruia e 7,4. Într-una din eprubete adăugați două picături de fenolftaleină și titrați amestecul cu hidroxid de sodiu cu $c(\text{NaOH})=0,1 \text{ mol/l}$ până la culoarea identică culorii etalonului pH-ul căruia e 9.4.

În a doua eprubetă adăugați două picături de metiloranj și titrați amestecul cu soluție de HCl cu $c(\text{HCl})=0,1 \text{ mol/l}$ până la culoarea identică culorii etalonului respectiv, pH-ul căruia e 3,4. Calculați capacitatea de tamponare a serului sângelui față de bază și, respectiv, față de acid după expresia (1).

În darea de seamă comparați capacitățile de tamponare după acid și după bază și lămuriți de ce capacitatea de tamponare a serului sângelui după acid este mai mare decât după bază.

Lucrarea practică și de laborator nr. 11

TEMA: Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți

Lucrare de laborator: **Determinarea gradului și constantei de disociere a electroliților slabi prin metoda conductometrică**

Importanța temei

Pentru activitatea practică a farmacistului: Metodele conductometrice de analiză se întrebuițesc pentru determinarea proprietăților și analiza preparatelor farmaceutice în soluții (apoasă, neapoasă și tulbură, precum și în prezența oxidanților și reducătorilor).

Pentru studierea altor capitole și a temelor următoare ale chimiei fizice: Tema dată este legată de studierea capitolelor: Echilibrele în soluții de electroliți, Metodele de cercetare și analiză fizico-chimică.

Pentru studierea altor discipline: Tema dată are însemnătate pentru chimia analitică și farmaceutică. Metoda conductometrică este o metodă instrumentală de analiză.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:

- a) conductibilitatea electrică specifică și conductibilitatea electrică echivalentă;
- b) vitezele de migrare absolute și mobilitatea ionilor (conductibilitatea electrică ionică la diluție infinită). Legea lui Kohlrausch;
- c) posibilitatea aplicării metodei conductometrice.

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

- măsurarea rezistenței soluțiilor;
- determinarea constantei electrolitice a celulei;
- calcularea conductibilității electrice specifice și conductibilității electrice echivalente a soluțiilor;
- calcularea gradului de ionizare și constantei de disociere a electroliților slabi.

Nivelul inițial de cunoștințe

1. Conductibilitatea electrică și conductibilitatea electrică specifică a conductorilor electronici (conductorii de ordinul întâi sau conductorii metalici).

2. Măsurarea rezistenței conductorilor electronici.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

I. Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.

II. Pregătirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți.

III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

V. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea gradului și a constantei de ionizare a electroliților slabi.

Întrebări de control

1. Soluțiile de electroliți ca conductorii ionici (conductorii de ordinul doi). Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți în apă și în mediul neapos.

2. Conductibilitatea electrică specifică și echivalentă a soluțiilor de electroliți. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluțiilor la diluția infinită (conductibilitatea electrică echivalentă limită).

3. Vitezele absolute de mișcare a ionilor și conductibilitatea electrică ionică la diluție infinită (mobilitatea ionilor). Legea lui Kohlrausch (legea mișcării independente a ionilor în soluții la diluție infinită).

4. Determinarea conductometrică:

- a) gradului și constantei de ionizare a electroliților slabi;
- b) a coeficientului de conductibilitate electrică al electroliților slabi;

c) a produsului ionic al apei;

d) a solubilității sărurilor puțin solubile;

e) a concentrației electroliților în soluții prin titrarea conductometrică.

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. Ce înseamnă *conductorii de ordinul întâi și doi*? Ce înseamnă *conductibilitate electrică ionică*?

2. Ce servește drept caracteristică cantitativă a mediului care conduce curentul electric? Ce înseamnă *rezistență specifică* a soluțiilor de electroliți?

3. Ce se numește *conductibilitate electrică specifică*? De ce factori depinde și în ce unități de măsură se exprimă?

4. Cum depinde raza învelișului de hidratare de natura și concentrația ionilor, de temperatură și de caracterul solventului?

5. Prin ce se explică existența maximumului pe graficul dependenței dintre conductibilitatea electrică specifică și concentrație pentru electroliții slabi și tari?

6. Ce se numește conductibilitate electrică echivalentă? De ce factori depinde și care sunt unitățile ei de măsură?

7. Reprezentați pe un singur desen, respectând scara, relația dintre conductibilitatea electrică echivalentă și diluție pentru soluțiile electroliților respectivi: KCl, HCl, KOH, CH₃COOH.

8. Ce înseamnă *diluția soluției*? Scrieți expresiile relației dintre diluție și concentrația molară a echivalentului.

9. Prin ce ecuație se exprimă relația dintre conductibilitatea electrică specifică și conductibilitatea electrică echivalentă?

10. Ce înseamnă *conductibilitate electrică molară*?

11. Prin ce ecuație se exprimă legătura dintre gradul de ionizare al electrolitului slab, conductibilitatea electrică echivalentă și conductibilitatea electrică echivalentă limită?

12. Scrieți expresia care arată legătura dintre constanta de disociere a electrolitului slab cu conductibilitatea electrică echivalentă și conductibilitatea electrică echivalentă la diluția infinită.

13. Ce expresie redă legătura dintre gradul de disociere și coeficientul izotonic?

14. De ce prin metoda măsurării conductibilității electrice a soluțiilor de electroliți poate fi determinat gradul de disociere real al electroliți-

lor slabi și numai gradul de disociere aparent pentru electroliți tari? De ce este condiționată mărirea gradului de disociere la diluția electroliților tari și slabi?

15. Ce înseamnă viteza absolută de mișcare a ionilor și de ce factori depinde ea?

16. Ce înseamnă conductibilitate electrică ionică (mobilitatea ionilor) și prin ce expresie este legată cu viteza absolută de mișcare a ionilor?

17. În ce constă esența legii lui Kohlrausch? Hidratarea (solvatarea) ionilor.

18. Prin ce expresie este legată conductibilitatea electrică echivalentă limită a soluțiilor de electroliți cu mobilitatea ionilor?

19. Ce înseamnă metoda conductometrică și pe ce ea este bazată?

20. Ce înseamnă constanta celulei electrolitice și cum poate fi ea determinată?

21. Cum poate fi calculat gradul și constanta de disociere a electroliților slabi pe baza datelor experimentale conductometrice?

22. Cum se poate calcula conform datelor experimentale conductometrice:

- coeficientul de conductibilitate electrică a electroliților tari;
- produsul ionic al apei;
- solubilitatea sărurilor puțin solubile?

23. Cum poate fi determinată concentrația electroliților în soluție, folosind titrarea conductometrică? Dați exemple.

Metoda titrării conductometrice

Etapele lecției

- Controlul îndeplinirii lucrului de acasă. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (35 min).
- Controlul însușirii temei în scris (15 min).
- Îndeplinirea lucrării de laborator (90 min).

Metodica de lucru cu puntea reohordică (potențiomtrică cu fir) R-38 pentru măsurarea rezistenței soluțiilor de electrolit.

Puntea reohordică R-38 este o punte echilibrată cu brațul de comparație 5, care se reglează în trepte și raportul brațelor 6 care se reglează lin. Puntea reohordică poate lucra de la rețeaua cu tensiunea 127 sau 220 V (fig. 1).

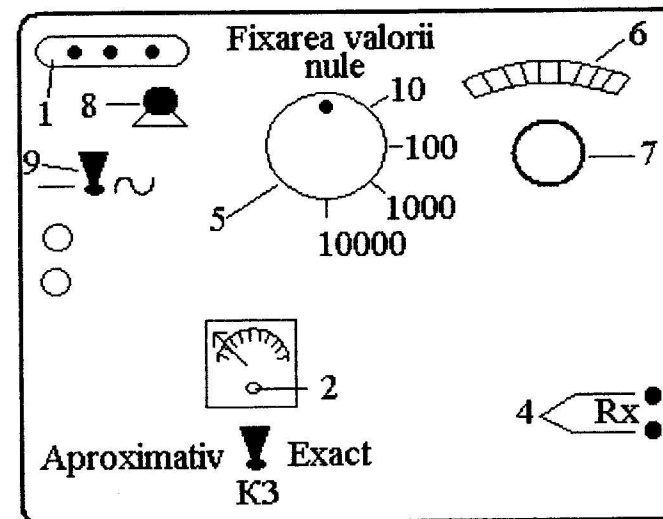


Fig. 1. Schema punții reohordice R-38.

Pentru măsurarea rezistenței soluțiilor cu ajutorul punții reohordice R-38 se procedează în felul următor:

1. Se unesc electrozii (plăcile de platină) ale celulei electrolitice la clemele (bornele) (4).

2. La clemele de alimentare (1) se aplică tensiunea alternativă egală cu 220 V cu frecvența de la 50 până la 500 Hz. În timpul acesta se aprinde becul (8).

3. Întrerupătorul „Alimentare,” (9) se aranjează în poziția „~”.

4. Întrerupătorul brațului de comparație (cutia de rezistență) (5) se aranjează în poziția „Fixarea valorii nule”.

5. Stabilind întrerupătorul galvanometrului în poziția „Exact” și rotind colectorul (2), stabilim acul galvanometrului în poziție nulă.

6. Trecem întrerupătorul galvanometrului (3) în poziția „aproximativ” și echilibrăm puntea, rotind manetele brațului de comparație (5) și a reohordului (7) stabilind acul galvanometrului în poziția nulă.

7. Trecem întrerupătorul galvanometrului (3) în poziția „Exact” și cu ajutorul manetei reohordului cu fir (7) stabilim din nou acul galvanometrului în poziție nulă.

8. Valorile rezistenței soluțiilor standard și de cercetat se obțin în urma produsului dintre valorile de pe brațul de comparare 5 (R_m) și valorile de pe scara potențiometrului 6 (B), adică calculăm rezistența soluției după expresia:

$$R_x = B \cdot R_m$$

9. Măsurările valorilor rezistenței se repetă de câteva ori și se ia valoarea medie a rezistenței. După terminarea măsurărilor rezistenței soluțiilor standard și de cercetat, aparatul se deconectează. Întreruperea punții potențiometrice cu fir se efectuează în ordinea următoare:

- a) scara potențiometrului cu fir se stabilește la „zero”;
- b) se întrerupe galvanometrul, deplasând întrerupătorul 3 în poziția „K3”;
- c) se trece întrerupătorul brațului de comparare 5 în poziția de „fixare a valorii nule”;
- d) se întrerupe de la început aparatul cu întrerupătorul basculant al alimentării aparatului 9 și apoi de la rețeaua electrică.

Determinarea constantei celulei electrolitice

Articole necesare pentru lucrare:

- 1) Puntea reohordică R-38.
 - 2) Soluții de KCl cu concentrațiile molare egale cu 0,01; 0,02 și 0,1 mol/l.
- Pentru determinarea constantei celulei electrolitice în calitate de soluții standard se folosesc soluțiile de clorură de potasiu cu diferite concentrații molare ($c(\text{KCl})=0,01; 0,02$ și $0,1$ mol/l), preparate pe apă distilată. Conductibilitatea electrică specifică a acestor soluții este reprezentată în tabelul 1.

Tabelul 1. Valorile conductibilității electrice specifice ale soluțiilor de KCl la diferite temperaturi

Concentrația soluției de KCl, mol/l	χ , S/m la temperatura, K							
	273	278	283	288	291	293	298	303
0,01	0,0776	0,0896	0,1020	0,1147	0,1224	0,1278	0,1413	0,1552

Continuare

0,02	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2399	0,2501	0,2765	0,3036
0,1	0,7150	0,8220	0,9330	1,0480	1,1200	1,1670	1,2880	1,4120
1	6,541	7,4140	8,3190	9,2520	9,8300	10,207	11,180	-

Soluția de clorură de potasiu trebuie pregătită din clorură de potasiu chimic pură care adăugător se recristalizează de 2 ori și se calcinează la o temperatură înaltă până la masă constantă. Pentru pregătirea soluțiilor standard nu se recomandă utilizarea fixanțelor.

Soluția standard de clorură de potasiu se toarnă în celula electrolitică în așa volum, ca electrozii (plăcile) de platină să fie acoperiți. Nivelul soluției se marchează printr-un semn, apoi se măsoară volumul exact al soluției, ca toate soluțiile următoare măsurate să aibă același volum.

Apa distilată care va fi folosită pentru pregătirea soluțiilor standard trebuie să aibă conductibilitatea electrică specifică nu mai mare de $2 \cdot 10^{-4}$ S/m. Celula electrolitică se introduce în termostat la temperatura la care se va măsura rezistența soluțiilor de cercetat, de obicei 291 sau 298 K. Timpul de termostatare este de 15–20 min.

În scopul măsurării rezistenței soluțiilor standard, electrozii se unesc la puntea reohordică R-38 care lucrează cu curent alternativ (fig 1).

Constanta celulei electrolitice se calculează folosind expresia:

$$D = \chi(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}),$$

unde: $R(\text{KCl})$ – rezistența medie aritmetică a soluției standard de clorură de potasiu,

$\chi(\text{KCl})$ – conductibilitatea electrică specifică a soluțiilor standard de clorură de potasiu, S/m.

La valorile conductibilității electrice specifice a soluțiilor din tabel e necesar de adăugat valoarea conductibilității electrice specifice a apei la temperatura dată din care au fost pregătite soluțiile.

Determinarea rezistenței soluțiilor de acid acetic de diferite concentrații

Articole necesare pentru lucrare:

- 1) puntea reohordică R-38;

2) soluții de CH₃COOH cu concentrațiile molare egale cu 0,0065; 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1 și 0,2 mol/l.

Ulterior determinării constantei celulei electrolitice, trecem la măsurarea rezistenței soluțiilor de cercetat ale acidului acetic. Măsurările se efectuează așa cum e descris în paragrafele 1 și 2. Celula electrolitică, înainte de a începe măsurările, se spală bine cu apă distilată și se clătește cu soluția pentru cercetare. Soluția pentru cercetare se toarnă până la semn sau egal cu volumul soluției de KCl, determinat anterior. Rezistența soluțiilor se calculează conform expresiei (1). Cunoscând valoarea rezistenței soluției de cercetat și a constantei celulei electrolitice, calculăm valoarea conductibilității electrice specifice conform ecuației:

$$\chi_{\text{sol}} = \frac{D}{R_{\text{sol}}} \quad (3)$$

După ce am calculat valorile conductibilității electrice specifice a soluțiilor de cercetat, folosind expresia 4, calculăm valorile conductibilității electrice echivalente:

$$\lambda_c = \frac{\chi_{\text{sol}}}{1000 \cdot c (f_{\text{echiv}} (x) \cdot x)} \quad (4)$$

unde: 1000 este coeficientul de trecere de la concentrația molară a echivalentului, exprimată în mol/l la mol/m³, fiindcă 1 litru = 10⁻³ m³. Din ecuația 4 rezultă că unitățile de măsură λ_c sunt S·m²/mol.

Folosind valorile conductibilității electrice ionice la diluția infinită (mobilitatea ionilor) a electrolitului pentru cercetare (tabelul 2) după expresia

$$\lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (5)$$

calculăm conductibilitatea electrică echivalentă la diluția infinită.

Tabelul 2. Mobilitatea ionilor la diluție infinită (t = 18°C)

Cationi	$\lambda_+^0 \cdot 10^4$, S·m ² /mol	Anioni	$\lambda_-^0 \cdot 10^4$, S·m ² /mol
H ⁺	315	OH ⁻	174
Na ⁺	43,5	Cl ⁻	65,5
K ⁺	64,6	Br ⁻	67,0
NH ₄ ⁺	64,6	I ⁻	66,5

Continuare

Ag ⁺	54,3	NO ₃ ⁻	61,7
Mg ²⁺	45,0	SCN ⁻	56,6
1/2 Ca ²⁺	51,0	CH ₃ COO ⁻	35,0
1/2 Ba ²⁺	55,0	HCOO ⁻	47,0
1/2 Zn ²⁺	46,0	1/2 SO ₄ ²⁻	68,0
1/2 Cd ²⁺	46,0	1/2 CrO ₄ ²⁻	72,0
1/2 Cu ²⁺	46,0	1/2 CO ₃ ²⁻	70,0
1/2 Pb ²⁺	61,0		
1/3 Fe ³⁺	61,0		
1/3 Al ³⁺	40,0		

Cunoscând valorile conductibilității electrice echivalente a soluțiilor de concentrația dată λ_c și valorile conductibilității electrice echivalente limite λ_0 , calculăm valorile gradului de ionizare a electrolitului de diferite concentrații după expresia:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} \quad (6)$$

Având valorile gradului de disociere a electrolitului, după ecuația

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{c \cdot \lambda_c^2}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda_c)} \quad (7)$$

calculăm valorile constantei de disociere a electrolitului.

Datele obținute experimental și rezultatele calculului se înscriu în tabelele 3 și 4.

Tabelul 3. Rezultatele măsurărilor conductimetrice ale soluțiilor de KCE.

Soluția standard a electrolitului	Concentrația soluției, mol/l	t, °C	χ_c , S/m	R _m , Ω	B	R(KCl), Ω	D, m ⁻¹
KCl	0,01						
	0,02						
	0,1						

Tabelul 4. Rezultatele măsurărilor conductometrice a soluțiilor de acid acetic.

Soluția electrolitului de cercetat	Concentrația soluției, mol/l	R_m, Ω	B	R_x, Ω	$\chi, S/m$	$\lambda_c \cdot 10^4, S \cdot m^2/mol$	α	$K \cdot 10^5, mol/l$

După completarea tabelelor, trageți concluziile referitoare la dependența $R_x, \chi, \alpha, \lambda_c,$ și K de concentrația soluției electrolitului cercetat.

Lucrarea practică și de laborator nr. 12

TEMA: Termodinamica proceselor de electrod

Lucrare de laborator: **Determinarea potențialului de electrod și a forței electromotoare (f.e.m.) a pilelor galvanice**

Importanța temei

Electrochimia este un compartiment al chimiei fizice în care se studiază transformarea energiei chimice în energie electrică și invers, proprietățile soluțiilor de electroliți și migrarea ionilor sub acțiunea câmpului electric; procesele de transformare a energiei electrice în cea chimică și invers, ce au loc la limita de separare "metal (conductor electronic) – soluție de electrolit (conductor ionic)" și constau în transferarea electronului la ion în soluție sau invers.

Metoda potențiomtrică de analiză se bazează pe măsurarea potențialului de electrod și determinarea dependenței valorii lui de concentrația (activitatea) ionilor determinanți de potențialul din soluție.

Metoda potențiomtrică de analiză are o aplicare largă la determinarea activității ionilor aflați în soluție (potențimetriă directă – ionometria) și la determinarea punctului de echivalență la titrare după variația potențialului electrodului indicator în procesul titrării (titrarea potențiomtrică).

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:

- potențialul de electrod și dependența lui de activitatea ionilor din soluție;
- electrozii de referință și electrozii standard;

c) pilele galvanice și forța lor electromotoare.

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea deprinderilor practice:

- măsurarea forței electromotoare a pilelor (celulelor) galvanice;
- calcularea potențialelor electrozilor și a electrozilor standard.

Nivelul inițial de cunoștințe

- Noțiune de electrozi și pile galvanice.
- Pila galvanică a lui Iacobi-Daniel și procesele ce au loc la catod și anod.
- Determinarea forței electromotoare (f.e.m.) prin metoda de compensare.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

- Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.
- Însușirea materialului teoretic după întrebările de control la tema: Termodinamica proceselor de electrod.
- Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.
- Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.
- Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea potențialului de electrod și a forței electromotoare a pilelor galvanice.

Întrebări de control

- Potențialul de electrod și forța electromotoare a pilelor galvanice.
- Electrozii și clasificarea lor.
- Ecuația Nernst pentru potențialul de electrod și pentru f.e.m.
- Electrozii de referință:
 - electrodul standard de hidrogen;
 - electrodul de calomel;
 - electrodul de clorură de argint.
- Determinarea forței electromotoare a pilelor galvanice și potențialului de electrod.

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. Ce procese au loc la suprafața de contact a metalului cu soluția care conduc la apariția potențialului de electrod? De ce depinde valoarea potențialului de electrod?
2. Definiți noțiunile de *electrod* și *electrod standard*.
3. Dați definiția *potențialului de electrod*. Ce expresie veți folosi la calcularea lui?
4. Definiți potențialul standard de electrod. Cum înțelegeți *șirul potențialelor standard de electrod*.
5. Conform căror principii se clasifică electrozii? Dați clasificarea lor.
6. Ce înseamnă electrod de ordinul întâi și doi? Dați exemple.
7. Ce reprezintă *electrodul de hidrogen*? Ce proces determină potențialul electrodului de hidrogen? Scrieți ecuația cu ajutorul căreia se calculează potențialul electrodului de hidrogen.
8. Cum se schimbă potențialul electrodului de hidrogen la mărirea presiunii hidrogenului?
9. Ce înseamnă *electrod standard de hidrogen* și cu ce se consideră egal potențialul lui?
10. Construcția electrodului de calomel. Ce reacție determină potențialul lui și prin ce expresie se exprimă potențialul?
11. Construcția electrodului de clorură de argint. Ce reacție determină potențialul lui și prin ce expresie se determină potențialul?
12. Ce reprezintă *pilele galvanice*? Ce se numește *forță electromotoare standard*?
13. Descrieți construcția pilei galvanice a lui Iacobi-Daniel și arătați mecanismul apariției f.e.m.. Aplicați ecuația Nernst pentru calcularea f.e.m.
14. Care pile galvanice se numesc *reversibile* și *ireversibile*? Dați exemple.
15. De ce regulă veți ține cont la scrierea pilelor galvanice care includ electrozii standard de hidrogen, de calomel și de clorură de argint?
16. De ce regulă veți ține cont la scrierea pilelor galvanice pentru calcularea f.e.m.? Argumentați răspunsul.
17. Explicați esența metodei de compensare pentru determinarea f.e.m.. Desenați schema.
18. Cum poate fi determinat experimental potențialul de electrod? Dați exemple.

Etapele lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afara auditoriului. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (50 minute).

2. Controlul însușirii temei în scris (15 minute).

3. Îndeplinirea lucrării de laborator (90 minute).

Metoda de măsurare a f.e.m. este una dintre cele mai importante metode de cercetare în electrochimie. Baza teoretică a ei o alcătuiește învățătura despre apariția potențialului de electrod și dependența lui de concentrația ionilor determinanți de potențial.

Metoda măsurării f.e.m. este folosită la determinarea pH-ului soluțiilor, constantelor de ionizare a electroliților, produselor ionice ale solvenților, constantelor de hidroliză a sărurilor, solubilității substanțelor, coeficienților de activitate a ionilor, constantei de stabilitate a compușilor complecși.

Determinarea constantelor fizico-chimice prin metoda măsurării f.e.m. se numește potențiometrie directă. Dacă se înregistrează variația f.e.m. funcție de volumul de soluție de reactiv într-un proces chimic de titrare, avem o titrare potențimetrică.

Scopul principal în potențiomtria directă și titrarea potențimetrică este alcătuirea pilelor galvanice și măsurarea f.e.m..

Pentru determinarea potențialelor electrozilor de cupru și de zinc, în dependență de concentrațiile soluțiilor de CuSO_4 și ZnSO_4 , e necesar de alcătuit pile galvanice din electrozi cu potențial ce se determină și electrodul de referință (argint – clorură de argint).

De exemplu: (+) $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}/\text{KCl}/\text{ZnSO}_4/\text{Zn}$ (-)

Valoarea forței electromotoare a pilei galvanice date se determină după relația:

$$E = \varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad (1),$$

unde: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ – valoarea potențialului electrodului de Zn;

$\varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}}$ – valoarea potențialului electrodului de clorură

de argint cu soluția de KCl saturată, care la temperatura de 298 K este egal cu 0,201 V.

Conform ecuației Nernst, valoarea potențialului electrodului de zinc se determină după expresia:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{ZF} \ln a(\text{Zn}^{2+}) \quad (2),$$

unde: $\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ – valoarea potențialului standard a electrodului de zinc;
 $a(\text{Zn}^{2+})$ – activitatea ionilor de zinc în soluție, mol/kg H₂O.

Înlocuind ecuația 2 în expresia 1, obținem:

$$E = \varphi_{\text{Cl}^{-}, \text{AgCl}/\text{Ag}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \frac{RT}{ZF} \ln a(\text{Zn}^{2+}) \quad (3)$$

Luând în considerare ecuația care redă legătura dintre activitatea ionului, concentrația molară și coeficientul de activitate, adică:

$$a(\text{Zn}^{2+}) = \gamma(\text{Zn}^{2+}) \cdot c_m(\text{Zn}^{2+}),$$

ecuația 3 obține forma:

$$E = \varphi_{\text{Cl}^{-}, \text{AgCl}/\text{Ag}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \frac{RT}{ZF} \ln c_m(\text{Zn}^{2+}) - \frac{RT}{ZF} \gamma(\text{Zn}^{2+}) \quad (4)$$

Valoarea coeficientului de activitate, pornind de la teoria soluțiilor electroliților tari a lui Debye-Hückel în soluții, puternic diluate, se calculează după ecuația:

$$\lg \gamma = - \frac{0,508 \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5),$$

unde: z – sarcina ionului;

I – forța (tăria) ionică a soluției care se determină după legea lui Lewis și se calculează după ecuația:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \cdot c_{mi},$$

unde: c_{mi} – concentrația molară a ionului corespunzător (mol/kg H₂O) egală cu concentrațiile soluțiilor inițiale de ZnSO₄ și CuSO₄, ținând seama de faptul că gradul de disociere este egal cu unu.

Din ecuația 1 se calculează valoarea potențialului electrodului de zinc, iar din ecuația 4 se determină valoarea potențialului standard al electrodului de zinc:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cl}^{-}, \text{AgCl}/\text{Ag}} - E - \frac{RT}{ZF} \ln c_m(\text{Zn}^{2+}) - \frac{RT}{ZF} \ln \gamma(\text{Zn}^{2+})$$

Calculul potențialului și potențialului standard ale electrodului de cupru se efectuează analogic. (De dedus de sine stătător).

Lucrare de laborator: **Determinarea potențialului de electrod și a forței electromotoare a pililor galvanice**

Articole pentru lucru:

1. ionometru universal ЭВ-74;
2. electrodul de clorură de argint;
3. electrozii de cupru și de zinc cu concentrații diferite ale soluțiilor de CuSO₄ și ZnSO₄; $c_m(x) = 0,1; 0,5$ și $1,0$ mol/kg H₂O;
4. apă distilată.

În vasele semielementelor se toarnă soluțiile de CuSO₄, ZnSO₄ care se aduc în contact cu plăcile de Cu și Zn (bine curățate) astfel, ca $\frac{3}{4}$ din suprafața fiecărei plăci să fie scufundate în soluție. Cea mai reușită construcție a semielementelor prezintă un vas de sticlă cu năsuc, umplut cu soluție de agar-agar, cu adaos de KCl (fig. 1).

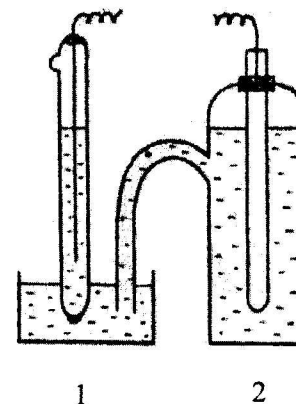


Fig. 1. Pilă galvanică: 1 – electrod de referință; 2 – electrod, potențialul căruia se determină.

Năsucul semielementului se introduce în paharul cu soluție saturată de KCl în care este concomitent introdus electrodul de clorură de argint. Ionomerul universal ЭВ-74 se conectează cu ajutorul cordonului de alimentare la rețeaua de curent alternativ cu tensiunea de 220 V. Pentru a evita devierea bruscă a acului indicator, întrerupătorul - "rețea" se introduce numai după ce sunt apăstate butoanele "t" și "-1÷19". Se aprinde becul roșu de control, aflat în partea dreaptă de sus a aparatului.

Aparatul se încălzește în decurs de 30 minute. Apoi electrozii se conectează la bornele corespunzătoare ale aparatului (citește îndrumarul privitor la lucrul aparatului).

Schimbătorul de temperatură se stabilește în poziția comandă manuală, se apasă unul din butoane (-1÷4 ; 4÷9 ; 9÷14) și cu ajutorul dispozitivului de corecție "temperatura soluției" se stabilește temperatura soluției conform valorii de pe termometru. După stabilirea temperaturii necesare se apasă din nou butonul "-1÷19".

Valorile forței electromotoare se măsoară în felul următor: Se apasă pe butonul "mV". Dacă acul indicator se găsește în limitele scării, aceasta indică că electrodul de clorură de argint în pila galvanică dată servește drept pol negativ.

De exemplu:

a) Dacă acul indicator al galvanometrului pe scara de jos arată valoarea 1,2, atunci aceasta se găsește în limita mărimilor "-1÷4". Se apasă butonul "-1÷4" și se fac citiri exacte pe scara de sus, luând în vedere că scara de sus este împărțită de la -1 până la 4. Valoarea exactă obținută se înmulțește la 100 și se obține forța electromotoare a pilei galvanice date în mV.

b) Dacă acul indicator al galvanometrului pe scara de jos arată valoarea 9,6, atunci aceasta se găsește în limita mărimilor "9÷14". Se apasă butonul "9÷14", se trece la scara de sus care este împărțită de la 9 până la 14. Se fac citiri exacte pe scara de sus, valoarea se înmulțește la 100 și astfel se obține forța electromotoare a pilei galvanice date în mV.

În cazul când sunt apăstate butoanele "-1÷19" și "mV" și acul a deviat la o mărime mai mică (decât "-1" de pe scara de jos (aceasta indică că în pila galvanică dată electrodul de clorură de argint servește drept pol pozitiv), atunci se apasă butonul "Anioni/Cationi(+/-)". Apoi măsurările se efectuează asemănător indicațiilor a) și b). După stabilirea indicațiilor acului indicator al galvanometrului, pe scară se înscriu datele. Datele experimentale și valorile calculate ale potențialelor și potențiale-

lor standard ale electrozilor de zinc și cupru se înscriu în tabelul următor și se fac concluziile respective.

Tabelul 1. Valorile f.e.m. și a potențialelor de electrod

Nr.	CuSO ₄				ZnSO ₄			
	c _m , mol/k g H ₂ O	E, V	φ _{Cu²⁺/Cu} , V	φ _{Cu²⁺/Cu} ⁰ , V	c _m , mol/kg H ₂ O	E, V	φ _{Zn²⁺/Zn} , V	φ _{Zn²⁺/Zn} ⁰ , V

Pregătirea și umplerea năsucului vasului cu soluție

Cantitatea de agar-agar egală cu 3–5 g, bine fărâmițată se introduce în 100 ml de apă distilată și se fierbe până la dizolvarea completă. Apoi se adaugă în ea 5,0–6,0 g de KCl și se dizolvă. Soluția puțin răcită se absoarbe în năsucul vasului de sticlă cu atenție, pentru a evita pătrunderea bulelor de aer în el. După umplerea năsucului, soluția urmează să fie răcită la temperatura camerei. Când se termină lucrul, în vasul de sticlă se toarnă soluție saturată de KCl și năsucul se introduce în paharul cu soluție de KCl.

Lucrarea practică și de laborator nr. 13

TEMA: Întrebuințarea metodelor electrochimice de analiză

Lucrare de laborator: **Măsurarea pH-lui soluțiilor apoase prin metoda potențiometrică. Titarea potențiometrică a acidului clorhidric.**

Importanța temei

Pentru activitatea practică a farmacistului: Farmacistul trebuie să cunoască la perfecție metoda potențiometrică de analiză (determinare) a pH-lui, fiindcă această metodă este pe larg aplicată în practica de laborator (determinarea pH-lui soluțiilor tampon, a formelor medicamentoase lichide, a obiectelor biologice, sucului gastric etc.).

Pentru studierea altor capitole și a temelor următoare ale chimiei fizice: Tema este o parte componentă și foarte importantă a capitolului "Electrochimia". Cunoștințele obținute la studierea temei date

sunt necesare pentru însușirea unor astfel de capitole cum sunt: Soluțiile, Cinetica reacțiilor chimice, Metode fizico-chimice de analiză.

Pentru studierea altor discipline: Cunoașterea temei date este necesară pentru studierea unor astfel de obiecte ca chimia coloidală, chimia analitică, biochimia, chimia farmaceutică, tehnologia formelor medicamentoase, chimia toxicologică.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:
 - a) electrozii ionoselectivi (electrodul de sticlă);
 - b) metoda potențiometrică de măsurare a pH-lui;
 - c) titrarea potențiometrică.
2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor.

Scopul lucrării de laborator: Acumularea deprinderilor practice:

- a) alcătuirea pilelor galvanice pentru determinarea pH-lui;
- b) executarea titrării potențiometrice;
- c) determinarea concentrațiilor acidului și bazei tari conform datelor titrării potențiometrice.

Nivelul inițial de cunoștințe

Cunoașterea întrebărilor de control din indicația metodică la lucrarea practică și de laborator nr.12.

Lucru de sine stătător în afara auditoriului

- I. Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.
- II. Însușirea materialului teoretic după întrebările de control la tema: Întrebuințarea metodelor electrochimice de analiză.
- III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.
- IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.
- V. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Măsurarea pH-lui soluțiilor apoase cu ajutorul metodei potențiometrice. Titrarea potențiometrică a acidului clorhidric.

Întrebări de control

1. Electrozii ionoselectivi. Electrodul de sticlă.
2. Metodele potențiometrice de măsurare a pH-lui.
3. Titrarea potențiometrică.
4. Noțiune de metodă potențiometrică de determinare a activității și coeficientului de activitate a ionilor.

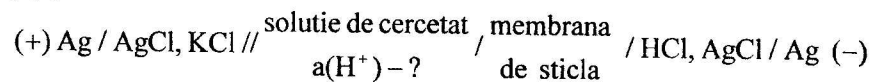
5. Metoda potențiometrică de determinare a ΔG și K_p .
6. Însemnătatea metodei potențiometrice în practica farmaceutică.

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. Ce înseamnă *electrod ionoselectiv* și câte varietăți cunoașteți?
 2. Ce prezintă și pentru ce se întrebuințează *electrodul de sticlă*?
 3. Enumerați avantajele și neajunsurile electrodului de sticlă.
 4. În ce mod se măsoară pH-ul soluțiilor cu ajutorul electrodului de sticlă?
 5. Care este esența determinării potențiometrice a pH-lui?
 6. Ce electrozi se întrebuințează în calitate de electrozi indicatori și ce electrozi în calitate de electrozi de referință?
 7. Ce numim *titrare potențiometrică* și în ce constă esența ei?
 8. Cum se determină concentrațiile acizilor și bazelor prin metoda titrării potențiometrice?
 9. De ce depinde înălțimea saltului de potențial (pH) pe curba titrării potențiometrice?
 10. În ce cazuri amestecurile de acizi sau baze se supun titrării succesive?
 11. Cum pot fi determinate activitățile și coeficientul de activitate a ionilor cu ajutorul metodei potențiometrice?
 12. În ce mod prin metoda potențiometrică se determină ΔG și K_p ?
 13. Ce însemnătate are potențimetrija în practica farmaceutică?
 14. Ce înseamnă curba *simplă* și *diferențială* de titrare? Cu ce scop se construiesc?
 15. Scrieți schema următoarelor pile galvanice:
 - a) standard de hidrogen-hidrogen;
 - b) calomel - hidrogen;
 - c) clorură de argint - hidrogen;
 - d) standard de hidrogen - sticlă;
 - e) calomel - sticlă;
 - f) clorură de argint - sticlă.
- Cum poate fi determinat pH-ul soluției cu ajutorul lor?
- #### Etapele lecției
1. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afara auditoriului. Examinarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (30 min.).
 2. Controlul însușirii temei în scris (15 min).
 3. Îndeplinirea lucrării de laborator (90 min.).

Una dintre cele mai importante metode de determinare a pH-lui mediului este cea potențiomtrică. Aceasta metodă se bazează pe măsurarea diferenței de potențial dintre electrozii indicatori (de măsurare) (potențialul cărora depinde de activitatea ionilor de hidrogen din soluție) și cel standard, introduși în soluția de cercetare. La electrozii indicatori se referă: electrodul de hidrogen, de chinhidronă și de sticlă.

În practică, de obicei, se utilizează electrodul de sticlă care are prioritate față de ceilalți electrozi indicatori. Pentru măsurarea pH-lui mediului cu ajutorul electrodului de sticlă, se alcătuieste un circuit electrochimic, compus din electrodul de clorură de argint (electrodul de referință) și cel de sticlă:



Măsurarea f.e.m. a acestei pile galvanice se efectuează cu ajutorul aparatelor ce se numesc potențiometre, ionomere sau pH-metre la care se unesc electrodul de sticlă și electrodul de clorură de argint.

În practică, cu ajutorul ionomerelor contemporane se măsoară nemijlocit pH-ul soluțiilor cercetate, deoarece scara este gradată nu numai în unități electrice de tensiune (de obicei în mV), ci și în unități de pH. Concomitent, trebuie de ținut cont de faptul că înainte de a trece la măsurarea pH-lui mediului cu ajutorul electrodului de sticlă, acesta, mai întâi de toate, urmează să fie macerat în soluție de acid clorhidric cu concentrația de 0,1 mol/l, în decurs de 2-3 zile, electrodul de clorură de argint, fiind introdus în soluția saturată de KCl, - de asemenea în decurs de 2-3 zile. Apoi, ionomerul trebuie calibrat după 3, 4 soluții-tampon cu valorile pH-lui standard. Numai după aceasta poate fi măsurat pH-ul soluțiilor cercetate.

Lucrare de laborator

Experiența 1. Măsurarea pH-lui soluțiilor apoase cu ajutorul metodei potențiometrice

Articole pentru lucru:

1. ionomerul universal ЭВ - 74;
2. agitatorul magnetic;
3. electrozii de sticlă și de clorură de argint;
4. diferite soluții cu pH-uri necunoscute;

5. apă distilată;

6. hârtie de filtru, pahar.

pH-Metrul se conectează la rețeaua electrică și se pregătește pentru lucru în felul următor:

a) se apasă butonul "t" și "-1÷19";

b) se conectează întrerupătorul - "rețea". Se aprinde becul roșu de control, aflat în partea dreaptă de sus a aparatului.

Aparatul se încălzește în decurs de 30 minute.

c) se conectează electrozii și termocompensatorul la bornele corespunzătoare ale aparatului. Schimbătorul de temperatură se stabilește în poziția "automat".

Într-un pahar cu capacitatea de 50 ml se toarnă ~ 20-30 ml soluție de cercetat. Electrozii de sticlă și de referință (de clorură de argint) se introduc în soluția de cercetat și se măsoară pH-ul ei în felul următor:

Se apasă butoanele „Anioni/Cationi(+/-)” și “pX”. În cazul în care acul indicator al galvanometrului pe scara de jos indică valoarea ~2,6 a, această valoare se găsește în limita mărimilor “-1÷4”.

Se apasă butonul “-1÷4” și se fac citirile exacte pe scara de sus, luând în vedere că ea este împărțită de la -1 până la 4.

Astfel se obține pH-ul soluției de cercetat.

Dacă acul galvanometrului pe scara de jos indică valoarea ~8,4, atunci această valoare se găsește în limita mărimilor “4÷9”. În continuare se apasă butonul “4÷9”, se trece la scara de sus care este împărțită de la 4 la 9.

După stabilirea indicațiilor acului indicator al galvanometrului, pe scara de sus se obține pH-ul soluției cercetate. Asemenea metode de măsurare a pH-lui mediului se numesc potenționetrice, pentru că, în realitate, cu ajutorul pH-metrului se măsoară mărimea f.e.m. a pilei galvanice, valoarea căreia, la rândul său, este determinată de valoarea potențialului ce apare la electrodul indicator (de sticlă).

Ulterior executării măsurării pH-lui soluției, se apasă pe butoanele “t” și “-1÷19”, apoi electrozii sunt scoși din soluție, clătiți cu apă distilată, uscați cu ajutorul hârtiei de filtru și din nou pot fi introduși în altă soluție, pH-ul căreia urmează să fie determinat.

Atenție: În nici un caz nu se permite de șters bula electrodului de sticlă, întrucât aceasta conduce la distrugerea peliculei de gel a electrodului. Categorie se interzice de a zgârâia suprafața bulei electrodului de

sticlă cu obiecte ascuțite, deoarece grosimea bulei de sticlă alcătuieste câteva sutimi de milimetru (~0,01 mm).

Experiența 2. Titrarea potențiomtrică a acidului clorhidric

Articole pentru lucru:

1. soluțiile acidului clorhidric cu concentrații necunoscute;
2. soluția standard de hidroxid de sodiu cu concentrația 0,1 mol/l;
3. microbiuretă cu capacitatea de 2 sau 5 ml;
4. pipetă cu capacitatea de 20 sau 25 ml;
5. apă distilată;
6. hârtie de filtru, pahar.

Măsurarea potențiomtrică a pH-lui este pe larg aplicată în practica de determinare a concentrațiilor acizilor și bazelor tari. Pentru aceasta se utilizează metoda titrării potențiomtrice, esența căreia practic nu diferă de metoda obișnuită de titrare acido-bazică. Unica deosebire constă în faptul că pentru determinarea punctului de echivalență se folosesc nu indicatorii acido-bazici, dar electrodul de sticlă, cu ajutorul căruia se înregistrează variația pH-lui acidului titrat (sau a bazei) cu soluție standard de bază (sau acid) în procesul titrării.

În apropierea punctului de echivalență are loc schimbarea bruscă a pH-lui soluției, măsurat cu ajutorul electrocului de sticlă. Pe baza datelor titrării potențiomtrice se construiește curba de titrare în coordonatele: pH și volumul (V) soluției standard de bază, consumat la titrare (fig. 1).

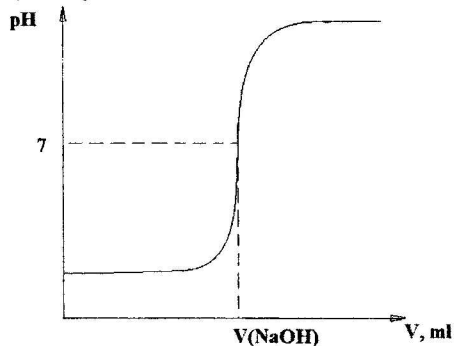


Fig. 1. Dependența pH-lui de volumul soluției NaOH.

După curba de titrare se determină mărimea saltului de pH, se coboară din mijlocul lui perpendiculara până la intersecția cu axa abscisei

și se stabilește valoarea volumului echivalent al soluției ce s-a consumat la titrare. (În cazul titrării HCl cu soluție standard de NaOH, punctul echivalent se găsește la pH egal cu 7, deci acesta și este mijlocul saltului de pH). În baza acestor date se calculează concentrația echivalentului, folosind legea echivalențelor:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$$

$$\text{adică } c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

$$\text{de unde: } c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})}$$

Practic, se procedează în felul următor.

Într-un pahar cu capacitatea de 50 ml se toarnă 20 sau 25 ml de HCl cu concentrația necunoscută, iar în microbiuretă – soluție de NaOH. Electrozii de sticlă și de clorură de argint se introduc în soluția cercetată, se unesc la ionometru și se măsoară pH-ul inițial. Soluția de HCl se titrează cu cea standard de NaOH. După fiecare porție adăugată de NaOH, soluția se agită bine cu agitatorul magnetic și se măsoară pH-ul.

La începutul titrării, soluția standard de NaOH se adaugă în porții de câte 0,1–0,2 ml, iar în preajma punctului de echivalență (schimbarea bruscă a pH-lui sau a f.e.m.) câte 0,05 ml. După trecerea punctului de echivalență, soluția standard de NaOH se adaugă din nou câte 0,1 – 0,2 ml până la pH = 11,5 ÷ 12.

Rezultatele titrării se introduc în tabelul prezentat mai jos:

Nr.	V(NaOH), ml	pH

În darea de seamă se construiește curba titrării potențiomtrice conform datelor, obținute experimental, se determină volumul echivalent de soluție standard de NaOH și se calculează concentrația acidului clorhidric.

Lucrarea practică și de laborator nr. 14

TEMA: Aplicarea metodelor electrochimice de analiză

Lucrare de laborator: **Determinarea potențiometrică a constantei de ionizare a acidului acetic**

Scopul studierii temei

A consolida cunoștințele și deprinderile practice, căpătate în lucrările practice și de laborator nr.12 și nr.13.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea deprinderilor practice de determinare potențiometrică a constantei de ionizare a acizilor slabi și bazelor slabe.

Nivelul inițial de cunoștințe

Cunoașterea întrebărilor de control din indicațiile metodice la lucrările practice și de laborator nr.12 și nr.13.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

I. Repetarea întrebărilor de control din indicațiile metodice la lucrările practice și de laborator nr.12 și nr.13.

II. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

III. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

IV. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea potențiometrică a constantei de ionizare a acidului acetic.

Conținutul lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afară auditoriului. Rezolvarea problemelor (45 minute).

2. Îndeplinirea lucrării de laborator: Determinarea potențiometrică a constantei de ionizare a acidului acetic (90 minute).

Lucrare de laborator: **Determinarea potențiometrică a constantei de ionizare a acidului acetic**

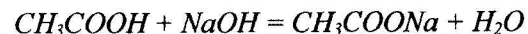
Articole pentru lucru:

1. ionomerul universal ЭВ-74 ;
2. agitatorul magnetic;
3. electrozii de sticlă și de clorură de argint;
4. soluție standard de hidroxid de sodiu cu $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$;
5. soluții de acid acetic cu concentrațiile necunoscute în limitele $4 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol/l}$;

6. microbiurete cu capacitatea de 2 sau 5 ml;
7. pipete cu capacitatea de 20 sau 25 ml;
8. apă distilată;
9. hârtie de filtru.

Metoda potențiometrică de măsurare a pH-lui se utilizează pe larg în practică nu numai pentru determinarea concentrațiilor acizilor și bazelor, ci și a constantelor de ionizare (disociere) ale acizilor slabi și bazelor slabe. Vom examina în continuare esența acestei metode pe exemplul determinării constantei de ionizare a acidului acetic. Pentru aceasta avem nevoie de soluție standard de bază (NaOH sau KOH).

În procesul titrării soluției de acid acetic cu bază are loc variația continuă a pH-lui soluției de acid acetic în conformitate cu reacția:



Până la atingerea punctului de echivalență în soluția ce se titreză, se conține acid acetic netitrat și sarea formată (CH_3COONa). Prin urmare, până la atingerea punctului de echivalență, valoarea pH-lui soluției ce se titreză va fi determinată de concentrația acidului netitrat și de concentrația sării, formate în urma titrării. Amestecul CH_3COOH și CH_3COONa reprezintă amestecul tampon-acetat, valoarea pH-lui căruia se poate determina conform formulei Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lg \frac{c(\text{sare})}{c(\text{acid})} \quad (1)$$

Din ecuația dată rezultă că în cazul când o jumătate din întreaga cantitate de acid va fi neutralizată cu bază, atunci $\text{pH} = \text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH})$, prin urmare, pentru determinarea $\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH})$, iar mai apoi și a constantei de ionizare a acidului acetic, e necesar de aflat experimental acea valoare a pH-lui soluției de acid ce se titreză când partea de masă a acidului neutralizat (titrat) va alcătui 50%. Aceasta, practic, înseamnă că experimental trebuie de găsit jumătatea volumului de echivalență a soluției standard de bază, consumată la titrarea jumătății de acid ce se conține în soluție. În practică, se determină volumul de echivalență total al soluției standard de bază, consumat la titrarea întregii cantități de acid, și, aflând valoarea lui medie, prin metoda grafică se află valoarea pH-lui, ce corespunde momentului titrării unei jumătăți a acidului acetic.

Pentru aceasta, se efectuează titrarea potențiometrică a soluției de CH_3COOH cu soluție standard de bază.

Într-un pahar pentru titrare cu capacitatea de 50 ml se introduc cu pipeta 20 sau 25 ml soluție de CH_3COOH , iar în microbiuretă se toarnă soluție standard de NaOH cu concentrația 0,1 mol/l.

Se conectează electrozii de sticlă și de clorură de argint la pH-metru (ionometru) (vezi lucrarea nr. 12).

Electrozii se introduc în soluția analizată de CH_3COOH și cu ajutorul pH-metrului se măsoară valoarea inițială a pH-ului. Soluția de acid acetic se titrează cu soluție standard de hidroxid de sodiu cu $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ (concentrația soluției standard de NaOH se recomandă să fie cel puțin de 10 ori mai concentrată decât soluția acidului care se titrează, ca să nu fie mare diluția soluției de CH_3COOH). După adăugarea fiecărei porții de soluție standard de bază, se agită soluția cu agitatorul magnetic, apoi se măsoară valoarea pH-ului. În procesul titrării acidului acetic su soluția standard de hidroxid de sodiu se adaugă numai câte 0,1 ml de NaOH .

Rezultatele titrării se înscriu în tabelul 1:

Tabelul 1. Rezultatele titrării soluțiilor acidului acetic.

Nr.	V (NaOH), ml	pH	ΔV (NaOH), ml	ΔpH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V(\text{NaOH})}$	pK	K(CH ₃ COOH)

Prima metodă de determinare a K(CH₃COOH)

În corespundere cu datele experimentale ale titrării potențiometrice, se construiește graficul ($\text{pH} = f(V(\text{NaOH}))$) și curba diferențială $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = f(V(\text{NaOH}))$ ale titrării. În baza curbei diferențiale ale titrării se determină $V_{\text{echiv}}(\text{NaOH})$ care se împarte la 2. Pe graficul curbei simple de titrare se găsește valoarea $V_{\text{echiv}}(\text{NaOH})/2$, apoi din punctul acesta se duce o dreaptă paralelă cu axa ordonatelor până la intersecția cu curba de titrare. Din punctul obținut se duce o dreaptă paralelă cu axa absciselor până la intersecția cu axa ordonatei. Punctul căpătat corespunde valorii pH-ului egală cu $\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH})$. Prin urmare, calculăm valoarea $\text{K}(\text{CH}_3\text{COOH})$, deoarece $\text{K}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \text{antilg}(-\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}))$.

A doua metodă de determinare a K(CH₃COOH)

În conformitate cu datele experimentale ale titrării potențiometrice a acidului acetic cu soluția standard de NaOH , se calculează numărul de moli echivalenți de bază adăugată și concomitent raportul dintre numărul de moli echivalenți de NaOH și numărul de moli echivalenți de CH_3COOH . Calculele valorilor pK se efectuează în regiunea, când

$$\frac{n_{\text{echiv}}(\text{NaOH})}{n_{\text{echiv}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = 0,5, \text{ deci când în ecuația (1) } c(\text{sării}) = c(\text{acidului}),$$

adică în regiunea 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 $\text{pH} = \text{pK}$.

Exemplu de calcul

Admitem că pentru titrare a fost luat un volum de acid acetic egal cu 25 ml, cu concentrația $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Atunci numărul de moli echivalenți de CH_3COOH se calculează în felul următor:

$$n_{\text{echiv}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{25 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{1000} = 12,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Pentru punctul, când a fost adăugat, admitem 0,5 ml soluție de hidroxid de sodiu cu $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$, numărul de moli echivalenți de NaOH va fi precum urmează:

$$n_{\text{echiv}}(\text{NaOH}) = \frac{0,5 \cdot 0,1}{1000} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Raportul dintre ei va fi } \frac{5 \cdot 10^{-5}}{12,5 \cdot 10^{-5}} = 0,4.$$

Valoarea lui $\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH})$ se calculează după ecuația următoare, ce rezultă din ecuația (1)

$$\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \text{pH} + \lg \frac{n_{\text{echiv}}(\text{CH}_3\text{COOH}) - n_{\text{echiv}}(\text{NaOH})}{n_{\text{echiv}}(\text{NaOH})}$$

Rezultatele obținute se înscriu în tabelul 2:

Tabelul 2. Rezultatele calculului valorii constantei de ionizare a acidului acetic.

Nr.	V(NaOH), ml	pH	$n_{\text{echiv}}(\text{NaOH})$	$n_{\text{echiv}}(\text{CH}_3\text{COOH})$	$\frac{n_{\text{echiv}}(\text{NaOH})}{n_{\text{echiv}}(\text{CH}_3\text{COOH})}$	pK(CH ₃ COOH)	K

Lucrarea practică și de laborator nr. 15

TEMA: Sisteme de oxidare și reducere.

Pilele galvanice de concentrație

Lucrare de laborator: **Determinarea potențialului și potențialului standard al cuplului redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$**

Importanța temei

Cunoștințele despre potențialele de oxidare și reducere (redox) sunt necesare pentru studierea proceselor de oxidare și reducere ce au loc în organism. Oxidarea biologică este sursa principală de energie în organism și are un caracter complicat. Reacțiile de oxidare și reducere în organism se pot produce cu transferarea electronilor sau protonilor. La oxidarea biologică, transportul hidrogenului de la moleculele substratului spre oxigen se efectuează în câteva etape.

Informațiile despre pilele de oxidare și reducere care sunt folosite la studierea proceselor de oxidare biologică constituie baza teoretică pentru determinarea cantitativă a unor caracteristici ale proceselor de fosforilare oxidativă.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:

- sistemele de oxidare și reducere, electrozi de oxidoreducere și potențialele lor;
- electrodul de chinhidronă;
- pilele galvanice de oxidoreducere și f.e.m. a lor;
- pilele galvanice de concentrație și potențialul de difuziune.

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor la temă.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

- măsurarea potențialului și determinarea valorii potențialului standard al electrodului redox;
- determinarea constantei de echilibru a reacției care are loc la electrodul redox și valoarea standard a energiei Gibbs.

Nivelul inițial de cunoștințe

- Reacțiile de oxidoreducere și egalarea lor.
- Măsurarea potențialului de electrod și a f.e.m. a pilelor galvanice (indicația metodică la lucrarea practică și de laborator nr. 12).

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

- Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.
- Însușirea materialului teoretic după întrebările de control la tema: Sisteme de oxidoreducere. Pile galvanice de concentrație.
- Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.
- Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.
- Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea potențialului și potențialului standard al cuplului redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Întrebări de control

- Electrozii de oxidare și reducere (redox) și pilele galvanice de oxidoreducere.
- Potențialul și potențialul standard al electrodului redox. F.e.m. a pilelor galvanice de oxidoreducere. Ecuația Nernst-Peters.
- Electrodul de chinhidronă și aplicarea lui.
- Pile galvanice de concentrație.
- Potențialele de difuziune și de membrană.

Întrebări și exerciții de autocontrol

- Ce înseamnă *sistem de oxidoreducere și electrod redox*?
- Care electrozi se numesc de *oxidoreducere*? Argumentați răspunsul prin exemple.
- De ce depinde valoarea potențialului electrodului redox? Scrieți ecuația Nernst-Peters pentru potențialul electrodului de oxidoreducere în care are loc următoarea reacție: $\text{Fe}^{3+} + 1e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.
- Reprezentați schema de măsurare a potențialului de electrod redox $\text{Pt}/\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$ și descrieți mersul determinării.
- Care sunt electrozii de referință întrebuințați pentru măsurarea potențialului de oxidoreducere?
- Ce înseamnă *potențial standard al electrodului redox*? Argumentați răspunsul prin exemple.
- Care pile galvanice se numesc de oxidoreducere? Argumentați răspunsul prin exemple.
- Ce reprezintă *electrodul de chinhidronă* și ce proces de oxidare și reducere se produce la el?

9. Care sunt neajunsurile electrodului de chinhidronă la întrebuințarea lui în practică? Particularitățile acestui electrod.

10. Ce se numesc *pile galvanice de concentrație*? Dați exemple de pile galvanice de concentrație.

11. Ecuația pentru f.e.m. a pilelor de concentrație.

12. Dați definiția *potențialului de difuziune*. Scrieți ecuațiile, cu ajutorul cărora poate fi calculată valoarea potențialului de difuziune.

13. Scrieți ecuația pentru calcularea f.e.m. a pilelor galvanice, luând în considerare valoarea potențialului de difuziune.

14. Dați definiția *potențialului de membrană* și ce rol joacă el în apariția potențialelor bioelectrice.

Etapele lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afara auditoriului. Discutarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (45 minute).

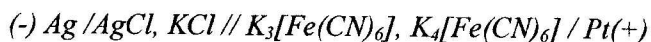
2. Controlul însușirii temei în scris (15 minute).

3. Îndeplinirea lucrării de laborator (30 minute).

4. Prelucrarea datelor experimentale și alcătuirea dării de seamă (45 minute).

Pentru determinarea potențialului redox al sistemului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e necesar de măsurat f.e.m. a circuitului, alcătuit din electrozii redox și clorură de argint. Electrodul redox reprezintă o placă de platină introdusă în soluția care conține forma oxidată și redusă.

Schema electrochimică a unui astfel de circuit poate fi scrisă în felul următor:



În continuare, pentru a simplifica formulele, se înseamnă prin *ox* forma oxidată, adică $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, și prin *red* forma redusă $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Valoarea f.e.m. a acestei pile galvanice se determină după ecuația:

$$E = \varphi_{\text{ox/red}} - \varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}} \quad (1)$$

unde: E este f.e.m. a pilei galvanice, V:

$\varphi_{\text{ox/red}}$ – potențialul de electrod al sistemului, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, V;

$\varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}}$ – potențialul electrodului de clorură de argint cu soluția saturată de KCl, valoarea căruia la 298 K este egală cu 0,201 V sau, dacă e folosit electrodul de clorură de argint cu soluție de KCl cu $a(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/l}$, atunci în loc de $\varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}}$ va fi $\varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}}^0$, potențialul standard al electrodului de clorură de argint care este egal la 298 K cu 0,222 V.

La rândul său, valoarea potențialului redox al electrodului $\text{Pt}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ se determină după ecuația lui Nernst-Peters:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})} \quad (2)$$

în care $\varphi_{\text{ox/red}}^0$ este valoarea potențialului redox standard al electrodului, V;

$a(\text{ox})$ și $a(\text{red})$ sunt activitățile formei oxidate și, respectiv, a celei reduse.

Luând în calcul ecuația (2), ecuația (1) la temperatura 298 K se transformă:

$$E = \varphi_{\text{ox/red}}^0 + 0,0591 \lg \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})} - \varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}} \quad (3)$$

Concomitent, se știe că legătura dintre activitatea ionilor, concentrația și coeficientul de activitate se exprimă astfel:

$$a(\text{ox}) = c_m(\text{ox}) \cdot f(\text{ox}) \quad (4)$$

iar

$$a(\text{red}) = c_m(\text{red}) \cdot f(\text{red}) \quad (5)$$

Deci, ecuația (3), ținând cont de ecuațiile (4) și (5), se transformă:

$$E = E^0 + 0,0591 \lg \frac{c_m(\text{ox})}{c_m(\text{red})} + 0,0591 \lg \frac{f(\text{ox})}{f(\text{red})} \quad (6)$$

în care

$$E^0 = \varphi_{\text{ox/red}}^0 - \varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}} \quad (7)$$

Valoarea coeficienților de activitate a formei oxidante și reduse pe baza teoriei soluțiilor electroliților tari a lui Debye-Hückel, la concentrații nu prea mari se calculează după ecuația:

$$\lg f = - \frac{0,508 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (8)$$

în care z este sarcina ionului,

I – tăria ionică a soluției, determinată de legea lui Lewis:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_{mi}(x) \cdot z_i^2 \quad (9)$$

în care $c_m(x)$ este concentrația molală a ionului corespunzător, mol/kg H₂O.

Luând în considerare ecuația (8), al treilea termen din ecuația (6) poate fi transformat în felul următor:

$$\lg \frac{f(ox)}{f(red)} = -\frac{0,508(-3)^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{0,508(-4)^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{3,556 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (10)$$

Ținând seama de ecuația (7), putem transforma ecuația (6) în felul următor:

$$E = E^\circ + 0,0591 \left(\lg \frac{c_m(ox)}{c_m(red)} + \frac{3,556 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) \quad (11)$$

Din ecuația dată se determină forța electromotoare standard:

$$E^\circ = E - 0,0591 \left(\lg \frac{c_m(ox)}{c_m(red)} + \frac{3,556 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) \quad (12)$$

iar din ecuația (7) determinăm potențialul standard al electrodului redox:

$$\varphi_{ox/red}^0 = E^\circ + \varphi_{Cl^-, AgCl/Ag} \quad (13)$$

Lucrare de laborator: Determinarea potențialului și potențialului standard redox al cuplului redox

Articole pentru lucru:

1. ionometru universal ЭВ-74;
2. agitator magnetic;
3. electrozii de platină și clorură de argint;
4. soluții de K₃[Fe(CN)₆] și K₄[Fe(CN)₆] cu concentrația molală de 0,01 mol/kg H₂O;
5. pipete cu capacitatea de 10 ml (2 unități);
6. pahar cu capacitatea de 50 ml;
7. apă distilată;
8. hârtie de filtru.

Mersul lucrării

Din soluțiile de săruri K₃[Fe(CN)₆] și K₄[Fe(CN)₆], concentrațiile cărora sunt egale cu 0,01 mol/kg H₂O, se prepară un amestec al acestor soluții într-un raport de volume, indicat de profesor din tabelul 1.

Tabelul 1. Valorile f.e.m. și ale potențialului de electrod.

Nr.	V(K ₃ [Fe(CN) ₆]), ml	V(K ₄ [Fe(CN) ₆]), ml	E, V	$\frac{c_m(ox), \text{ mol}}{\text{kgH}_2\text{O}}$	$\frac{c_m(red), \text{ mol}}{\text{kgH}_2\text{O}}$	$\frac{I, \text{ mol}}{\text{kgH}_2\text{O}}$	E ⁰ , V	Φ.ox/red
1	18	2						
2	16	4						
3	14	6						
4	12	8						
5	10	10						
6	8	12						
7	6	14						
8	4	16						
9	2	18						

În aceste amestecuri se introduc electrozii de platină și de referință (de clorură de argint). Se măsoară f.e.m. a pilei galvanice, obținute cu ajutorul potențiometrului (ionometrului universal ЭВ-74).

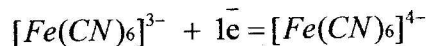
Pentru determinarea f.e.m. standard după ecuația (12), e necesar de calculat mărimea logaritmului raportului concentrației formei oxidate către concentrația celei reduse a feri- și ferocianurei precum și tăria ionică a soluției cercetate. Deoarece se amestecă soluții de săruri complexe cu concentrații egale, raportul concentrațiilor lor poate fi înlocuit prin raportul volumelor soluțiilor amestecate.

Cunoscând valoarea E⁰ și folosind ecuația (13), se calculează valoarea potențialului standard al electrodului redox. Se compară valoarea obținută a potențialului standard al electrodului redox cu valoarea din îndrumar.

Valoarea f.e.m. a pilei galvanice precum și celelalte date, obținute din calcul, se înscriu în *tabelul 1*. Luând în considerare ecuația:

$$E^0 = \frac{RT}{ZF} \ln K$$

se calculează valoarea constantei de echilibru K a procesului de oxidoreducere ce are loc la electrod:



Cunoscând valoarea constantei termodinamice de echilibru, se calculează valoarea energiei standard a lui Gibbs după ecuația:

$$G^{\circ}_{298} = -RT \ln K$$

Exemplu de calcul al $\lg \frac{c_m(\text{ox})}{c_m(\text{red})}$ și tăriei ionice I :

Admitem că s-au amestecat 18 ml de $K_3[Fe(CN)_6]$ cu 2 ml de $K_4[Fe(CN)_6]$ cu concentrațiile egale (0,01 mol/kg H_2O).

Atunci:

$$\lg \frac{c_m(\text{ox})}{c_m(\text{red})} = \lg \frac{V(\text{ox})}{V(\text{red})} = \lg \frac{18}{2} = \lg 9 = 0,95$$

Tăria ionică este determinată de concentrațiile tuturor ionilor care sunt prezenți în soluție. Pentru aceasta calculăm concentrațiile molare ale componentelor în amestec:

$$c_{m_1}(K_3[Fe(CN)_6]) \cdot V_1(K_3[Fe(CN)_6]) = c_{m_2}(K_4[Fe(CN)_6]) \cdot V_{tot}$$

$$\text{de unde: } c_{m_2}(K_4[Fe(CN)_6]) = \frac{c_{m_1}(K_3[Fe(CN)_6]) \cdot V_1(K_3[Fe(CN)_6])}{V_{tot \text{ at sol.}}} = \frac{0,01 \cdot 18}{20} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol / kg } \cdot H_2O$$

Analogic calculăm și concentrația lui $K_4[Fe(CN)_6]$:

$$c_{m_2}(K_4[Fe(CN)_6]) = \frac{0,01 \cdot 2}{20} = 10^{-3} \text{ mol / kg } \cdot H_2O$$

Atunci pentru cazul dat tăria ionică va fi:

$$I = \frac{1}{2} \{9 \cdot 10^{-3} [3 \cdot 1^2 + 1(-3)^2] + 10^{-3} [4 \cdot 1^2 + 1(-4)^2]\} = 0,5 \cdot (0,108 + 0,02) =$$

$$= 0,5 \cdot 0,128 = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol / kg } H_2O$$

Lucrarea practică și de laborator nr. 16

TEMA: Aplicarea metodelor electrometrice de analiză

Lucrare de laborator: **Determinarea cantitativă a preparatelor sulfanilamidice cu ajutorul metodei potențimetrice**

Scopul studierii temei

A consolida cunoștințele și deprinderile practice căpătate la lucrările practice și de laborator nr.12, 13, 14 și 15.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea deprinderilor practice la determinarea conținutului cantitativ al preparatelor sulfanilamidice în formele medicamentoase cu ajutorul tritrării potențimetrice.

Nivelul inițial de cunoștințe

Cunoașterea întrebărilor de control din indicațiile metodice la lucrările practice și de laborator nr.12, 13 și 15.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

- I. Repetarea întrebărilor de control din indicațiile metodice la lucrările practice și de laborator Nr. 12, 13 și 15.
- II. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.
- III. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.
- IV. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea cantitativă a preparatelor sulfanilamidice cu ajutorul metodei potențimetrice.

Etapele lecției

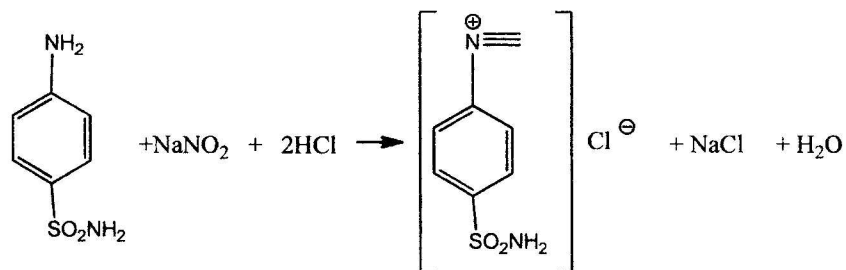
1. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afara auditoriului. Rezolvarea problemelor (45 minute).
2. Îndeplinirea lucrării de laborator (90 minute).

Titrarea potențimetrică se numește metoda de determinare a volumului echivalent de titrant prin metoda măsurării în procesul titrării forței electromotoare cu ajutorul pilei galvanice speciale pentru cazul dat. Pila galvanică este alcătuită din electrodul indicator și cel de referință. Electrodul indicator se alege în așa mod, ca potențialul lui să depindă de concentrația ionilor, care iau parte sau se formează în procesul titrării.

Nitritometria este metoda volumetrică de analiză, bazată pe reacțiile de diazotare și oxidoreducere.

De exemplu: determinarea streptocidei albe este bazată pe reacțiile de diazotare și oxidoreducere.

De exemplu: determinarea streptocidei albe este bazată pe reacția de diazotare care are loc în mediul acid:



Metoda se aplică pentru determinarea cantitativă a aminelor primare și substituie din seria aromatică și heterociclică. Compușii, care conțin grupa amină, substituită preventiv, hidrolizează, apoi se determină după metoda generală de titrare nitritometrică. Cu ajutorul metodei nitritometrice se stabilesc de asemenea preparatele care conțin grupa amină prin metoda de reducere.

Această metodă se întrebuințează în analiza preparatelor medicamentoase, cum ar fi: streptocida, acidul folic, dicaina, ftivazida, izoniaziada, novocaina etc.

Ca soluție standard, în metoda nitritometrică se utilizează nitritul de sodiu (NaNO_2). Soluția nitritului de sodiu nu poate fi pregătită după cantitatea de substanță cântărită, de aceea se determină titrul soluției (vezi chimia analitică).

Lucrare de laborator: **Determinarea cantitativă a preparatelor sulfanilamidice cu ajutorul metodei potențimetrice**

Articole pentru lucru:

- ionometrul universal ЭВ-74;
- agitatorul magnetic;
- electrozii de platină și de clorură de argint;
- bromură de potasiu;
- soluție standard a nitritului de sodiu;
- anestezină, sulfacilă de sodiu, sulfadimezină, silgină, etazol, etazol de sodiu, streptocid, novocainamidă, novocaină, norsulfazol, urosulfan.

- apă distilată;
- microbiuretă cu capacitatea de 5 ml;
- balanță analitică;
- pipetă cu capacitatea de 10 ml;
- soluție de HCl cu concentrația 2 mol/l;
- balanță tehnică.

Cantitatea de preparat (substanță), cântărită exact pentru analiză, aproximativ 0,001 mol (de la 0,1 până la 0,3 g), se dizolvă în paharul de titrare, în amestecul alcătuit din 10 ml de apă distilată și 10 ml de acid clorhidric cu concentrația 2 mol/l și se adaugă 0,2 g bromură de potasiu.

În microbiuretă se toarnă soluția standard de nitrit de sodiu cu concentrația 0,1 mol/l. Electrozii de platină și de clorură de argint se unesc cu ionometrul universal (vezi lucrarea de laborator nr. 12). Electrozii se introduc în soluția preparatului cercetat și se măsoară f.e.m. inițială. Agitând continuu, se titrează soluția cu nitrit de sodiu, adăugând la începutul și sfârșitul titrării câte 0,5 ml. Prelucrarea datelor experimentale ale titrării potențimetrice constă în construirea graficului dependenței f.e.m. de volumul adăugat al soluției standard de nitrit de sodiu.

Valoarea volumului echivalent de nitrit de sodiu se determină așa, după cum e descris în indicația metodică nr. 14 sau cu ajutorul metodei tangentelor.

Notă: Soluția nitritului de sodiu este standardizată după acidul sulfanilic.

Unui mililitru de soluție a nitritului de sodiu cu concentrația de 0,1 mol/l îi corespunde:

- 0,01652 g de anestezină ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai puțin de 99,5%;
- 0,02542 g de sulfacilă de sodiu ($\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai puțin de 99,0 %;
- 0,02783 g sulfadimezină ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai puțin de 99,0 %;
- 0,02142 g de sulgină ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai puțin de 99,0 %;
- 0,02844 g de etazol ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai puțin de 99,0%;
- 0,03063 g de etazol de sodiu ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{NaOS}_2$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai mic de 99,0 %;

- 0,01722 g de streptocid ($C_6H_8N_2O_2S$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai mic de 99,0 %;
- 0,02718 g de novocainamidă ($C_{13}H_{21}N_3O \cdot HCl$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai mic de 99,0%;
- 0,02728 g de novocaină ($C_{13}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai mic de 99,0 %;
- 0,02773 g de norsulfazol ($C_9H_8N_3NaO_2S_2 \cdot 6H_2O$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai mic de 99,0 %;
- 0,02152 g de urosulfan ($C_7H_9N_3O_3S \cdot H_2O$), conținutul căreia în preparat nu trebuie să fie mai mic de 99,0 %.

Lucrarea practică nr. 17

Lucrare de control pe teme:

1. Termodinamica echilibrului de fază.
2. Proprietățile coligative ale soluțiilor. Termodinamica soluțiilor diluate.
3. Soluțiile tampon și proprietățile lor.
4. Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți.
5. Termodinamica proceselor de electrod.
6. Aplicarea metodelor electrochimice de analiză.
7. Sisteme de oxidoreducere. Pile galvanice de concentrație.
8. Cinetica electrochimică.

Scopul lecției

A controla:

- a) însușirea materialului teoretic;
- b) deprinderile practice obținute la lucrările de laborator;
- c) priceperea aplicării cunoștințelor teoretice la rezolvarea problemelor.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

- I. Repetarea materialului teoretic conform temelor enumerate.
- II. Repetarea algoritmilor tuturor problemelor rezolvate pe teme date la chimia fizică.

Întrebări de control

1. Noțiunile de fază, numărul părților componente ale sistemului, componentelor și gradelor de libertate.
2. Transformările și echilibrele de fază.
3. Ecuația lui Clapeyron-Clausius și aplicarea ei la echilibrele de vaporizare, sublimare și topire în cazul sistemelor cu un singur component.
4. Regula fazelor Gibbs.
5. Diagrama de fază a sistemului monocomponent (al apei).
6. Diagrama de fază a sistemului bicomponent.
7. Analiza termică. Noțiunea de analiză fizico-chimică.
8. Solubilitatea reciprocă a lichidelor. Soluțiile ideale. Legea lui Raoult.
9. Abaterile pozitive și negative de la legea lui Raoult.
10. Compoziția fazei lichide și a fazei gazoase care se găsesc în echilibru. Prima lege a lui Kononov.
11. Diagramele: „presiunea vaporilor - compoziția soluției” și „temperatura de fierbere - compoziția soluției” pentru diverse tipuri de sisteme. Regula pârgheii.
12. Amestecurile azeotrope. Legea a doua a lui Kononov.
13. Distilarea simplă și rectificarea amestecurilor binare.
14. Solubilitatea reciprocă a lichidelor. Lichide parțial miscibile. Temperaturile critice superioare și inferioare de dizolvare (V.F.Alecseev).
15. Presiunea și compoziția vaporilor deasupra lichidelor reciproc insolubile. Distilarea cu vapori de apă.
16. Repartiția unei substanțe între doi solvenți. Coeficientul de repartiție. Legea de repartiție a lui Nerst-Șilov.
17. Extragerea. Deducerea formulelor pentru calculul masei substanței extrase și a masei substanței rămase în soluție după o singură extragere, după două etc.
18. Coborârea punctului de solidificare a soluțiilor diluate. Crioscopia.
19. Constanta crioscopică și legătura ei cu entalpia de topire a solventului.
20. Creșterea punctului de fierbere a soluțiilor diluate. Ebulioscopia.

21. Proprietățile osmotice ale soluțiilor de neelectroliți și electroliți. Coeficientul izotonic și osmotic.
22. Legătura dintre proprietățile osmotice: scăderea relativă a presiunii vaporilor solventului deasupra soluției, coborârea punctului de solidificare, creșterea temperaturii de fierbere și presiunea osmotică a soluțiilor diluate de neelectroliți și electroliți.
23. Metodele: criometrică, ebuliometrică și osmometrică de determinare a maselor molare, concentrației osmotice a soluției, coeficienților izotonic și osmotic.
24. Disocierea electrolitică a apei. Produsul ionic al apei.
25. Exponentul de hidrogen pH ca măsură cantitativă a acidității și bazicității active.
26. Soluțiile-tampon: acetat, fosfat, amoniacală și bicarbonat.
27. Mecanismul acțiunii-tampon.
28. Capacitatea de tamponare și factorii ce influențează mărimea ei.
29. Importanța practică și biologică a soluțiilor-tampon.
30. Metodele calorimetrice-tampon și a lui Mihaelis de determinare a pH-lui.
31. Soluțiile de electroliți ca conductori ionici (conductori de ordinul doi). Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți în apă și în mediu neapos.
32. Conductibilitatea electrică specifică și echivalentă a soluțiilor de electroliți. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluțiilor la diluția infinită (conductibilitatea electrică echivalentă limită).
33. Vitezele absolute de mișcare a ionilor și conductibilitatea electrică ionică la diluția infinită (mobilitatea ionilor). Legea lui Kohlrausch (legea mișcării independente a ionilor în soluții la diluția infinită).
34. Determinarea conductometrică a:
- gradului și constantei de ionizare a electroliților slabi;
 - coeficientului de conductibilitate electrică a electroliților tari;
 - produsului ionic al apei;
 - solubilității sărurilor puțin solubile;
 - concentrației electroliților în soluții prin titrare.
35. Potențialul de electrod și forța electromotoare (f.e.m.) a pilelor galvanice.
36. Electrozii și clasificarea lor.
37. Ecuația lui Nerst pentru potențialul de electrod.

38. Electrozii de comparare (referință):
- electrodul standard de hidrogen;
 - electrodul de calomel;
 - electrodul de clorură de argint.
39. Determinarea forței electromotoare (f.e.m.) și a potențialului de electrod.
40. Electrozii ionoselectivi. Electrodul de sticlă.
41. Metodele potențiometrice de măsurare a pH-lui.
42. Titrarea potențiometrică.
43. Metoda potențiometrică de determinare a activității și coeficientului de activitate a ionilor.
44. Metoda potențiometrică de determinare a ΔG și a K_p .
45. Însemnătatea metodei potențiometrice în practica farmaceutică.
46. Electrozii de oxidoreducere (redox) și pilele galvanice de oxidoreducere.
47. Potențialul și potențialul standard ai electrodului redox. F.e.m. a pilelor galvanice de oxidoreducere. Ecuația lui Nerst-Peters.
48. Electrodul de chinhidronă și aplicarea lui.
49. Pilele galvanice de concentrație.
50. Potențialul de difuziune și de membrană.
51. Electroliza și procesele de electrod.
- Etapele lecției**
- Examinarea celor mai dificile întrebări după părerea studenților (45 minute).
 - Rezolvarea problemelor pe diferite teme (30 minute).
 - Controlul însușirii temelor (în scris). În bilete sunt introduse întrebări teoretice, teste și probleme analogice celor rezolvate (60 minute).

Lucrarea practică și de laborator nr. 18

TEMA: Cinetica reacțiilor chimice. Ecuațiile cinetice.

Lucrare de laborator: **Determinarea constantei de viteză, ordinului și timpului de înjumătățire (semidezintegrare) al reacției de descompunere hidrolitică a zaharozei**

Importanța temei:

Cinetica chimică este știința ce studiază viteza desfășurării reacțiilor chimice, influența asupra ei a diferitor factori și stabilirea mecanis-

mului de desfășurare a lor. Cunoașterea bazelor teoretice ale cineticii chimice va ajuta viitorului farmacist să aplice datele cinetice, în mod științific să argumenteze și să determine durata utilizării substanțelor medicamentoase; să determine factorii care contribuie la mărirea duratei stabilității; să efectueze cercetările biofarmaceutice ce permit de a urmări transformările substanțelor în organism. Pe această bază, în medicină și farmacie a apărut o direcție științifică nouă, cu denumirea de farmacocinetică.

Cunoașterea legilor cineticii chimice este necesară pentru studierea biochimiei, tehnologiei formelor medicamentoase, farmacologiei, legate de viteza și dinamica asimilării substanțelor medicamentoase, stabilirea perioadelor de valabilitate și condițiile de păstrare a lor.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:

- viteza reacției și metodele de măsurare a ei;
- molecularitatea și ordinul reacțiilor chimice;
- ecuațiile cineticii reacțiilor chimice de ordinul zero, întâi și doi.

2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor la temă.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

a) Determinarea constantei de viteză, ordinului și timpului de înjumătățire a reacției de hidroliză a zaharozei.

Nivelul inițial de cunoștințe

- Viteza medie și reală a reacțiilor chimice.
- Dependența vitezei reacției chimice de concentrația substanțelor reactante (legea vitezei de reacție).
- Reacțiile simple și compuse.
- Lumina polarizată.
- Schema și principiul de lucru al polarimetrului.
- Substanțe optic active.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

- Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.
- Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Cinetica reacțiilor chimice. Ecuațiile cineticii.
- Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.
- Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

III. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea constantei de viteză, a ordinului și timpului de înjumătățire a reacției de descompunere hidrolitică a zaharozei.

Întrebări de control

- Obiectul și însemnătatea cineticii chimice.
- Reacțiile simple și compuse, omogene și eterogene.
- Viteza reacțiilor chimice și metodele de măsurare a ei. Dependența vitezei reacției de influența diferitor factori. Reacții de pseudoordinul întâi sau aparent de ordinul întâi.
- Molecularitatea și ordinul reacției. Ecuațiile cineticii (constanțelor de viteză) ale reacțiilor ireversibile de ordinul zero, întâi și doi. Timpul de înjumătățire (semidezintegrare).
- Ecuația cineticii pentru reacțiile reversibile de ordinul întâi.
- Metodele de determinare a ordinului de reacție.

Întrebări și exerciții de autocontrol

- Ce studiază cinetica chimică? Dați definiția vitezei medii și reale ale reacției chimice. După schimbarea concentrației cărei substanțe se determină viteza reacției? Care sunt unitățile de măsură a vitezei reacției chimice?
- Cum se schimbă viteza reacției și concentrația substanțelor reactante în timp? Reprezentați schematic aceste dependențe. De ce sunt introduse două noțiuni – viteza reacției și viteza reacției după substanța dată?
- Care reacții sunt numite simple și care compuse? Ce reacții compuse cunoașteți?
- Factorii ce influențează asupra reacțiilor chimice (P, T, C ș.a.). În ce constă legea cinetică a acțiunii maselor pentru reacțiile simple (legea lui Guldberg și Waage).
- Care este sensul fizic al constantei vitezei reacției și cum influențează diferiți factori asupra valorii ei?
- Ce numim *molecularitate* a reacției chimice? Enumerați clasificarea cinetică a reacțiilor chimice pe baza molecularității lor.
- Ce numim *ordin parțial* și *total* al reacției? Ce înseamnă *reacții de pseudoordinul întâi*? Dați exemple.
- Ecuația constantei vitezei reacției de ordinul zero.

9. Scrieți și analizați ecuațiile variației concentrațiilor substanțelor reactante pentru reacțiile de ordinul întâi.

10. Scrieți și analizați ecuațiile cinetice ale variației concentrațiilor substanțelor reactante pentru reacțiile de ordinul doi.

11. Care dintre reacțiile ireversibile se va efectua mai repede la concentrații inițiale egale și cu constantele de viteză egale: reacțiile de ordinul întâi sau doi?

12. Ce numim *timp de înjumătățire* și în ce mod el este legat cu constanta de viteză a reacțiilor de ordinul zero, întâi și doi?

13. Depinde oare și cum timpul de semideintegrare de concentrațiile substanțelor reactante inițiale pentru reacțiile de ordinul zero, întâi și doi?

14. Ce metode se întrebunțează la determinarea ordinului de reacție?

15. Cum se determină prin metoda grafică constanta de viteză a reacției chimice de ordinul zero?

16. Cum se determină prin metoda grafică constanta de viteză a reacției chimice de ordinul întâi?

17. Cum se determină prin metoda grafică constanta de viteză a reacției chimice de ordinul doi?

18. Ce unități de măsură posedă constantele de viteză a reacțiilor de ordinul zero, întâi, doi?

19. Ce înseamnă *lumină polarizată*? Desenați schema polarimetrului și descrieți principiul lui de lucru.

20. Care substanțe se numesc optic-active? Dați exemple.

21. Cum se determină unghiurile de rotație a planului de lumină polarizată α_r și α_∞ cu ajutorul polarimetrului?

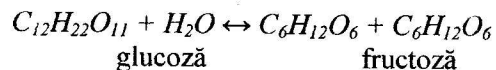
Etapele lecției

I. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afara auditoriului. Examinarea întrebărilor de control, discutarea lor și rezolvarea problemelor (30 minute).

II. Controlul însușirii temei (în scris 15 minute).

III. Îndeplinirea lucrării de laborator. (90 minute).

Descompunerea hidrolitică a zaharozei într-o soluție apoasă se produce cu formarea concomitentă a glucozei și fructozei:



Această reacție bimoleculară servește drept exemplu clasic de reacție chimică cu cinetică de ordinul întâi și din această cauză ea e considerată reacție de pseudoordinul întâi. Hidroliza zaharozei are loc într-o soluție apoasă diluată, concentrația apei se schimbă foarte puțin, de aceea ea poate fi socotită constantă, viteza procesului depinde numai de concentrația zaharozei:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K c (C_{12}H_{22}O_{11}) \quad (1)$$

Hidroliza zaharozei în mediu apos neutru, practic, nu are loc, ea este catalizată de ionii de hidrogen. Viteza procesului catalitic omogen este direct proporțională cu concentrația catalizatorului (ionilor de hidrogen) în soluție.

Zaharoza și produsele hidrolizei ei sunt substanțe optic-active, ceea ce se datorează prezenței atomilor de carbon asimetrici în molecule. Din acest motiv, variația concentrației componentilor în procesul decurgerii reacției poate fi urmărită după schimbarea activității optice a soluției.

Oscilațiile electromagnetice ale luminii naturale au loc în toate planurile care trec prin raza de lumină. Oscilațiile luminii polarizate au loc numai în una din aceste suprafețe plane.

Planul, perpendicular pe planul de oscilații al luminii polarizate, care de asemenea trece prin rază, se numește *plan de polarizare*. La trecerea luminii polarizate prin soluția substanțelor optic active are loc rotația planului luminii polarizate. Unghiul, cu care se rotește planul de oscilație al luminii polarizate, *poartă numirea de unghi de rotație al planului de polarizare*.

Zahărul de trestie rotește planul de polarizare în dreapta $[\alpha] = +65,55^\circ$, iar amestecul produselor hidrolizei – în stânga, deoarece fructoza rotește planul de polarizare în stânga $[\alpha] = -91,9^\circ$ și mai puternic decât glucoza care rotește planul de polarizare în dreapta $[\alpha] = +52,5^\circ$. Din această cauză, pe măsura decurgerii reacției de hidroliză, unghiul de rotație al planului polarizat se micșorează (chiar până la zero), iar după această devine negativ, deci rotația din dreapta se schimbă cu rotația din stânga. Iată de ce procesul de hidroliză a zaharozei se numește *invertire*. Sfârșitul procesului de hidroliză îi corespunde valoarea limită negativă a unghiului de rotație.

Pentru măsurarea unghiului de rotație al planului de oscilații al luminii polarizate se folosesc aparate speciale optice, numite *polarimetre*.

Polarimetrul constă din doi nicoli identici: polarizatorul care polarizează raza de lumină și analizatorul care permite de a determina unghiul de rotație al planului de polarizare.

Pornind de la ecuația cineticii reacției de ordinul întâi (1), se obține expresia ce permite de a calcula valoarea constantei de viteză:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0 (C_{12}H_{22}O_{11})}{c_\tau (C_{12}H_{22}O_{11})} \quad (2)$$

Luând în considerare faptul că concentrațiile sunt proporționale valorilor unghiurilor de rotație a planului de polarizare, ecuația (2) poate fi prezentată astfel:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty} \quad (3),$$

fiindcă, de la momentul inițial până la cel final, unghiul de rotație se schimbă cu valoarea $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, care este proporțională cu concentrația inițială zaharozei $c_0(C_{12}H_{22}O_{11})$; schimbarea unghiului de rotație din momentul dat până la limita inversiei $(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$ este proporțională cu concentrația zaharozei $c_\tau(C_{12}H_{22}O_{11})$ în momentul dat de timp τ .

Lucrare de laborator: **Determinarea constantei de viteză, ordinului și perioadei de înjumătățire a reacției de invertire a zaharozei**
Articole pentru lucru:

1. polarimetru;
2. soluții apoase de zaharoză cu partea de masă egală cu 16; 20 și 24 %;
3. soluții de acid clorhidric cu concentrațiile molare egale cu 2; 2,5 și 3 mol/l;
4. pipete cu capacitatea de 25 ml (2 unități);
5. baie de apă;
6. apă distilată;
7. două baloane conice cu capacitatea de 100 ml;
8. hârtie de filtru;
9. termometru de 100°C.

Lucrarea se efectuează la temperatura camerei cu concentrațiile zaharozei în soluțiile apoase de la 16 până la 24% și cu concentrațiile cata-

lizatorului(HCl) de la 2 până la 3 mol/l. Valorile concrete ale concentrațiilor de zaharoză și catalizator vor fi indicate de către profesor.

În primul balon conic se măsoară 25 ml soluție apoasă de zaharoză, în a doua 25 ml soluție a acidului clorhidric de concentrațiile corespunzătoare și se lasă pe un timp la temperatura camerei.

Concomitent, se pregătește tubul polarimetrului. Mai întâi de toate, se deșurubează mufele cu filet, se scot sticlele și se șterg bine cu hârtia de filtru.

Măsurarea unghiului de rotație a planului luminii polarizate de soluția apoasă de zaharoză

Tubul polarimetrului se clătește de două ori cu o cantitate mică de soluție cercetată de zaharoză, apoi se toarnă soluția cercetată până ce se formează un menisc convex. Ulterior, se aranjează sticla, deplasând-o dintr-o parte astfel, încât soluția din menisc să fie înlăturată și sub sticlă să nu rămână bule de aer. Dacă totuși au rămas bule de aer, se mai toarnă soluție și se repetă același lucru până ce acestea dispar. Mai apoi, se înșurubează mufa, se șterge tubul, ca să nu rămână soluție pe părțile exterioare ale sticlelor.

Tubul plin cu soluție se instalează în cămașa polarimetrului și se măsoară unghiul de rotație al planului de polarizare α , stabilind poziția întunecării uniforme a câmpului vizual. Deoarece mai departe lucrarea continuă cu utilizarea soluției de zaharoză diluată de două ori, unghiul de rotație va fi $\alpha_0 = \alpha/2$. După ce va fi determinat α , soluția din tubul polarimetrului se va turna în vasul cu soluție de zaharoză.

Ulterior celor menționate, se trece nemijlocit la studierea cineticii reacției de hidroliză a zaharozei în prezența ionilor de hidrogen ce joacă rolul de catalizator. Pentru aceasta, se amestecă soluția de zaharoză, pregătită preliminar, și soluția de acid clorhidric în volume egale (cu concentrațiile corespunzătoare) și se fixează timpul amestecării, considerând acest moment drept începutul reacției. Amestecul se agită minuțios. Apoi cu amestecul obținut se clătește tubul polarimetrului de două ori, se umple și se determină unghiul de rotație a planului de polarizare peste anumite intervale de timp, de exemplu, peste 5; 10; 20; 30; 40; 60; 80 minute de la începutul experienței. Valorile unghiului de rotație al planului de polarizare α_τ se introduc în tabel.

După măsurarea fiecărui unghi de rotație, neapărat se scoate din circuit sursa de lumină. Inversia zaharozei la temperatura camerei se sfârșește peste 2-5 zile, însă acest proces poate fi grăbit la încălzire. Cu acest scop, soluția rămasă după umplerea tubului polarimetrului se ține la baia de apă la temperatura de 60-65°C (însă nu mai ridicată, spre a evita distrugerea zaharozei), timp de 30-40 minute. În continuare, soluția se răcește până la temperatura camerei. Temperatura se măsoară cu ajutorul termometrului.

După măsurarea tuturor unghiurilor de rotație a planului de polarizare peste intervalele de timp date, soluția din tubul polarimetrului se varsă, tubul se clătește cu apă distilată și cu soluția răcită. Apoi tubul se umple cu soluția răcită și se măsoară unghiul de rotație al planului de polarizare (unghiul final α_{∞}) la finele reacției care va avea valoarea negativă, întrucât în soluție se vor găsi glucoza și fructoza. Ulterior executării măsurărilor, tubul polarimetrului se spală bine și se clătește cu apă distilată.

Tabelul 1

Valorile constantei de viteză

Timpul de la începutul experienței, τ , min	α_{τ}	$\alpha_0 - \alpha_{\infty}$	$\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}$	K , min^{-1}	K_{medie} , min^{-1}
0					
5					
10					
20					
30					
40					
60					
80					
După încălzire					

Valoarea constantei de viteză în fiecare moment de timp se calculează conform ecuației (3). După valorile constantei de viteză trageți concluziile corespunzătoare despre ordinul reacției. Cunoscând valoarea medie a constantei de viteză a reacției de hidroliză a zaharozei, după expresia

$$\tau_{1/2} = \frac{0,6932}{K_{\text{med.}}}$$

se calculează valoarea timpului de înjumătățire.

Lucrarea practică și de laborator nr. 19

TEMA: Cinetica chimică

Lucrare de laborator: Cercetarea influenței concentrației substanțelor reactante și temperaturii asupra vitezei de reacție chimică (pe exemplul reacției de descompunere a tiosulfatului de sodiu).

Importanța temei

Vezi lucrarea practică și de laborator precedentă (nr. 18).

Scopul studierii temei

- A căpăta cunoștințe despre:
 - coeficientul de temperatură al vitezei reacțiilor chimice;
 - energia de activare;
 - teoria ciocnirilor;
 - relațiile dintre viteza reacției și energia de activare;
 - teoria vitezelor absolute ale reacțiilor.
- Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor la temă.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

- determinarea vitezei reacțiilor chimice;
- cercetarea influenței concentrației substanțelor reactante și temperaturii asupra vitezei reacției chimice;
- determinarea energiei de activare a reacției chimice.

Nivelul inițial de cunoștințe

I. Cinetica chimică. Ecuațiile cinetice (vezi întrebările de control din lucrarea practică și de laborator precedentă).

II. Coeficientul de temperatură al vitezei reacțiilor chimice. Regula lui van't Hoff.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

I. Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe.

II. Însușirea materialului teoretic după întrebările de control pe tema: Cinetica chimică.

III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

V. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Cercetarea influenței concentrației substanțelor reactante și temperaturii asupra vitezei de reacție chimică (pe exemplul reacției de descompunere a tiosulfatului de sodiu).

Întrebări de control

1. Coeficientul de temperatură al vitezei reacțiilor chimice.
2. Energia de activare. Ecuația lui Arrhenius. Relația dintre constanta de viteză a reacției și energia de activare.
3. Metodele de determinare a energiei de activare.
4. Teoria ciocnirilor.
5. Metodele-expres de determinare a timpului de valabilitate a substanțelor medicamentoase.
6. Noțiuni despre teoria vitezelor absolute de reacție.

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. În ce mod influențează temperatura asupra vitezei reacțiilor chimice? Variația căror mărimi e necesar de examinat în acest caz?
2. Formulați regula lui van't Hoff despre coeficientul de temperatură al vitezei reacțiilor chimice. Ce reprezintă coeficientul de temperatură al vitezei reacției? Care este valoarea lui pentru majoritatea reacțiilor la temperatura camerei?
3. Pe baza căror chibzuiți și de cine pentru prima dată a fost formulată legătura cantitativă dintre constanta de viteză a reacției și temperatură?
4. Ce presupuneri a folosit Arrhenius la deducerea ecuației dependenței constantei de viteză a reacției de temperatură?
5. Ce numim *energie de activare*? Indicați sensul ei fizic.
6. Pe baza căror date se calculează energia de activare a reacției chimice prin metoda analitică și cea grafică?
7. Examinați principiile de bază ale teoriei ciocnirilor. Explicați termenul de *moleculă activă*.
8. Care este legătura dintre viteza de reacție și numărul ciocnirilor moleculelor active?
9. Ce înseamnă *factor de probabilitate* (steric) și de ce el este condiționat?
10. Care sunt principiile de bază ale teoriei vitezelor absolute ale reacțiilor, care permit deducerea ecuației vitezei de reacție chimică?
11. Ce se întâmplă cu moleculele reagente la trecerea complexului activ prin vârful barierei de potențial? Care este durata existenței complexului activ?
12. Care este sensul fizic al noțiunii entropie de activare în teoria vitezelor absolute a reacțiilor?

13. Ce metode-expres de determinare a timpului de valabilitate a substanțelor medicamentoase cunoașteți?

Etapele lecției

I. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afara auditoriului. Examinarea și discutarea întrebărilor de control și rezolvarea problemelor (45 minute).

II. Controlul însușirii temei (în scris 15 minute).

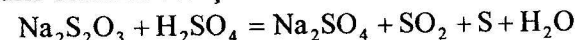
III. Îndeplinirea lucrării de laborator (75 minute).

Lucrare de laborator: **Cercetarea influenței concentrației substanțelor reactante și temperaturii asupra vitezei de reacție chimică (pe exemplul reacției de descompunere a tiosulfatului de sodiu).**

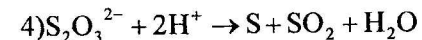
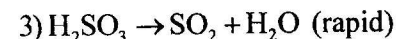
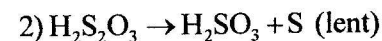
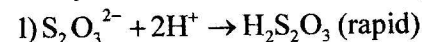
Articole pentru lucru:

1. soluție de tiosulfat de sodiu cu concentrația $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,1 \text{ mol/l}$;
2. soluție de acid sulfuric cu $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/l}$;
3. două biurete cu volumul de 25 ml;
4. suport cu eprubete (10 unități);
5. apă distilată;
6. termometru de 100°C ;
7. apă fierbinte sau baie de apă.

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



Reacția constă din următoarele etape:



Viteza procesului sumar este determinată de etapa a doua (cea mai lentă).

a) Dependența vitezei reacției de concentrație.

În cinci eprubete se măsoară din biuretă soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,1 \text{ mol/l}$ și apă distilată în cantitate indicată în *tabel*. În alte cinci eprubete se măsoară din biuretă, câte 5 ml soluție de H_2SO_4 cu $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/l}$.

În fiecare se amestecă câte două soluțiile pregătite de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ și H_2SO_4 (prima soluție se adaugă la a doua) și se fixează timpul până la apariția tulburării în fiecare eprubetă. Rezultatele obținute se înscriu în tabelul 1.

În această și experiențele ce urmează se măsoară nu viteza de reacție, ci intervalul de timp între începutul reacției și rezultatul ei vizibil. Evident, că acest interval de timp este invers proporțional cu valoarea vitezei reacției v și de aceea mărimea $1/\tau$ va fi numită viteză convențională a reacției ($v_{\text{conv.}}$). Conform datelor experimentale, se construiește graficul dependenței vitezei de descompunere a tiosulfatului de sodiu, de concentrație. Ce concluzie faceți din această dependență referitor la ordinul acestei reacții?

Tabelul 1

Valorile timpului apariției tulburării în dependență de concentrație.

Volumul, ml			$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0,1 \cdot a}{a+b+c}$	Timpul până la apariția tulburării, τ, s	$v_{\text{conv.}} = \frac{1}{\tau}, \text{s}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (a)	H_2O (b)	H_2SO_4 (c)			
1	4	5			
2	3	5			
3	2	5			
4	1	5			
5	0	5			

b) Dependența vitezei reacției de temperatură

În trei eprubete numerotate cu cifrele 1, 2 și 3 se măsoară cu ajutorul biuretei câte 5 ml soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$, iar în altele trei câte 5 ml soluție de H_2SO_4 cu $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$. 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ și se determină timpul apariției tulburării.

În pahar se adaugă puțină apă fierbinte în așa fel, ca temperatura apei din el să se mărească aproximativ cu 10°C . La această temperatură se mențin alte două perechi de soluții timp de 5–7 minute. Se amestecă conținutul celei de-a doua perechi de eprubete și se determină la fel timpul apariției tulburării.

Experiența cu ultima pereche de eprubete se efectuează la o temperatură aproximativ cu 20°C mai ridicată decât cea inițială. Rezultatele se înscriu în tabelul 2.

Tabelul 2

Valorile timpului apariției tulburării în dependență de temperatură.

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$	Timpul de la începutul reacției până la tulburare, τ, s	$v_{\text{conv.}} = \frac{1}{\tau}, \text{s}^{-1}$	$\lg v_{\text{conv.}}$

Se construiește graficul dependenței logaritmului vitezei convenționale a reacției de valoarea inversă a temperaturii absolute. Din grafic se determină tangenta unghiului de înclinare a dreptei obținute și se calculează energia de activare după formula:

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

Lucrarea practică și de laborator nr. 20

TEMA: Reacțiile fotochimice. Mecanismul reacțiilor chimice

Lucrare de laborator: **Determinarea constantei de viteză a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența catalizatorului MnO_2 .**

Importanța temei

Cataliza omogenă și eterogenă are o mare importanță în industria chimică și farmaceutică.

Aplicarea catalizatorilor cu eficiență înaltă în industria microbiologică, chimică, farmaceutică și alimentară, în gospodăria agricolă va permite intensificarea diverselor procese tehnologice, mărirea volumului producției. Cataliza joacă un rol important în natura vie. Fermenții, catalizatorii biologici de natură proteică, se conțin în toate celulele vie. Practic, toate reacțiile biochimice, ce au loc în orice organism și care asigură schimbul total de substanțe, decurg în prezența fermenților.

Utilizarea practică a datelor științifice despre fermenți permite rezolvarea rapidă și eficace a sarcinilor programului alimentar.

Scopul studierii temei

1. A căpăta cunoștințe despre:
 - a) reacții compuse (paralele, consecutive, conjugate și reversibile);
 - b) reacții înlănțuite și fotochimice;
 - c) particularitățile reacțiilor eterogene;
 - d) mecanismul catalizei omogene.
2. Acumularea deprinderilor de rezolvare a problemelor la temă.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

- a) cercetarea cineticii reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența catalizatorului solid MnO_2 și determinarea pe această bază a constantei de viteză a reacției;
- b) determinarea grafică și prin metoda de calcul a ordinului de reacție.

Nivelul inițial de cunoștințe

1. Reacții fotochimice.
2. Mecanismul reacțiilor înlănțuite.
3. Cataliza omogenă și eterogenă.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

I. Repetarea întrebărilor nivelului inițial de cunoștințe și întrebărilor de control din indicațiile metodice la lucrările practice și de laborator nr.18 și 19.

II. Însușirea materialului teoretic conform întrebărilor de control pe tema: Reacțiile fotochimice și mecanismul lor.

III. Însușirea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

V. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator: Determinarea constantei de viteză a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența catalizatorului MnO_2 .

Întrebări de control

1. Reacții compuse: paralele, consecutive, conjugate și reversibile.
2. Reacții înlănțuite (N.N.Semenov). Stadiile separate ale reacției înlănțuite. Reacții în lanț drept și ramificate.
3. Reacții fotochimice. Legea echivalenței fotochimice a lui Einstein. Randamentul cuantic al reacției.

4. Particularitățile reacțiilor eterogene. Viteza reacțiilor eterogene și factorii ce o determină. Domeniul cinetic și de difuziune al proceselor eterogene. Exemple de reacții eterogene care prezintă interes pentru farmacie.

5. Cataliza omogenă. Mecanismul de acțiune a catalizatorilor. Energia de activare a reacțiilor catalitice. Cataliza acidă și bazică.

6. Teoria multipleților de cataliză a lui A.A.Balandin. Teoria ansamblurilor ale lui N.I.Kobozev.

7. Încetinirea (frânarea) reacțiilor chimice. Mecanismul de acțiune a inhibitorilor.

Întrebări și exerciții de autocontrol

1. Care reacții se numesc paralele? Dați exemple. Ce ecuații se folosesc la calcularea constantelor de viteză ale reacțiilor paralele?

2. Care reacții se numesc consecutive? Dați exemple.

3. Care reacții se numesc conjugate? Dați exemple.

4. Care reacții se numesc reversibile? Ce ecuații se folosesc la calcularea constatărilor de viteză a reacțiilor reversibile de ordinul întâi?

5. Scrieți egalitatea care descrie dependența concentrațiilor substanțelor A și B de timp pentru reacția reversibilă de ordinul întâi pentru cazul când $n(B)=0$.

6. Enumerați trăsăturile caracteristice și particularitățile reacțiilor înlănțuite.

7. Ce înseamnă *radicali liberi*? Cum pot fi obținuți?

8. Dați exemplu de reacție înlănțuită cu lanț drept.

9. Analizați exemplul de decurgere a reacției cu lanț ramificat.

10. Dați definiția reacțiilor fotochimice.

11. În ce constă legea echivalenței fotochimice a lui Einstein?

12. Ce înseamnă randament cuantic (γ)? De ce pentru unele reacții $\gamma \leq 1$, iar pentru altele $\gamma \gg 1$?

13. În ce mod depinde viteza reacției în lanț de presiune la temperatură constantă? De ce depind limitele autoinflamației în reacțiile în lanț ramificat?

14. Care sunt particularitățile reacțiilor eterogene? Din ce etape constă reacția eterogenă?

15. După ce indici se poate judeca care stadiu este „de limită” în reacția eterogenă – interacțiunea chimică sau procesul de difuziune?

16. Ce se numește *catalizator* și prin ce el se deosebește de inițiatorul reacției?

17. Cum se clasifică reacțiile catalitice?

18. Enumerați semnele caracteristice și particularitățile catalizei omogene și eterogene. Dați exemple.

19. Cum influențează catalizatorul asupra energiei de activare?

20. Care reacții se numesc autocatalitice? Dați exemple.

21. Ce înseamnă cataliză acidă și bazică? Dați exemple.

22. Ce numim *inhibitori*? Dați exemple de reacții, care pot fi frâmate cu ajutorul inhibitorilor.

23. În ce constă rolul promotorilor și pe ce se bazează mărirea activității catalizatorului?

24. În ce constă teoria multipleților de cataliză a lui Balandin?

25. În ce constă esența teoriei ansamblurilor de cataliză a lui Kobozev?

Etapele lecției

I. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afara auditoriului. Examinarea întrebărilor de control, discutarea lor și rezolvarea problemelor (45 minute).

II. Controlul însușirii temei. (în scris 15 minute).

III. Îndeplinirea lucrării de laborator (75 minute).

Lucrare de laborator: **Determinarea constantei de viteză a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența catalizatorului MnO_2**

Articole pentru lucru:

1. aparatul prezentat în *fig. 1*;

2. soluția peroxidului de hidrogen cu partea de masă de 1%;

3. catalizatorul MnO_2 ;

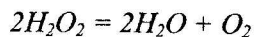
4. bagheta de sticlă;

5. baie de apă;

6. pipetă.

Mersul lucrării

Peroxidul de hidrogen în soluții apoase se descompune spontan conform reacției:



În prezența unor cationi și anioni, precum și a unor substanțe solide, descompunerea se accelerează vizibil. Astfel, reacția poate servi drept

exemplu de reacție catalitică omogenă (în prezența cationilor și anionilor) sau eterogenă (în prezența unor substanțe solide). În lucrarea dată se cercetează exemplul reacției eterogene.

Descompunerea H_2O_2 este însoțită de degajarea oxigenului (O_2). Volumul lui proporțional cantității de peroxid de hidrogen descompus, poate fi măsurat în aparatul, schema căruia este prezentată în *fig. 1*.

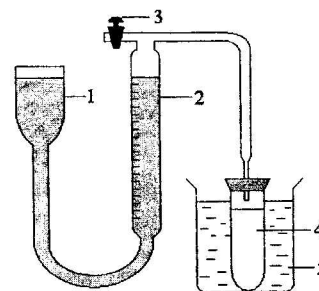


Fig. 1. Schema aparatului de măsurare a volumului oxigenului.

Aparatul constă din vasul reactant 4, unit cu robinetul 3 prin biureta 2 și vasul nivelator 1. În vasul 4 se toarnă soluție de peroxid de hidrogen cu partea de masă egală cu 1% (15–18 ml), (cu 2 cm mai jos de dop). Biureta și vasul nivelator se vor umplea cu apă, nivelul apei în biureta se va aduce până la robinetul 3.

În vasul 4 se introduce cantitatea de substanță MnO_2 (~1 mg). Soluția se agită bine cu o baghetă de sticlă. Vasul se închide cu un dop, în timp ce robinetul 3 e deschis. După îndepărtarea aerului din vas (sub formă de O_2), (timp de 1 minut) robinetul se închide unind astfel vasul cu biureta. Instalați apa în biuretă la nivelul diviziunii de sus prin ridicarea vasului nivelator. Racordați cronometrul. Mai întâi, peste 10–30 s, apoi peste 60 s, marcați nivelul lichidului în biuretă susținând continuu același nivel al apei în ea și în vasul nivelator. Executați 12–16 enumerări de acest fel. Apoi vasul 4 se instalează în paharul cu apă la temperatura de $80^{\circ}C$ și se lasă până la descompunerea completă a H_2O_2 (nivelul lichidului în biuretă nu se va mai schimba). După terminarea reacției, vasul 4 se răcește până la temperatura experienței, se lasă la această temperatură aproximativ 10 minute. Ulterior egalării nivelurilor lichidului în biuretă și vasul 1, se înscrie înălțimea lichidului în biuretă. Drept început al ex-

perienței se consideră timpul celei de-a treia măsurări în condițiile regimului deja stabilit.

Determinați:

- timpul τ de la începutul experienței pentru fiecare următoare măsurare;

- volumul V_τ al oxigenului, degajat către timpul τ ;
- volumul V_∞ al oxigenului, degajat după terminarea reacției.

Rezultatele înscrieți-le în tabelul următor:

Tabelul 1. Rezultatele măsurării volumului oxigenului degajat.

Catalizator						
Temperatura						
Volumul H_2O_2						
Timpul măsurării după cronometru, s	Timpul de la începutul experienței, s	Nivelul apei în biuretă, ml	Volumul O_2 degajat, V_τ , cm^3	$lg(V_\infty - V_\tau)$	K	$K_{med.}$

Calculați valorile constantei vitezei reacției după egalitatea:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_\tau}$$

de asemenea, grafic, folosind dependența $lg(V_\infty - V_\tau) = f(\tau)$

Mărimea V_∞ se determină ca diferența nivelurilor în biuretă în momentul începutului reacției și după descompunerea deplină a lui H_2O_2 ; mărimea V_τ – ca diferența nivelurilor de la momentul inițial până la momentul măsurării date τ . Conform rezultatelor obținute, se calculează ordinul reacției și valoarea medie a lui K.

Lucrarea practică și de laborator nr. 21.

TEMA: Mecanismul reacțiilor chimice

Lucrare de laborator: **Determinarea constantei de viteză a reacției de oxidare a ionilor I^- cu peroxid de hidrogen**
Scopul studierii temei

- a) controlul însușirii materialului teoretic;
- b) controlul deprinderilor de a rezolva probleme din compartimentul: Cinetica reacțiilor chimice și cataliza.

Scopul lucrării de laborator

Acumularea următoarelor deprinderi practice:

- a) cercetarea cineticii reacției de oxidare a ionilor cu peroxid de hidrogen în mediu acid;
- b) determinarea constantei de viteză a reacției pe baza datelor experimentale obținute.

Lucrul de sine stătător în afara auditoriului

I. Repetarea întrebărilor de control din indicațiile metodice la lucrările practice și de laborator nr. 18, 19, 21.

III. Repetarea algoritmilor problemelor rezolvate pe tema dată la chimia fizică.

IV. Rezolvarea de sine stătătoare a problemelor la tema dată.

IV. Însușirea metodicii îndeplinirii lucrării de laborator:

Determinarea constantei de viteză a reacției de oxidare a ionilor de iodid cu peroxid de hidrogen.

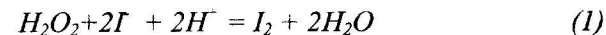
Conținutul lecției

1. Controlul îndeplinirii lucrului de sine stătător în afara auditoriului. Examinarea și discutarea întrebărilor mai complicate din compartimentul dat, indicate de studenți (40 minute).

2. Controlul (în scris) al însușirii materialului teoretic și al deprinderilor de a rezolva probleme din compartimentul: Cinetica reacțiilor chimice și cataliza (35 minute).

3. Îndeplinirea lucrării de laborator (60 minute).

Peroxidul de hidrogen în mediu acid reacționează cu ionii iodid în conformitate cu ecuația reacției:



Dacă această reacție va avea loc în condițiile concentrației constante a ionilor iodid în soluție și în prezența în soluție a surplusului de acid, atunci concentrația ionilor de hidrogen de asemenea va rămâne practic constantă. De aici urmează că viteza reacției (1) va depinde numai de concentrația peroxidului de hidrogen și egalitatea cinetică a reacției pentru ea poate fi scrisă astfel:

$$-\frac{dc(\text{H}_2\text{O}_2)}{d\tau} = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2)$$

Deci în aceste condiții reacția va decurge în corespundere cu legea cinetică a reacției de ordinul întâi, constanta de viteză a căreia se determină cu ajutorul egalității:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_\tau(\text{H}_2\text{O}_2)},$$

unde: $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ și $n_\tau(\text{H}_2\text{O}_2)$ – cantitatea inițială a lui H_2O_2 și cantitatea de H_2O_2 (moli) ce au reacționat către momentul de timp τ corespunzător. Din egalitatea indicată este evident că pentru determinarea experimentală a constantei de viteză a reacției de ordinul întâi e necesar de a cunoaște cantitatea inițială de H_2O_2 și cantitatea lui ce a reacționat către fiecare moment de timp. Pentru determinarea lor experimentală se folosește metoda titrării substituentului.

Într-adevăr, din egalitatea reacției e clar, că cantitatea iodului molecular format este echivalentă cu cantitatea de H_2O_2 ce a reacționat. Însă cantitatea iodului format poate fi determinată cu ajutorul soluției standard de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ care reacționează cu iodul molecular conform ecuației reacției:



Prin urmare, $n(1/2 \text{H}_2\text{O}_2) = n(1/2 \text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

În conformitate cu aceasta și datorită faptului că

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(1/2 \text{H}_2\text{O}_2) \cdot f_{ech}(\text{H}_2\text{O}_2),$$

expresia finală pentru constanta de viteză a reacției de consumare a lui H_2O_2 va avea aspectul:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - V_\tau(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)},$$

unde:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – volumul sumar al soluției standard de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, consumat la titrarea iodului (I_2) eliminat în procesul producerii reacției până la consumarea deplină a H_2O_2 , ml.

$V_\tau(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – volumul aceleiași soluții care a mers la titrarea I_2 către momentul dat, ml;

Din reacția interacțiunii lui $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cu I_2 e evident că dacă cinetica reacției de oxidare a ionilor iodid cu peroxid de hidrogen va avea loc în prezența tiosulfatului de sodiu, atunci această reacție va decurge practic la concentrația constantă a ionilor iodid. Această circumstanță se utilizează în practică, pe de o parte, la determinarea cantității de H_2O_2 ce a reacționat către fiecare moment de timp și pentru crearea concentrației constante a ionilor iodid, pe de altă parte.

Lucrare de laborator: **Determinarea constantei de viteză a reacției de oxidare a ionilor iodid cu peroxid de hidrogen**

Articole pentru lucru:

1. biuretă cu capacitatea de 25 ml;
2. balon conic cu capacitatea de 200 ml;
3. soluție standard de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol/l}$;
4. soluție de KI cu $\omega(\text{KI}) = 0,4 \%$;
5. soluție de H_2O_2 cu $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,025 \text{ mol/l}$;
6. soluție de H_2SO_4 cu $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$;
7. soluție de amidon cu $\omega(\text{am}) = 0,5 \%$;
8. soluția molibdatului de amoniu cu $c((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4) = 0,05 \text{ mol/l}$;
9. cilindre gradate cu capacitatea de 100 și 10 ml (2 unități – câte una de fiecare fel).

Mersul lucrării

În balonul conic cu capacitatea de 200 ml se trec 100 ml soluție KI cu $\omega(\text{KI}) = 0,4 \%$, 5 ml soluție H_2SO_4 cu $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$, câteva picături soluție de amidon și tot aici din biuretă se adaugă 1 ml soluție standard de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol/l}$. La soluția obținută se adaugă repede 10 ml soluție H_2O_2 cu $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,025 \text{ mol/l}$. Soluția de H_2O_2 se măsoară cu ajutorul cilindrului gradat, fixând totodată timpul adăugării soluției de H_2O_2 , adică timpul începutului reacției. Agitând permanent soluția, se fixează timpul apariției culorii albastre.

Nedecuplând cronometrul, se adaugă repede din biuretă 1 ml soluție standard de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Din nou se fixează apariția culorii albastre în soluție și din nou se adaugă 1 ml soluție $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Această operație se efectuează de 6–7 ori. Apoi în balonul conic se adaugă câteva picături soluție

molibdat de amoniu (în calitate de catalizator) și iodul (I_2) eliminat se titrează cu soluția standard de $Na_2S_2O_3$ până la dispariția culorii albastre. Se scrie volumul total al soluției de $Na_2S_2O_3$, care a mers la titrarea iodului (I_2) eliminat.

Datele experimentale și datele calculate obținute se înscriu în *tabelul 1*:

Valorile constantei de viteză

Tabelul 1

Nr./o	Timpul de la începutul experienței τ , s	$V_r(Na_2S_2O_3)$, ml	$V(Na_2S_2O_3)$, ml	K , s^{-1}

În baza datelor obținute, se întocmește darea de seamă. În concluzii notați, dacă într-adevăr reacția dată decurge în conformitate cu legea cinetică a reacțiilor de ordinul întâi.

Lecție de totalizare

Scopul:

- totalizarea cunoștințelor, obținute pe parcursul întregului semestru și dibăcia aplicării cunoștințelor obținute la rezolvarea problemelor;
- controlul deprinderilor practice, obținute la lucrările practice și de laborator.

Lista deprinderilor practice acumulate în cursul chimiei fizice

I. Deprinderi practice cu caracter general

- Necesitatea dezvoltării și întăririi cunoștințelor și deprinderilor practice pentru cercetările calitative și cantitative.
- Capacitatea de a formula precis rezultatele observărilor și de a face concluzii pe baza lor.
- Necesitatea dezvoltării și întăririi deprinderilor practice pentru alegerea formei necesare pentru prezentarea dării de seamă.
- Necesitatea dezvoltării și întăririi deprinderilor practice pentru determinarea preciziei măsurărilor.
- Capacitatea de a lucra cu îndreptările (ghidurile) fizico-chimice.

II. Deprinderi practice cu caracter particular

- Iscușința determinării constantei calorimetrului și a variației entalpiei de dizolvare a sării anhidre și cristalohidratului ei.
- Iscușința determinării temperaturii de topire, construirii și folosirii diagramei de fază a sistemelor bicomponente (aspirină - fenacetină).
- Iscușința cercetării influenței concentrației substanțelor reactante și a temperaturii asupra stării de echilibru a reacției chimice.
- Iscușința determinării temperaturii de fierbere, construirii graficelor și determinării concentrației pe baza lor.
- Îndemânarea efectuării alegerii condițiilor optime ale extracției, determinării coeficientului de repartiție și calculării masei substanței extrase și rămase în soluție după o extragere, după două etc.
- Dibăcia determinării temperaturii de îngheț a solvenților și soluțiilor diluate, masei moleculare a substanței, gradului de ionizare și coeficientului izotonic al electroliților slabi.
- Iscușința pregătirii soluțiilor tampon cu valoarea dată a pH-lui, determinării pH-lui lichidelor biologice prin metoda colorimetrică și a capacității soluțiilor tampon prin metoda titrimetrică.
- Dibăcia măsurării rezistenței soluțiilor, determinării constantei celulei electrolitice, calculării gradului și constantei de ionizare a electrolitului slab.
- Dibăcia măsurării forței electromotoare a pilelor galvanice și determinării potențialului standard de electrod.
- Dibăcia măsurării pH-lui soluțiilor, efectuării titrării potențiomtrice și determinării concentrațiilor acizilor și bazelor.
- Dibăcia determinării constantei de ionizare a acizilor și bazelor slabe prin metoda potențiomtrică.
- Dibăcia determinării potențialului și a potențialului standard oxido-reducător, constantei de echilibru a reacției ce decurge în electrodul redox și valorii variației energiei Gibbs.
- Dibăcia determinării conținutului cantitativ al preparatelor sulfamilidice în formele medicamentoase prin metoda titrării potențiomtrice.
- Determinarea constantei de viteză, ordinului și timpului de înjumătățire a reacției de hidroliză a zaharozei.
- Cercetarea influenței concentrației și temperaturii asupra vitezei de reacție chimică și determinarea energiei de activare a ei.

Lista întrebărilor pentru examenul la chimia fizică

1. Obiectul, problemele și metodele chimiei fizice. Rolul chimiei fizice în dezvoltarea bazei material-tehnice a R.M.
2. Etapele principale în dezvoltarea chimiei fizice. Rolul savanților naționali și de peste hotare în dezvoltarea chimiei fizice.
3. Obiectul și metodele termodinamicii. Sistemele izolate, închise și deschise. Energia internă a sistemului. Lucrul. Căldura.
4. Enunțul principiului I al termodinamicii și expresiile lui matematice.
5. Entalpia. Corelația dintre variația entalpiei și a energiei interne.
6. Entalpia. Dependența variației entalpiei reacției de temperatură. Ecuației lui Kirchhoff.
7. Procese reversibile și ireversibile în sensul chimic și termodinamic. Principiul doi al termodinamicii și expresia matematică.
8. Entropia și variația ei în sistemele izolate. Principiul trei al termodinamicii. Entropia substanțelor în stările solidă, lichidă și de vapori. Entropia absolută. Entropia standard.
9. Probabilitatea termodinamică de stare a sistemului și relația ei cu entropia. Caracterul statistic al principiului doi al termodinamicii.
10. Energia Helmholtz (potențialul izocor-izoterm) și relația ei cu lucrul maxim util.
11. Energia Gibbs (potențialul izobar-izoterm) și legătura ei cu lucrul maxim util.
12. Condițiile termodinamice ale stării de echilibru. Noțiuni despre potențialul chimic.
13. Legea acțiunii maselor pentru echilibrul chimic omogen și eterogen.
14. Constanta de echilibru a reacției chimice și modurile de exprimare a ei.
15. Ecuației izotermei reacției chimice și analiza ei.
16. Influența temperaturii asupra stării de echilibru. Ecuațiile izobarei și izocorei reacției chimice și analiza lor.
17. Calculul constantei de echilibru al procesului chimic, folosind entropiile și entalpiile standard de formare ale componentilor reacției.

18. Echilibrele eterogene (de fază). Ecuația lui Clapeyron-Clausius și aplicarea ei la procesele de evaporare, sublimare și topire.
19. Transformările de fază și echilibrele de fază. Condițiile de echilibru în sistemele eterogene. Regula fazelor Gibbs.
20. Diagrama echilibrului de fază a sistemului monocomponent (apa).
21. Diagrama echilibrului de fază a sistemelor bicomponente. Analiza termică. Noțiunea de analiză fizico-chimică (Kurnakov).
22. Soluțiile ideale ale lichidului în lichid. Legea lui Raoult. Abaterile pozitive și negative de la legea lui Raoult.
23. Compoziția fazei lichide și a vaporilor care se găsesc în echilibru. Prima lege a lui Konovalov. Diagramele: "compoziția soluției – presiunea vaporilor" și "compoziția soluției – temperatura de fierbere". Regula pârghiei.
24. Amestecurile azeotrope. Legea a doua a lui Konovalov. Distilarea amestecurilor binare. Distilarea fracționată.
25. Solubilitatea reciprocă a lichidelor. Temperaturile critice superioare și inferioare de dizolvare. Presiunea și compoziția vaporilor de asupra lichidelor reciproc insolubile. Distilarea cu vapori de apă.
26. Distribuția unei substanțe între doi solvenți insolubili. Coeficientul de distribuire. Legea repartiției a lui Nernst-Șilov. Extracția.
27. Coborârea punctului de solidificare al soluțiilor diluate. Crioscopia.
28. Creșterea punctului de fierbere al soluțiilor diluate. Ebullioscopia.
29. Disocierea electrolică a apei. Produsul ionic al apei.
30. Exponentul de hidrogen (pH) ca măsură cantitativă a acidității și bazicității active. Scara empirică a acidității active.
31. Soluțiile-tampon: acetat, fosfat, amoniacală și bicarbonat.
32. Mecanismul acțiunii-tampon.
33. Capacitatea de tamponare și factorii ce influențează asupra mărimii ei.
34. Importanța practică și biologică a soluțiilor-tampon.
35. Metodele colorimetrică-tampon și a lui Michaelis de determinare a pH-lui.
36. Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți. Conductibilitatea electrică specifică și dependența ei de concentrația soluției.
37. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluțiilor de electroliți și dependența ei de diluție. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluțiilor la diluția infinită.

38. Vitezele absolute de migrare a ionilor și mobilitatea ionilor. Legea lui Kohlrausch (legea mișcării independente a ionilor în soluții la diluția infinită).

39. Conductometria. Titrarea conductometrică și aplicarea ei în practica farmaceutică.

40. Determinarea conductometrică: a) a gradului și constantei de disociere al electroliților slabi; b) a coeficientului de conductibilitate electrică a electroliților tari; c) a produsului ionic al apei; d) a solubilității sărurilor puțin solubile.

41. Potențialul de electrod. Potențialul de electrod standard. Ecuația Nernst pentru potențialul de electrod.

42. Pilele galvanice reversibile și ireversibile. Dependența forței electromotoare (FEM) de concentrația electroliților. Ecuația Nernst.

43. Electrocul de hidrogen, electrocul standard de hidrogen și potențialele lor. Determinarea pH cu ajutorul pilei de hidrogen – hidrogen.

44. Electrocul de calomel. Determinarea pH-ului cu ajutorul pilei de hidrogen – calomel.

45. Electrozii de sticlă și clorură de argint. Titrarea potențiomtrică și aplicarea ei în practica farmaceutică.

46. Determinarea forței electromotoare a pilelor galvanice și a potențialului de electrod.

47. Pilele galvanice de concentrație. Deducerea ecuației pentru determinarea forței electromotoare a pilelor de concentrație.

48. Potențialul de difuziune. FEM sumară a pilelor de concentrație.

49. Electrozii redox și pilele galvanice de oxido-reducere. Deducerea ecuației pentru potențialul redox (ecuația lui Nernst-Peters).

50. Electrocul de chinhidronă. Determinarea pH-ului cu ajutorul pilei de chinhidronă – calomel.

51. Electroliza și procesele de electrod. Polarizarea chimică și de concentrație a electrozilor.

52. Tensiunea de descompunere a electrolitului. Potențialul de descărcare a ionilor și supratensiunea. Polarografia și aplicarea ei în practica farmaceutică.

53. Reacțiile simple și compuse, omogene și eterogene. Viteza reacțiilor chimice omogene. Influența diferitor factori asupra vitezei de reacție. Molecularitatea și ordinul reacției. Ecuațiile cineticii reacțiilor de ordinul zero.

54. Reacțiile monomoleculare ireversibile. Ecuațiile pentru constanta de viteză a reacțiilor de ordinul I. Timpul de înjumătățire.

55. Reacțiile bimoleculare (ireversibile). Ecuațiile pentru constanta de viteză a reacțiilor de ordinul doi. Timpul de înjumătățire.

56. Reacțiile trimoleculare. Ecuațiile pentru constanta de viteză a reacțiilor de ordinul trei. Timpul de înjumătățire.

57. Reacțiile de ordinul pseudo-întâi. Metodele de determinare a ordinului reacției.

58. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul întâi.

59. Reacțiile complexe: paralele, conjugate și consecutive.

60. Influența temperaturii asupra vitezei reacțiilor chimice. Ecuația lui Arrhenius. Metodele de determinare a energiei de activare.

61. Teoria ciocnirilor active a lui Arrhenius. Numărul de molecule active. Energia de activare.

62. Teoria vitezei absolute a reacțiilor chimice (stării de tranziție, complexului activat).

63. Reacții în lanț. Stadiile elementare ale reacției în lanț. Reacții în lanț liniar și ramificat.

64. Reacții fotochimice. Legea echivalenței fotochimice a lui Einstein. Randamentul cuantic.

65. Particularitățile reacțiilor eterogene. Ecuațiile cineticii și ordinul reacțiilor eterogene. Domeniul cinetic și de difuziune al proceselor eterogene.

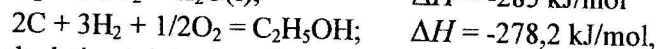
66. Cataliza omogenă. Mecanismul de acțiune al catalizatorului. Energia de activare a reacțiilor catalitice. Cataliza cu acizi și baze.

67. Cataliza eterogenă. Teoriile catalizei eterogene (a multipleților, ansamblurilor și electronice).

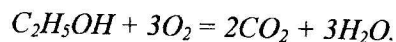
PROBLEME PENTRU LUCRĂRILE PRACTICE ȘI DE LABORATOR

Pentru lucrarea de laborator nr.1

1. În baza următoarelor date



calculați entalpia de ardere (kJ/mol) a etanolului conform ecuației chimice:



R: -1364,8 kJ/mol

2. Calculați entalpia (kJ/mol) reacției de formare a benzenului conform ecuației $6C + 3H_2 = C_6H_6$, dacă entalpiile de ardere ale hidrogenului, carbonului, benzenului sunt respectiv egale cu -285 kJ/mol; -394 kJ/mol; -3282,4 kJ/mol.

R: 63,4 kJ/mol

3. Entalpiile de formare a oxidului de calciu, oxidului de carbon (IV) și carbonatului de calciu din substanțe simple sunt respectiv egale cu -636,9 kJ/mol, -394 kJ/mol și -1208,6 kJ/mol. Calculați efectul termic (kJ/mol) al reacției de descompunere a carbonatului de calciu conform ecuației $CaCO_3 = CaO + CO_2$.

R: 177,7 kJ/mol

Pentru lucrarea de laborator nr. 2

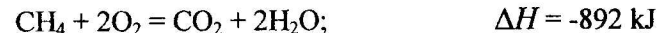
1. Entalpia molară de vaporizare a benzenului este egală cu 30,92 kJ/mol. Determinați variația energiei interne (kJ) la vaporizarea a 200 g benzen la temperatura de 20°C, considerând că vaporii benzenului se supun legii gazelor ideale și volumul benzenului lichid este mic comparabil cu volumul vaporilor benzenului.

R: 72,92 kJ

2. Determinați variația energiei interne (kJ) la vaporizarea a 100 g de apă la 20°C, considerând că vaporii apei se supun legii gazelor ideale și volumul apei lichide poate fi omis. Entalpia specifică de vaporizare a apei este egală cu 2451 J/g.

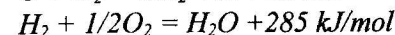
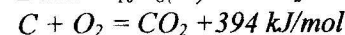
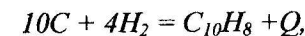
R: 231,6 kJ

3. Calculați efectul termic (kJ/mol) al reacției $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$ pornind de la următoarele date:



R: -104,0 kJ

4. Calculați entalpia de formare a naftalinei la presiune constantă și temperatura 18°C:



Valoarea entalpiei de ardere a naftalinei este dată la volum constant și temperatura 18°C, iar entalpia de formare a CO_2 și H_2O – la presiune constantă și la aceeași temperatură.

R: -86,84 kJ

5. Calculați entalpia integrală de dizolvare (kJ/mol) completă a sării anhidre de sulfat de cupru la 20°C, știind că entalpia de dizolvare a cristalohidratului de sulfat de cupru $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ la temperatura de 20°C este egală cu +11,94 kJ/mol, iar entalpia de hidratare a sării anhidre de sulfat de cupru la trecerea ei în cristalohidrat este egală cu -78,5 kJ/mol.

R: -66,56 kJ

Pentru lucrarea de laborator nr.3

1. Mașina ideală Carnot primește vapori la $t_1 = 250^\circ C$ și elimină la $t_2 = 40^\circ C$. Determinați randamentul mașinii termice.

R: 40,75%

2. În ciclul reversibil Carnot de la sursa de căldură la temperatura 0°C , se ia 419 kJ de căldură și se transmite corpului cu temperatura 77°C . Calculați lucrul ce se consumă la efectuarea ciclului.

R: -118,18 kJ

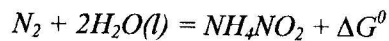
3. Determinați variația entropiei la vaporizarea 250 g de apă la 25°C , dacă căldura molară de vaporizare a apei la această temperatură este egală cu 44,08 kJ/mol.

R: 2054,4 J/K

4. Determinați variația sumară a entropiei la încălzirea 1 mol de apă de la temperatura de topire până la evaporarea completă la temperatura de fierbere. Căldura de topire a gheții este 335,2 J/g, căldura de vaporizare a apei este egală cu 2260 J/g, capacitatea calorică a apei este 4,188 J/g·K.

R: 154,8J/K

5. Determinați variația potențialului izobar-izoterm pentru reacția:



și trageți concluzia despre posibilitatea decurgerii reacției în condiții standarde, dacă $\Delta G^0(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 115,94 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^0(\text{N}_2) = 0$, $\Delta G^0(\text{H}_2\text{O}) = -273,5 \text{ kJ/mol}$.

R: 590,94 kJ/mol

6. Folosind mărimile ΔH^0_{298} și S^0_{298} din tabel, calculați ΔG^0_{298} pentru următoarele procese:

- $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3(\text{g})$
- $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Determinați în ce direcție decurg procesele apropiindu-se de echilibru.

- R: a) -68,80 kJ/mol
b) -28,71 kJ/mol
c) -228,64 kJ/mol

Pentru lucrarea de laborator nr.4

1. Constanta de echilibru (K_p) a reacției $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ la 600°C este aproximativ egală cu $1,67 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{N}$. Determinați K_c a reacției la temperatura dată.

R: 12,12 l/mol

2. Concentrațiile inițiale ale oxidului de carbon (II) și vaporilor de apă sunt egale cu 0,08 mol/l. Determinați concentrațiile de echilibru ale CO , H_2O și H_2 în sistemul $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, dacă concentrația de echilibru a CO_2 este 0,05 mol/l. Calculați constanta de echilibru a reacției.

R: $c(\text{CO}) = c(\text{H}_2\text{O}) = 0,03 \text{ mol/l}$
 $c(\text{CO}_2) = c(\text{H}_2) = 0,05 \text{ mol/l}$
 $K_c = 2,78$

3. Determinați componentele amestecului în momentul de echilibru pentru reacția $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, dacă la $930,5^{\circ}\text{C}$, constanta de echilibru K_c este egală cu 1 și până la reacție în vas au fost amestecate:

- 3 mol CO și 4 mol H_2O
- 6 mol CO și 4 mol H_2O
- 10 mol CO și 4 mol H_2O
- 20 mol CO și 4 mol H_2O

Cum influențează cantitatea substanțelor inițiale asupra deplasării echilibrului reacției?

- R: a) 1,714 mol
b) 2,4 mol
c) 2,86 mol
d) 3,33 mol

Pentru lucrarea de laborator nr.5

1. Determinați variația energiei interne la vaporizarea 100 g apă la 20°C , admitând că vaporii se supun legii gazelor perfecte și volumul lichidului se neglijează în comparație cu volumul vaporilor. Căldura (entalpia) specifică de vaporizare a apei este 2451 J/g.

R: 231,6 kJ

2. Determinați cantitatea de lucru (J) la dilatarea 110 g oxid de carbon (IV) de la 50 l până la 175 l la temperatura 290 K.

R: 7551 J

3. Ce cantitate de căldură se degajă la comprimarea izotermă a 100 g de oxid de carbon (IV) la 0° de la 50 l până la 10 l?

R: -8302,2 J

4. Calculați entalpia de formare a NH₄Cl conform reacției NH₃+HCl=NH₄Cl, dacă entalpiile de formare a NH₃, HCl și NH₄Cl din substanțele simple corespunzător sunt egale - 46,09 KJ/mol; -92,18 KJ/mol; -317,6 KJ/mol.

R: -179,33 kJ/mol

5. Folosiți valorile tabelare ale entalpiilor standard de formare ΔH°₂₉₈, calculați ΔH°₂₉₈ și Q_p pentru reacția NH₃+ HCl_(g)=NH₄Cl_(g).

R: ΔH°₂₉₈=-176,9 kJ;

6. Determinați diferența dintre entropia 1g de apă la 0°C și 100°C (presiune normală), admitând că capacitatea calorică a apei este constantă și egală cu 4,19 J/g K.

R: 1,307 kJ

7. Folosind valorile tabelare ΔH°₂₉₈ și S°₂₉₈ ale tuturor substanțelor participante la reacție, calculați variația potențialului izobar în condiții standard (ΔG°₂₉₈) ale reacției de clorurare a metanului CH₄ + Cl₂ = CH₃Cl(g) + HCl.

R: -102,93 kJ/mol

8. Oxidarea glucozei în organism are loc conform reacției C₆H₁₂O_{6(s)} + 6O_{2(g)} = 6CO_{2(g)} + 6H₂O_(l). Calculați variația entalpiei (ΔH°₂₉₈) a procesului de oxidare a glucozei.

R: -2802,8 kJ/mol

9. Constanta de echilibru K_p a reacției 4HCl + O₂=2H₂ + 2Cl₂ la 386°C și presiunea 101325 N/m² este egală cu 8, 01·10⁻⁴. Calculați K_c a reacției la temperatura indicată.

R: 4388 l/mol

10. În starea de echilibru a sistemului N₂ + 3H₂ = 2NH₃, concentrația azotului este egală cu 0,3 mol/l, a hidrogenului -0,9 mol/l, a amoniacului -0,4 mol/l. Calculați constanta de echilibru a reacției și concentrațiile inițiale ale azotului și hidrogenului.

R: K_c = 0,7316 l²/mol²,
c₀(N₂) = 0,5 mol/l,
c₀(H₂) = 1,5 mol/l

Pentru lucrarea de laborator nr.6

1. Calculați numărul gradelor de libertate a sistemului alcătuit din următoarele părți componente:

- soluția sulfatului de sodiu și vapori de apă;
- soluția sulfatului de sodiu, cristale de gheață și vapori de apă;
- soluția sulfatului de sodiu, cristale de gheață, cristale Na₂SO₄·10H₂O și vapori de apă;
- soluția sulfatului de sodiu, cristale Na₂SO₄·10H₂O, Na₂SO₄ și vapori de apă;

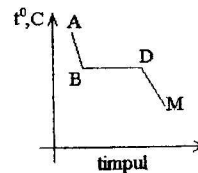
R: a) 2; b) 1; c) 0; d) 0.

2. Calculați numărul gradelor de libertate în sistemul plumb - zinc, dacă din topitura Pb - Zn:

- se separă cristale de Pb;
- se separă cristale de Zn;
- concomitent, se separă cristale de plumb și zinc.

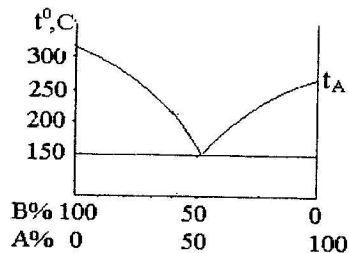
R: a) 1; b) 1; c) 0;

3. După curba de răcire a unei substanțe nevolatile pure, determinați numărul gradelor de libertate ale sistemului pe porțiunile AB, BD, DM:



R: AB (l=1); BD (l=0); DM (l=1)

4. Utilizând diagrama sistemului binar, determinați masa și compoziția fazei lichide și solide, pentru sistemul obținut din 60 g de substanță A și 140 g de substanță B la 200°C:



$$\begin{aligned} R: \omega(A) &= 42\% \\ m_{\text{top}} &= 142,86 \text{ g} \\ m_{\text{solid}} &= 57,14 \text{ g} \end{aligned}$$

Pentru lucrarea de laborator nr. 7

1. Calculați presiunea vaporilor saturați ai apei (N/m^2) deasupra soluției alcătuite din 50 g de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) și 900 g apă, dacă presiunea vaporilor saturați ai apei la temperatura de 50°C este egală cu 12334 N/m^2 .

$$R: P_A = 12137 \text{ N/m}^2$$

2. Calculați cantitatea de substanță de neelectrolit (mol) care trebuie dizolvată în 50 mol de eter pentru a micșora tensiunea vaporilor de eter cu 2666 N/m^2 . Presiunea vaporilor saturați ai eterului la temperatura de 30°C este egală cu $8,64 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$.

$$R: 1,59 \text{ mol}$$

3. În 200 g de acetonă s-au dizolvat 10,5 g de neelectrolit. Presiunea vaporilor deasupra soluției este egală cu $21854,40 \text{ N/m}^2$. Tensiunea vaporilor de acetonă ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) la aceeași temperatură este egală cu $23939,35 \text{ N/m}^2$. Calculați masa moleculară a neelectrolitului.

$$R: 32 \text{ g/mol}$$

4. Calculați coeficientul izotonic al CaCl_2 în soluția alcătuită din 66,6 g de clorură de calciu și 90 g apă la temperatura de 90°C, dacă la această temperatură presiunea vaporilor saturați ai apei deasupra soluției este egală cu 56690 N/m^2 și presiunea vaporilor saturați ai apei este egală cu 70101 N/m^2 .

$$R: i = 1,79$$

5. Calculați scăderea relativă a presiunii de vapori saturați ai apei deasupra soluției alcătuite din 0,1 mol de sulfat de sodiu dizolvat în 900 g apă la temperatura de 70°C, dacă gradul aparent de disociere a Na_2SO_4 în soluție este de 80%.

$$R: 5,19 \cdot 10^{-3}$$

Pentru lucrarea de laborator nr. 8

1. Acidul adipic are aceeași masă molară în ambii solvenți. La temperatura de 18°C soluția apoasă a acidului adipic cu concentrația 12,1 g/l se află în echilibru cu soluția eterică a acestui acid cu concentrația de 2,2 g/l. Determinați concentrația soluției eterice a acidului adipic care se află în echilibru cu soluția apoasă ce conține 4,84 g/l de acid.

$$R: 0,88 \text{ g/l}$$

2. Determinați concentrația iodului în apă, dacă după amestecarea soluției cu CCl_4 , concentrația iodului în stratul CCl_4 este 0,1088 mol/l. Coeficientul de repartiție al iodului între apă și CCl_4 este egal cu 0,0117.

$$R: 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

3. La 25°C soluția ce conține 10,53 g/l de fenol în alcool amilic se află în echilibru cu soluția apoasă ce conține 0,658 g/l de fenol. Calculați cantitatea care va fi obținută din 0,5l soluție apoasă cu concentrația 37,6 g/l în cazul extragerii duble cu alcool amilic? Pentru fiecare extragere se ia 100 ml de alcool amilic. Fenolul are masa molară normală și în apă și în alcool amilic.

$$R: 17,73 \text{ g}$$

4. Soluția apoasă, ce conține 0,2 g/l de iod se amestecă cu 60 ml de sulfură de carbon (CS_2). Determinați gradul de extragere a iodului în % la o singură extragere cu 60 cm^3 și extragerea triplă cu porții de CS_2 câte

20 cm³. Coeficientul de repartiție a iodului între apă și CS₂ este egal cu 0,0017. Iodul are masa molară normală și în apă și în CS₂.

$$R: \gamma_1 = 97,24\% \\ \gamma_2 = 99,95\%$$

5. La repartiția acidului acetic între CCl₄ și apă au fost obținute următoarele concentrații:

C în CCl ₄ , g/l:	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1
C în apă, g/l:	48,7	54,2	76,4	93,0	107,0

Acidul acetic în soluție apoasă are masa molară normală. Scrieți expresia matematică a legii de repartiție pentru sistemul dat și calculați masa molară a acidului acetic în CCl₄:

$$R: K = \frac{(c_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{H}_2\text{O}})^n}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{CCl}_4}} \quad n = \frac{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{CCl}_4}} = 1,96 \\ M_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{CCl}_4} = 117,6 \text{ g/mol}$$

Pentru lucrarea de laborator nr.9

1. Calculați presiunea osmotică a soluției de glucoză cu partea de masă de 1% la temperatura de 22°C.

$$R: 72,44 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2.$$

2. Calculați presiunea osmotică a soluției la temperatura 57°C, dacă presiunea osmotică a neelectrolitului la 290 K este egală cu 4,82 · 10⁵ N/m².

$$R: 5,484 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2.$$

3. Masa molară a unui neelectrolit este egală cu 123,11. Cât neelectrolit trebuie să se conțină în 1 l de soluție pentru a crea la 20°C presiunea osmotică egală cu 4,56 · 10⁵ N/m².

$$R: 23,04 \text{ g.}$$

4. Calculați coeficientul izotonic al MgCl₂ în soluția cu concentrația 0,1 mol/l, dacă gradul aparent de disociere a MgCl₂ este egal cu 0,75.

$$R: 2,5.$$

5. Calculați gradul aparent de disociere (%) a clorurii de sodiu cu concentrația 0,25 mol/l la temperatura de 18°C, dacă ea este izotonică cu o soluție de glucoză (C₆H₁₂O₆) cu concentrația de 0,44 mol/l.

$$R: 76\%.$$

6. Calculați temperatura de solidificare a soluției de glucoză de 3,6%, dacă densitatea soluției este egală cu 1,014 g/cm³

$$R: -0,381^\circ\text{C}.$$

7. Temperatura de fierbere a eterului este egală cu 34,5°C. Calculați temperatura de fierbere (°C) a soluției ce conține 1 g de naftalină (C₁₀H₈) în 20 g eter, dacă E_{eter} = 2,0 $\frac{\text{g} \cdot \text{K}}{\text{mol}}$

$$R: 35,28^\circ\text{C}.$$

8. Calculați micșorarea temperaturii de îngheț (°C) a soluției de clorură de sodiu cu partea de masă 5,85% și gradul de disociere 90 %, dacă K_{H₂O} = 1,86 $\frac{\text{g} \cdot \text{K}}{\text{mol}}$.

$$R: 3,56^\circ\text{C}.$$

9. Determinați temperatura de îngheț (°C) a soluției apoase de alcool metilic (CH₃OH) cu partea de masă de 45%.

$$R: -47,5^\circ\text{C}.$$

10. Soluția ce conține 2 moli de clorură de zinc în 1000 g de apă îngheață la temperatura de -5,49°C. Calculați gradul aparent de disociere (%) a sării în soluție.

$$R: 23,8\%.$$

11. Gradul aparent de disociere a hidroxidului de sodiu în soluția ce conține 4,1 g NaOH în 200 g apă este egal cu 88%. Calculați temperatura de fierbere ($^{\circ}\text{C}$) a acestei soluții. $E_{H_2O} = 0,516 \frac{\text{g} \cdot \text{K}}{\text{mol}}$

R: 100,5 $^{\circ}\text{C}$.

12. Calculați coeficientul izotonic și osmotic al soluției NaCl cu partea de masă 1,17%, dacă micșorarea temperaturii de congelare este 0,725 $^{\circ}\text{C}$ și densitatea soluției este de 1,007 g/cm 3 .

R: 1,94, 0,97.

Pentru lucrarea de laborator nr.10

1. Calculați pH-ul soluției, dacă $a_{H^+} = 4,36 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

R: pH = 5,36

2. pH = 6,763. Calculați activitatea ionilor de H^+ în soluție.

R: $a(H^+) = 1,73 \cdot 10^{-7}$ mol/l

3. Determinați concentrația ionilor de hidrogen și hidroxil în soluție la 25 $^{\circ}\text{C}$, dacă pH = 3,24.

R: $c(H^+) = 3,42 \cdot 10^{-4}$ mol/l
 $c(OH^-) = 2,947 \cdot 10^{-11}$ mol/l

4. Calculați pH-ul soluției-tampon alcătuite din 30 ml CH_3COOH cu concentrația 0,1 mol/l și 50 ml CH_3COONa cu concentrația 0,05 mol/l.

R: pH = 4,68

5. Calculați pH-ul soluției-tampon alcătuite din 20 ml NH_4OH cu concentrația 0,2 mol/l și 60 ml NH_4Cl cu concentrația 0,1 mol/l la $t=25^{\circ}\text{C}$.

R: pH = 9,1

6. Calculați pH-ul soluției-tampon, formate din 90 ml soluție NaH_2PO_4 cu concentrația de 0,2 mol/l și 60 ml Na_2HPO_4 cu concentrația de 0,4 mol/l. Constanta de disociere electrolică a H_2PO_4^- este egală cu $1,54 \cdot 10^{-7}$ la $t=25^{\circ}\text{C}$.

R: pH = 6,94

7. La 10 ml de plasmă a sângelui trebuie de adăugat 0,8 ml NaOH cu concentrația 0,1 mol/l pentru a schimba pH de la 7,4 la 9,4, pe când soluție de HCl cu concentrația de 0,2 mol/l e nevoie de 10 ml, pentru a schimba pH-ul de la 7,4 la 3,4. De calculat capacitatea de tamponare a plasmiei sângelui după bază și acid.

R: $\beta(\text{NaOH}) = 4 \text{ mmol/l}$
 $\beta(\text{HCl}) = 50 \text{ mmol/l}$

Pentru lucrarea de laborator nr.11

1. Calculați constanta celulei, dacă rezistența soluției de KCl cu concentrația de 0,02 mol/l la temperatura 293 K este de 3000 Ω .

R: $D = 750 \text{ m}^{-1}$

2. Rezistența soluției de NaCl cu concentrația de 0,05 mol/l este egală cu 93,50 Ω . Suprafața electrozilor e de 2 cm 2 , distanța dintre ei – de 1 cm. Calculați conductivitatea electrică și conductibilitatea electrică echivalentă a soluției de clorură de sodiu.

R: $\chi = 1,07 \text{ S/m}$;
 $\lambda_C = 2,14 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$.

3. O celulă destinată pentru măsurarea conductibilității electrice în care se află soluția de 0,02 mol/l KCl la 291 K are rezistența de 35,16 Ω și conductibilitatea electrică specifică de 0,24 S/m, iar în cazul în care în ea se află soluția de 0,1 mol/l de acid acetic, are rezistența 179 Ω . Calculați gradul și constanta de disociere a acidului acetic.

R: $\alpha = 1,40\%$, $K = 1,84 \cdot 10^{-5}$ mol/l

4. Conductibilitatea electrică specifică a soluției de $Mg(NO_3)_2$ cu partea de masă de 5% la 291 K este egală cu 4,38 S/m. Densitatea soluției este egală cu $1,038 \text{ g/cm}^3$. Calculați gradul de disociere (coeficientul conductibilității electrice) a lui $Mg(NO_3)_2$ în soluția dată.

$$R: f_i = 58,55\%$$

5. Calculați produsul ionic, gradul și constanta de disociere a apei la 291 K, dacă conductibilitatea electrică specifică a apei este $4 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$.

$$R: \alpha = 1,477 \cdot 10^{-9}$$

$$K(H_2O) = 0,67 \cdot 10^{-14}$$

$$K = 1,206 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$$

6. Conductibilitatea electrică specifică a soluției de acid acetic $0,01 \text{ mol/l}$ la 298 K este $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$. Conductibilitatea electrică echivalentă la diluția infinită este $390,7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$. Calculați pH-ul acestei soluții.

$$R: \text{pH} = 3,4$$

7. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluțiilor de $NaNO_3$, CH_3COONa și CH_3COOAg la diluția infinită corespunzător sunt egale cu $1,058 \cdot 10^{-2}$, $7,77 \cdot 10^{-3}$ și $8,84 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$. Calculați conductibilitatea electrică echivalentă a soluției de $AgNO_3$ la diluția infinită.

$$R: \lambda_0(AgNO_3) = 1,171 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$$

8. Conductibilitatea electrică specifică a soluției KCl cu concentrația de $0,001 \text{ mol/l}$, disociată complet, este $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$, mobilitatea ionilor de K^+ la 291 K este $6,39 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$. Calculați viteza de migrare absolută a ionilor de K^+ și Cl^- .

$$R: v_0(K^+) = 6,62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$$

$$v_0(Cl^-) = 6,84 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$$

9. La titrarea conductometrică a 25 cm^3 soluție de HCl cu soluție de hidroxid de sodiu $1,5 \text{ mol/l}$ au fost obținute următoarele rezultate:

V(NaOH), cm^3	0	4,5	6,25	10
χ , S/m	0,872	0,215	0,290	0,552

Determinați concentrația acidului clorhidric.

$$R: c(HCl) = 0,285 \text{ mol/l}$$

Pentru lucrarea de laborator nr.12

1. Calculați potențialul electrodului de cadmiu la 298 K care se află în contact cu o soluție cu activitatea ionilor de cadmiu $0,005 \text{ mol/kg}(H_2O)$.

$$R: \varphi_{Cd^{2+}/Cd} = -0,471 \text{ V}$$

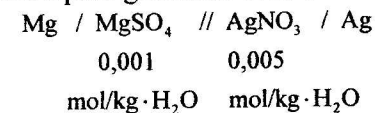
2. Calculați potențialul electrodului de argint în soluția $AgNO_3$ cu concentrația $1 \text{ mol/kg}(H_2O)$ la 298 K. De efectuat calculele ținând cont de tăria ionică a soluției.

$$R: \varphi_{Ag^+/Ag} = 0,784 \text{ V}$$

3. Calculați la 298 K potențialul electrodului de aluminiu ce se află în contact cu 120 ml soluție care conține $0,1 \text{ g}$ clorură de aluminiu acceptând gradul de ionizare a sării egal cu 1. La calcule luați în seamă tăria ionică a soluției.

$$R: \varphi_{Al^{3+}/Al} = -1,72 \text{ V}$$

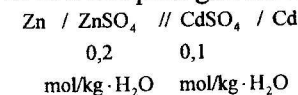
4. Calculați f.e.m. a pilei galvanice la 298 K:



ținând cont de coeficienții ionici medii de activitate a $MgSO_4$ și $AgNO_3$, acceptând gradul de disociere a electroliților în soluții egal cu unu.

$$R: E = 3,116 \text{ V}$$

5. Calculați f.e.m. la 298 K a pilei galvanice



ținând cont de coeficienții medii ionici de activitate a $ZnSO_4$ și $CdSO_4$. Gradul aparent de disociere a $CdSO_4$ în soluție este de 60%, iar a $ZnSO_4$ – de 40%.

$$R: E = 0,360 \text{ V}$$

6. La 298 K porțiunea punții potențiometrice ce corespunde pilei Weston este de $0,712 \text{ m}$, iar pentru pila galvanică care constă din electrodul de zinc și unul standard de hidrogen este de $0,554 \text{ m}$. Calculați potențialul electrodului de zinc.

$$R: \varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,792 \text{ V}$$

Pentru lucrarea de laborator nr.13

1. F.e.m. a pilei galvanice alcătuite din electrozii de hidrogen și calomel cu soluția KCl saturată la temperatura 298 K este de 0,760 V. Calculați pH-ul soluției.

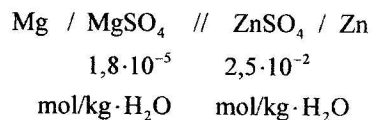
$$R: \text{pH} = 8,74$$

2. O pilă galvanică este alcătuită din electrodul de calomel cu concentrația KCl de 1 mol/l și electrodul de hidrogen care contactează cu suc gastric pH-ul căruia este necunoscut. Calculați pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen ale sucului gastric dacă f.e.m. a pilei la 298 K este de 0,373 V.

$$R: \text{pH} = 1,53$$

$$a(\text{H}^+) = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

3. Calculați f.e.m. și variația energiei Gibbs la 298 K pentru pila galvanică:



La calcule acceptați coeficienții ionici medii ai electroliților și gradul lor de disociere egal cu unu.

$$R: E = 1,7 \text{ V. } \Delta G = 3,099 \cdot 10^5 \text{ J}$$

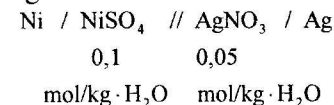
4. Soluția de HCl se titrează potențimetric cu soluția de NaOH cu concentrația de 1 mol/l. În baza datelor obținute, determinați masa HCl în soluția titrată.

V(NaOH), ml	0	0,5	0,9	0,99	1,0	1,01	1,1	1,5	2,0
$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$, mV	398	416	457	516	693	870	929	970	988

$$R: 0,036 \text{ g.}$$

Pentru lucrarea de laborator nr.14

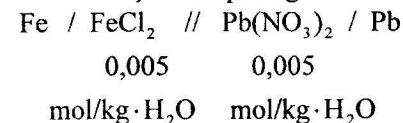
1. Calculați f.e. m pilei galvanice la 298 K:



ținând cont de coeficienții ionici medii de activitate ai NiSO_4 și AgNO_3 , acceptând gradul de disociere a electroliților în soluții egal cu unu.

$$R: E = 1,042 \text{ V}$$

2. Alcătuiți schema funcționării pilei galvanice:



Calculați f.e.m. și energia Gibbs a acestei pile. La calcule țineți cont de coeficienții ionici medii de activitate a FeCl_2 și $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, acceptând gradul de disociere a electroliților în soluții egal cu unu.

$$R: E = 0,21 \text{ V}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -4,13 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

3. Calculați pH și pOH, dacă f.e.m. a pilei galvanice, compuse din electrodul de calomel cu concentrația de KCl 1 mol/l și electrodul de hidrogen ce contactează cu soluția examinată la 298 K este egală cu 0,297 V.

$$R: \text{pH} = 0,24; \text{pOH} = 13,76$$

4. O pilă galvanică este compusă din electrodul de hidrogen, scufundat în sânge și electrodul de calomel cu concentrația KCl 1 mol/l. Calculați valoarea pH-ului și activitatea ionilor de hidrogen a sângelui la 298 K, dacă f.e.m. a pilei este de 0,718V.

$$R: \text{pH} = 7,37; a(\text{H}^+) = 4,27 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Pentru lucrarea de laborator nr.15

1. Calculați f.e.m a pilei de concentrație, compusă din electrozi de hidrogen care se află în contact cu soluții HNO_3 cu concentrația de 0,01 și 0,005 mol/kg(H_2O) la 298 K. Gradul de disociere a acidului azotic în soluție se acceptă ca fiind egal cu unu.

$$\text{R: } E = 0,0178 \text{ V}$$

2. Calculați pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen în care potențialul electrodului de chinhidronă, măsurat în raport cu electrodul standard de hidrogen la 298 K, este de 0,514 V.

$$\text{R: } \text{pH} = 3,13; a(\text{H}^+) = 7,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

3. F.e.m. a pilei galvanice, compuse din electrodul de calomel cu soluția saturată clorură de potasiu și electrodul de chinhidronă care se află în contact cu soluția studiată la 298 K este de 0,360 V. Calculați pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen în această soluție.

$$\text{R: } \text{pH} = 1,478; a(\text{H}^+) = 3,327 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

4. Câți electroni participă în procesul de oxidoreducere, dacă $\varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} = 0,180 \text{ V}$ și $\varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} = 0,150 \text{ V}$ la 298 K și în sistem forma oxidată este de 10 ori mai mare în comparație cu cea redusă?

$$\text{R: } 2$$

5. Potențialul standard de oxidoreducere al sistemului piruvatlactat este $\varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} = 0,185 \text{ V}$. Calculați partea de masă a formei oxidate în sistem, dacă potențialul redox în mediul cu $\text{pH}=7,0$ la 298 K este 0,22 V. În procesul de oxidoreducere participă doi electroni.

$$\text{R: } \omega(\text{ox}) = 93,86\% \\ \omega(\text{red}) = 6,14\%$$

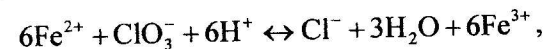
6. Calculați potențialul redox standard la 298 K, dacă viteza de oxidare și în sistem partea de masă a formei oxidate este de 40%, iar a celei reduse - de 60%. În reacția de oxidoreducere ia parte un electron.

$$\text{R: } \varphi_{\text{ox/red}} = 0,18 \text{ V}$$

7. Calculați concentrația ionilor de hidrogen în soluție, dacă potențialul de oxidoreducere a sistemului $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ este egal cu 1,61 V, iar concentrațiile ionilor de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și Cr^{3+} corespunzător cu 1 mol/l și 10^{-6} mol/l .

$$\text{R: } c(\text{H}^+) = 14,89 \text{ mol/l}$$

8. Calculați f.e.m. a sistemului de oxidoreducere:



dacă $\text{pH}=3,5$, iar concentrațiile ionilor Fe^{2+} , ClO_3^- , Cl^- , Fe^{3+} corespunzător sunt egale cu 10^{-2} , 10^{-2} , 1,0 și 1,5 mol/l.

$$\text{R: } E_{\text{ox/red}} = 0,591 \text{ V}$$

Pentru lucrarea de laborator nr.16

1. Calculați activitatea ionilor de cobalt (II) în soluția de clorură de cobalt la 298 K, dacă potențialul electrodului de cobalt în această soluție este - 0,3078 V.

$$\text{R: } a(\text{Co}^{2+}) = 9,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}(\text{H}_2\text{O})$$

2. În 200 g de apă se conțin 2,4074 g de sulfat de magneziu. Calculați coeficientul mediu de activitate a ionilor de Mg^{2+} în această soluție la 298 K, dacă potențialul electrodului de magneziu în soluție este egal cu -2,434 V. Gradul de disociere a sulfatului de magneziu în soluția dată e de 26,7%.

$$\text{R: } \gamma(\text{Mg}^{2+}) = 0,148$$

Pentru lucrarea de laborator nr.15

1. Calculați f.e.m a pilei de concentrație, compusă din electrozi de hidrogen care se află în contact cu soluții HNO_3 cu concentrația de 0,01 și 0,005 mol/kg(H_2O) la 298 K. Gradul de disociere a acidului azotic în soluție se acceptă ca fiind egal cu unu.

$$\text{R: } E = 0,0178 \text{ V}$$

2. Calculați pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen în care potențialul electrodului de chinhidronă, măsurat în raport cu electrodul standard de hidrogen la 298 K, este de 0,514 V.

$$\text{R: } \text{pH} = 3,13; a(\text{H}^+) = 7,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

3. F.e.m. a pilei galvanice, compuse din electrodul de calomel cu soluția saturată clorură de potasiu și electrodul de chinhidronă care se află în contact cu soluția studiată la 298 K este de 0,360 V. Calculați pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen în această soluție.

$$\text{R: } \text{pH} = 1,478; a(\text{H}^+) = 3,327 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

4. Câți electroni participă în procesul de oxidoreducere, dacă $\varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} = 0,180 \text{ V}$ și $\varphi^{\circ} = 0,150 \text{ V}$ la 298 K și în sistem forma oxidată este de 10 ori mai mare în comparație cu cea redusă?

$$\text{R: } 2$$

5. Potențialul standard de oxidoreducere al sistemului piruvat-lactat este $\varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} = 0,185 \text{ V}$. Calculați partea de masă a formei oxidate în sistem, dacă potențialul redox în mediul cu $\text{pH}=7,0$ la 298 K este 0,22 V. În procesul de oxidoreducere participă doi electroni.

$$\text{R: } \omega(\text{ox}) = 93,86\% \\ \omega(\text{red}) = 6,14\%$$

6. Calculați potențialul redox standard la 298 K, dacă $\varphi_{\text{ox/red}} = 0,17 \text{ V}$ și în sistem partea de masă a formei oxidate este de 40%, iar a celei reduse – de 60%. În reacția de oxidoreducere ia parte un electron.

$$\text{R: } \varphi_{\text{ox/red}} = 0,18 \text{ V}$$

7. Calculați concentrația ionilor de hidrogen în soluție, dacă potențialul de oxidoreducere a sistemului $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ este egal cu 1,61 V, iar concentrațiile ionilor de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și Cr^{3+} corespunzător cu 1 mol/l și 10^{-6} mol/l.

$$\text{R: } c(\text{H}^+) = 14,89 \text{ mol/l}$$

8. Calculați f.e.m. a sistemului de oxidoreducere:



dacă $\text{pH}=3,5$, iar concentrațiile ionilor Fe^{2+} , ClO_3^- , Cl^- , Fe^{3+} corespunzător sunt egale cu 10^{-2} , 10^{-2} , 1,0 și 1,5 mol/l.

$$\text{R: } E_{\text{ox/red}} = 0,591 \text{ V}$$

Pentru lucrarea de laborator nr.16

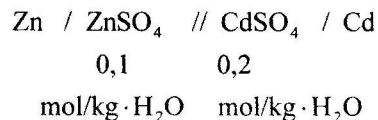
1. Calculați activitatea ionilor de cobalt (II) în soluția de clorură de cobalt la 298 K, dacă potențialul electrodului de cobalt în această soluție este - 0,3078 V.

$$\text{R: } a(\text{Co}^{2+}) = 9,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}(\text{H}_2\text{O})$$

2. În 200 g de apă se conțin 2,4074 g de sulfat de magneziu. Calculați coeficientul mediu de activitate a ionilor de Mg^{2+} în această soluție la 298 K, dacă potențialul electrodului de magneziu în soluție este egal cu -2,434 V. Gradul de disociere a sulfatului de magneziu în soluția dată e de 26,7%.

$$\text{R: } \gamma(\text{Mg}^{2+}) = 0,148$$

3. Calculați f.e.m. a pilei galvanice:



La calcule țineți cont de tăria ionică a soluției.

R: $E = 0,364 \text{ V}$

4. La 298 K electrodul de calomel cu concentrația KCl de 1 mol/l este unit cu electrodul de hidrogen care se află în contact cu soluția cu pH = 1,36. Calculați f.e.m. a pilei galvanice și potențialul electrodului de hidrogen.

R: $E = 0,363 \text{ V}$
 $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,08 \text{ V}$

5. Calculați activitatea ionilor de argint și produsul solubilității AgSCN la 298 K, dacă potențialul electrodului de argint care se află în contact cu soluția saturată de rodanură de argint este 0,447 V (în raport cu electrodul standard de hidrogen).

R: $a(\text{Ag}^+) = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$
 $PS(\text{AgSCN}) = 1,21 \cdot 10^{-12} (\text{mol/l})^2$

Pentru lucrarea de laborator nr.17

1. De câte ori va crește viteza reacției directe $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{SO}_3$ ce decurge la temperatură și volum constant, dacă se va mări presiunea de 5 ori.

R: 125 ori

2. Concentrațiile (mol/l) inițiale ale azotului, hidrogenului și amoniacului în reacția $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ sunt respectiv egale cu 1,5; 2,5; 0. Peste un timp, concentrația amoniacului devine egală cu 0,6 mol/l. Calculați cu ce vor fi egale concentrațiile (mol/l) azotului și hidrogenului în momentul respectiv de timp.

R: $c(\text{N}_2) = 1,2 \text{ mol/l}$
 $c(\text{H}_2) = 1,6 \text{ mol/l}$

3. Reacția dintre substanțele A și B se exprimă prin următoarea ecuație: $\text{A} + 2\text{B} \leftrightarrow 2\text{D}$. Concentrația inițială a substanței A este egală cu 1,5 mol/l, iar a substanței B cu 3 mol/l. Constanta vitezei reacției este egală cu $0,4 \text{ l}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1}$. Determinați vitezele (mol/l·min) reacției chimice în timpul inițial și în momentul când a reacționat 75% de substanță A.

R: $v_0 = 5,4 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$
 $v_t = 0,08438 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$

4. Reacția dintre acidul clorhidric și oxigenul se exprimă prin ecuația $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. La un moment oarecare de timp, concentrațiile au devenit egale cu $c(\text{HCl}) = 0,85 \text{ mol/l}$, $c(\text{O}_2) = 0,44 \text{ mol/l}$, $c(\text{N}_2) = 0,30 \text{ mol/l}$. Care au fost concentrațiile HCl și O₂ la începutul reacției?

R: $c_0(\text{HCl}) = 1,45 \text{ mol/l}$
 $c_0(\text{O}_2) = 0,59 \text{ mol/l}$

5. În reacția de ordinul întâi, timp de 3 ore s-a consumat jumătate din substanța inițială. Calculați timpul necesar pentru a reacționa 75% din substanța inițială în aceleași condiții.

R: 6 ore

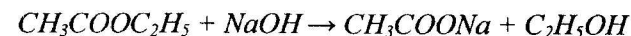
6. În urma studiului cineticii reacției de inversie a zahărului de trestie $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ cu ajutorul polarimetrului au fost obținute la 25°C următoarele date experimentale:

timpul de la începutul reacției, min.	0	30	40	∞
unghiul α, rad.	37,2	31,5	29,8	-11,7.

Calculați constanta (min⁻¹) vitezei reacției de inversie a zahărului la temperatura indicată mai sus și timpul (min) în decursul căruia a reacționat 50% de zahăr.

R: $K_{\text{med}} = 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 169 \text{ min}$

7. Constanta vitezei reacției de saponificare a acetatului de etil:



la 10°C este egală cu 2,38 l/mol·min. De cât timp va fi necesar pentru saponificarea a 80% de etilacetat, dacă se vor amesteca la 10°C 1 litru

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ cu 1 l NaOH. Concentrațiile inițiale de bază și ester sunt aceleași și sunt egale cu 0,04 mol/l. Cum se va schimba timpul reacției, dacă soluțiile inițiale se vor dilua de 10 ori?

$$\text{R: } \tau_1 = 84,03 \text{ min}$$

$$\tau_2 = 840,3 \text{ min}$$

8. Pentru determinarea ordinului reacției $\text{Cl}^- + \text{HClO}^- = \text{Cl}_2 + \text{OH}^-$ care decurge în mediu apos au fost amestecați reagenții cu concentrații egale și s-a determinat timpul în care concentrația ionilor Cl^- s-a micșorat de 2 ori. S-au obținut următoarele rezultate:

Concentrațiile inițiale, mol/l	0,1	0,05	0,03	0,02
Timpul de înjumătățire $\cdot 10^{-3}$ s	1,5	2,98	5,0	7,4

Determinați ordinul și valoarea constantei acestei reacții.

$$\text{R: ordinul întâi } K_{\text{med}} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

Pentru lucrarea de laborator nr.18

1. Cu câte grade trebuie mărită temperatura, pentru a mări viteza reacției de 90 ori? Coeficientul de temperatură este egal cu 2,7.

$$\text{R: } 45,44^\circ\text{C}$$

2. La temperatura de 20°C reacția decurge în 180 min. Calculați cu ajutorul regulii van't Hoff la ce temperatură reacția se va sfârși în 45 minute, dacă coeficientul de temperatură al vitezei reacției este egal cu 3,2.

$$\text{R: } T=304,9 \text{ K}$$

3. De câte ori se va mări timpul sfârșitului reacției, dacă vom micșora temperatura cu 45°C . Coeficientul de temperatură al vitezei de reacție este egal cu 3.

$$\text{R: } 140,3 \text{ ori}$$

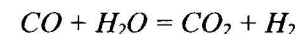
4. La 288 K constanta vitezei reacției de ordinul întâi este egală cu $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, iar la 325 K – cu $0,38 \text{ s}^{-1}$. Cu ce este egal coeficientul de temperatură al acestei reacții și constanta de viteză la 303 K?

$$\text{R: } 6,61 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

5. Constanta vitezei reacției de inversie a zahărului de trestie la 25°C este egală cu $9,67 \cdot 10^{-3}$, iar la 40°C cu $73,4 \cdot 10^{-3}$. Calculați energia de activare a acestei reacții în intervalul dat de temperatură.

$$\text{R: } 104,8 \text{ kJ/mol}$$

6. Care este valoarea energiei de activare și a constantei de viteză la 303 K a reacției:



dacă constantele de viteză la 288 K și 313 K sunt respectiv egale cu $3,1 \cdot 10^{-4}$ și $8,15 \cdot 10^{-3} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$?

$$\text{R: } 98,02 \text{ kJ/mol}$$

Pentru lucrarea de laborator nr.20

1. Descompunerea oxidului de azot (I) la temperaturi înalte, pe suprafața aurului, are loc conform reacției: $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$. Constanta de echilibru a acestei reacții la 900°C este egală cu $5 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol}\cdot\text{min}$. Calculați viteza acestei reacții la temperatura dată în momentul inițial și în momentul când va reacționa 0,8 moli de N_2O , dacă concentrația inițială a N_2O este 3,2 mol/l.

$$\text{R: } v_0=5,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$v_\tau=2,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$$

2. Descompunerea peroxidului de hidrogen în soluții apoase se produce conform legii reacției de ordinul întâi. Constanta de echilibru a acestei reacții este egală cu $0,05081 \text{ min}^{-1}$. Determinați timpul în care peroxidul de hidrogen se va descompune cu 50% și 99,9%.

$$\text{R: } \tau_1 = 13,64 \text{ min}$$

$$\tau_2 = 135,8 \text{ min}$$

3. Pe suprafața platinei peroxidul de hidrogen se descompune cu degajare de oxigen. În urma cercetării acestei reacții s-au obținut următoarele date:

Timpul, min	10	30	∞
$V(\text{O}_2)$, cm^3	5,6	11,5	15,6

Calculați peste cât timp se va descompune jumătate din cantitatea inițială de peroxid de hidrogen.

R: 15,5 min

4. Reacțiile paralele $B \xleftarrow{K_1} A \xrightarrow{K_2} D$ se caracterizează prin următoarele date: randamentul substanței B este egal cu 63%, iar timpul de transformare a 50% de substanță A este de 19 min. Calculați valorile constantelor de viteză K_1 (min^{-1}) și K_2 (min^{-1}).

R: $K_1 = 0,023 \text{ min}^{-1}$
 $K_2 = 0,0135 \text{ min}^{-1}$

5. Reacția reversibilă de ordinul unu $A \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} B$ se caracterizează prin următoarele date: concentrațiile inițiale ale substanței A și B sunt respectiv egale cu 0,05 mol/l și 0, iar concentrația de echilibru ale substanței A – cu 0,01 mol/l. Calculați raportul constantelor vitezei K_1 și K_2 .

R: $K_1/K_2=4$

6. La temperatura 300 K catalizatorul micșorează energia de activare a unei reacții cu 40 kJ/mol. De câte ori se va mări viteza reacției date la introducerea catalizatorului.

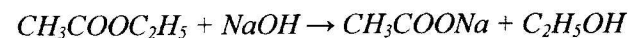
R: 10^7

Pentru lucrarea de laborator nr.21

1. În momentul inițial de timp, concentrațiile substanțelor (mol/l) participante în reacția $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ au fost respectiv egale cu $c(\text{CO}) = 0,8$; $c(\text{H}_2\text{O})=1,0$; $c(\text{CO}_2) = 0,6$; $c(\text{H}_2) = 0,2$. Calculați concentrațiile tuturor substanțelor participante la reacție, în momentul când va reacționa 70% de apă.

R: $c_r(\text{H}_2\text{O}) = 0,3 \text{ mol/l}$ $c_r(\text{CO}) = 0,1 \text{ mol/l}$
 $c_r(\text{CO}_2) = 1,3 \text{ mol/l}$ $c_r(\text{H}_2) = 0,9 \text{ mol/l}$

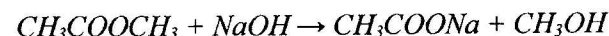
2. Constanta vitezei reacției de saponificare a acetatului de etil



este egală cu $5,4 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$. Cât ester (%) se va consuma în 10 min, dacă concentrațiile inițiale ale bazei și esterului sunt aceleași și sunt egale cu 0,02 mol/l?

R: 52%

3. Pentru reacția de saponificare a metilacetatului cu NaOH conform reacției



la 25°C au fost obținute următoarele date:

τ , min	3,	5;	10;	15;	25;
c_{NaOH} , mol/l	0,0074;	0,00634;	0,00464	0,00363;	0,00254;

Calculați valoarea medie a constantei de viteză și ordinul acestei reacții, dacă concentrațiile inițiale ale bazei și esterului sunt aceleași și sunt egale cu 0,01 mol/l.

R: ordinul II
 $K_{\text{med}}=11,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}$

4. Constanta de echilibru a reacției reversibile $A \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} B$ este egală cu 10, iar constanta de viteză a reacției directe – cu $0,2 \text{ s}^{-1}$. Determinați timpul când se vor egala concentrațiile ambelor substanțe, dacă la început în sistem a fost numai substanța A.

R: 364 s

5. Determinați energia de activare a reacției pentru care mărirea temperaturii de la 295 K la 305 K dublează viteza reacției.

R: 52,4 kJ/mol

6. Energia de activare a reacției de descompunere $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ este egală cu 103,5 kJ/mol. Constanta vitezei de reacție la 298 K este egală cu $2,03 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Calculați constanta vitezei de reacție la 298 K.

R: $4,76 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Tabelul 1. Entalpiile gazelor la diferite temperaturi și la presiune normală

T, K	Entalpia, J/mol								
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	NH ₃	CH ₄	C ₂ H ₄
273	0	0	0	0	0	0	0	0	0
373	2900	2983	2870	2880	3920	3320	3620	3660	4300
473	5820	6010	5800	5840	8120	6760	7560	7940	9720
573	8750	9160	8800	8820	12560	10330	11800	12800	15500
673	11670	12360	11820	11930	17250	14020	16340	18200	25140
773	14650	15640	14980	15100	22200	17850	21170	24180	31200
873	17620	19000	18150	18300	27300	21740	26200	30540	45300
973	20630	22400	21350	21590	32600	25800	31580	37400	50100
1073	23700	25860	24820	24900	38000	29960	37100	44600	61000
1173	27670	29400	28000	28200	43700	34200		52300	72800
1273	29800	32900	31300	31700	49200	38500		60100	85500
1373	33000	36600	34700	35100	55100	43000		68500	99400
1473	36200	40200	37900	38600	61000	47500		77000	113600
1573	39300	43400	41600	42000	66800	52200		86000	129000
1673	42600	47600	45100	45600	72700	565800		94000	145000
1773	45800	51000	48600	49600	78600	61700		103800	162000

Tabelul 2. Constantele termodinamice ale unor substanțe

ΔH_{298}^0 – variația entalpiei (efectul termic) de formare din substanțe simple în condiții standard;

ΔG_{298}^0 – variația potențialului izobar în condiții standard;

S_{298}^0 – valoarea entropiei standard;

C_P^0 – capacitatea calorică la presiune constantă.

Substanța	ΔH_{298}^0 , kJ/mol	ΔG_{298}^0 , kJ/mol	S_{298}^0 , J/mol·K	C_P^0 , J/mol·K
Br ₂ (g)	30,92	3,14	245,35	35,99
HBr (g)	-36,23	-53,22	198,48	29,12
C(diamant)	1,897	2,866	2,38	6,07
C (grafit)	0	0	5,74	8,66

CO (g)	-110,5	-137,27	197,4	29,14
CO ₂ (g)	-393,51	-394,38	213,6	37,13
C ₂ H ₂ (g)	226,75	209,2	200,8	43,93
C ₂ H ₄ (g)	52,28	68,12	219,4	43,56
CH ₄ (g)	-74,85	-50,79	186,19	35,715
C ₂ H ₆ (g)	-84,67	-32,89	229,5	52,65
C ₆ H ₆ (l)	49,04	124,50	173,2	135,77
CH ₃ OH (l)	-238,7	166,31	126,7	81,6
C ₂ H ₅ OH (l)	-227,6	-174,77	160,7	111,46
CH ₃ COOH(l)	-484,9	-392,46	159,8	123,4
Cl ₂	0	0	223,0	33,93
HCl (g)	-92,3	-95,27	186,7	29,12
HCl (l)	-167,5	-131,2	55,2	-
Fe	0	0	27,15	25,23
FeO	-263,68	-244,35	58,79	51,1
FeCl ₂	-314,0	-302,08	119,66	-
H ₂	0	0	130,6	28,83
H ₂ O (g)	-241,84	-228,8	188,74	33,57
H ₂ O (l)	-285,84	-237,5	69,96	75,296
N ₂ (g)	0	0	191,5	29,12
NO ₂ (g)	33,85	51,84	240,46	37,90
N ₂ O ₄ (g)	9,66	98,29	304,3	38,70
NO (g)	90,37	86,69	210,62	29,86
NH ₃ (g)	-46,19	-16,64	192,5	35,65
NH ₄ Cl (s)	-315,39	-343,64	94,56	84,1
NH ₄ OH (l)	-366,69	-263,8	179,9	-
SO ₂ (g)	-296,9	300,37	248,1	39,79
SO ₃ (g)	-395,2	-370,37	256,23	50,7
H ₂ S (g)	-20,15	-33,02	205,64	33,97
H ₂ S (l)	39,33	-27,36	122,2	-
H ₂ SO ₄ (l)	-811,3	-742,0	156,9	137,57
CaO (s)	-635,1	-504,2	39,7	48,53
CaCO ₃ (s)	-1206,0	-1128,8	92,9	81,89
Fe ₂ O ₃ (s)	-821,32	-740,99	89,96	104,6
O ₂	0	0	205,03	29,37
CH ₃ OH (g)	-201,17	-162,38	239,76	44,13
CH ₃ Cl (g)	-86,31	-62,9	234,47	40,79
Al ₂ O ₃ (s)	-1675,0	-1576,4	50,94	79,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3434,0	-3091,9	239,2	259,3

Tabelul 3. Mobilitatea limită a unor ioni în soluțiile apoase ale electroliților

$\lambda_{\infty} \cdot 10^4, S \cdot m^2/mol$ la temperatura					
Cationii	291 K	298 K	Anionii	291 K	298 K
H ₃ O ⁺ (H ⁺)	315	349,8	OH ⁻	171	198,3
Ag ⁺	53,5	61,9	F ⁻	47,3	55,4
Li ⁺	32,8	38,6	Cl ⁻	66	76,35
Na ⁺	42,8	50,1	Br ⁻	68	78,1
K ⁺	63,9	73,5	I ⁻	66,5	76,8
Rb ⁺	66,5	77,8	IO ₃ ⁻	33,9	41
Cs ⁺	67	77,2	NO ₃ ⁻	62,3	71,5
NH ₄ ⁺	63,9	73,5	MnO ₄ ⁻	53	61,3
1/2 Cu ²⁺	45,3	56,6	ClO ₄ ⁻	58,8	67,3
1/2 Mg ²⁺	44,9	53	CN ⁻	-	78
1/2 Ca ²⁺	50,7	59,5	HS ⁻	57	65
1/2 Ba ²⁺	54,6	63,6	HSO ₃ ⁻	-	50
1/2 Zn ²⁺	45	54	HSO ₄ ⁻	-	52
1/2 Pb ²⁺	60,5	70	HCOO ⁻	47	54,6
1/2 Mn ²⁺	44,5	53,5	CH ₃ COO ⁻	34	40,9
1/2 Fe ²⁺	44,5	53,5	C ₂ H ₅ COO ⁻	-	35,8
1/2 Ca ²⁺	45	54	C ₃ H ₇ COO ⁻	-	32,6
1/2 Hg ²⁺	-	63,6	C ₆ H ₅ COO ⁻	-	32,3
1/2 Cd ²⁺	45,1	54	1/2 SO ₄ ²⁻	68,4	30
1/3 Fe ³⁺	61	68	1/2 SO ₃ ²⁻	-	72
1/3 Al ³⁺	40	63	1/2 S ²⁻	53,5	-
1/3 Cr ³⁺	45	67	1/2 CO ₃ ²⁻	60,5	69,3
1/3 Ce ³⁺	-	69,6	1/2 HPO ₄ ²⁻	-	57
			1/2 C ₂ H ₄ ²⁻	72	85
			1/3 [Fe(CN) ₆] ³⁻	-	99,1
			1/4 [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	-	111

Tabelul 4. Valorile conductibilității electrice specifice a soluțiilor de KCl la diferite temperaturi

Concentrația soluțiilor de KCl, mol/l	$\chi, S/m$ la temperatura ,K							
	273	278	283	288	291	293	298	303
0,01	0,0776	0,0896	0,1020	0,1447	0,1224	0,1278	0,1413	0,1552
0,02	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2399	0,2501	0,2765	0,3036
0,1	0,715	0,822	0,933	1,048	1,120	1,167	1,288	1,412
1	6,541	7,414	8,319	9,252	9,83	10,207	11,180	—

Tabelul 5. Potențialul standard al sistemelor redox (la 298 K) față de electrodul standard de hidrogen

Electrodul	Procesul de electrod	$\varphi^{\circ}_{ox/red}, V$
Pt/SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , OH ⁻	2SO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O = 4e ↔ S ₂ O ₃ ²⁻ + 6OH ⁻	-0,58
Pt/Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ + 2e ↔ Sn ²⁺	+0,15
Pt/Cu ²⁺ , Cu ⁺	Cu ²⁺ + e ↔ Cu ⁺	+0,159
Pt/[Fe(CN) ₆] ³⁻ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ + e ↔ [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,364
Pt/HAsO ₄ , H ⁺ , HAsO ₂	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e ↔ HAsO ₂ + 2H ₂ O	+0,56
Pt/MnO ₄ ⁻ , MnO ₂ , OH ⁻	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ↔ MnO ₂ + 4OH ⁻	+0,60
Pt/Fe ³⁺ , Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ↔ Fe ²⁺	+0,771
Pt/MnO ₂ , Mn ²⁺ , H ⁺	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ↔ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,23
Pt/Cr ₂ O ₇ , H ⁺ , Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
Pt/PbO ₂ , H ⁺ , Pb ²⁺	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e = Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,455
Pt/MnO ₄ ⁻ , H ⁺ , Mn ⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ↔ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
Pt/H ₂ O ₂ , H ⁺	Pt/H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ↔ 2H ₂ O	+1,77
Pt/Co ³⁺ , Co ²⁺	Co ³⁺ + e ↔ Co ²⁺	+1,95
Pt/S ₂ O ₈ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ↔ 2SO ₄ ²⁻	+2,01
Pt/ClO ₃ , Cl ⁻ , H ⁺	ClO ₃ + 6H ⁺ + 6e ↔ Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
Pt/PbO ₂ , PbSO ₄ , H ⁺	PbO ₂ + 4H ⁺ + SO ₄ ²⁻ + 2e ↔ PbSO ₄ + 2H ₂ O	+1,69
Pt/IO ₃ ⁻ , I ₂ , H ⁺	2IO ₃ ⁻ + H ⁺ + 10e ↔ I ₂ + 6H ₂ O	+1,19

Tabelul 6. Potențialul standard al unor electrozi raportat la electrodul standard de hidrogen la 298 K

Electrodul	φ°, V	Electrodul	φ°, V
Li ⁺ /Li	-3,14	Cd ²⁺ /Cd	-0,436
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Ni ²⁺ /Ni	-0,228
Rb ⁺ /Rb	-2,294	Co ²⁺ /Co	-0,29
K ⁺ /K	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,140
Ba ²⁺ /Ba	-2,91	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Ca ⁺ /Ca	-2,79	Fe ³⁺ /Fe	-0,058
Na ⁺ /Na	-2,713	2H ₂ ⁺ /H ₂	0,00
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,66	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Mn ²⁺ /Mn	-1,17	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,792
Cr ²⁺ /Cr	-0,91	Hg ²⁺ /Hg	+0,850
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Cr ³⁺ /Cr	-0,74		
Fe ²⁺ /Fe	-0,473		

Tabelul 7. Vitezele absolute ν° (m²/V · s) ale unor ioni la 298 K

Cationul	ν°_+	Anionul	ν°_-
H ⁺	6,2	OH ⁻	20,50
K ⁺	7,62	Br ⁻	8,12
NH ₄ ⁺	7,60	I ⁻	7,96
Ag ⁺	6,42	Cl ⁻	7,91
Na ⁺	5,82	ClO ₄ ⁻	7,05
Li ⁺	3,88	SO ₄ ²⁻	8,27
Ba ²⁺	6,59	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	11,40
Ca ²⁺	6,16		
Mg ²⁺	5,60		

Tabelul 8. Coeficienții ionici medii de activitate a electroliților tari în soluții apoase la 298 K

Electrolitul	Concentrația, mol/kg (H ₂ O)											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
AgNO ₃	-	-	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429	0,316	0,252
AlCl ₃	-	-	-	-	-	0,447	0,337	0,305	0,331	0,539	-	-
Al ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	-	-	0,035	0,023	0,014	0,018	-	-
CaCl ₂	0,889	0,852	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,472	0,448	0,500	0,792	-
CdSO ₄	0,726	0,639	0,505	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061	0,041	0,032	0,033
Co(NO ₃) ₂	-	-	-	-	-	-	0,518	0,471	0,445	0,490	0,726	1,182
CuCl ₂	0,888	0,849	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411	0,417	0,466	0,520
CuSO ₄	0,74	-	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043	-	-
FeCl ₂	0,89	0,86	0,80	0,75	0,70	0,62	0,52	0,47	0,45	0,51	0,79	-
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	1,316
HNO ₃	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724	0,793	0,909
H ₂ SO ₄	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132	0,128	0,142
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	0,569
K ₃ [Fe(CN) ₆]	-	-	0,700	0,589	0,495	0,355	0,268	0,212	0,155	0,128	-	-
K ₄ [Fe(CN) ₆]	-	-	0,525	0,398	0,305	0,19	0,139	0,100	0,062	-	-	-
KNO ₃	0,965	0,951	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545	0,443	0,333	0,269
MgSO ₄	0,758	-	-	-	-	-	0,150	0,108	0,068	0,049	0,042	0,049
NaCl	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714
NaH ₂ PO ₄	-	-	-	-	-	-	0,744	0,675	0,563	0,468	0,371	0,320
NaNO ₃	0,966	0,953	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,437
NaOH	-	-	-	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690	0,678	0,709	0,784
Na ₂ SO ₄	0,887	0,847	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365	0,266	0,201	0,152	0,137
NiSO ₄	-	-	-	-	-	-	0,150	0,105	0,063	0,042	0,034	-
Pb(NO ₃) ₂	0,88	0,84	0,76	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11	-	-
SnCl ₂	0,809	0,716	0,624	0,512	0,398	0,283	0,233	-	-	-	-	-
TiCl ₃	0,962	0,946	-	0,876	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnCl ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289	0,287
ZnSO ₄	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043	0,035	0,041
CH ₃ COONa	-	-	-	-	-	-	0,791	0,757	0,735	0,757	0,851	0,982

BIBLIOGRAFIE

1. Ștefan Moisescu. *Chimie fizică. Sisteme farmaceutice*, Editura universitară "Carol Davila", București, 2003.
2. Grigore Junghietu, Vasile Sârbu. *Chimie fizică*, Chișinău, 1996.
3. Vasile Sârbu. *Caiet de lucrări practice de chimie fizică*, Chișinău, 1992.
4. Constantin Ionescu. *Chimie fizică*, București, 1982.
5. Gavril Niac, Ossi Horovitz, Ioana Mureșan. *Chimie fizică*, Cluj-Napoca, 2001, Volumul I și II.
6. Vasile Sârbu. *Material didactic la chimia fizică*. Electrochimia, Chișinău, 1992.
7. Болдырев А.И. *Физическая и коллоидная химия*, М., 1983.
8. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. *Физическая и коллоидная химия*. Москва, 2010.
9. Гамеева О. С. *Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии*, М., 1980.
10. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. *Практикум по физической и коллоидной химии*, Москва, "Высшая школа", 1978.
11. Евстратова К. И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. *Физическая и коллоидная химия*. Москва, 1990.

CUPRINS

Prefață.....	3
Elemente de protecție a muncii și ordine interioară.....	4
Lucrarea de laborator nr.1. Tema: Regulile de lucru în laboratorul de chimie fizică și coloidală. Elementele termodinamicii chimice.....	5
Lucrarea practică nr.2: Tema: Obiectul și importanța chimiei fizice. Principiul întâi al termodinamicii. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea variației entalpiei la hidratarea sării anhidre.....	6
Lucrarea practică nr.3. Tema: Principiul doi al termodinamicii. Funcțiile energetice.....	15
Lucrarea practică nr.4. Termodinamica echilibrului chimic. <i>Lucrare de laborator:</i> Studiarea echilibrului chimic al reacției omogene.....	19
Lucrarea practică nr.5. Lucrare de control.....	24
Lucrarea practică și de laborator nr.6. Tema: Termodinamica echilibrului de fază. <i>Lucrare de laborator:</i> Diagrama de topire a amestecului binar, alcătuit din două substanțe medicamentoase (aspirină și fenacetină).....	26
Lucrarea practică și de laborator nr.7. Tema: Termodinamica echilibrului de fază ale amestecurilor binare lichide. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea concentrației alcoolului în tincturi după temperaturile de fierbere..	31
Lucrarea practică și de laborator nr. 8. Tema: Sisteme lichide limitat miscibile. Legea de repartiție. <i>Lucrare de laborator:</i> Studiarea procesului de extracție. Determinarea coeficientului de repartiție.....	36
Lucrarea practică și de laborator nr. 9. Tema: Proprietățile coligative ale soluțiilor de neelectroliți și electroliți. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea criometrică a coeficientului izotonic și a gradului de ionizare al electrolitului slab în soluțiile apoase.....	41
Lucrarea practică și de laborator nr. 10. Tema: Soluțiile-tampon și proprietățile lor. <i>Lucrare de laborator:</i> Prepararea și proprietățile soluțiilor-tampon. Determinarea exponentului de hidrogen (pH) a soluțiilor cu ajutorul metodei colorimetrice tampon și a capacității de tamponare a serului sângelui.....	49
Lucrarea practică și de laborator nr. 11. Tema: Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea gradului și constantei de disociere a electroliților slabi prin metoda conductometrică.....	57

Lucrarea practică și de laborator nr. 12. Tema: Termodinamica proceselor de electrod. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea potențialului de electrod și a forței electromotoare (f.e.m.) a pilelor galvanice.....	66
Lucrarea practică și de laborator nr. 13. Tema: Întrebuințarea metodelor electrochimice de analiză. <i>Lucrare de laborator:</i> Măsurarea pH-lui soluțiilor apoase prin metoda potențiometrică. Titarea potențiometrică a acidului clorhidric.....	73
Lucrarea practică și de laborator nr. 14. Aplicarea metodelor electrochimice de analiză. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea potențiometrică a constantei de ionizare a acidului acetic.....	80
Lucrarea practică și de laborator nr. 15. Tema: Sisteme de oxidare și reducere. Pilele galvanice de concentrație. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea potențialului și potențialului standard al cuplului redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	84
Lucrarea practică și de laborator nr. 16. Tema: Aplicarea metodelor electrometrice de analiză. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea cantitativă a preparatelor sulfanilamidice cu ajutorul metodei potențiometrice.....	91
Lucrarea practică nr.17. Lucrare de control.....	94
Lucrarea practică și de laborator nr. 18. Tema: Cinetica reacțiilor chimice. Ecuatiile cinetice. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea constantei de viteză, ordinului și timpului de înjumătățire (semidezintegrare) ale reacției de descompunere hidrolitică a zaharozei.....	97
Lucrarea practică și de laborator nr. 19. Tema: Cinetica chimică. <i>Lucrare de laborator:</i> Cercetarea influenței concentrației substanțelor reactante și temperaturii asupra vitezei de reacție chimică (pe exemplul reacției de descompunere a tiosulfatului de sodiu).....	105
Lucrarea practică și de laborator nr. 20. Tema: Reacțiile fotochimice. Mecanismul reacțiilor chimice. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea constantei de viteză a reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența catalizatorului MnO_2	109
Lucrarea practică și de laborator nr. 21. Tema: Mecanismul reacțiilor chimice. <i>Lucrare de laborator:</i> Determinarea constantei de viteză a reacției de oxidare a ionilor Γ cu peroxid de hidrogen.....	114
Lecția de totalizarea. Lista deprinderilor practice acumulate în cursul chimiei fizice.....	118
Lista întrebărilor pentru examenul la chimia fizică.....	120
Probleme pentru lucrările practice și de laborator.....	124
Bibliografie.....	154