

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului

Prof. Dr. Chim. Margareta Gabriela CIOBANU

CHIMIE

Carte de laborator

Studentul:

Grupa:

Facultatea:

anul universitar:

CUPRINS

NOȚIUNI DE TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII ÎN LABORATORUL DE CHIMIE	3
<u>LABORATORUL NR. 1. Cap. I. SOLUȚII</u>	7
Soluții: prepararea și titrarea soluției de HCl 0,1 n	
<u>LABORATORUL NR. 2. Cap. II. APA</u>	23
Determinarea durității apei	
<u>LABORATORUL NR. 3. Cap. III. ELECTROCHIMIE</u>	35
Forța electromotoare a unei pile galvanice	
<u>LABORATORUL NR. 4. Cap. III. ELECTROCHIMIE</u>	53
Viteza de coroziune electrochimică a unui metal în medii cu depolarizare de hidrogen	
<u>LABORATORUL NR. 5. Cap. III. ELECTROCHIMIE</u>	65
Protecția metalelor prin zincare electrolitică (metoda galvanică)	
<u>LABORATORUL NR. 6. Cap. IV. LUBRIFIANTI</u>	75
Viscozitatea	
Punctul de inflamabilitate și punctul de aprindere	

NOȚIUNI DE TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

În condițiile în care manipularea substanțelor chimice, a ustensilelor de laborator, a sticlăriei și a aparaturii electrice se realizează cu mare grijă, respectându-se indicațiile date, activitatea în laboratorul de chimie nu prezintă pericole deosebite. În acest sens au fost concepute și elaborate reguli ale muncii în laborator, norme de tehnica securității muncii, norme de prevenirea și stingerea incendiilor, precum și noțiuni de acordare a primului ajutor în caz de accidente.

1. Tehnica de lucru în laboratorul de chimie

Lucrările practice de laborator se vor executa respectând întocmai cerințele prezentate în referatele de specialitate din prezentul manual. Nu se modifică nici o experiență și se interzice efectuarea de experiențe care nu sunt prevăzute în program.

Manipularea sticlăriei de laborator:

Sticlăria de laborator (vase și ustensile din sticlă) care se utilizează în experimentele practice trebuie să fie de calitate, fără defecte (zgârieturi, crăpături, ciobituri, bule de aer). Vasele din sticlă se vor încălzi progresiv fie pe băi (de apă, ulei, nisip), fie pe site de azbest la flacără. Evitarea supraîncălzirii lichidelor se face folosind bucăți de piatră ponce sau porțelan, introduse în vas la începutul operației de încălzire sau de fierbere a lichidului. Manipularea sticlăriei fierbinți se face cu ajutorul unui clește de lemn sau cu un manșon din material textil. Vasele din sticlă, care au fost încălzite, nu se vor așeza pe suprafețe reci sau ude și nu se vor turna lichide reci în interiorul lor. După terminarea lucrării practice, sticlăria și aparatura folosite în experimente se vor curăța și spăla cu soluții și solvenți adecvați pentru îndepărtarea impurităților.

Manipularea dispozitivelor de încălzire cu gaz combustibil:

Aprinderea becului de gaz se face cu atenție, aducând flacăra chibritului la gura becului, apoi se deschide robinetul de gaz. Când gazul se aprinde și arde în interiorul becului, se închide rapid robinetul de la conducta de gaz și se remediază defecțiunea. Tubul din cauciuc ce leagă becul de gaz de conducta de gaz nu trebuie să vină în contact cu vase fierbinți sau să fie în apropierea unei flăcări. Este interzis a se lăsa aprinse becuri de gaz fără a fi supravegheate. Dacă se sesizează scurgeri de gaz în laborator se iau următoarele măsuri: se deschid ferestrele pentru a asigura aerisirea camerei, se sting toate becurile de gaz, se întrerupe curentul electric și se depistează locul de unde se scurge gazul.

Manipularea aparaturii electrice:

Aparatele electrice folosite la lucrările de laborator trebuie să fie prevăzute cu conductori perfect izolați și legate la o priză de pământ pentru evitarea electrocutărilor. Se interzice conectarea aparatelor electrice dacă le lipsește fișa, precum și conectarea mai multor aparate la o singură priză. Se interzice manipularea aparatelor electrice cu mâna umedă.

Manipularea reactivilor chimici:

O serie de substanțe folosite în experimentele de laborator pot dăuna direct sau indirect organismului uman, distingându-se: reactivi toxici, corozivi, inflamabili și explozivi.

a) Reactivii toxici sunt substanțele care în cantități mici sau foarte mici pot provoca intoxicații periculoase sau chiar moartea. Din această categorie fac parte: acidul cianhidric (HCN) și cianurile metalice, arsenul și compușii săi, mercurul și compușii săi, combinațiile plumbului,

hidrogenul sulfurat (H_2S), clorul (Cl_2), dioxidul de sulf (SO_2), monoxidul de carbon (CO), sulfura de carbon (CS_2), amoniacul (NH_3), alcaloizii, fenolii etc.

În laboratorul de chimie este INTERZISĂ gustarea și inhalarea reactivilor chimici.

Intoxicările cu reactivi chimici trebuie semnalate la timp, menționându-se produsul chimic care a determinat accidentarea, în scopul luării celor mai potrivite măsuri de dezintoxicare.

b) *Reactivii corozivi* sunt substanțele care atacă și distrug țesutul viu, producând arsuri chimice. Din această categorie fac parte: acizii și soluțiile lor (acidul clorhidric HCl , acidul sulfuric H_2SO_4 , acidul azotic HNO_3 , acidul fluorhidric HF , acidul acetic concentrat $CH_3 - COOH$ etc.), bazele și soluțiile lor (hidroxidul de sodiu $NaOH$, hidroxidul de potasiu KOH , hidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$, hidroxidul de amoniu NH_4OH etc.), bromul (Br_2), perhidrolul (apa oxigenată, H_2O_2), azotatul de argint ($AgNO_3$) etc.

În cazul arsurilor chimice, porțiunea de piele afectată se spală întâi cu multă apă rece și apoi se neutralizează. În cazul arsurilor cu acizi, neutralizarea se face cu o soluție diluată (2 %) de dicarbonat de sodiu ($NaHCO_3$); pentru arsurile produse de baze, pentru neutralizare se folosește o soluție diluată (2 %) de acid acetic ($CH_3 - COOH$) sau de acid boric ($B(OH)_3$). Pentru arsurile provocate de brom sau acid bromhidric se poate folosi o soluție (2 %) de tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$) sau alcool etilic ($CH_3 - CH_2 - OH$).

O mare atenție trebuie acordată substanțelor care reacționează violent cu apa, degajând căldură. Vasul în care se introduce o astfel de substanță trebuie să fie perfect uscat și rezistent termic. De exemplu, pentru prepararea unei soluții apoase de acid sulfuric (H_2SO_4), *întotdeauna se toarnă acidul peste apă și nu invers!*

Transvazarea soluțiilor de substanțe corozive se va face cu o mare atenție, iar pipetarea lor se realizează cu ajutorul pipetelor cu bulă prevăzute cu o pară de cauciuc pentru aspirare. Se cere o atenție sporită privind modul de încălzire a soluțiilor corozive; vasele în care se încălzesc trebuie să fie rezistente chimic și termic și se vor orienta cu deschizătura într-o parte, astfel încât eventualele picături de lichid aruncate din vas să nu atingă persoanele din jur.

c) *Reactivii inflamabili*. Din această categorie fac parte: sodiul metalic, potasiul metalic, fosforul alb, alcoolul metilic, alcoolul etilic, acetona, benzenul, toluenul, eterul etilic, cloroformul, sulfura de carbon etc.

În laboratorul de chimie este INTERZISĂ aprinderea chibriturilor, a brichetelor sau producerea de scântei în apropierea solvenților inflamabili.

Încălzirea recipientilor cu solvenți inflamabili nu se face direct pe flacără, ci pe baie de apă sau pe baie electrică. Dacă pe masa de lucru se varsă o substanță volatilă și inflamabilă, se sting rapid becurile de gaz, se întrerup încălzitoarele electrice, se deschid ferestrele și se șterge repede masa. Începuturile de incendiu se opresc prin înăbușirea flăcărilor cu nisip sau se folosește extingtorul.

d) *Reactivii explozivi*. Din această categorie fac parte: acidul percloric ($HClO_4$) și perclorații, clorații, peroxizii, acetilurile, unii nitroderivați etc.

În laboratorul de chimie este INTERZISĂ lovirea sau încălzirea reactivilor explozivi la o temperatură apropiată de cea de descompunere, deoarece pot exploda. Lichidele inflamabile (benzen, toluen, benzină, acetona, eter etc.) nu se vor arunca la canal, deoarece în spațiul de canalizare se evaporă și formează cu aerul amestecuri explozive.

2. Măsuri de protecția muncii în laboratorul de chimie

Pentru prevenirea accidentelor de muncă în laboratorul de chimie trebuie cunoscute și respectate o serie de norme de protecția muncii, rezumate mai jos:

- Este obligatorie purtarea halatului de protecție, iar în situații speciale se pot folosi unele accesorii de protecție individuală, precum: ochelari de protecție, șorț și mănuși de cauciuc, măști contra gazelor și prafului etc.;



halat



ochelari

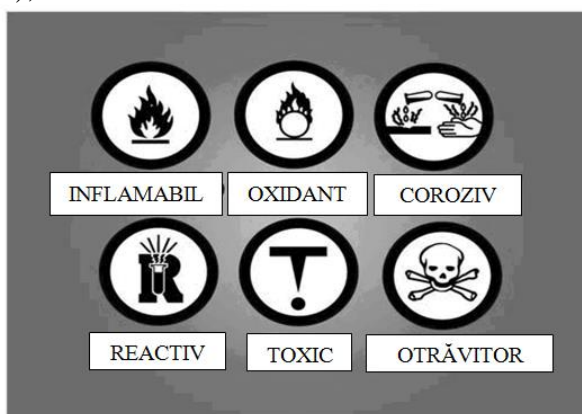


șorț



mănuși

- Pe masa de lucru se păstrează curățenie și ordine desăvârșită;
- Vasele de lucru trebuie să fie foarte curate, spălate cu perii, cu reactivi de degresare și clătite cu multă apă, iar în final spălate cu apă distilată;
- Vasele de laborator nu se utilizează pentru mâncat și băut;
- Experiențele de laborator se execută cu cantități mici de substanțe și cu multă precauție, urmând indicațiile din referatul lucrării respective;
- Înainte de utilizarea reactivilor se citește cu atenție eticheta de pe recipientul cu substanță; aici se prezintă denumirea și unele caracteristici ale substanței, inclusiv precauții privind manipularea ei (vezi simbolurile de mai jos);



- Nu se schimbă între ele dopurile flacoanelor cu reactivi;
- **Substanțele chimice nu se gustă; mirosirea substanțelor volatile nu se face direct, ci prin mișcarea mâinii și aducerea unei cantități mici de vapori spre nări;**
- Substanțele chimice nu se ating cu mâna. Pentru manipularea substanțelor solide se va folosi o spatulă curată;
- Lichidele se măsoară cu pipeta sau cu cilindrul gradat. Din recipientul cu reactiv lichid se transvazează o anumită cantitate într-un pahar foarte curat, din care se va lua cu pipeta volumul de lichid necesar. În general, pipeta se umple cu lichid prin aspirare cu gura. Dacă lichidul este coroziv sau toxic este interzisă pipetarea cu gura. Se va folosi o pară de cauciuc pentru aspirare;
- Sticlele cu reactivi nu se impurifică;
- Pentru reacțiile care degajă vapori toxici se utilizează nișa destinată acestui scop, echipată cu ventilator de aerisire;
- Sticla fierbinte nu se așează pe suprafețe reci sau ude. Într-un vas de sticlă fierbinte nu se introduce un lichid rece;
- Tuburile de sticlă se introduc cu prudență în dopurile perforate, având mâna protejată cu o cârpă;
- La sfârșitul experimentului sticlăria se spală și se clătește cu apă distilată;
- Orice accident în laboratorul de chimie trebuie raportat imediat cadrului didactic ce coordonează lucrările practice.

3. Norme de prevenire și stingere a incendiilor

- În laboratorul de chimie nu se fumează;
- Este interzisă blocarea ferestrelor și ușilor, precum și accesul la hidranți și la extincitoare;
- În laborator nu se păstrează substanțe neidentificate;
- Substanțele inflamabile sau ușor inflamabile se depozitează în locuri speciale, departe de orice sursă de căldură;
- Este interzis a lăsa nesupravegheate becuri de gaz aprinse și aparate electrice în regim de funcționare;
- Nu se vor folosi instalații electrice improvizate;
- În cazul aprinderii unui lichid inflamabil se sting becurile de gaz și se acoperă flacăra cu nisip. În cazul incendiilor de proporții mari, gazul se închide de la conducta principală și se cheamă pompierii, precizându-se ce substanțe au luat foc.

4. Măsuri de prim ajutor

Primul ajutor în caz de intoxicații:

Până la sosirea medicului, se vor lua următoarele măsuri: intoxicatul se va scoate din încăperea unde s-a produs accidentul și se va transporta într-o încăntă bine aerisită, unde se va întinde pe plan orizontal; se vor desface hainele care i-ar putea jena respirația; în caz că accidentatul nu respiră, i se va face respirație artificială.

Primul ajutor în caz de arsuri:

Arsuri termice. În cazul în care arsurile au o suprafață mică și nu sunt profunde, se recomandă aplicarea de comprese locale, cu scopul de a răcori suprafața respectivă, comprese cu alcool, cu o soluție diluată de permanganat de potasiu sau chiar apă rece. Nu se vor folosi unguente grase ! Nu se vor sparge pungile cu apă ce apar pe piele !

Dacă arsurile ating și profunzimea țesuturilor, se vor îndepărta din rană eventualele substanțe chimice (toxice sau corozive) prin spălarea cu multă apă rece, iar după ce arsura s-a acoperit cu un pansament steril sau cu o compresă sterilă (uscată !), se va apela la medic.

Arsuri chimice. Se îndepărtează hainele stropite cu reactivi, după care se spală imediat pielea cu multă apă rece. În continuare, arsura se neutralizează astfel:

- la arsurile cu acizi, se spală suprafața atacată cu soluție de dicarbonat de sodiu 2 % , până când nu mai dă efervescență (nu mai ies bule de gaz – dioxid de carbon), după care se spală din nou cu apă din belșug;
- la arsurile cu substanțe alcaline, se spală suprafața atacată cu soluție de acid boric 4 % sau cu soluție de acid acetic 2 % (oțet), iar apoi cu apă;
- dacă au pătruns în ochi substanțe corozive, spălarea se va face cu paharul spălător de ochi, eventual cu o pipetă, folosind, în cazul acizilor, dicarbonatul de sodiu 2 % , iar în cazul alcaliilor, acidul boric 4 %. Indiferent de gravitatea arsurii chimice (la fel și termice) la ochi, se va apela de urgență la un medic specialist (oftalmolog).

Arsurile combinate (termice și chimice) se vor trata, în primul rând, ca o arsură chimică și abia după neutralizarea substanței corozive se va trata și arsura termică.

LABORATORUL NR. 1

Cap. I. SOLUȚII

TEORIE:

1. Soluții

1.1. Concentrația soluțiilor

1.2. Prepararea soluțiilor

1.3. Determinarea concentrației soluțiilor

LUCRARE PRACTICĂ:

Lucrarea nr. 1: Soluții – Prepararea și titrarea soluției de HCl 0,1 n

Cap. I. Soluții

Soluția este un amestec omogen, monofazic, constituit din două sau mai multe substanțe, dispersate molecular sau ionic unele printre altele și care nu interacționează chimic.

Substanța care se află în cantitatea cea mai mare în soluție se numește **solvent** (dizolvant sau mediu de dispersie). Cel mai răspândit și mai utilizat solvent este apa, soluțiile obținute numindu-se soluții apoase. Substanța aflată în cantitate mai mică într-o soluție se numește **solvit** (substanță dizolvată sau faza dispersată).

Soluțiile pot fi clasificate după mai multe criterii:

a) După starea lor fizică, respectiv după starea lor de agregare:

- *soluții gazoase* (gaz în gaz); de ex.: aerul (solventul este N_2 iar solviții sunt O_2 , CO_2 , gazele rare etc.);
- *soluții solide* (solid în solid); de ex.: aliajele metalice (Au + Ag, Ni + Cu etc.);
- *soluții lichide*; sunt cele mai utilizate soluții, distingându-se următoarele tipuri:
 - gaz în lichid; de ex.: CO_2 în apă, O_2 în apă etc.;
 - lichid în lichid; de ex.: etanol în apă, fracțiuni petroliere (benzine, motorine etc.);
 - solid în lichid; de ex.: NaCl în apă, zahăr în apă, naftalină în petrol etc..

b) După cantitatea de substanță dizolvată aflată într-un volum de solvent, la o anumită temperatură, respectiv după solubilitatea solvitului:

- *soluții saturate*; sunt soluțiile ce conțin o cantitate maximă posibilă de substanță dizolvată, la o anumită temperatură și presiune;
- *soluții nesaturate*; ele conțin o cantitate mai mică de substanță dizolvată față de cea necesară saturării; o astfel de soluție mai poate dizolva substanță;
- *soluții suprasaturate*; conțin o cantitate mai mare de substanță dizolvată decât cea necesară saturării, la o temperatură dată. Se obțin prin răcirea lentă a unor soluții saturate obținute la cald.

1.1. Concentrația soluțiilor

Pentru ilustrarea raportului cantitativ dintre substanța dizolvată și solvent sau soluție se folosește noțiunea de concentrație.

Concentrația unei soluții reprezintă cantitatea de substanță dizolvată conținută într-o anumită cantitate (masă sau volum) de soluție sau de solvent.

Principalele moduri de exprimare a concentrației unei soluții sunt: concentrația procentuală, concentrația molară, concentrația normală, titrul și fracția molară.

- **a) Concentrația procentuală (c %)** reprezintă cantitatea în părți (g sau cm^3) de substanță dizolvată din 100 părți (g sau cm^3) de soluție. Se exprimă în procente, %. Se disting:

- concentrația procentuală gravimetrică:

$$c \% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \quad (\text{I.1})$$

unde: m_d = masa substanței dizolvate (în g);

m_s = masa soluției (în g), unde: $m_s = m_d + m_{\text{solv}}$

m_{solv} = masa solventului (în g).

- concentrația procentuală volumetrică, folosită în special pentru soluții gazoase:

$$c \% = \frac{V_d}{V_s} \cdot 100 \quad (\text{I.2})$$

unde: V_d = volumului gazului dizolvat (în cm^3);

V_s = volumul soluției gazoase (în cm^3), unde: $V_s = V_d + V_{\text{solv}}$

V_{solv} = volumul solventului gazos (în cm^3).

- **b) Concentrația molară sau molaritatea (m)** reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată dintr-un litru (1000 cm^3) soluție. Se exprimă în moli / ℓ .

$$m = \frac{n}{V_s} = \frac{m_d}{M \cdot V_s} \quad (\text{I.3})$$

unde: n = numărul de moli de substanță dizolvată din soluție; se calculează cu relația:

$$n = \frac{m_d}{M} \quad (\text{I.4})$$

m_d = masa substanței dizolvate (în g);

M = masa moleculară a substanței dizolvate;

V_s = volumul soluției (în ℓ).

Concentrația molară se poate nota și cu simbolurile m , M sau $[\]$.

- **c) Concentrația normală, normalitatea sau concentrația valară (n)**, reprezintă numărul de echivalenți-gram (sau vali) de substanță dizolvată dintr-un litru (1000 cm^3) de soluție. Se exprimă în echiv – g / ℓ .

$$n = \frac{e}{V_s} = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s} \quad (\text{I.5})$$

unde: e = numărul de echivalenți-g de substanță dizolvată; se calculează cu relația:

$$e = \frac{m_d}{E_g} \quad (\text{I.6})$$

m_d = masa substanței dizolvate (în g);

E_g = echivalentul-gram al substanței dizolvate (în g);

V_s = volumul soluției (în ℓ).

- **d) Titrul (T)** unei soluții reprezintă cantitatea în grame de substanță dizolvată dintr-un mililitru (1 cm^3) de soluție. Se exprimă în g / ml.

$$T = \frac{m_d}{1000 \cdot V_s} \quad (\text{I.7})$$

unde: m_d = masa substanței dizolvate (în g);

V_s = volumul soluției (în ℓ).

Când V_s este exprimat în ml, atunci relația (I.7) devine:

$$T = \frac{m_d}{V_s} \quad (\text{I.8})$$

- **e) Frația molară (x)** se referă la o componentă a soluției și reprezintă raportul dintre numărul de moli ai componentei respective și numărul total de moli ai tuturor componentelor din soluție.

De exemplu, dacă soluția constă din solventul A și substanța dizolvată B, atunci fracțiile molare ale fiecăreia din componentele soluției vor fi:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (\text{I.9})$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (\text{I.10})$$

unde: n_A, n_B = numărul de moli de substanțe A și B din soluție.

Suma fracțiilor molare ale tuturor componentelor unei soluții este egală cu unitatea:

$$x_A + x_B = 1 \quad (\text{I.11})$$

Mărima ($100 \cdot x_i$) reprezintă *concentrația procentuală molară a componentei i* din soluția respectivă.

Între concentrațiile prezentate anterior ($c \%$, m , n și T) există relații de convertire (Tabelul I.1), în unele cazuri fiind necesară și cunoașterea densității soluției (ρ).

Tabelul I.1. Relații de convertire a concentrației soluțiilor

	$c \%$	m	n	T
$c \%$	-	$c\% = m \cdot \frac{M \cdot 100}{\rho \cdot 1000}$	$c\% = n \cdot \frac{E_g \cdot 100}{\rho \cdot 1000}$	$c\% = T \cdot \frac{1000}{\rho}$
m	$m = c\% \cdot \frac{\rho \cdot 1000}{M \cdot 100}$	-	$m = n \cdot \frac{E_g}{M}$	$m = T \cdot \frac{1000}{M}$
n	$n = c\% \cdot \frac{\rho \cdot 1000}{E_g \cdot 100}$	$n = m \cdot \frac{M}{E_g}$	-	$n = T \cdot \frac{1000}{E_g}$
T	$T = c\% \cdot \frac{\rho}{100}$	$T = m \cdot \frac{M}{1000}$	$T = n \cdot \frac{E_g}{1000}$	-

unde: M = masa moleculară a substanței dizolvate;

E_g = echivalentul – gram al substanței dizolvate;

ρ = densitatea soluției.

1.2. Prepararea soluțiilor

În practica de laborator și cea industrială este necesară obținerea unor soluții de diferite concentrații. În termeni generali, prepararea unei soluții de o anumită concentrație, presupune amestecarea solvitului (substanța dizolvată) în solventul adecvat, într-un anumit raport cantitativ.

Cel mai utilizat solvent în analiza chimică este apa distilată. Atunci când substanța dizolvată (solvitul) nu este solubilă în apă, se încearcă solubilizarea ei cu alți solvenți.

La prepararea soluțiilor se folosesc baloane cotate în care se introduce substanța de dizolvat (solvitul) în cantitatea corespunzătoare cerută de concentrația soluției care se dorește a se obține. Dacă solvitul este solid, el se cântărește exact la balanța analitică, pe fiola de ceas, iar dacă este lichid se măsoară volumul exact cu o pipetă gradată. În balonul cotat, peste solvit se toarnă solventul corespunzător. Inițial se toarnă o cantitate mai mică de solvent, se agită mereu și apoi se adaugă și restul de solvent până la cota de volum a balonului. Când este cazul, balonul se poate încălzi, pentru o mai bună și rapidă dizolvare a solvitului în solvent.

Etapele de lucru în prepararea unei soluții sunt:

- calcularea cantităților exacte de solvit și de solvent necesare preparării soluției de o anumită concentrație;
- măsurarea cu exactitate a cantităților necesare de substanță dizolvată și de solvent. Substanțele solide se cântăresc la balanța analitică, iar cele lichide se măsoară cu pipeta sau cu biureta;
- substanța dizolvată se pune în balonul cotat, în care se adaugă treptat, sub agitare, solventul până la cota balonului;
- după prepararea soluției se face *standardizarea*, respectiv determinarea concentrației exacte a soluției. Pentru aceasta se apelează la titrarea cu o soluție etalon, de concentrație cunoscută exact.

1.3. Determinarea concentrației soluțiilor

Pentru determinarea concentrației unei soluții se folosește o metodă de analiză cantitativă numită *analiză volumetrică* sau *titrimetrică*.

Analiza volumetrică se bazează pe măsurarea exactă a volumului unei soluții standard (titrant) de reactiv, cu concentrația cunoscută, necesar reacției totale dintre reactiv și substanța de analizat (titrat) din soluția a cărei concentrație nu se cunoaște. Astfel, știind volumul de titrant și raportul stoechiometric de combinare reactiv ÷ titrat se calculează cantitatea de titrat și, în final, concentrația soluției de analizat.

Titrarea este operația de adăugare treptată, în fracțiuni mici de volum, a soluției standard (titrant) peste soluția de analizat, până când are loc transformarea totală a substanței dizolvate (titrat) din soluția de analizat, conform reacției ce stă la baza determinării, până la punctul de echivalență.

Deci, la orice titrare se folosesc două soluții:

- *soluția standard* sau *etalon (titrant)*, a cărei concentrație în reactiv se cunoaște exact; ea se găsește în biuretă;
- *soluția de analizat*, a cărei concentrație nu se cunoaște, respectiv nu se știe câtă substanță dizolvată (titrat) se găsește într-un anumit volum de soluție; soluția de analizat este amplasată într-un pahar Erlenmeyer.

În timpul oricărei titrări are loc o reacție chimică cantitativă (de neutralizare, redox, cu formare de precipitate, cu formare de substanțe complexe etc.), care trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să se desfășoare cantitativ (să fie practic totală) și stoechiometrică; să se desfășoare cu o viteză mare, încât determinările să se facă rapid; să nu fie însoțită de reacții secundare; sfârșitul reacției (punctul de echivalență) să poată fi pus în evidență ușor, prin modificarea bruscă a unei proprietăți fizice sau chimice a sistemului.

Un moment foarte important în operația de titrare este atingerea punctului de echivalență, sau sfârșitul titrării. **Punctul de echivalență** reprezintă momentul titrării când cei doi reactanți aflați în soluția de titrant și în soluția de titrat se află în cantități echivalente, reacționând total. Deci, punctul de echivalență indică reacția totală a celor doi componenți. Volumul de soluție etalon (titrant) ce corespunde atingerii punctului de echivalență se numește **volum de echivalență (V_e)**.

Determinarea practică a punctului final al titrării se face pe calea observării modificării unor proprietăți chimice sau fizice ale sistemului. *Cel mai des, punctul final al titrării se evidențiază prin observarea vizuală a schimbării culorii titrantului, a titratului, dar mai ales a unui indicator.* În cazul când nu se poate determina vizual, se apelează la metode instrumentale, care se bazează pe măsurarea unor proprietăți fizice ale sistemului, precum:

- potențialul de electrod (titrări potențimetrice);
- electroconductibilitatea (titrări conductimetrice);
- intensitatea curentului de difuzie (titrări amperimetrice);
- cantitatea de electricitate (titrări coulometrice).

Indicatorii sunt substanțe chimice care își schimbă o anumită proprietate (culoarea, turbiditatea, fluorescența etc.) în funcție de valoarea unei anumite mărimi variabile (pH, potențial redox etc.) a sistemului analizat.

Indicatorii acido - bazici sau de pH își modifică proprietatea (de obicei culoarea) în funcție de pH-ul soluției analizate și sunt de obicei acizi slabi sau baze slabe organice. Schimbarea culorii indicatorului nu se face brusc la un anumit pH, ci gradat, într-un interval de pH, numit *domeniul de viraj al indicatorului* sau intervalul de schimb al culorii indicatorului. În Tabelul I.2. se prezintă o parte din indicatorii acido-bazici utilizați frecvent în analiza titrimetrică.

Tabelul I.2. Indicatori acido - bazici de culoare

Indicatorul	Domeniul de viraj, pH	Schimbarea culorii	Mod de întrebuințare
Metilorange	3,10 – 4,40	roșu → galben	2 picături soluție apoasă 0,1 %
Fenolftaleină	8,20 – 10,00	incolor → roșu	2 picături soluție 0,1 % în alcool 60 %
Turnesol	4,70 – 8,20	roșu → albastru	2 picături soluție apoasă 0,1 %
Roșu de metil	4,40 – 6,20	roșu → galben	2 picături soluție apoasă 0,1 %
Albastru de bromtimol	6,00 – 7,60	galben → albastru	2 picături soluție 0,05 % în alcool 20 %

Soluții standard utilizate în titrimetrie:

Așa cum s-a arătat anterior, practica volumetrică necesită soluții standard sau etalon (titrant), de concentrații cunoscute, exprimate prin concentrație normală, titru etc.

Soluțiile standard se prepară cu ajutorul substanțelor etalon (standard) sau cu ajutorul titrofixurilor (fixanalelor).

Substanțele etalon sunt substanțele cu care, prin simpla cântărire la balanța analitică a unei cantități corespunzătoare concentrației dorite și apoi dizolvarea ei în solventul adecvat într-un balon cotat de volum cunoscut, se obține o soluție cu titrul cunoscut, respectiv de concentrație cunoscută. Substanțele etalon trebuie să îndeplinească mai multe condiții:

- să fie chimic pure;
- compoziția lor să corespundă formulei chimice;
- să fie stabile în condițiile de lucru (să nu se oxideze, să nu se carbonatizeze, să nu absoarbă sau să piardă apă etc.);
- să aibă masa moleculară și echivalentul-gram mari, încât eroarea la cântărire să fie mică;
- după prepararea soluției, concentrația ei să nu se modifice;
- să reacționeze rapid cu substanța dizolvată din soluția de analizat.

Titrofixurile (fixanalele) sunt livrate în eprubete din sticlă sigilate, ce conțin un număr exact de echivalenți-gram de substanță etalon în stare solidă și pură.

Principalele substanțe etalon folosite în operațiile de titrare sunt: dicromatul de potasiu ($K_2Cr_2O_7$), bromatul de potasiu ($KBrO_3$), boraxul ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$), acidul oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$), carbonatul de sodiu ($Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$) etc.

Pentru obținerea unei soluții standard se procedează, în general, în două moduri:

- a) se cântărește exact o anumită cantitate din substanța etalon, se dizolvă în balonul cotat și se diluează cu solvent până la cota balonului;
- b) când se folosesc titrofixurile, se deschide fiola, se toarnă conținutul în balonul cotat și se aduce la cotă cu solventul adecvat.

Procedeul de titrare:

Într-o biuretă curată se transferă soluția standard până la cota zero. Se măsoară cu ajutorul unei pipete un volum exact din soluția de analizat care se transferă într-un pahar Erlenmeyer pentru titrare. Aici, se mai adaugă câteva picături din soluția de indicator. Din biuretă se adaugă în pahar volume mici de soluție standard până se observă modificarea culorii indicatorului, ceea ce indică

sfârșitul titrării. Se notează volumul de soluție standard folosit pentru titrare, corespunzător punctului de echivalență.

În scopul accelerării reacției de titrare și a omogenizării soluției, conținutul din pahar se agită manual sau mecanic pe tot timpul titrării.

Atenție: spre sfârșitul titrării, soluția din biuretă se adaugă în picături în pahar, pentru a nu se depăși punctul de echivalență.

Modul de calcul în titrare:

Calculul concentrației soluției de analizat se bazează pe legea echivalențelor, pe relațiile de calcul (I.1 – I.11) și de convertire (Tabelul I.1) ale concentrațiilor soluțiilor.

Fie o titrare la care se folosesc:

- soluția standard A la care se cunosc volumul V_A și concentrația (n_A , T_A etc.). Folosind relațiile de calcul ale concentrațiilor (I.1 – I.11) se poate calcula cantitatea de substanță dizolvată A (m_A) din volumul de soluție V_A folosit la titrare.

Ex.: - din relația (I.5) rezultă: $m_A = n_A \cdot E_{gA} \cdot V_A$ (I.12)

- din relația (I.7) rezultă: $m_A = 1000 \cdot T_A \cdot V_A$ (I.13)

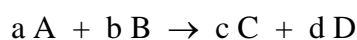
(dacă V_A este exprimat în ℓ)

- din relația (I.8) rezultă: $m_A = T_A \cdot V_A$ (I.14)

(dacă V_A este exprimat în ml)

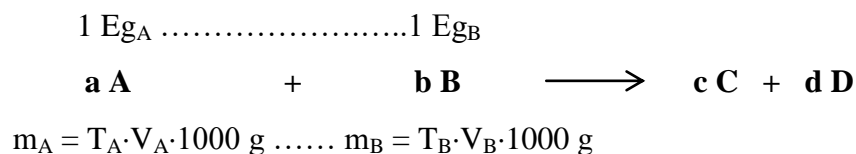
- soluția de analizat B la care se cunoaște volumul V_B , dar nu se cunoaște concentrația (n_B , T_B etc.). Concentrația acestei soluții se determină aplicând legea echivalențelor pentru reacția ce are loc în timpul titrării, după cum urmează.

În timpul titrării reacționează substanța dizolvată (A) din soluția standard cu substanța dizolvată (B) din soluția de analizat:



unde: a, b, c, d = coeficienții stoechiometrici (sau numărul de moli) pentru substanțele A, B, C, D.

La punctul de echivalență, respectiv sfârșitul titrării, numărul de echivalenți-gram de substanțe ce reacționează este egal. Sau, cu alte cuvinte, substanțele reacționează între ele în cantități proporționale cu echivalenții lor. Deci:



adică:
$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\text{Eg}_A}{\text{Eg}_B} \quad \text{sau} \quad \frac{T_A \cdot V_A}{T_B \cdot V_B} = \frac{\text{Eg}_A}{\text{Eg}_B} \quad (\text{I.15})$$

de unde se calculează titrul soluției de analizat:

$$T_B = \frac{T_A \cdot V_A}{V_B} \cdot \frac{\text{Eg}_B}{\text{Eg}_A} \quad (\text{I.16})$$

Folosind relația de convertire (din Tabelul I.1) dintre T și n, se calculează concentrația normală a soluției de analizat:

$$n_B = T_B \cdot \frac{1000}{\text{Eg}_B} \quad (\text{I.17})$$

În felul acesta, soluția de analizat (A) a fost standardizată.

Lucrarea nr. 1

SOLUȚII: PREPARAREA ȘI TITRAREA SOLUȚIEI DE HCl 0,1 n

Scopul lucrării: Deprinderea dexterităților de lucru și de calcul în cazul preparării și titrării unor soluții de anumite concentrații.

1. Prepararea soluției de HCl 0,1 n

Teoretic, pentru prepararea unui litru de soluție de HCl 0,1 n ar trebui să se măsoare exact 3,65 g HCl pur. Această cantitate de substanță dizolvată (de HCl pur) din 1 ℓ soluție se calculează cu relația (I.5):

$$m_d = n \cdot E_{g \text{ HCl}} \cdot V_s = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 1 = 3,65 \text{ g HCl pur}$$

Acidul clorhidric (HCl) nu este o substanță etalon, căci în stare pură este un gaz și ca urmare, soluțiile apoase de HCl pierd treptat cantități de HCl, modificându-și concentrația.

Soluția de HCl 0,1 n nu se prepară folosind HCl gazos, ci se utilizează o soluție tehnică de HCl de concentrație 37 % și cu densitatea 1,19 g/cm³. Din această soluție tehnică se ia un volum care să cuprindă cantitatea de HCl pur (3,65 g , după cum s-a calculat mai sus) necesară preparării 1 ℓ de soluție HCl 0,1 n.

Volumul de soluție tehnică de HCl 37 % și $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$ în care se găsesc cele 3,65 g HCl, se calculează astfel:

- din relația de calcul a concentrației procentuale rezultă că masa soluției este:

$$m_s = \frac{m_d}{c\%} \cdot 100 = \frac{3,65}{37} \cdot 100 = 9,86 \text{ g soluție tehnică de HCl 37 \%}$$

- deci, volumul soluției va fi:

$$V_s = \frac{m_s}{\rho} = \frac{9,86}{1,19} = 8,28 \text{ cm}^3 \text{ soluție tehnică de HCl 37 \%}$$

Ustensilele necesare:

- cilindru gradat sau biuretă;
- balon cotat de 1000 ml.

Substanțele folosite:

- soluție tehnică de HCl 37 %;
- apă distilată.

Modul de lucru:

Cu un cilindru gradat sau cu o biuretă, sub nișă, se măsoară 8,30 ml soluție tehnică de HCl 37 %. Acest volum se aduce într-un balon cotate de 1 ℓ și se completează cu apă distilată până la cota de 1 ℓ a balonului. Soluția se agită pentru omogenizare.

Din cauză că soluția tehnică de HCl 37 % este instabilă (degajă HCl gazos), precum și datorită erorilor de măsurare a volumelor de soluție tehnică și de apă, soluția obținută în final nu este exact 0,1 n, ci este o soluție de HCl aproximativ 0,1 n.

Urmează etapa de standardizare, adică de determinare a concentrației exacte a soluției de HCl obținute.

2. Standardizarea (titrarea) soluției de HCl aproximativ 0,1 n

Standardizarea, adică determinarea concentrației **exacte** a soluției de HCl aproximativ 0,1 n obținută mai sus se realizează prin titrare cu o soluție etalon de NaOH 0,1n.

La baza acestei titrări stă reacția:



Indicatorul necesar este metilorange.

Ustensilele necesare:

- pahar Erlenmeyer de 250 ml;
- pipete și biurete.

Substanțele folosite:

- soluție de HCl aproximativ 0,1 n (preparată mai sus);
- soluție de NaOH 0,1 n ;
- metilorange;
- apă distilată.

Modul de lucru:

Într-un pahar Erlenmeyer de 250 ml (Fig. I.1) se introduce un volum V_1 (10, 15, 25 sau 50 ml) de soluție de NaOH 0,1 n, volum măsurat cu o pipetă sau cu o biuretă.

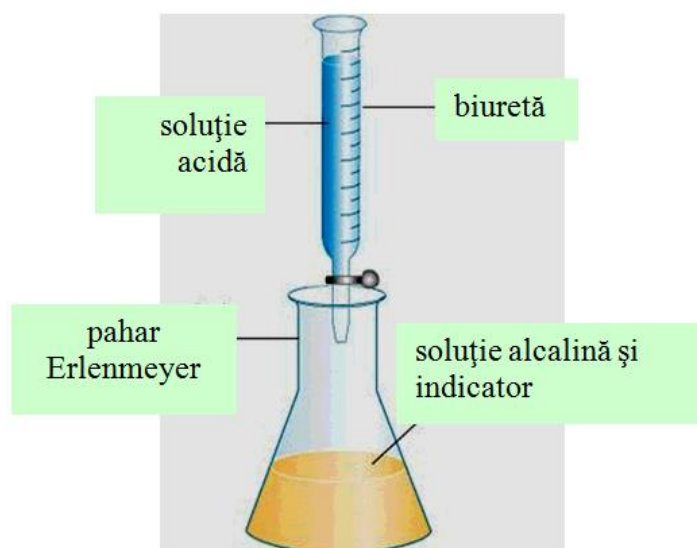


Fig. I.1. Instalația de titrare

În pahar se adaugă 50 - 100 ml apă distilată și 2 - 3 picături de metilorange (soluția se colorează în galben pal). Peste această soluție se adaugă în picături soluția de HCl aflată într-o biuretă, până când culoarea indicatorului virează la o culoare roz-orange persistentă. În acest moment s-a atins punctul de echivalență al reacției (I.18). Se notează volumul V_2 (în ml) al soluției de HCl care se folosește la titrarea celor V_1 ml soluție de NaOH.

Modul de calcul:

În ceea ce privește NaOH (bază monoacidă) și HCl (acid monobazic), respectiv soluțiile lor folosite la titrare, se știu următoarele:

<p>1) – hidroxidul de sodiu, NaOH:</p> $M_1 = 40$ $Eg_1 = \frac{M_1}{\text{aciditate}} = \frac{M_1}{\text{nr. H}^+ \text{ acceptați}} = \frac{40}{1} = 40 \text{ g}$ <p>– soluția de NaOH 0,1 n:</p> $V_1 = \text{știut încă de la începutul titrării (în ml);}$ $n_1 = 0,1$ $T_1 = \frac{n_1 \cdot Eg_1}{1000} = \frac{0,1 \cdot 40}{1000} = 0,004 \text{ g/ml}$ $m_{d_1} = T_1 \cdot V_1 = \text{g NaOH dizolvat în } V_1 \text{ ml soluție.}$	<p>2) – acidul clorhidric, HCl:</p> $M_2 = 36,5$ $Eg_2 = \frac{M_2}{\text{bazicitate}} = \frac{M_2}{\text{nr. H}^+ \text{ cedați}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ g}$ <p>– soluția de HCl aproximativ 0,1 n:</p> $V_2 = \text{știut la sfârșitul titrării (în ml);}$ <p>Nu se cunosc:</p> $n_2 = ? ; T_2 = ? \text{ și}$ $m_{d_2} = T_2 \cdot V_2 = ? \text{ g HCl dizolvat în } V_2 \text{ ml soluție.}$
---	---

Pentru a calcula titrul soluției de HCl se aplică legea echivalenților pentru reacția (I.18):

$$1 \text{ Eg}_1 \quad (\text{g NaOH}) \dots\dots\dots 1 \text{ Eg}_2 \quad (\text{g HCl})$$

$$m_{d_1} = T_1 \cdot V_1 \quad (\text{g NaOH}) \dots\dots\dots m_{d_2} = T_2 \cdot V_2 \quad (\text{g HCl})$$

$$T_2 = \frac{T_1 \cdot V_1 \cdot \text{Eg}_2}{V_2 \cdot \text{Eg}_1} \quad (\text{g HCl / ml soluție})$$

Concentrația normală a soluției de HCl se determină cu relația:

$$n_2 = \frac{T_2 \cdot 1000}{\text{Eg}_2} \quad (\text{echiv - g HCl / } \ell \text{ soluție})$$

Datele experimentale se trec în Tabelul I.3.

Tabelul I.3

Nr. det.	Soluția de NaOH			Soluția de HCl		
	V ₁ (ml)	n ₁ (echiv - g / ℓ)	T ₁ (g / ml)	V ₂ (ml)	T ₂ (g / ml)	n ₂ (echiv - g / ℓ)

LABORATORUL NR. 2

Cap. II. APA

TEORIE: 1. Duritatea apei

LUCRARE PRACTICĂ:

Lucrarea nr. 2: Determinarea durității apei

Cap. II. APA

Apa, ca și energia, reprezintă o componentă esențială a existenței și dezvoltării civilizației umane.

Apa naturală (apa brută) este sursa de **apă potabilă** și de **apă industrială**. Aceste ape trebuie să prezinte o serie de caracteristici de puritate impuse de utilizator. Apa industrială intervine în procesele tehnologice de fabricație, fie ca materie primă principală, fie ca factor tehnologic în realizarea producției materiale.

În urma utilizării ei, apa (potabilă sau industrială) se impurifică cu diverse substanțe poluante, trecând sub formă de **apă reziduală**. Prin deversarea apelor reziduale în natură se produce o degradare a apelor naturale, proces numit **poluare**.

Apele naturale nu sunt ape pure, compoziția lor variind cu natura petrografică a rocilor cu care vin în contact și cu aportul altor ape pe care eventual le primesc. Substanțele aflate în apa naturală sunt sub formă ionică sau moleculară, în stare dizolvată, coloidală sau sub formă de suspensii. Compoziția chimică a apelor se apreciază cu ajutorul unor mărimi globale (cantitatea de suspensii totale, reziduul total, reziduul fix sau salinitatea apei etc.) sau prin dozarea componentelor chimice.

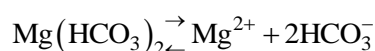
Calitatea unei ape se apreciază pe baza unor indicatori, dintre care, cel mai important este duritatea apei.

1. Duritatea apei

Prin duritatea apei se înțelege cantitatea de săruri solubile de calciu și de magneziu existente într-un litru de apă.

Sărurile care dau duritatea apei, și care se găsesc disociate în ioni în apă, sunt:

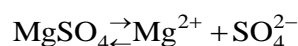
- dicarbonații de calciu și de magneziu: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$



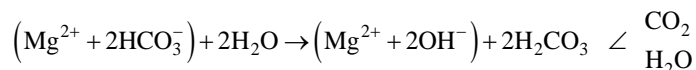
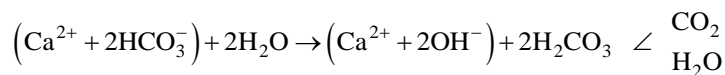
- clorurile de calciu și de magneziu: $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$



- sulfatii de calciu și de magneziu: $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$



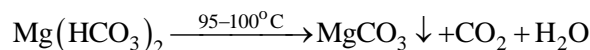
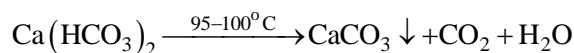
O parte dintre aceste săruri, respectiv dicarbonații, dau o reacție de hidroliză parțială în apă:



fapt pentru care, majoritatea apelor naturale prezintă un pH slab bazic (determinat de existența ionilor OH^{-}).

În funcție de comportarea termică a acestor săruri în timpul fierberii apei, se disting două tipuri de duritate:

- **duritatea temporară, D_t** , reprezintă conținutul de ioni de Ca^{2+} și de Mg^{2+} corespunzători dicarbonaților de calciu și de magneziu din apă. Acești dicarbonați sunt instabili termic, astfel încât, la fierberea apei, ei se descompun în carbonați insolubili:



Carbonații insolubili de Ca și de Mg sunt foarte periculoși în instalațiile industriale, ei depunându-se pe conducte, cazane de aburi etc., sub formă de tartru sau piatră de cazan. Aceasta conduce la colmatarea conductelor sau la explozia cazanelor sub presiune, datorită coeficientului de dilatare diferit al tartrului în raport cu materialul metalic.

- **duritatea permanentă, D_p** , reprezintă conținutul în ioni de Ca^{2+} și de Mg^{2+} corespunzători clorurilor și sulfatilor de calciu și de magneziu din apă. Aceste săruri sunt stabile termic și nu dispar din apă, în urma fierberii ei.

Duritatea totală, D_T , a unei ape este suma dintre cele două durități:

$$D_T = D_t + D_p \quad (\text{II.1})$$

Duritatea unei ape se exprimă cantitativ cu ajutorul unor unități de duritate precum: gradul de duritate german ($^{\circ}\text{dG}$) sau francez ($^{\circ}\text{dF}$), ori în mval CaO / ℓ apă.

- un *grad de duritate german* reprezintă conținutul de săruri de Ca și de Mg care există într-un litru de apă, cantitate echivalentă cu 10 mg CaO sau 7,19 mg MgO.

$$1^{\circ}\text{dG} = 10 \text{ mg CaO} / \ell \text{ apă} = 7,19 \text{ mg MgO} / \ell \text{ apă} \quad (\text{II.2})$$

- un *grad de duritate francez* reprezintă conținutul de săruri de Ca și de Mg care există într-un litru de apă, cantitate echivalentă cu 10 mg CaCO_3 .

$$1^{\circ}\text{dF} = 10 \text{ mg CaCO}_3 / \ell \text{ apă} \quad (\text{II.3})$$

- un *mval CaO / ℓ apă* corespunde la un conținut de săruri de Ca și de Mg dintr-un litru de apă, echivalent cu 28 mg CaO.

$$1 \text{ mval CaO} / \ell \text{ apă} = 28 \text{ mg CaO} / \ell \text{ apă} \quad (\text{II.4})$$

unde: 1 mval = 1 miliechivalent – gram = 10^{-3} echivalent – gram.

Între aceste unități de exprimare a durtății apei există următoarea corespondență:

$$1 \text{ } ^\circ\text{dF} = 0,56 \text{ } ^\circ\text{dG} = 0,189 \text{ mval CaO} / \ell \text{ apă} \quad (\text{II.5})$$

În funcție de valoarea durtății totale, se deosebesc următoarele tipuri de ape:

- ape foarte moi ($D_T < 5 \text{ } ^\circ\text{dG}$);
- ape moi ($D_T = 5 - 10 \text{ } ^\circ\text{dG}$);
- ape medii ($D_T = 10 - 20 \text{ } ^\circ\text{dG}$);
- ape dure ($20 - 30 \text{ } ^\circ\text{dG}$);
- ape foarte dure ($D_T > 30 \text{ } ^\circ\text{dG}$).

Lucrarea nr. 2

DETERMINAREA DURITĂȚII APEI

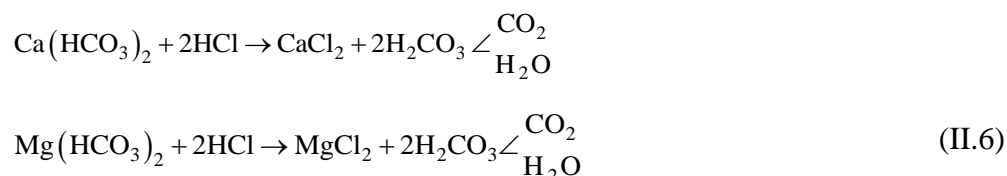
Scopul lucrării: Determinarea durității temporare (D_t) și a durității totale (D_T) ale apei brute folosind metoda titrării.

În afară de apa chimic pură (sintetizată în laborator) sau practic pură (obținută prin distilări repetate sau prin deionizare cu schimbători de ioni), restul tuturor apelor, indiferent de proveniență sau de domeniul utilizării, sunt soluții ale diferiților componenți (de ex.: sărurile solubile de Ca și Mg care dau duritatea totală a apei).

Prin urmare, pentru a determina duritatea apei, se apelează la operația de titrare, la care se folosesc două soluții: soluția etalon (la care se cunoaște concentrația) și soluția de analizat care în cazul de față este apă brută (naturală sau potabilă).

1. Determinarea durității temporare, D_t

Duritatea temporară D_t , datorată dicarbonaților de Ca și de Mg, se determină prin titrarea apei cu o soluție etalon de HCl 0,1n. În timpul titrării au loc reacțiile:



Ca indicator se folosește metilorange.

Ustensilele necesare:

- pahare Erlenmeyer de diverse capacități;
- pipete gradate sau cu bulă de diverse capacități;
- biurete simple sau semiautomate de diverse capacități.

Substanțele folosite:

- soluție de HCl 0,1 n ;
- metilorange;
- apă distilată;
- apă brută (apă de canal).

Modul de lucru:

Într-un pahar Erlenmeyer se pune un volum de 100 ml apă de analizat (apă brută), volum măsurat cu o pipetă sau cu o biuretă. Se adaugă 2 - 3 picături de metilorange (soluția devine galbenă) și se titrează cu o soluție de HCl 0,1n aflată într-o biuretă, până când culoarea soluției devine roz persistent. În acest moment s-a atins punctul de echivalență. Se citește la biuretă și se notează volumul V_{HCl} (în ml) de soluție de HCl 0,1 n consumat la titrarea celor 100 ml apă de analizat.

Modul de calcul:

Soluțiile folosite la titrarea de față sunt:

- soluția etalon de HCl 0,1n la care se cunosc:

$$V_{\text{HCl}} = \text{știut la sfârșitul titrării (în ml)}$$

$$n_{\text{HCl}} = 0,1$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{gHCl}}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 36,5}{1000} = 0,00365 \text{ g/ml}$$

$m_d = T_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = \text{g HCl pur dizolvat în cei } V_{\text{HCl}} \text{ ml soluție de HCl 0,1 n și care au reacționat cu dicarbonații de Ca și de Mg din cei 100 ml apă de analizat.}$

- soluția de analizat este apa brută (apă de canal) în care se găsesc dizolvați dicarbonații de Ca și de Mg într-o cantitate necunoscută. La această soluție se știe doar volumul:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ ml}$$

Nu se cunoaște: duritatea temporară a apei analizate $D_t = ? \text{ } ^\circ\text{dG}$

Duritatea temporară a apei analizate, exprimată în grade de duritate germane, se calculează pe baza legii echivalențelor:

$$\begin{array}{r} 1E_{\text{gHCl}} \dots\dots\dots 1 E_{\text{gCa}(\text{HCO}_3)_2} \dots\dots\dots 1E_{\text{gCaO}} \\ 1E_{\text{gHCl}} \dots\dots\dots 1 E_{\text{gMg}(\text{HCO}_3)_2} \dots\dots\dots 1E_{\text{gCaO}} \\ \hline \text{atunci} \quad 2E_{\text{gHCl}} \dots\dots\dots 2E_{\text{gCaO}} \\ \text{sau} \quad 1E_{\text{gHCl}} \dots\dots\dots 1E_{\text{gCaO}} \end{array}$$

Se observă că se poate calcula direct cantitatea de CaO (necesară calculării gradelor de duritate germane) echivalentă cu cantitățile de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ și $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ care se găsesc în cei 100 ml de apă de analizat. Deci:

$$\begin{array}{r}
 1E_{\text{gHCl}} \quad (\text{g HCl}) \dots\dots\dots 1E_{\text{gCaO}} \quad (\text{g CaO}) \\
 T_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \quad (\text{g HCl}) \dots\dots\dots x \quad (\text{g CaO}) \\
 \hline
 x = \frac{T_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{gCaO}}}{E_{\text{gHCl}}} \quad (\text{g CaO} / 100 \text{ ml apă}) \\
 \text{sau} \quad y = 1000 \cdot 10 \cdot x = \frac{10000 \cdot T_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{gCaO}}}{E_{\text{gHCl}}} \quad (\text{mg CaO} / 1 \ell \text{ apă})
 \end{array}$$

unde: $E_{\text{gCaO}} = 56 / 2 = 28 \text{ g}$

Știind că un grad de duritate german reprezintă:

$$1 \text{ } ^\circ\text{dG} = 10 \text{ mg CaO} / \ell \text{ apă}$$

și, respectiv că $y \text{ mg CaO}$ corespund cantității de dicarbonați din 1ℓ apă de analizat, se poate calcula direct duritatea temporară:

$$1 \text{ } ^\circ\text{dG} \dots\dots\dots 10 \text{ mg CaO} / \ell \text{ apă}$$

$$D_t \dots\dots\dots y \text{ mg CaO} / \ell \text{ apă}$$

$$D_t = \frac{y}{10} \text{ (} ^\circ\text{dG)}$$

$$\text{sau} \quad D_t = \frac{10000 \cdot T_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{gCaO}}}{10 \cdot E_{\text{gHCl}}} \text{ (} ^\circ\text{dG)}$$

Datele experimentale se trec în Tabelul II.1.

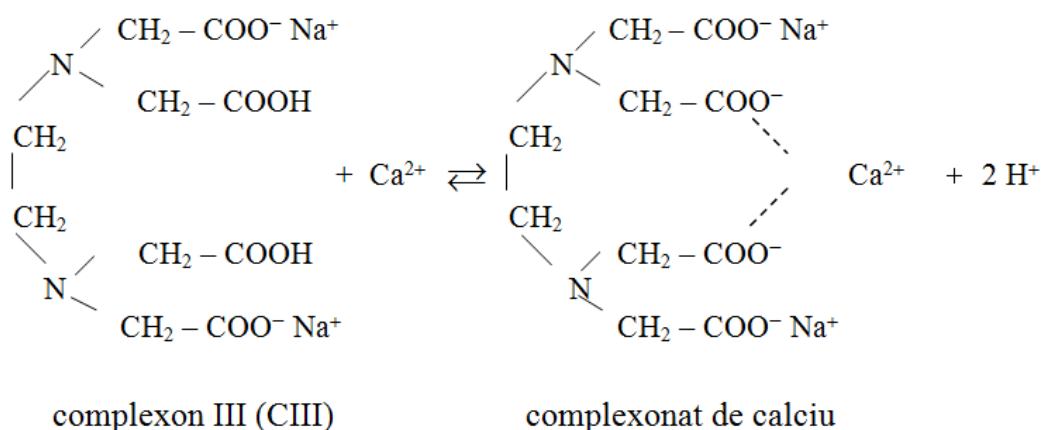
Tabelul II.1

Nr. det.	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (ml)	n_{HCl} (echiv - g / ℓ)	T_{HCl} (g / ml)	V_{HCl} (ml)	D_t ($^\circ\text{dG}$)

2. Determinarea durității totale, D_T

Duritatea totală, D_T , datorată dicarbonaților, clorurilor și sulfatilor de Ca și de Mg, se determină prin titrarea apei cu o soluție etalon de complexon III 0,01 m, la $\text{pH} = 10$, în prezența indicatorului negru eriocrom T.

Complexonul III este sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic. În timpul titrării el reacționează (complexează) cu ionii de Ca^{2+} și de Mg^{2+} , conform reacției:



În mod identic are loc și reacția cu Mg^{2+} .

Indicatorul negru eriocrom T (sau erio T) este un colorant organic care-și schimbă culoarea de la roșu (dacă în soluție există ioni de Ca^{2+} și de Mg^{2+}) la albastru (în lipsa acestor ioni).

Ustensilele necesare:

- pahare Erlenmeyer de diverse capacități;
- pipete gradate sau cu bulă de diverse capacități;
- biurete simple sau semiautomate de diverse capacități;
- balanță tehnică.

Reactivii necesari:

- soluție de complexon III 0,01 m (3,7225 g complexon III se trec într-un balon cotat de 1 ℓ iar soluția se aduce la cotă cu apă distilată);

$$M_{\text{CIII}} = 372,25 ; E_{\text{gCIII}} = 372,25 / 2 = 186,125 \text{ g}$$

- indicator: negru eriocrom T pulbere (1 g negru eriocrom T solid se amestecă cu 500 g NaCl solid, ambele fiind pulverizate și uscate);

- soluție tampon (54 g NH₄Cl se trec într-un balon cotat de 1 ℓ , se adaugă 350 ml soluție de NH₃ 25 % și ρ = 0,91 g / ml; se aduce cu apă distilată până la cota de 1 ℓ);
- apă distilată și apă brută (apă de canal).

Modul de lucru:

Într-un pahar Erlenmeyer se măsoară cu pipeta 25 ml apă de analizat. Se adaugă 2 ml soluție tampon (pH =10) și aproximativ 0,1 g indicator negru eriocrom T (soluția devine roșie, dovedind existența ionilor de Ca²⁺ și de Mg²⁺ în apă). Se titrează cu soluție de complexon III 0,01 m până la punctul de echivalență, respectiv până la apariția culorii albastre. Se notează volumul V_{CIII} (în ml) de soluție de complexon III 0,01m consumat la titrarea celor 25 ml apă de analizat.

Modul de calcul:

Calculul durtății totale, exprimată în grade de duritate germane, se bazează pe legea echivalențelor:

$$1 \text{ Eg}_{\text{CIII}} = \frac{M_{\text{CIII}}}{2} \text{ (g CIII)} \dots\dots\dots 1 \text{ Eg}_{\text{CaO}} = \frac{M_{\text{CaO}}}{2} \text{ (g CaO)}$$

$$\frac{T_{\text{CIII}} \cdot V_{\text{CIII}} \text{ (g CIII)} \dots\dots\dots x \text{ (g CaO)}}{x = \frac{T_{\text{CIII}} \cdot V_{\text{CIII}} \cdot M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CIII}}} \text{ (g CaO / 25 ml apă)}}$$

sau $y = 1000 \cdot 40 \cdot x = \frac{1000 \cdot 40 \cdot T_{\text{CIII}} \cdot V_{\text{CIII}} \cdot M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CIII}}} \text{ (mg CaO / 1 ℓ apă)}$

unde: M_{CaO} = 56

Știind că 1 °dG = 10 mg CaO / 1 ℓ apă și că y mg CaO corespund cantității de dicarbonați, cloruri și sulfatați din 1 ℓ apă de analizat, se poate calcula duritatea totală:

$$\frac{1^\circ\text{dG} \dots\dots\dots 10 \text{ mg CaO / 1 ℓ apă}}{D_T \dots\dots\dots y \text{ mg CaO / 1 ℓ apă}}$$

$$D_T = \frac{y}{10} \text{ (}^\circ\text{dG)}$$

sau

$$D_T = \frac{1000 \cdot 40 \cdot T_{\text{CIII}} \cdot V_{\text{CIII}} \cdot M_{\text{CaO}}}{10 \cdot M_{\text{CIII}}} \text{ (}^\circ\text{dG)}$$

Datele experimentale se trec în Tabelul II.2.

Tabelul II.2

Nr. det.	V _{H₂O} (ml)	m _{C III} (moli / ℓ)	T _{C III} (g / ml)	V _{C III} (ml)	D _T (°dG)

Duritatea permanentă, D_p , se calculează prin diferență, știind duritățile temporară și totală determinate anterior:

$$D_p = D_T - D_t \text{ (} ^\circ\text{dG)}$$

LABORATORUL NR. 3

Cap. III. ELECTROCHIMIE

TEORIE:

1. ECHILIBRE IONICE ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

1.1. Electroliți

1.2. Conducția electrică în soluțiile de electroliți

2. ECHILIBRE IONICE CU SCHIMB DE ELECTRONI. PROCESE DE ELECTROD

2.1. Noțiunea de electrod. Potențial de electrod. Seria potențialelor electrochimice

2.2. Pile galvanice

LUCRARE PRACTICĂ:

Lucrarea nr. 3. Forța electromotoare a unei pile galvanice

Cap. III. ELECTROCHIMIE

Electrochimia este un domeniu științific care se ocupă cu studiul proceselor electrochimice în care energia chimică se transformă în energie electrică, și invers, și în special a proceselor chimice care au loc sub influența curentului electric.

Electrochimia studiază echilibrele existente în sistemele ce conțin ioni, transportul acestora și proprietățile lor electrice. Se disting două capitole ale Electrochimiei:

- un capitol studiază echilibrele ionice din soluțiile de electroliți, respectiv echilibrele ionice cu transfer de protoni (echilibre acido – bazice);

- alt capitol studiază reacțiile de electrod, deci echilibrele ionice cu transfer de electroni (echilibre redox).

1. ECHILIBRE IONICE ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

În soluțiile apoase de electroliți se stabilesc echilibre ionice, dinamice, între un donor și un acceptor de protoni (ioni de hidrogen, H⁺), numite și echilibre acido – bazice.

1.1. Electroliți

Electroliții sunt substanțele care în soluție apoasă sau în stare de topitură conduc curentul electric prin intermediul ionilor. Așa sunt acizii, bazele și sărurile solubile în apă.

Teoria disociației electrolitice (S. Arrhenius, 1887) afirmă că electroliții sunt substanțele care prin dizolvare în apă se desfac (disociază sau ionizează) în ioni pozitivi (cationi) și ioni negativi (anioni):



Acest proces, numit **disociație electrolitică** se produce într-un anumit grad, în funcție de natura electrolitului și de concentrația lui în soluție.

Disocierea (sau ionizarea) unui electrolit poate fi exprimată cantitativ prin **gradul de disociere** (α) și prin **constanta de disociere** (K_d) ale electrolitului respectiv.

a) Gradul de disociere (de ionizare) a unui electrolit reprezintă raportul dintre numărul de molecule de electrolit disociate (n) și numărul inițial de molecule dizolvate (N):

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (\text{III.2})$$

unde α ia valori între 0 și 1 (în unele cazuri se raportează la 100 și deci α se va exprima în %). Cu cât α are valori mai mari ($\alpha \rightarrow 1$) cu atât mai multe molecule dizolvate au ionizat, în soluție fiind din ce în ce mai mulți ioni. După valoarea lui α se disting:

- **electroliți tari**, pentru care $\alpha \sim 1$ ($\alpha \sim 100\%$); acești electroliți disociază total în apă, iar echilibrul (III.1) este deplasat spre dreapta;

- **electroliți slabi**, pentru care $\alpha < 1$ ($\alpha < 100\%$), sunt electroliți care disociază puțin în apă, menținându-se echilibrul (III.1) între moleculele nedisociate și ionii lor.

Gradul de disociere indică doar *starea de disociere* a electrolitului într-o soluție de o anumită concentrație, la o anumită temperatură. El depinde de natura electrolitului, de concentrația soluției și de temperatură. Mărimile sa va determina conductibilitatea soluției electrolitice.

b) În cazul electroliților slabi, procesul de ionizare (III.1) este un proces reversibil, caracterizat printr-un echilibru chimic care se supune legii acțiunii maselor:

$$K_d = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \quad (\text{III.3})$$

Constanta de echilibru, K_d , se numește **constantă de disociere (de ionizare)** a electrolitului și ia valori între 0 și 1. Cu cât K_d are valori mai mari ($K_d \rightarrow 1$), cu atât echilibrul este deplasat mai spre dreapta și electrolitul este mai tare. După valoarea lui K_d se disting:

- **electroliți tari**, pentru care $K_d \sim 1$;

- **electroliți slabi**, pentru care $K_d < 1$.

Constanta de disociere (K_d) este o mărime caracteristică fiecărui electrolit și arată *puterea (capacitatea) lui de disociere în orice soluție a sa*, indiferent de concentrația electrolitului.

În funcție de natura electrolitului (acid, bază sau sare) se disting următoarele tipuri de constante de disociere:

- **constantă de aciditate (K_a)** pentru acizii care ionizează conform echilibrului:



2. ECHILIBRE IONICE CU SCHIMB DE ELECTRONI. PROCESE DE ELECTROD

Electrochimia se ocupă cu studiul transformării energiei chimice în energie electrică, și invers. Aceste transformări se produc în anumite dispozitive, precum:

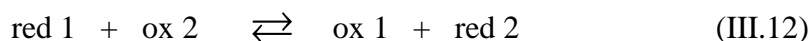
- **pilele galvanice** în care obține energie electrică pe seama unor reacții chimice;
- **celulele de electroliză** unde energia electrică se utilizează pentru realizarea unor reacții chimice cu obținerea anumitor substanțe.

*Transformările chimice care au loc la cei doi electrozi (anodul și catodul) ai unei pile galvanice sau celule de electroliză se numesc **procese electrochimice** sau **procese de electrod**.*

Aceste procese sunt *reacții de tip redox* (oxidare și reducere), adică reacții cu schimb de electroni între anumite particule din sistemul respectiv:

Reacția redox:	
Oxidarea:	Reducerea:
<p>este procesul în care o particulă, numită agent reductător, <u>cedează electroni</u>:</p> $X^0 - z \cdot e^- \rightleftharpoons X^{z+}$ <p>sau $red\ 1 - z \cdot e^- \rightleftharpoons ox\ 1$ (III.10)</p>	<p>este procesul în care o particulă, numită agent oxidant, <u>acceptă electroni</u>:</p> $Y^0 + z \cdot e^- \rightleftharpoons Y^{z-}$ <p>sau $ox\ 2 + z \cdot e^- \rightleftharpoons red\ 2$ (III.11)</p>
<p>Exemple de reductori:</p> <ul style="list-style-type: none"> - metalele; - H₂, CO etc. <p>În general, atomi sau ioni care își pot mări starea de oxidare.</p>	<p>Exemple de oxidanți:</p> <ul style="list-style-type: none"> - nemetalele; - O₂, H₂O₂ etc. <p>În general, atomi sau ioni care își pot micșora starea de oxidare.</p>

În sistemele oxido - reducătoare se produc reacții de echilibru, numite **echilibre cu schimb de electroni** sau **echilibre redox**, de tipul:



reacție obținută prin însumarea celor două semireacții redox (III.10) și (III.11).

Procesele electrochimice necesită sau pun în libertate energie electrică; ea exprimă produsul dintre forța electromotoare (E) și cantitatea de electricitate (Q), adică:

$$W = E \cdot Q \quad (III.13)$$

Forța electromotoare (E) are o importanță fundamentală în Electrochimie. Studiul său conduce la cunoașterea mecanismului energetic al reacțiilor electrochimice, iar din punct de vedere practic, la determinarea condițiilor de lucru în toate procesele electrolitice.

2.1. Noțiunea de electrod. Potențial de electrod. Seria potențialelor electrochimice

Noțiunea de electrod:

Se numește *electrod* sistemul format din două faze:

- faza solidă, care este un conductor electronic (metal, grafit),

- faza lichidă, care este un conductor ionic (electrolit, soluție sau topitură),

în care există particule în stări de oxidare diferite ce pot schimba electroni între ele.

Procesul de electrod este chiar procesul redox care are loc la suprafața de separație dintre cele două faze, fiind numit și proces generator de potențial.

Electrozii reversibili se clasifică în următoarele specii:

– a) **electrozi de specia I**; constau dintr-un metal (M^0) imersat într-o soluție care conține ionii proprii metalului (M^{z+}). Simbolul unui astfel de electrod este M^0 / M^{z+} , iar procesul de electrod decurge astfel:



Ex.: electrodul de zinc $Zn_{(s)} / Zn^{2+}_{(aq)}$

În categoria electrozilor de specia I sunt incluși și electrozii de gaze alcătuiți dintr-un metal inert (platină, aur etc.) imersat într-un sistem format dintr-un nemetal în stare gazoasă (H_2 , O_2 , Cl_2) barbotat într-o soluție ce conține ionii proprii (H^+ , OH^- , Cl^-).

Ex.: electrodul de hidrogen $Pt / H_{2(g)} / H^+_{(aq)}$

– b) **electrozi de specia a II-a**; constau dintr-un metal acoperit cu o sare a sa greu solubilă, imersat într-o soluție de electrolit (sare sau acid) care conține anionul comun sării insolubile.

Ex.: electrodul de calomel $Hg / Hg_2Cl_{2(s)} / KCl_{(aq)}$

– c) **electrozi de specia a III-a** (electrozi redox); sunt alcătuiți dintr-un metal inert (platină, aur etc.) imersat într-o soluție redox care conține ioni în stări de oxidare diferite. Simbolul unui astfel de electrod este:

$Pt / \text{stare redusă} / \text{stare oxidată}$

Ex.: electrodul redox de staniu $Pt / Sn^{2+}_{(aq)}, Sn^{4+}_{(aq)}$

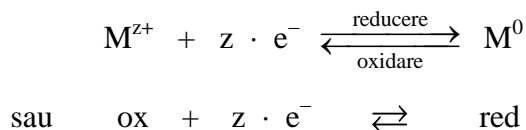
Pentru toți electrozii, reacția (procesul) de electrod va fi de oxidare sau de reducere în funcție de electrodul cu care se cuplează, deci în funcție de diferența dintre potențialele celor doi electrozi din pila galvanică sau din celula de electroliză formată.

Potențial de electrod:

Fie un electrod metalic simbolizat prin următorul lanț electrochimic:



La interfața solid / lichid are loc procesul de electrod, respectiv reacția redox reversibilă:



Potențialul de electrod reprezintă diferența de potențial care apare la interfața solid / lichid, respectiv metal / electrolit, ca urmare a schimbului de sarcini electrice (electroni) care are loc între aceștia la echilibru. El reprezintă diferența de sarcină electrică dintre metal și soluție.

O explicație a noțiunii de potențial de electrod ar fi următoarea: atomii metalici au puțini electroni pe ultimul strat electronic (1, 2 sau 3 electroni). Prin urmare, atomii metalici au tendința de a trece în cationi, cedând electronii de valență (proces de oxidare), cationii fiind mai stabili decât atomii corespunzători.

Unele metale cedează mai ușor electronii de valență, altele mai greu. Tendința metalelor de a ceda electroni se apreciază tocmai prin noțiunea de potențial de electrod. Între suprafața metalului și soluția electrolitică se stabilește o stare de echilibru, adică numărul de ioni care trec în soluție în unitatea de timp este egal cu numărul de ioni care se depun pe suprafața metalică.

Potențialul de electrod pentru **orice** electrod reversibil se exprimă printr-o relație, numită **relația lui Nernst**:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (III.16)$$

unde: a_{ox} , a_{red} = activitățile (concentrațiile) formei oxidate, respectiv reduse;

R = constanta generală a gazelor = 8,314 J/mol · K;

T = temperatura absolută (în K);

z = valența ionului din soluție, sau numărul de electroni schimbați;

F = numărul lui Faraday = 96 485 C;

E = potențialul de electrod în condiții oarecare (în V);

ε° = **potențialul de electrod standard**, care este o constantă pentru fiecare tip de electrod (în V). Valorile lui ε° sunt prezentate în Tabelul III.1.

Prin *condiții standard* se înțelege: $T_0 = 298 \text{ K}$ (25 °C), $p_0 = 1 \text{ atm}$ și $a_{ox} = a_{red} = 1$.

În cazul electrozilor metalici, de specia I (M^0 / M^{z+}), deoarece activitatea metalului pur este $a_M = a_{red} = 1$, relația (III.16) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{ox} \quad (III.17)$$

Această relație (și relația (III.16)), definește **potențialul de reducere** al substanței considerate, în forma oxidată (în cazul electrodului metalic forma oxidată este ionul metalic, M^{z+}).

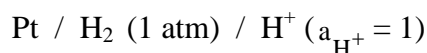
Electrozi de referință:

Este imposibil să se măsoare direct potențialul de electrod al unui electrod singular. De aceea, se construiește o pilă galvanică în care unul din electrozi este electrodul de analizat, iar celălalt este un **electrod de referință** al cărui potențial de electrod se cunoaște. Practic, se măsoară forța electromotoare (f.e.m. sau E) a pilei galvanice construite, a cărei expresie este:

$$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} \quad (III.18)$$

Cum potențialul electrodului de referință este cunoscut, din relația (III.18) se calculează potențialul electrodului analizat.

Cel mai folosit electrod de referință este **electrodul normal de hidrogen**, al cărui potențial standard de electrod se consideră a fi zero ($\varepsilon_{H_2}^0 = 0 \text{ V}$) la orice temperatură. Simbolul acestui electrod este:



care are la bază reacția de echilibru: $\text{H}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$

Acest electrod cu gaz este perfect reversibil și este inclus în categoria electrozilor nepolarizabili.

Seria potențialelor electrochimice:

Folosind ca electrod de referință electrodul normal de hidrogen, au fost determinate experimental potențialele de electrod standard (ε^0) ale speciilor chimice cunoscute. Ele au fost aranjate în ordine crescătoare, obținându-se **seria potențialelor** sau **seria tensiunilor electrochimice**, după A. Volta (Tabelul III.1).

Tabelul III.1. Seria potențialelor sau seria tensiunilor electrochimice (după Volta)

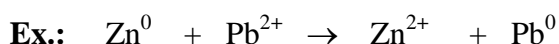
Reacția de electrod			
Electrodul		- în general: $ox + z \cdot e^- \rightleftharpoons red$ - în particular, pentru metale: $M^{z+} + z \cdot e^- \rightleftharpoons M^0$	ε^0 (V)
Li ⁺ / Li	Cresțe caracterul oxidant al formei oxidate (M ^{z+})	Li ⁺ + 1 · e ⁻ ⇌ Li ⁰	- 3,045
K ⁺ / K		K ⁺ + 1 · e ⁻ ⇌ K ⁰	- 2,925
Ca ²⁺ / Ca		Ca ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Ca ⁰	- 2,870
Na ⁺ / Na		Na ⁺ + 1 · e ⁻ ⇌ Na ⁰	- 2,714
Mg ²⁺ / Mg		Mg ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Mg ⁰	- 2,370
Al ³⁺ / Al		Al ³⁺ + 3 · e ⁻ ⇌ Al ⁰	- 1,660
Mn ²⁺ / Mn		Mn ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Mn ⁰	- 1,180
Zn ²⁺ / Zn		Zn ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Zn ⁰	- 0,763
Cr ³⁺ / Cr		Cr ³⁺ + 3 · e ⁻ ⇌ Cr ⁰	- 0,740
Fe ²⁺ / Fe		Fe ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Fe ⁰	- 0,440
Cd ²⁺ / Cd		Cd ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Cd ⁰	- 0,402
Co ²⁺ / Co		Co ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Co ⁰	- 0,277
Ni ²⁺ / Ni		Ni ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Ni ⁰	- 0,230
Sn ²⁺ / Sn		Sn ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Sn ⁰	- 0,136
Pb ²⁺ / Pb		Pb ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Pb ⁰	- 0,126
H⁺ / H₂		2 H⁺ + 2 · e⁻ ⇌ H₂⁰	0,000
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Cu ⁰	+ 0,337	
I ₂ / 2 I ⁻	I ₂ ⁰ + 2 · e ⁻ ⇌ 2 I ⁻	+ 0,535	
Hg ₂ ²⁺ / 2 Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ 2 Hg ⁰	+ 0,792	
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + 1 · e ⁻ ⇌ Ag ⁰	+ 0,799	
Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2 · e ⁻ ⇌ Pt ⁰	+ 1,200	
O ₂ / 2 O ²⁻	O ₂ ⁰ + 4 H ⁺ + 4 · e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O	+ 1,229	
Cl ₂ / 2 Cl ⁻	Cl ₂ ⁰ + 2 · e ⁻ ⇌ 2 Cl ⁻	+ 1,359	
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3 · e ⁻ ⇌ Au ⁰	+ 1,470	

Reguli generale care derivă din seria potențialelor:

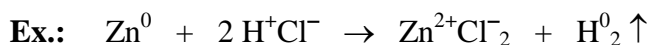
- a) cu cât potențialul standard al unui element este mai mic și negativ, cu atât elementul va ceda mai ușor electroni (se oxidează mai ușor) trecând sub formă de ioni pozitivi. Aceste elemente sunt **agenți reducători** sau **elemente electropozitive**, fiind situate la începutul seriei;
- b) cu cât potențialul standard al unui element este mai mare și pozitiv, cu atât elementul va capta mai ușor electroni (se reduce mai ușor) trecând sub formă de ioni negativi. Aceste elemente sunt **agenți oxidanți** sau **elemente electronegative**, fiind situate la sfârșitul seriei;
- c) forma redusă a unui element poate reduce forma oxidată a altui element aflat după el în seria Volta.

În particular, pentru metale se pot stabili următoarele reguli:

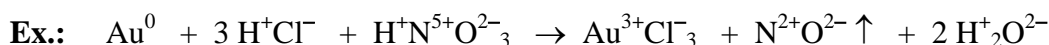
- a) metalele aflate înaintea hidrogenului în serie se numesc metale active, iar cele aflate după hidrogen se numesc metale inactive (metale nobile);
- b) cu cât un metal este mai la începutul seriei (are ε^0 mic și negativ), cu atât se oxidează mai ușor, iar ionul său se reduce mai greu;
- c) cu cât un metal este mai sfârșitul seriei (are ε^0 mare și pozitiv), cu atât el se oxidează mai greu, iar ionul său se reduce mai ușor;
- d) un metal cu potențialul mai mic reduce cationul unui metal cu potențial mai mare, aflat după el în serie:



- e) doar metalele active (aflate în fața hidrogenului în serie) reduc H^+ din acizi, degajându-se H_2 :



- f) metalele nobile (aflate după hidrogen în serie) reacționează doar cu oxiacizii tari și concentrați, doar când îi pot reduce, și nu degajă H_2 ci un oxid al acidului:



- g) o pilă galvanică va avea f.e.m. mai mare cu cât cei doi electrozi constituenți se găsesc mai departe în seria potențialelor.

2.2. Pile galvanice

Celulele galvanice, pilele galvanice sau elementele galvanice sunt dispozitive care transformă direct energia chimică în energie electrică și, prin urmare, pot produce o forță electromotoare proprie. Ele pot fi considerate ca fiind cele mai elementare surse producătoare de curent electric.

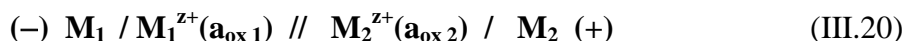
O pilă galvanică este alcătuită din doi electrozi diferiți (două semielemente), anodul A(-) și catodul K(+), unde are loc reacția redox:



respectiv: - la A (-) are loc **oxidarea anodică**: $\text{red}_1 - z \cdot \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ox}_1$

- la K (+) are loc **reducerea catodică**: $\text{ox}_2 + z \cdot \text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}_2$

Orice pilă galvanică se poate simboliza prin lanțul electrochimic:



Pentru ca o pilă galvanică să funcționeze, trebuie realizate cele două circuite :

- circuitul exterior, cuplând cele două metale (conductori electronici) printr-un conductor electronic (un fir metalic);

- circuitul interior, prin contactarea celor doi electroliți (conductori ionici) prin intermediul unui conductor ionic (un perete poros, o membrană semipermeabilă, o punte de sare sau cheie).

Forța (tensiunea) electromotoare (f.e.m. sau E) a unei pile galvanice se definește ca fiind valoarea limită a diferenței de potențial electric între electrozii pilei când valoarea curentului prin celulă este egală cu zero (când pila nu debitează curent):

$$\text{- în condiții oarecare:} \quad E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} \quad (\text{III.21})$$

$$\text{- în condiții standard:} \quad E^0 = \varepsilon_{(+)}^0 - \varepsilon_{(-)}^0 \quad (\text{III.22})$$

Această diferență de potențial, respectiv f.e.m. a pilei, este forța care pune în funcțiune pila galvanică, fiind o măsură a tendinței de reacție a celor doi electrozi.

Ținând cont de expresiile potențialelor de electrod (relațiile (III.16) și (III.17)) se poate stabili relația de calcul a f.e.m. a unei pile galvanice, în general:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}2} \cdot a_{\text{red}1}}{a_{\text{ox}1} \cdot a_{\text{red}2}} \quad (\text{III.23})$$

Când electrozii sunt de specia I (metalici), deoarece activitățile metalelor pure sunt unitare ($a_{\text{red}1} = a_{\text{red}2} = 1$), atunci:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}2}}{a_{\text{ox}1}} \quad (\text{III.24})$$

unde: $a_{\text{ox}1}$, $a_{\text{ox}2}$ = activitățile ionilor din soluțiile electrolitice.

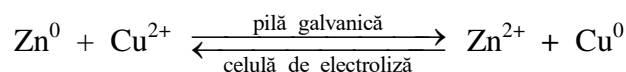
Forța electromotoare a unei pile are valoare pozitivă ($E > 0$) atunci când $a_{\text{ox}2} < a_{\text{ox}1}$, iar procesul redox decurge spontan în sensul descris anterior (reacția (III.19) are loc de la stânga la dreapta). Dacă $E < 0$, polaritatea pilei se inversează.

Din punctul de vedere al reversibilității dintre energia chimică implicată în reacție și energia electrică produsă, se disting următoarele tipuri de pile:

- **pile reversibile (nepolarizabile)** – sunt pilele în care reacția redox care are loc în sistem poate fi inversată când se trece un curent puțin mai mare sau mai mic celui debitat de pilă (printr-un proces de electroliză). În pilele reversibile reacția chimică începe doar atunci când se închide circuitul exterior al pilei.

Ex.: pila Daniell – Jacobi $(-)\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 // \text{CuSO}_4 / \text{Cu} (+)$

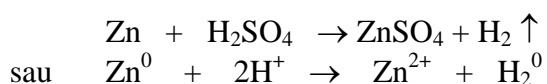
în care procesul chimic reversibil, generator de curent electric este:



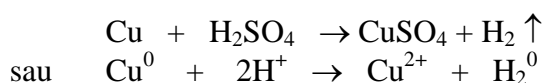
- **pile ireversibile (polarizabile)** – sunt pilele în care reacția redox nu poate fi inversată când sunt străbătute de un curent exterior în sens invers. Prin electroliză se produce o altă reacție în sistem. În pilele ireversibile, reacția electrochimică are loc spontan, chiar și fără închiderea circuitului exterior al pilei, doar la contactul electrozilor cu soluția. Aceste pile dau la început o f.e.m. mare pe care apoi o pierd prin polarizare.

Ex.: pila Volta (–) Zn / H₂SO₄ (soluție) / Cu (+)

în care reacția chimică reversibilă, generatoare de curent este:



- prin electroliză va avea loc reacția:



În funcție de cauza ce produce diferența de potențial între cei doi electrozi ai pilei, se disting:

- **pile chimice**, în care energia electrică este generată de reacția chimică ce are loc în sistem. Ele sunt formate din doi electrozi diferiți.

Ex.: pila Daniell – Jacobi

- **pile de concentrație**, care dau o f.e.m. fără a avea loc o reacție chimică totală, ci pe baza unui transport de materie din soluția mai concentrată în cea mai diluată. Ele sunt formate din doi electrozi metalici identici, introduși în soluții ale aceleiași sări (dar la concentrații diferite) și separate de un perete poros.

Ex.: pila (–) Ag / AgNO₃ (soluție 0,001 n) // AgNO₃ (soluție 1 n) / Ag (+)

Tensiunea (forța electromotoare, E), respectiv diferența de potențial între electrozii unei pile reversibile, se măsoară prin metoda compensației, când în circuitul său exterior celula nu debitează curent electric. Forța electromotoare (E) este singura mărime ce se poate măsura experimental, nu și potențialele de electrod singulare.

Lucrarea nr. 3

FORȚA ELECTROMOTOARE A UNEI PILE GALVANICE

Scopul lucrării: construirea unor pile galvanice și determinarea experimentală a f.e.m. a pilelor obținute.

Forța (tensiunea) electromotoare a unei pile galvanice reprezintă diferența dintre potențialele electrozilor din sistem, când circuitul pilei este deschis:

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

F.e.m. a pilelor galvanice nu poate fi măsurată exact cu un voltmetru obișnuit (de rezistență mică) deoarece apar erori mari de măsurare. Ele se datorează în primul rând rezistenței interioare mici a voltmetrului în comparație cu rezistența interioară a pilei, iar în al doilea rând trecerii, în timpul determinării, a unui curent prin elementul galvanic, care polarizează electrozii. Dacă este realizată condiția ca în circuitul de măsură intensitatea curentului să fie nulă ($I = 0$), aparatul de măsură conectat între cei doi electrozi ai pilei indică exact f.e.m. a pilei respective.

F.e.m. a unei pile galvanice se măsoară cu instrumente speciale numite potențiometre. Ele sunt milivoltmetre electronice cu rezistență interioară foarte mare (de ordinul $M\Omega$), ceea ce face ca intensitatea curentului care străbate circuitul potențiometric să fie zero ($I = 0$). Practic, pilele nu pot debita curent pe aceste voltmetre electronice, respectiv, dacă se cuplează elementul galvanic la voltmetru, prin circuit vor trece curenți extrem de mici (neglijabili) care nu scot sistemul chimic din starea de echilibru.

Aparatura și ustensilele necesare:

- milivoltmetru electronic;
- pahare Berzelius;
- punte de sare (un tub de sticlă în formă de U umplut cu agar-agar îmbibat cu soluție de KCl);
- plăcuțe metalice din Zn , Fe , Pb și Cu.

Substanțele necesare:

- soluții electrolitice de $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ și $CuSO_4$, de concentrații cunoscute (de preferat, soluții cu $a_{M^{z+}} = 1$).

Modul de lucru:

Se construiesc semielementele galvanice M^0 / M^{z+} , punând în câte un pahar Berzelius plăcuța metalică și soluția electrolică corespunzătoare. Se obțin electrozii corespunzători:



ale căror potențiale standard (din Tabelul III.3) sunt:

$$\varepsilon_{\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}}^0 = - 0,763 \text{ V} , \quad \varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 = - 0,440 \text{ V} , \quad \varepsilon_{\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}}^0 = - 0,126 \text{ V} , \quad \varepsilon_{\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}}^0 = + 0,337 \text{ V}$$

Apoi, se cuplează electrozii doi câte doi, făcând toate combinațiile posibile. Soluțiile electrolice se unesc prin puntea de sare (punte electrolică), iar plăcuțele metalice, prin intermediul unui fir conductor, se cuplează la milivoltmetrul electronic, la care se va citi f.e.m. a pilei. În Fig. III.1 se prezintă schematizat construcția pilei Daniell – Jacobi.

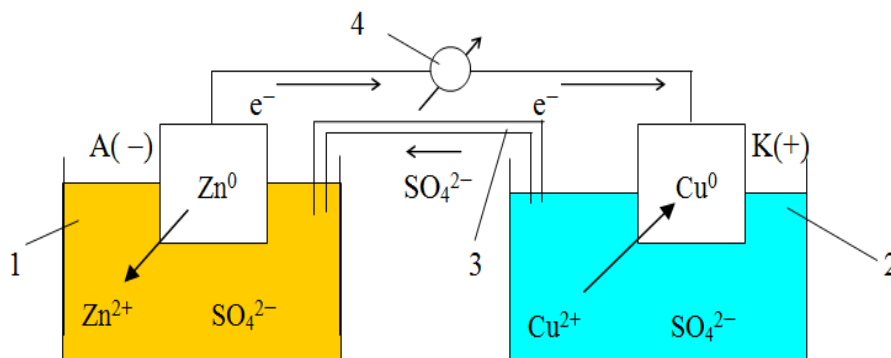


Fig. III.1. Pila Daniell – Jacobi:

1 – electrod de Zn; 2 – electrod de Cu; 3 – punte de sare; 4 – milivoltmetru electronic.

Modul de calcul:

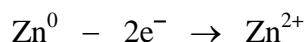
Pentru fiecare pilă construită se vor discuta următoarele aspecte:

- a) reacțiile de la electrozi (la A (-) și K (+));
- b) reacția totală din pilă, generatoare de curent electric;
- c) simbolul pilei;
- d) calcularea f.e.m. a pilei cu ajutorul potențialelor de electrod standard (preluate din Tabelul III.1), respectiv E_{calc}^0 (în V) ;
- e) compararea valorilor obținute pentru f.e.m. calculată (E_{calc}^0) și cea experimentală (E_{exp}) și interpretarea rezultatelor.

Spre exemplu, se consideră pila Daniell – Jacobi:

- a) reacțiile de la electrozi sunt:

- la **A (-)** are loc oxidarea anodică a Zn metallic:



În acest caz, electrodul de Zn se dizolvă (se consumă), iar concentrația în ioni Zn^{2+} a soluției din vasul 1 (Fig. III.1) crește;

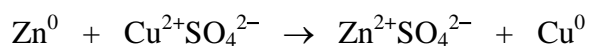
- la **K (+)** are loc reducerea catodică a ionului Cu^{2+} :



Prin urmare, pe electrodul de Cu se depune Cu metallic, iar concentrația în ioni Cu^{2+} a soluției din vasul 2 (Fig. III.1) scade.

Deci, pentru a se realiza echilibrul ionic al soluțiilor din cele două pahare, ionii SO_4^{2-} trec prin puntea de sare, din vasul 2 cu soluție de CuSO_4 în vasul 1 cu soluție de ZnSO_4 . În felul acesta, apare iar diferența de potențial între electrozi și fenomenul continuă până la consumarea totală a electrodului de Zn și a ionilor de Cu^{2+} din soluția de CuSO_4 .

- b) Reacția totală din pilă, generatoare de curent electric (electronii circulă de la A (-) la K (+)), este:



- c) Simbolul pilei Daniell – Jacobi este următorul:



- d) F.e.m. a pilei studiate se poate calcula cu relația (III.22):

$$E_{\text{calc}}^0 = \varepsilon_{(+)}^0 - \varepsilon_{(-)}^0 = \varepsilon_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}}^0 = (+0,337) - (-0,763) = +1,1 \text{ V}$$

Deoarece f.e.m. a pilei are o valoare pozitivă, rezultă că teoretic pila funcționează, iar reacția redox are sensul stabilit anterior.

- e) Valoarea experimentală a f.e.m. (E_{exp}) se va compara cu cea calculată (E_{calc}^0) și se va comenta rezultatul.

Rezultatele experimentale se trec în Tabelul III.2.

Tabelul III.2.

Nr. crt.	Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	f.e.m.	
	A(-)	K(+)	la A(-)	la K(+)			calculată E^0_{calc} (V)	experimentală E_{exp} (V)
1								
2								
3								
4								
5								
6								

LABORATORUL NR. 4

CAP. III. ELECTROCHIMIE

(continuare)

TEORIE:

2. ECHILIBRE IONICE CU SCHIMB DE ELECTRONI. PROCESE DE ELECTROD

2.3. Coroziunea metalelor

2.3.1. Coroziunea electrochimică

2.3.2. Măsurarea și evaluarea coroziunii

LUCRARE PRACTICĂ:

Lucrarea nr. 4. Viteza de coroziune electrochimică a unui metal în medii cu depolarizare de hidrogen

2. ECHILIBRE IONICE CU SCHIMB DE ELECTRONI. PROCESE DE ELECTROD

2.3. COROZIUNEA METALELOR

Coroziunea metalelor și a aliajelor metalice reprezintă un proces spontan de distrugere a metalelor sub influența chimică sau electrochimică a mediului înconjurător.

Procesele de coroziune (chimică sau electrochimică) se desfășoară la interfața metal /mediu coroziv, ele făcând parte din categoria reacțiilor eterogene, de tip redox:



unde: red_1 = reducătorul, respectiv metalul care se oxidează (se corodează);

ox_2 = oxidantul (depolarizant), respectiv particula din mediul coroziv care se reduce.

După mecanismul de desfășurare, se disting două tipuri de coroziune:

- a) **Coroziune chimică**; ea se produce la contactul metalelor cu gaze uscate (O_2 , Cl_2 , H_2S , CO_2 , SO_2 etc.), cu neelectroliți (lichide organice, soluții ale substanțelor anorganice în solvenți organici) sau la temperaturi ridicate. În urma coroziunii chimice, pe suprafața metalică se formează pelicule de oxizi, cloruri, sulfuri, carbonați, sulfați etc., de diverse grosimi. Coroziunea chimică nu este asociată cu o generare de curent electric în metal și se supune legilor cineticii chimice care guvernează reacțiile chimice eterogene.

- b) **Coroziune electrochimică**; este cel mai răspândit tip de coroziune, fiind discutată în continuare.

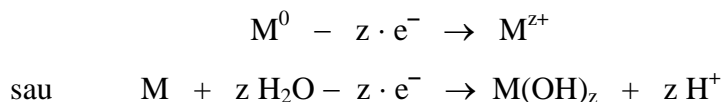
2.3.1. Coroziunea electrochimică

Acest tip de coroziune se produce la contactul metalelor cu soluții de electroliți, în topiturile de săruri, în prezența O_2 din aer și a umidității. Rezultă produși de coroziune ce pot fi oxizi, săruri etc.

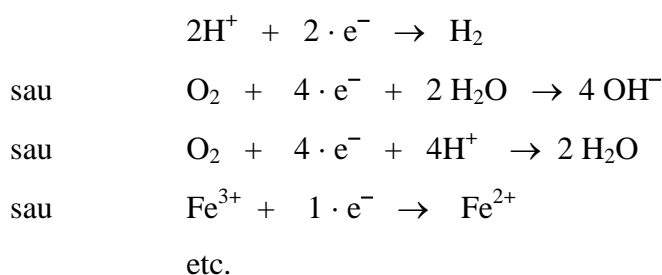
Coroziunea electrochimică este însoțită de o trecere a curentului electric prin metal și se supune legilor cineticii electrochimice.

În timpul coroziunii electrochimice, pe suprafața metalică au loc două reacții de electrod simultane, de sens contrar și cu viteze egale, respectiv:

- **reacția anodică (oxidarea)**, în urma căreia atomul metalic (M^0) părăsește rețeaua cristalină, trecând în mediul coroziv (se dizolvă) sub formă de ioni (M^{z+}) hidratați, lăsând în faza solidă o cantitate echivalentă de electroni:



- **reacția catodică (reducerea)** în care electronii, eliberați în procesul anodic, participă la reducerea unui oxidant (depolarizant) din mediul înconjurător (de ex.: ioni de hidrogen H^+ , oxigen dizolvat O_2 , ioni metalici sau alte substanțe depolarizante disponibile):



Interpretarea procesului de coroziune electrochimică se bazează în principal pe două teorii: teoria pililor locale (după A. de la Rive, 1830) și teoria potențialului mixt (după Wagner și Traud, 1938).

- a) **Teoria pililor locale** este în măsură să explice doar coroziunea pe suprafețele metalice neomogene, pe care există impurități chimice (metale mai nobile incluse în metalul supus coroziunii) sau zone cu defecte structurale (deformații, tensiuni interne etc.). Coroziunea electrochimică se atribuie, în acest caz, formării pe suprafața metalică a unui număr mare de micropile locale, ale căror anodi vor localiza distrugerea propriu-zisă a metalului, în timp ce restul zonelor (unde sunt impuritățile) funcționează catodic și rămân neatacate. Teoria pililor locale nu mai este valabilă în cazul suprafețelor omogene, când formarea micropilelor nu mai e posibilă, fiind necesară în acest caz abordarea teoriei potențialului mixt.

- b) **Teoria potențialului mixt** consideră suprafața metalică drept un **macroelectrod**. Pe o astfel de suprafață echipotențială cele două procese (anodic și catodic) se desfășoară la același potențial numit **potențial mixt** (ϵ_m) sau, mai concret, **potențial de coroziune** (ϵ_{coroz}), care este un potențial de electrod ireversibil.

Potențialul de coroziune (ϵ_{coroz}) al unui metal este potențialul de ionizare al metalului, cu formarea de ioni metalici și electroni (care sunt consumați de depolarizantul existent în mediul coroziv considerat).

Mărimea potențialului de coroziune (ϵ_{coroz}) depinde de natura metalului, de starea suprafeței lui și de pH-ul mediului coroziv.

Formarea potențialului de coroziune pentru un metal M în raport cu un depolarizant D oarecare se poate evidenția prin suprapunerea curbelor de polarizare $\epsilon = f(i)$ pentru cei doi parteneri la procesul de coroziune (Fig. III.1).

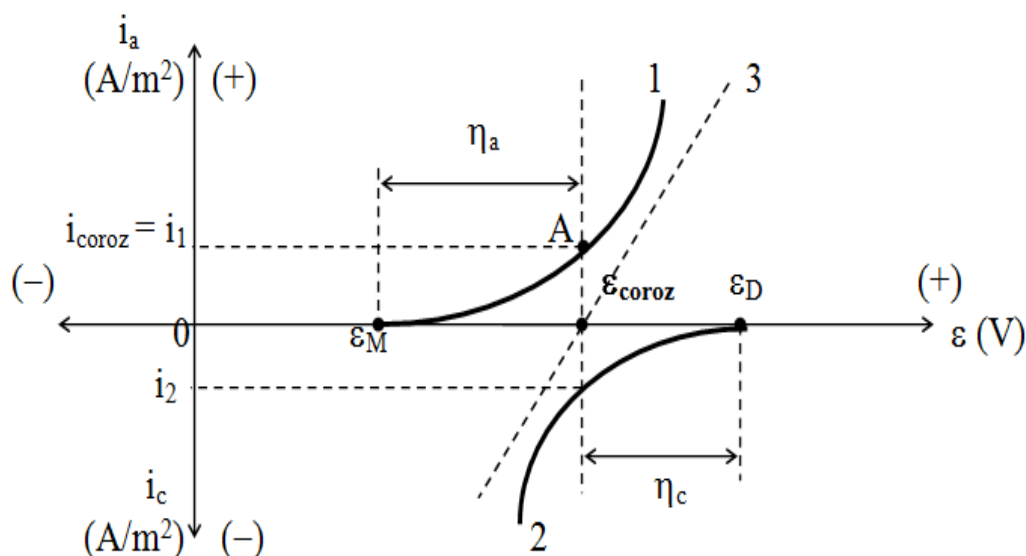


Fig. III.1. Formarea potențialului mixt (potențialul de coroziune) la coroziunea unui metal M cu un depolarizant D:

- 1 – curba de polarizare staționară pentru oxidarea (corodarea) anodică a metalului M;
- 2 – curba de polarizare staționară pentru reducerea catodică a depolarizantului D;
- 3 – curba totală de polarizare pentru metalul M care se corodează;

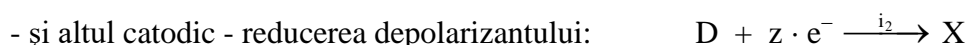
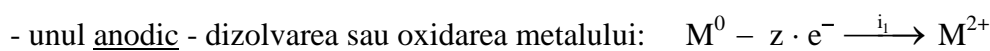
i_a , i_c = curenții parțial anodici și catodici; η_a , η_c = supratensiunile anodice și catodice.

În Fig. III.1, potențialul ϵ_{coroz} , corespunzător curentului zero ($i = 0$), este potențialul mixt sau potențialul de coroziune al metalului M în prezența depolarizantului D.

Valoarea potențialului mixt (ϵ_{coroz}) este cuprinsă între valorile potențialelor de echilibru ale metalului (ϵ_M) și depolarizantului (ϵ_D):

$$\epsilon_M < \epsilon_{\text{coroz}} < \epsilon_D \quad (\text{III.2})$$

Potențialul $\varepsilon_{\text{coroz}}$ corespunde unei stări de neechilibru a suprafeței metalului, caracterizată prin faptul că au loc două procese ireversibile:



care decurg cu viteză egală:

$$i_1 = i_2 \quad (\text{III.3})$$



este dată de relația:

$$i = i_1 - i_2 \quad (\text{III.4})$$

Notă: Densitatea de curent anodică (i_a) sau catodică (i_c) este proporțională cu viteza procesului anodic sau catodic; de multe ori se asimilează cu noțiunea de viteză.

Într-un proces de coroziune electrochimică care se produce spontan în condiții naturale, $i = 0$, deci ecuația (III.4) arată că:

$$i_1 = i_2 = i_{\text{coroz}} \quad (\text{III.5})$$

unde: i_{coroz} = curentul de coroziune care exprimă viteza procesului de coroziune electrochimică a metalului M în condiții naturale.

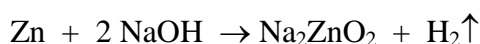
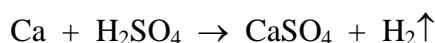
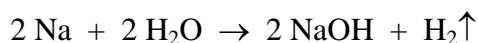
Prin urmare, într-un proces de coroziune electrochimică spontană a unui metal, potențialul de coroziune ($\varepsilon_{\text{coroz}}$) este forța motrice a procesului iar curentul de coroziune (i_{coroz}) este viteza procesului. Punctul A din grafic (Fig. III.1) are tocmai aceste coordonate. Poziția punctului A dă informații despre procesul de coroziune a metalului M:

- mărimea curentului de coroziune (i_{coroz}), adică intensitatea curentului anodic (i_a) este o măsură a vitezei de coroziune;

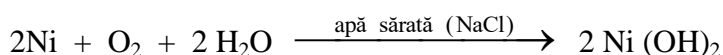
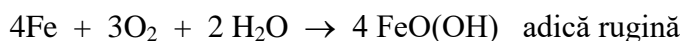
- potențialul de coroziune ($\varepsilon_{\text{coroz}}$) controlează procesele anodice și catodice din timpul coroziunii, respectiv **procesele de polarizare**. Modificarea valorii potențialului de coroziune $\varepsilon_{\text{coroz}}$, prin trimiterea unui curent suplimentar (anodic sau catodic) din exterior, stă la baza metodelor electrochimice de protecție anticorozivă a metalelor.

Procesele de coroziune electrochimică se pot clasifica în trei categorii:

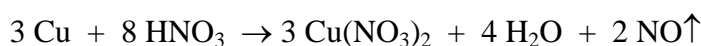
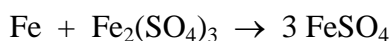
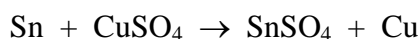
- coroziune electrochimică cu depolarizare de hidrogen:



- coroziune electrochimică cu depolarizare de oxigen:



- coroziune electrochimică de dizolvare a metalelor însoțită de separarea altui metal, de reducere a unui cation de la o valență superioară la una inferioară, sau de reducere a unui alt oxidant:



2.3.2. Măsurarea și evaluarea coroziunii

Pentru a evalua procesele de coroziune se utilizează diferite metode adecvate tipului de coroziune, care se pot grupa în:

- **metode directe**, precum metoda gravimetrică (se măsoară variația greutății probei metalice), metoda volumetrică (se măsoară cantitatea de gaz degajat) etc.;

- **metode indirecte**, bazate pe măsurători electrochimice, electrice, optice etc.

Parametrul de evaluare cantitativă a proceselor de coroziune a metalelor și a aliajelor metalice este **viteza de coroziune** (v_{coroz}), care stabilește ritmul de corodare a unui metal sub influența agentului coroziv.

Prin metodele gravimetrice coroziunea se evaluează prin **viteza de coroziune gravimetrică** (v_g), numită și **indice gravimetric**. Ea se definește ca fiind *variația greutății probei metalice în urma coroziunii unității de suprafață, în unitatea de timp*:

$$v_g = \frac{m}{S \cdot t} \quad (\text{III.6})$$

unde: v_g = viteza de coroziune gravimetrică (în $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$);

m = pierderea în greutate a piesei în urma coroziunii sau, cantitatea de metal corodată în timpul t cât durează coroziunea (în g);

S = suprafața piesei metalice (în m^2);

t = timpul de coroziune (în h).

Prin metodele volumetrică se măsoară cantitatea de gaz degajat (de ex., H₂) sau de gaz consumat (de ex., O₂), după cum coroziunea decurge cu depolarizare de hidrogen sau cu depolarizare de oxigen. În acest caz se definește viteza de coroziune volumetrică (v_v) sau indice volumetric, exprimat în cm³/ m² · h.

Când coroziunea este uniformă pe întreaga suprafață metalică se poate calcula indicele de penetrație (P), numit și viteză de uzură sau adâncimea coroziunii. El reprezintă micșorarea medie a grosimii metalului (pierderea în grosime) în unitatea de timp:

$$P = \frac{v_g \cdot 8760}{\rho_M \cdot 1000} \quad (\text{III.7})$$

unde: P = indicele de penetrație (în mm /an);

ρ_M = densitatea metalului (în g/cm³);

8760 = 24 ore · 365 zile = numărul de ore dintr-un an.

În funcție de valoarea indicelui de penetrație (P) se stabilesc scări de rezistență la coroziune pentru metale și aliajele lor (Tabelul III.1).

Tabelul III.1. Scări de rezistență la coroziune a metalelor și a aliajelor lor

Grupa rezistenței la coroziune	Indicele de penetrație, P (mm /an)	Gradul de rezistență la coroziune
I – perfect stabile	< 0,001	1
II – foarte stabile	0,001 – 0,005	2
	0,005 – 0,01	3
III – stabile	0,01 – 0,05	4
	0,05 – 0,1	5
IV – relativ stabile	0,1 – 0,5	6
	0,5 – 1	7
V – puțin stabile	1 – 5	8
	5 – 10	9
VI – instabile	> 10	10

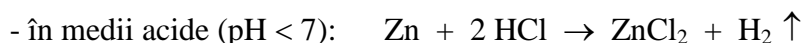
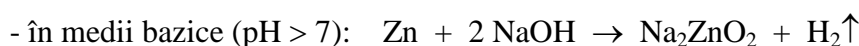
Lucrarea nr. 4

VITEZA DE COROZIUNE ELECTROCHIMICĂ A UNUI METAL ÎN MEDII CU DEPOLARIZARE DE HIDROGEN

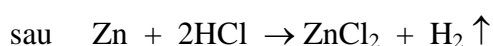
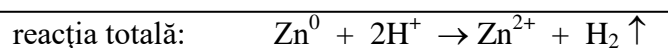
Scopul lucrării: studierea procesului de coroziune a zincului în mediu de acid clorhidric; determinarea vitezei de coroziune și a indicelui de penetrație.

În coroziunea cu depolarizare de hidrogen un factor foarte important, care afectează viteza și desfășurarea procesului, este pH-ul.

De exemplu, zincul se poate coroda și în medii bazice și în medii acide, cu depolarizare de hidrogen, cu deosebirea că rezultă produși de reacție diferiți:



În lucrarea de față se va studia procesul de coroziune electrochimică a Zn în mediu acid (HCl). În acest caz, coroziunea electrochimică se desfășoară pe suprafața metalului sub forma a două procese de electrod simultane, de sens contrar și cu viteze egale, respectiv:



În cazul proceselor de coroziune cu degajare de hidrogen (H_2), cantitatea de hidrogen pusă în libertate este echivalentă cu cantitatea de metal (Zn) care a trecut în soluție, respectiv cantitatea de metal distrusă. Prin urmare, măsurând cantitatea de hidrogen degajată într-un timp oarecare, se poate determina cantitatea de metal corodată și, în final, viteza de coroziune a metalului în mediul coroziv considerat.

Volumul de H_2 degajat în timpul coroziunii unei probe metalice oarecare se poate măsura fie citind direct volumul de gaz adunat într-o biuretă prin dezlocuirea lichidului din ea, fie măsurând volumul de lichid evacuat din vasul de coroziune datorită formării H_2 (Fig. III.2).

Substanțele necesare:

- soluție de NaOH 5 %;
- soluție de HCl 20 %;
- apă distilată;
- placă de Zn.

Aparatura și ustensilele necesare:

- instalația de coroziune din Fig. III.2;
- riglă;
- barometru;
- pahar Berzelius;
- termometru;
- hârtie de șmirghel.

Modul de lucru:

În vasul (1) cu robinetul (4) închis se introduce soluția corozivă (soluția de HCl). Înainte de a introduce metalul în baia de coroziune, plăcuța trebuie lustruită cu hârtie de șmirghel, se spală cu soluție de NaOH 5 % și cu apă distilată. Se măsoară cu exactitate dimensiunile piesei pentru calcularea suprafeței S . Apoi, piesa se agață de cârligul dopului (3) și se introduce în soluția din vasul (1). Dopul (3) trebuie bine fixat pentru a asigura etanșeitarea sistemului. Imediat se deschide robinetul (4), iar soluția din vasul (1) se va scurge într-un pahar Berzelius până când în vasul (1) se creează o presiune scăzută ce menține lichidul în vas și nu mai curge. În acest moment, în locul paharului se pune cilindru gradat (5) și se cronometrează timpul t de coroziune. În urma reacției se degajă H_2 care presează asupra lichidului din vasul (1), ceea ce determină curgerea lui în cilindru gradat (5).

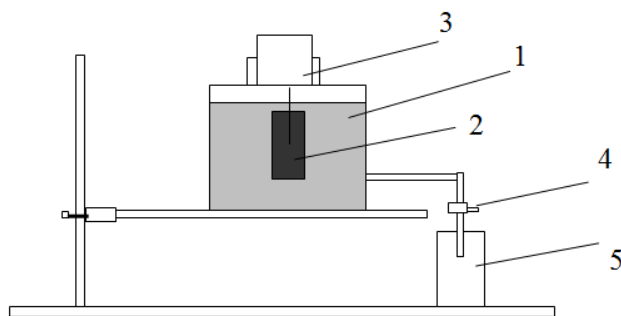


Fig. III.2. Instalație de coroziune:

- 1 – vas de sticlă cu tub lateral; 2 – proba metalică; 3 – dop cu cârlig;
4 – robinet; 5 – cilindru gradat.

Volumul de soluție V_t colectat în timpul t este egal cu volumul de H_2 degajat V_{H_2} (respectiv, $V_{H_2} = V_t$), măsurat în condițiile de lucru (p , T). Presiunea p se citește la un barometru, iar temperatura T la un termometru. Rezultatele experimentale obținute se trec în Tabelul III.2.

Modul de calcul:

Volumul de hidrogen degajat V_{H_2} , măsurat în condițiile de lucru (p , T), corespunde volumului V_0 în condiții normale ($p_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 273 \text{ K}$). Pentru a face această transformare se folosește relația:

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V_{H_2}}{T} \quad \text{(III.8)}$$

de unde:

$$V_0 = \frac{p \cdot V_{H_2}}{T} \cdot \frac{T_0}{p_0} \quad \text{(III.9)}$$

Cunoscând volumul V_0 de H_2 degajat în condiții normale (c.n.) se poate calcula cantitatea m de metal corodat în timpul t :

$$1 \text{ mol Zn} = 65 \text{ g Zn} \dots\dots\dots 1 \text{ mol H}_2 = 22,4 \text{ l H}_2 \text{ (în c.n.)}$$

$$m \text{ g Zn} \dots\dots\dots V_0 \text{ l H}_2 \text{ (în c.n.)}$$

$$m = \frac{65 \cdot V_0}{22,4} \text{ g Zn corodat în timpul } t$$

Știind cantitatea de metal m care s-a corodat în timpul t se poate calcula viteza de coroziune v_g a Zn în HCl pe baza ecuației (III.6):

$$v_g = \frac{m}{S \cdot t} \quad , \text{ în } g/m^2 \cdot h$$

și apoi, cu relația (III.7) indicele de penetrație P :

$$P = \frac{v_g \cdot 8760}{\rho_M \cdot 1000} \quad , \text{ în } mm/an$$

Densitatea zincului este: $\rho_{Zn} = 7,14 \text{ g/cm}^3$.

Rezultatele experimentale se trec în Tabelul III.2. Cunoscând valoarea indicelui de penetrație P și comparând rezultatele din Tabelul III.2 cu datele din Tabelul III.1, se va stabili gradul de rezistență la coroziune a Zn în mediu de HCl.

Tabelul III.2.

Metalul analizat	Soluția corozivă	S (m ²)	t (h)	V _{H₂} = V _t (ℓ)	T (K)	P (atm)	V ₀ (ℓ)	m (g)	V _g (g/m ² · h)	P (mm/an)	Gradul de rezistență la coroziune

LABORATORUL NR. 5

CAP. III. ELECTROCHIMIE

(continuare)

TEORIE:

2. ECHILIBRE IONICE CU SCHIMB DE ELECTRONI. PROCESE DE ELECTROD

2.3.3. Protecția anticorozivă a metalelor

2.3.3.1. Metode de depunere electrolitică a straturilor metalice protectoare

LUCRARE PRACTICĂ:

Lucrarea nr. 5. Protecția metalelor prin zincare electrolitică (metoda galvanică)

2. ECHILIBRE IONICE CU SCHIMB DE ELECTRONI. PROCESE DE ELECTROD

2.3.3. Protecția anticorozivă a metalelor

În principiu, protecția împotriva coroziunii metalelor și aliajelor lor se bazează pe modificarea unor parametri cinetici sau termodinamici care dirijează procesul de coroziune. Metodele utilizate vizează metalul care suferă coroziunea sau mediul coroziv cu care vine în contact metalul.

Metodele de protecție anticorozivă sunt variate, distingându-se următoarele procedee:

- Alegerea corespunzătoare a metalului pentru confecționarea pieselor, în funcție de natura mediului și de condițiile tehnologice de exploatare;
- Reducerea agresivității mediului coroziv prin îndepărtarea din mediu a agentului coroziv (O_2 , CO_2 etc.), reducerea umidității, folosirea inhibitorilor de coroziune etc.;
- Aplicarea depunerilor și a peliculelor protectoare sub formă de: **depuneri metalice** (folosind **metode electrochimice** numite și galvanizări, sau de placare, de pulverizare-metalizare, prin imersie în metal topit etc.), depuneri de compuși anorganici sau organici (lacuri, vopsele, materiale plastice etc.);
- Aplicarea **protecțiilor electrochimice (protecție catodică și protecție anodică)**;
- Respectarea parametrilor tehnologici de exploatare a instalațiilor.

2.3.3.1. Metode de depunere electrolitică a straturilor metalice protectoare

Depunerea metalelor (Cr, Ni, Zn, Au, Ag etc.) pe cale electrochimică (galvanică) reprezintă o metodă foarte des utilizată în practica industrială. Acoperirile metalice se fac atât în scopul de a proteja metalele împotriva coroziunii cât și în scop decorativ. Aproape nu există domeniu de activitate în care să nu se utilizeze instrumente, scule, aparate, utilaje, etc. la care să nu se fi folosit acoperiri metalice.

Metoda constă în electroliza soluțiilor apoase de săruri simple sau complexe care conțin ionul metalului ce trebuie depus. Piesa de acoperit joacă rol de catod, iar anodul poate fi confecționat din metalul care urmează să fie depus (anod solubil) sau dintr-un material inert (anod insolubil).

Mărimea, grosimea și forma stratului de metal protector depus electrochimic pe o piesă metalică depind de o mulțime de factori, precum: starea suprafeței metalului suport (a piesei de

protejat), natura metalului care se depune, compoziția și pH-ul mediului electrolic, temperatura de lucru, densitatea de curent folosită, suprafața piesei (a catodului; ea se modifică în timpul depunerii) etc.

a) Pregătirea pieselor pentru galvanizare

Calitatea stratului de metal protector depus electrochimic este foarte mult influențată de starea suprafeței piesei metalice care trebuie protejată. Stratul protector este eficient (are o aderență perfectă) doar dacă este depus pe suprafețe metalice perfect curate. Prin urmare, prima operație în cazul oricărei acoperiri metalice pe cale galvanică este curățirea suprafeței piesei.

Impuritățile care se pot găsi pe piesele metalice sunt de diverse tipuri: uleiuri, grăsimi, oxizi, praf de șlefuire, nisip, produse provenite de la tratamentele termice etc.

Pentru îndepărtarea acestor impurități și a rugozităților de pe suprafețele metalice, se apelează la o serie de operații precum: șlefuirea, lustruirea, degresarea și decaparea.

Șlefuirea și lustruirea urmăresc îndepărtarea rugozităților de pe suprafața metalică, pentru aceasta folosindu-se pile, hârtie de șmirghel, pâslă sau postav.

Degresarea are drept scop îndepărtarea materiilor grase (de orice natură) de pe suprafața metalică, folosind o serie de solvenți (benzine ușoare, benzen, solvenți clorurați etc.) sau alte substanțe (hidroxizi alcalini, fosfat de sodiu, detergenți etc.).

Decaparea urmărește îndepărtarea straturilor de oxizi metalici aflați pe suprafața piesei folosind soluții acide (HCl, H₂SO₄, HNO₃ etc.) sau bazice (NaOH, KOH).

b) Alegerea metalului de protecție

Metalul protector trebuie ales în funcție de natura metalului din care este formată piesa ce trebuie protejată. Un rol foarte important în acest caz îl are potențialul de electrod, respectiv poziția metalului protector față de metalul de protejat, în seria Volta. În general, se aleg metale protectoare care se găsesc în seria Volta după metalul ce trebuie protejat.

De exemplu, foarte multe piese și subansamble industriale sunt confecționate din oțel (conțin Fe). Deci, pentru protecția anticorozivă a pieselor din oțel se vor alege drept metale protectoare Ni, Cu etc. aflate după Fe în seria Volta (Tabelul III.1, Lucrarea nr. 3).

În multe cazuri se depun galvanic și metale cu potențial mai mic decât al Fe, precum Al, Zn, Cr etc., care în mod normal ar trebui să se corodeze mai ușor decât Fe. Totuși acest lucru nu se întâmplă. Explicația constă în faptul că pe suprafața acestor metale se formează pelicule de oxizi de Al, Zn, Cr etc., foarte compacte și continue care nu permit trecerea oxigenului și a umidității spre metalul protejat.

Plecând de la proprietățile acestor oxizi, în industrie se practică foarte mult depunerea electrolitică a Cr, Ni, Zn etc., pe suprafața pieselor din oțel, în scopul protecției lor împotriva coroziunii.

c) Compoziția mediului electrolitic

În compoziția soluției pentru electrodepuneri (galvanizări) intră o serie de substanțe, grupate în componenți principali și componenți secundari, fiecare având un rol bine definit:

- *componenții principali* sunt de trei feluri:

- substanțe care conțin metalul care se depune pe piesă:

Ex.: sulfat de zinc (pentru zincare), sulfat de nichel (pentru nichelare),
anhidridă cromică (pentru cromare) etc.

- substanțe care măresc conductibilitatea soluției:

Ex.: sulfat de sodiu, sulfat de amoniu, clorură de amoniu etc.

- substanțe care asigură pH-ul necesar depunerii:

Ex.: acid sulfuric, acid boric, acid citric (pentru băile acide);
carbonat de sodiu, hidroxid de sodiu (pentru băile alcaline).

- *componenții secundari* pot fi:

- inhibitori de oxidare:

Ex.: sulfat de sodiu, disulfat de sodiu etc.

- substanțe necesare depunerii microcristaline:

Ex.: gelatină, dextrină etc.

d) Controlul calității acoperirilor metalice

Acoperirile metalice de protecție sunt verificate prin analize fizice și chimice în scopul stabilirii calității lor. Practic, în laborator se determină grosimea (g) a stratului protector prin două metode, respectiv prin:

- *calcul*, folosind relația:
$$g = \frac{i \cdot t \cdot K_M \cdot \eta_c}{\rho_M \cdot 1000} \quad (\text{III.1})$$

unde: g = grosimea stratului metalic protector (în mm);

i = densitatea de curent (în A/dm²);

t = timpul de electroliză (în h);

K_M = echivalentul electrochimic al metalului depus (în g /A·h);

η_c = randamentul de curent (în %);

ρ_M = densitatea metalului depus (în g/cm³).

- *experimental*, prin metode chimice precum metoda picăturilor, metoda jetului etc.

Metoda picăturii se folosește pentru determinarea grosimilor straturilor de Ni, Cu, Zn, Cd depuse pe oțel, cupru, aluminiu, zinc și aliajele lor. Metoda constă în aplicarea consecutivă a unor picături dintr-un reactiv potrivit, lăsat să reacționeze un timp definit, până la apariția metalului de bază. Înaintea adăugării unei noi picături, picătura veche se îndepărtează cu o hârtie de filtru.

Grosimea stratului protector se determină cu relația:

$$g = (N - 1) \cdot k \quad (\text{III.2})$$

unde: g = grosimea stratului protector (în μ);

N = numărul de picături de solvent folosit până la apariția metalului de bază;

k = constantă = grosimea de strat dizolvat de o picătură de reactiv în timpul cât a fost lăsat să reacționeze (în μ / min).

Solvenții utilizați, timpul de reacție al unei picături și valorile lui k se prezintă în Tabelul III.1.

Tabelul III.1.

Metal protector	Metal protejat	Solvent		Durată de expunere	Valoarea lui k la diverse temperaturi de lucru (μ / min)			
		Compoziție	Concentrație		10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
Zn	Fe (oțel)	KI iod metalic	200 g / l 100 g / l	câte 1 minut până apare o pată neagră	0,78	1,01	1,24	1,45
Cu	Fe (oțel) Ni	AgNO ₃	44 g / l	câte 1 minut până apare o pată neagră	0,79	0,89	1,08	1,20
Ni	Fe (oțel) Cu	FeCl ₃ · 6H ₂ O CuSO ₄ · 5H ₂ O CH ₃ - COOH	150 g / l 100 g / l 250 g / l	câte 1 minut până apare o pată roz sau până apare stratul de cupru	0,51	0,61	0,70	0,73

Lucrarea nr. 5

PROTECȚIA METALELOR PRIN ZINCARE ELECTROLITICĂ (METODA GALVANICĂ)

Scopul lucrării: stabilirea etapelor de lucru într-un proces de depunere electrochimică a unui metal (Zn) și determinarea parametrilor ce influențează calitatea peliculei protectoare.

Zincarea electrochimică este cel mai utilizat procedeu de protecție anticorozivă a suprafețelor metalice din oțel. Aceasta se datorează faptului că stratul de zinc asigură în primul rând protecția de sacrificiu (se dizolvă în locul fierului din oțel), apoi conduce la o creștere a rezistenței la coroziune atmosferică și, nu în ultimul rând, conduce (în contact cu o serie de agenți corozivi) la produși rezistenți la coroziunea ulterioară.

Zincarea este un exemplu tipic de acoperire galvanică (catodică) unde potențialul zincului ($\epsilon_{\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763 \text{ V}$) este mai negativ decât al metalului suport, fierul ($\epsilon_{\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ V}$).

Avantajele aduse de zincare pieselor din oțel sunt numeroase:

- se pot obține straturi de Zn cu grosimi variabile prin modificarea timpului de depunere și a densității de curent;
- se depun pelicule de Zn perfect aderente, compacte, uniforme ca grosime, fără pori, strălucitoare sau mate și cu o mare stabilitate chimică;
- nu necesită încălzirea pieselor metalice, care ar produce apariția unor defecte structurale sau dimensionale.

Industrial, zincarea se poate realiza prin două procedee:

- zincarea electrochimică în băi alcaline, pe bază de cianură de Zn;
- zincarea electrochimică în băi acide pe bază de sulfat de zinc (*lucrarea de față*).

Factorii care influențează depunerea electrochimică a Zn sunt: starea suprafeței piesei pe care se depune zincul; natura, compoziția și puritatea electrolitului; puritatea anozilor (confecționați din Zn); parametrii de lucru: temperatura, densitatea de curent catodică i_K (în A/dm^2), tensiunea de depunere U (în V), raportul suprafețelor anod ÷ catod S_A/S_K (în dm^2/dm^2), prezența unor agenți de luciu etc.

Fazele de lucru într-un procedeu de zincare sunt: pregătirea suprafeței metalice, prepararea electrolitului de zincare, depunerea zincului (galvanizarea propriu-zisă) și controlul de calitate a statului depus.

Pregătirea suprafeței metalice:

În acest scop se prelucrează piesa metalică prin șlefuire, lustruire, degresare și decapare. Pentru degresare, piesa din oțel se imersează într-un solvent organic (tetraclorură de carbon, benzină etc.), se spală în acetonă și apoi se clătește cu apă. Pentru decapare, piesa se introduce într-un vas ce conține o soluție de HCl și H₂SO₄ de concentrație 10 % HCl și 10 % H₂SO₄. Piesa degresată și decapată se spală cu apă de canal și apoi cu apă dedurizată, urmând apoi să fie introdusă în baia de zincare.

Prepararea electrolitului de zincare:

Electrolitul folosit la zincarea în baie acidă are următoarea compoziție:

- 550 g /ℓ sulfat de zinc (ZnSO₄ · 5H₂O);
- 25 g /ℓ sulfat aluminiu (Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O);
- 75 g /ℓ sulfat de sodiu (Na₂SO₄ · 10H₂O);
- 2,5 g /ℓ dextrină (ca agent de luci) sau tiouree.

Electrolitul se prepară dizolvând toate substanțele menționate într-un balon cotat de 1 ℓ, la cald. Soluția obținută are un pH de 3,5 – 4,0.

Aparatura folosită:

Instalația de laborator pentru realizarea zincării electrolitice se prezintă în Fig. III. 1.

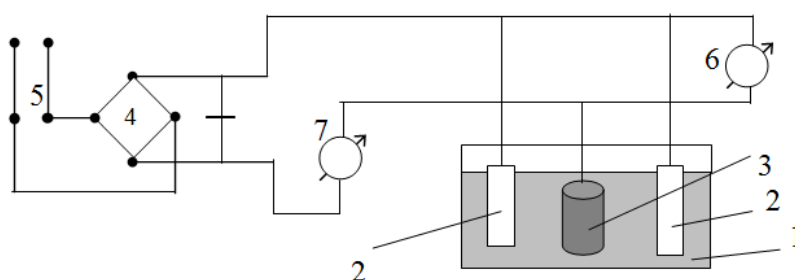


Fig. III.1. Instalație de zincare electrolitică:

- 1 – celulă de electroliză; 2 – anodi din zinc; 3 – catodul (piesa din oțel ce trebuie protejată);
4 – redresor; 5 – autotransformator; 6 – voltmetru; 7 – ampermetru.

Modul de lucru:

Condițiile de lucru impuse pentru a realiza o zincare de calitate sunt: temperatura băii de electroliză $t = 15 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; raportul suprafețelor anod ÷ catod $S_A / S_K = 2 : 1$; densitatea de curent (catodică) $i_K = 3,5 - 5\text{ A / dm}^2$; timpul de depunere $t = 5 - 10\text{ min}$; tensiunea de lucru $U = 1,8\text{ V}$; distanța dintre anod și catod de aproximativ 4 cm.

Etapele de lucru într-o zincare electrolitică sunt următoarele:

- 1) Se măsoară cu exactitate suprafața anozilor (S_A) și a catodului (S_K) care este piesa din oțel;
- 2) Suprafața piesei se prelucrează prin șlefuire, lustruire, degresare și decapare;
- 3) În celula de electroliză se introduc anozii, catodul (respectiv, piesa, amplasată între anozii) și electrolitul;
- 4) Se conectează celula de electroliză la sursa de curent (la valorile prescrise mai sus) și se cronometrează timpul de depunere (t);
- 5) Se scoate piesa din celulă, se spală cu apă, se introduce într-un pahar cu soluție de HNO_3 2 % (pentru pasivare și intensificarea luciului) circa 20 – 30 s, se spală din nou și se usucă la 60 – 70 $^{\circ}\text{C}$ într-o etuvă;
- 6) După uscare și răcire se determină grosimea stratului de Zn depus prin metoda picăturii (vezi paragraful 2.3.3.1) folosind o soluție de iod (100 g I_2 / ℓ).

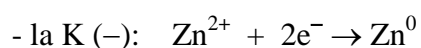
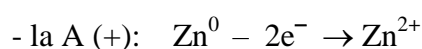
Rezultatele experimentale se trec în Tabelul III.2.

Tabelul III.2.

Nr. det.	S_A (dm^2)	S_K (piesa) (dm^2)	S_A/S_K (dm^2/dm^2)	I (A)	U (V)	i_K (A/dm^2)	t (s)	N (număr picături de I_2)	g (μ)	m_p (g)	m_t (g)	η_c (%)

Modul de calcul:

În timpul zincării au loc următoarele procese electrochimice:



Prin urmare, are loc un transfer de masă între anod și catod. Zincul anodic se dizolvă și trece în soluție sub formă de ioni Zn^{2+} . Aceștia, datorită diferenței de potențial anod - catod, sunt dirijați

spre catod (piesa din oțel) unde se depun sub formă de Zn metallic.

Controlul calității acoperirii galvanice presupune determinarea **grosimii stratului de Zn (g)** depus electrochimic. Metoda experimentală folosită în acest scop este metoda picăturii (vezi paragraful 2.3.3.1).

Folosind relația (III.2) se determină grosimea stratului de Zn:

$$g = (N - 1) \cdot k$$

unde: N = numărul de picături de I₂ folosite până la apariția stratului inițial de oțel;

k = constantă (valoarea ei corespunzătoare temperaturii de lucru se va lua din Tabelul III.1).

Pentru a stabili rentabilitatea procedurii de zincare este necesar să se determine randamentul de curent (η_c). El este un indicator foarte important privind eficiența unei băi electrolitice, referindu-se la gradul de utilizare a curentului electric. Randamentul de curent (randamentul zincării) se determină cu relația:

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 \quad (\text{III.3})$$

unde: m_p = masa de zinc depusă practic (în g); ea se calculează cu relația:

$$m_p = S_K \cdot g \cdot \rho_{Zn} \cdot 10^{-2} \quad (\text{III.4})$$

S_K = suprafața catodului (a piesei) (în dm²);

g = grosimea stratului de Zn depus (în μ), dedusă cu relația (III.2);

ρ_{Zn} = densitatea zincului = 7,14 g/cm³;

m_t = masa teoretică de zinc (în g) care ar trebui să se depună în același condiții; ea se determină cu ajutorul legilor electrolizei, pe baza relației:

$$m_t = K_{Zn} \cdot I \cdot t = \frac{E_{Zn}}{96500} \cdot I \cdot t \quad (\text{III.5})$$

K_{Zn} = echivalentul electrochimic al zincului;

E_{Zn} = echivalentul chimic al zincului = $\frac{65}{2} = 32,5$ g;

I = intensitatea curentului de electroliză (în A);

t = timpul de electroliză (în s).

Cu cât η_c are o valoare mai mare, cu atât procesul de depunere este mai rentabil din punct de vedere practic.

LABORATORUL NR. 6

CAP. IV. LUBRIFIANȚI

TEORIE:

- 1. Caracteristici fizico - chimice și de exploatare ale lubrifianților lichizi**

LUCRĂRI PRACTICE:

Lucrarea nr. 6. Viscositatea produselor petroliere lichide

Lucrarea nr. 7. Punctul de inflamabilitate și punctul de aprindere ale produselor petroliere lichide

Cap. IV. LUBRIFIANȚI

Lubrifiantii sunt materiale de natură organică sau minerală care se interpun între suprafețele de contact a două corpuri solide în scopul evitării frecării uscate, a micșorării uzurii și a încălzirii suprafețelor de lucru.

Lubrifiantul trebuie să adere la suprafețele metalice în frecare și să formeze o peliculă de ungere rezistentă mecanic, termic și chimic.

După starea de agregare și natura lor, lubrifiantii se împart în:

- *lubrifianti solizi*, precum: grafitul, disulfura de molibden (MoS_2), o serie de oxizi, sulfuri, cloruri, fosfați, sticla, unele carburi, bromuri sau materiale grafito - ceramice etc.;
- *lubrifianti gazoși*, utilizați foarte rar (de ex.: aerul);
- *lubrifianti lichizi*; sunt cei mai utilizați în practică. Din categoria lor fac parte **uleiurile minerale**, **uleiurile sintetice** și **unsorile consistente** (lubrifianti semifluizi).

a) **Uleiurile minerale** sunt produse petroliere lichide care se obțin prin distilarea la vid a păcurii, produs ce rămâne în cantitate mare la distilarea primară a țițeiului. Aceste uleiuri sunt destinate folosirii în motoare și transmisii mecanice ca lubrifianti, respectiv în transmisii automate și instalații de forță (de comandă a ambreiajului, a frânelor sau a unor echipamente speciale ale autovehiculului) ca fluide hidraulice de acționare și lubrifiere.

Pentru electrotehnică, prezintă importanță uleiurile minerale precum: uleiuri de transformator, uleiuri de cablu și de condensator. Aceste uleiuri au rol de electroizolanți, medii de răcire sau medii de stingere a arcului electric.

În componența uleiurilor minerale intră o serie de hidrocarburi parafinice, naftenice sau aromatice, dar și unele impurități dăunătoare (componente acide, bazice, rășinoase etc.), care se pot îndepărta prin rafinarea uleiului.

b) **Uleiurile sintetice** se obțin prin sinteză, respectiv prin reacții de polimerizare și policondensare, distingându-se în special uleiurile clorurate, fluorurate și siliconice. Ele se utilizează la prepararea lubrifiantilor pentru transformatoare, cupluri ce funcționează la temperaturi scăzute, pentru ungerea mecanismelor din mase plastice etc.

c) **Unsurile consistente** sunt dispersii coloidale de săpun în ulei mineral, având o consistență variabilă. Se folosesc în locuri de ungere unde nu se pot utiliza uleiurile minerale, respectiv rulmenți, roți dințate, valțuri etc.

Lubrifiantii lichizi comercializați sunt alcătuiți dintr-un ulei mineral sau sintetic de bază și o

serie de aditivi ce au rolul de a ameliora unele proprietăți ale uleiului. Unsurile consistente pe bază de uleiuri minerale sau sintetice sunt și ele aditivate cu diferiți amelioratori de caracteristici.

1. Caracteristici fizico - chimice și de exploatare ale lubrifianților lichizi

Proprietățile fizico - chimice ale lubrifianților depind în mare măsură de natura materiei prime (țiței sau elemente de sinteză) din care au fost obținuți, de tehnologia folosită la fabricarea lor, precum și de natura aditivilor folosiți în scopul ameliorării însușirilor lor.

Aceste proprietăți se grupează în funcție de importanța pe care o au în procesul efectiv de lubrificație, în mai multe clase, după cum urmează:

a) caracteristicile de ungere și de curgere:

- onctuoșitatea sau puterea de ungere;
- viscozitatea sau puterea de curgere;

b) caracteristici de stabilitate și de puritate:

- stabilitatea la oxidare;
- aciditatea și alcalinitatea (prin cifra de aciditate și cifra de bazicitate);
- efectul coroziv;
- conținutul de impurități mecanice și apă;
- cifra de cocs (Conradson sau Ramsbottom);
- conținutul de cenușă și asfalt tare;
- conținutul de combustibil.

c) caracteristici generale și de identificare:

- densitatea;
- culoarea, transparența și fluorescența;
- caracteristici termice: - punctul de inflamabilitate;
 - conductivitatea termică;
 - căldura specifică.

În cazul unsoarelor consistente prezintă importanță practică următoarele caracteristici fizico - chimice și de exploatare: omogenitatea; limita de rezistență; punctul de picurare; penetrația; viscozitatea; stabilitatea coloidală; stabilitatea chimică; conținutul de impurități mecanice și de apă.

Lucrarea nr. 6
VISCOZITATEA
PRODUSELOR PETROLIERE LICHIDE

Scopul lucrării: determinarea viscozității unui produs petrolier lichid (lubrifiant, benzină, motorină etc.) cu ajutorul viscozimetrului Engler.

Viscozitatea este proprietatea fluidelor de a se opune tendinței de deplasare relativă a straturilor componente dintr-un fluid, datorită forței de atracție intermoleculară.

Cu cât forțele de coeziune moleculară sau de frecare sunt mai mari, cu atât fluiditatea lichidului este mai mică, iar viscozitatea mai mare. Viscozitatea caracterizează frecarea internă a fluidului și rezistența sa la curgere.

La lubrifianți, viscozitatea (ca proprietate intrinsecă de curgere) influențează hotărâtor asupra calităților de exploatare cerute acestora. În regimul hidrodinamic de ungere a unui lagăr palier, la sarcină și viteză date, viscozitatea lubrifiantului determină mărirea coeficientului de frecare, precum și viteza de curgere a acestuia printre suprafețele metalice.

La combustibilii lichizi (benzine, motorine etc.) viscozitatea este una din principalele proprietăți de care depind atât alimentarea cu combustibil, cât și formarea amestecului în motor.

Factorii care influențează mărirea viscozității sunt de natură internă (masa molară, natura și structura hidrocarburilor componente din produsul petrolier considerat) și de natură externă (temperatură, presiune, gradientul de viteză). Viscozitatea produselor petroliere crește cu scăderea temperaturii și cu creșterea presiunii.

Metodele de determinare a viscozității depind de modul în care se definește această proprietate. Se disting: **viscozitatea absolută** (dinamică și cinematică) și **viscozitatea relativă** sau **convențională** (Engler – în Europa, Redwood – în Anglia sau Saybolt – în S.U.A.). Ele se definesc în cele ce urmează.

Pentru a stabili semnificația fizică și unitățile de măsură ale viscozităților, se va examina modul de acționare a acestuia asupra curgerii (Fig. IV.1).

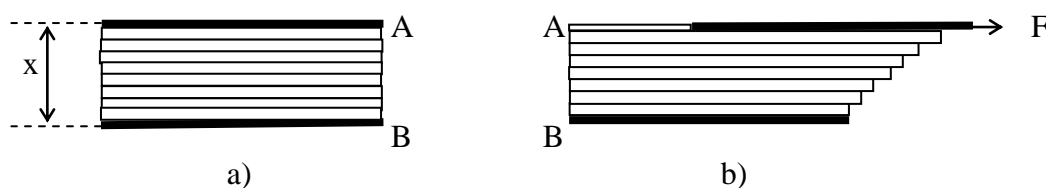


Figura IV.1. Profilul curgerii unui fluid

Se consideră un lichid introdus între două plăci A și B, situate la o distanță oarecare, x (Fig. IV.1a). Când placa A se pune în mișcare, ea va antrena și straturile de lichid din vecinătatea sa. Dar straturile de lichid opun o rezistență la deplasare și prin urmare, straturile mai îndepărtate de placa A (în mișcare) se vor deplasa cu viteze din ce în ce mai mici. Stratul vecin plăcii B (fixă) va avea viteza zero (Fig. IV.1b).

Forța F , necesară deplasării plăcii A, este dată de relația:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \quad (\text{IV.1})$$

unde: η = **viscozitatea dinamică** a fluidului;

S = suprafața comună celor două plăci A și B de frecare;

$\frac{dv}{dx}$ = gradientul de viteză pe direcția perpendiculară la deplasarea straturilor de lichid.

Unitățile de măsură ale viscozității dinamice (η) sunt:

- în S.I.:
$$[\eta]_{\text{S.I.}} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{s} = \text{Pa} \cdot \text{s} = \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$$

unde: Pa = Pascal; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

- în sistemul C.G.S.:
$$[\eta]_{\text{C.G.S.}} = \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}} = \text{P} = 10^2 \text{ cP}$$

unde: P = poise; cP = centipoise; $1 \text{ cP} = 10^{-2} \text{ P} = 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$

Viscozitatea cinematică (ν) a unui lichid este raportul dintre viscozitatea dinamică (η) și densitatea sa (ρ_t), determinate la aceeași temperatură (t):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_t} \quad (\text{IV.2})$$

Unitățile de măsură ale viscozității cinematice (ν) sunt:

- în S.I. :
$$[\nu]_{\text{S.I.}} = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

- în sistemul C.G.S. :
$$[\nu]_{\text{C.G.S.}} = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} = \text{St} = 10^2 \text{ cSt}$$

unde: St = stokes; cSt = centistokes; $1 \text{ cSt} = 10^{-2} \text{ St} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Viscozitatea relativă (convențională) reprezintă raportul dintre viscozitatea fluidului analizat și viscozitatea unui fluid de referință. Uzual se utilizează **viscozitatea relativă (convențională) Engler**, μ_{oE} , definită de relația:

$$\mu_{oE} = \frac{t_{ulei}}{t_{apă}} \quad (IV.3)$$

unde: μ_{oE} = viscozitatea relativă (convențională) Engler (în $^{\circ}E$);

t_{ulei} = timpul de curgere a 200 ml ulei (sau alt lichid de analizat), la o anumită temperatură, prin viscozimetrul Engler (în s);

$t_{apă}$ = timpul de curgere a 200 ml apă distilată, la 20 $^{\circ}C$, prin același viscozimetru Engler.

Correspondența dintre viscozitatea convențională Engler (μ_{oE}) și viscozitatea cinematică (ν), exprimată în cSt, este:

$$\begin{cases} \nu_{cSt} = 7,32 \cdot \mu_{oE} - \frac{6,21}{\mu_{oE}} & , \text{ pentru } \mu_{oE} = 1 \div 10 \\ \nu_{cSt} = 7,4 \cdot \mu_{oE} & , \text{ pentru } \mu_{oE} \geq 10 \end{cases} \quad (IV.4)$$

Practic, pentru determinarea viscozității absolute (dinamică sau cinematică) se utilizează viscozimetru de tip Ubbelohde, Vogel – Ossag, Höppler etc., iar pentru determinarea viscozității relative, viscozimetrul Engler.

În Tabelul IV.1 se prezintă valori ale viscozității pentru unele produse petroliere lichide, de producție românească.

Tabelul IV.1. Valori ale viscozității pentru unele produse petroliere de producție românească

Tipul produsului petrolier lichid	Viscozitatea	
	ν ($10^{-6} \cdot m^2/s$)	μ_{oE} ($^{\circ}E$)
uleiuri pentru motoarele autovehiculelor	38 – 152 (la 50 $^{\circ}C$)	5 – 10 (la 50 $^{\circ}C$)
uleiuri pentru motoarele Diesel	10,5 – 14,5 (la 100 $^{\circ}C$)	7,5 – 12 (la 50 $^{\circ}C$)
uleiuri pentru filtrele de aer	—	16 – 18 (la 50 $^{\circ}C$)
uleiuri de transmisii mecanice pentru automobile	10 – 35,8 (la 100 $^{\circ}C$)	7 – 14 (la 50 $^{\circ}C$)
uleiuri pentru amortizoare hidraulice	25,4 – 33,5 (la 20 $^{\circ}C$)	3,5 – 4,5 (la 20 $^{\circ}C$)
motorine	2,5 – 8,5 (la 20 $^{\circ}C$)	1,2 – 1,7 (la 20 $^{\circ}C$)

Aparatura necesară:

Determinarea viscozității convenționale a produselor petroliere lichide (lubrifianți, motorine etc.) se efectuează în mod curent cu viscozimetrul Engler (Fig. IV.2). Această viscozitate se numește viscozitate Engler (μ_{0E}).

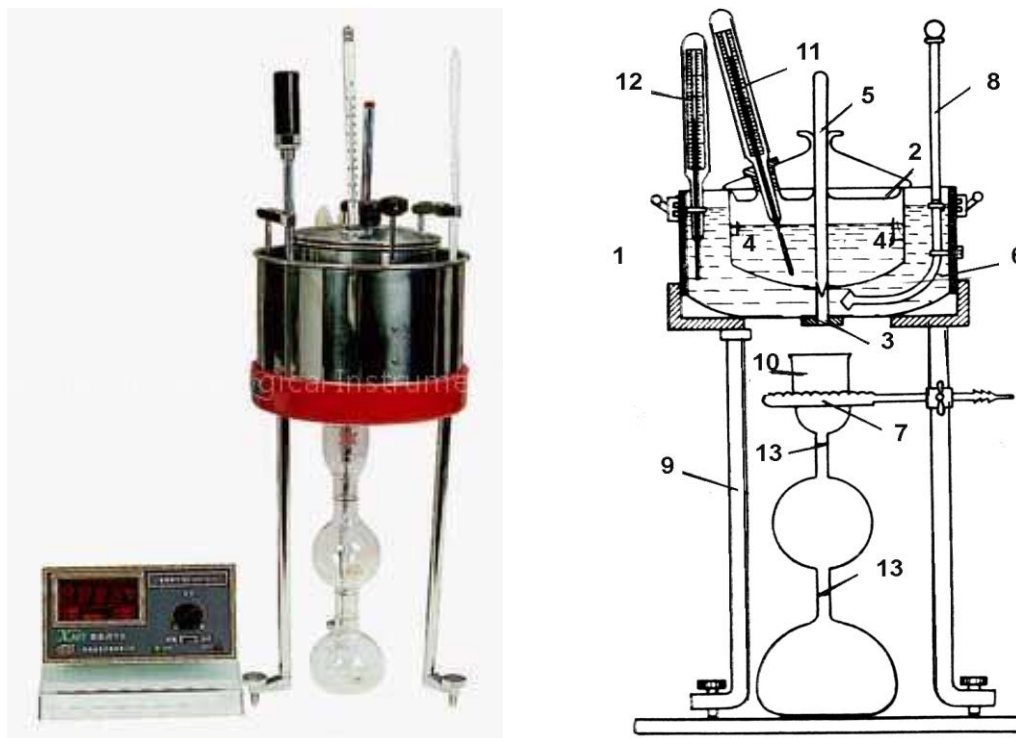


Figura IV.2. Viscozimetrul Engler:

1 – rezervor pentru proba de analizat; 2 – capac; 3 – orificiu de scurgere; 4 – reperi pentru nivelul lichidului; 5 – tijă de lemn; 6 – baie de încălzire; 7 – bec de gaz; 8 – agitator; 9 – stativ; 10 – vas de colectare, cu două reperi (balon Engler); 11, 12 – termometre; 13 – reperi de 100 ml și de 200 ml.

Modul de lucru și de calcul:

Înainte de începerea experimentului trebuie verificat dacă vasul (1) este curat și uscat.

În timpul determinărilor, temperatura băii (6) se menține la 20 °C (pentru încercările la 20 °C) și cu 1 – 2 °C mai mare decât temperatura lichidului analizat (pentru încercările la temperaturi mai mari de 40 °C). În prima etapă a experimentului se determină constanta aparatului, respectiv se măsoară timpul de curgere (t_{H_2O}) a 200 ml apă distilată, la 20 °C, prin viscozimetrul Engler. Ea poate avea valori de 50 – 52 s.

Apoi, în vasul (1) curat și uscat, se introduce lichidul de analizat până la nivelul reperelor ascuțite (4), având grijă ca orificiu de scurgere (3) să fie astupat cu tija (5). Când temperatura băii

de încălzire (6) a ajuns la valoarea dorită, se ridică tija (5) și se cronometrează timpul de scurgere (t_{ulei}) a 200 ml probă de analizat (ulei). Uleiul se scurge în balonul Engler (10), care are două repere, la 100 ml și la 200 ml.

Viscozitatea convențională Engler (μ_{0E}) a lichidului analizat se calculează cu relația (IV.3).

Rezultatele experimentale se trec în Tabelul IV.2.

Tabelul IV.2.

Nr. det.	Produsul petrolier analizat	t ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{\text{H}_2\text{O}}$ (s)	t_{ulei} (s)	μ_{0E} ($^{\circ}\text{E}$)

Se va determina viscozitatea unui tip de produs petrolier lichid (ulei mineral, motorină etc.) la mai multe temperaturi, repetându-se fiecare determinare de trei ori, făcându-se media valorilor obținute. Se va reprezenta grafic $\mu_{0E} = f(t^{\circ}\text{C})$ și se va comenta graficul obținut.

Lucrarea nr. 7
PUNCTUL DE INFLAMABILITATE
ȘI PUNCTUL DE APRINDERE
ALE PRODUSELOR PETROLIERE LICHIDE

Scopul lucrării: determinarea punctului de inflamabilitate și a punctului de aprindere ale unui produs petrolier lichid (ulei lubrifiant) cu ajutorul aparatului Marcusson.

Produsele petroliere lichide (lubrifianți, combustibili etc.) degajă anumite cantități de vapori care, în amestec cu aerul înconjurător și în apropierea unei surse de foc, se pot aprinde.

Punctul de inflamabilitate reprezintă temperatura minimă, la presiune atmosferică normală, la care vaporii de la suprafața produsului petrolier se aprind în contact cu o flacără. După îndepărtarea sursei de foc, vaporii nu mai ard.

Dacă produsul petrolier se încălzește la o temperatură mai ridicată, la care se degajă o cantitate mai mare de vapori, se ajunge la un moment când vaporii continuă să ardă și după îndepărtarea sursei de foc. Temperatura la care se produce acest fenomen se numește **punct de ardere** al produsului respectiv.

Cunoașterea punctului de inflamabilitate și al punctului de ardere pentru un produs petrolier dă informații privind siguranța contra incendiului în timpul transportului, depozitării și manipulării produsului respectiv.

Valoarea punctului de inflamabilitate a benzinei este sub 21 °C, a petrolului între 35 – 65 °C, iar a motorinei între 55 – 140 °C. Lubrifianții, care sunt produse greu volatile și deci mai greu inflamabile, au punctul de inflamabilitate ridicat (între 170 – 410 °C).

Determinarea în laborator a punctului de inflamabilitate se realizează cu aparatele:

- Abel - Pinsky (pentru benzină, petrol și white - spirit),
- Pinsky - Martens (pentru motorină și ulei ușor) și
- Marcusson (pentru păcură și ulei mineral).

Aparatura necesară:

Punctul de inflamabilitate al lubrifianților se determină cu aparatul Marcusson (Fig. IV.3).

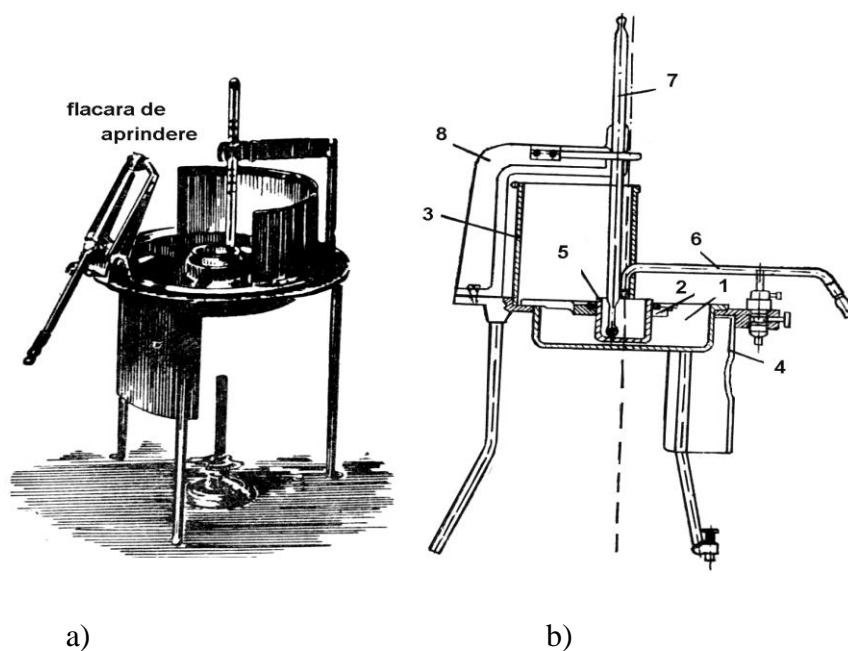
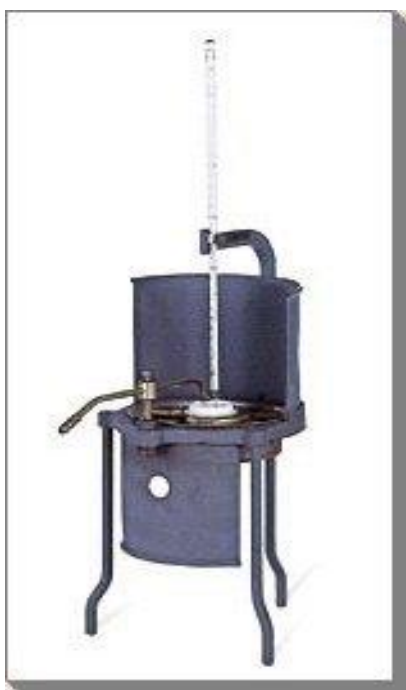


Figura IV.3. Aparatul Marcusson:

a) vedere de ansamblu; b) schemă tehnică:

1 – baie de nisip; 2 – suport inelar; 3 – apărătoare de tablă;

4 – apărătoare de tablă și azbest; 5 – creuzet; 6 – arzător; 7 – termometru; 8 – suport.

Modul de lucru:

În creuzetul (5) se introduce produsul de analizat, până la reperul inferior (în cazul produselor mai greu volatile), sau până la reperul superior (pentru produsele mai volatile). Creuzetul (5) se așează pe inelul (2) în baia de nisip (1) încălzită cu un bec de gaz. Termometrul (7) se fixează în creuzet la circa 2 mm de fund și 5 mm distanță de pereți. Dispozitivul de aprindere cu

gaz (6) se rotește în plan orizontal, și nu vertical, flacăra trebuind să aibă o înălțime de circa 10 mm. Dispozitivul de aprindere (6) începe să fie plimbat deasupra creuzetului (5), când temperatura produsului analizat se află cu circa 30 – 50 °C sub punctul probabil de inflamabilitate. Viteza de trecere a flăcării arzătorului (6) peste lichid trebuie să fie de circa 1s dus – întors.

Atunci când vaporii aflați la suprafața produsului se aprind și se sting după îndepărtarea sursei de foc (6), se citește temperatura la termometrul (7). Această temperatură (t_i) este **punctul de inflamabilitate** al produsului analizat.

Continuându-se încălzirea, se ajunge la o temperatură (t_a), numită **punct de aprindere**, când vaporii aprinși continuă să ardă, chiar și după îndepărtarea sursei de foc.

Rezultatele experimentale se trec în Tabelul IV.3.

Tabelul IV.3.

Nr. det.	Produsul cercetat	Punct de inflamabilitate t_i (°C)	Punct de ardere t_a (°C)

