

IAȘI 2012



DANIEL MARECI

**LUCRĂRI PRACTICE DE
CHIMIE FIZICĂ ȘI
ELECTROCHIMIE**

Referenți:

Prof. dr. chim. Neculai Aelenei

Conf. dr. ing. Adrian Cailean

CUPRINS

<i>NORME SPECIFICE DE PROTECȚIA MUNCII.....</i>	2
<i>DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR SOLIZI.....</i>	10
<i>DETERMINAREA EFECTULUI CALORIC AL REACȚIILOR DE NEUTRALIZARE A UNUI ACID CU O BAZĂ.....</i>	20
<i>VARIAȚIA PRESIUNII VAPORILOR SATURAȚI CU TEMPERATURA.....</i>	29
<i>CINETICA ELOXĂRII ALUMINIULUI CU HIDROXID DE SODIU.....</i>	38
<i>INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE.....</i>	46
<i>DETERMINAREA CONDUCTOMETRICĂ A CONSTANTEI DE DISOCIERE A CH₃COOH.....</i>	55
<i>COULOMETRIA.....</i>	63
<i>PASIVAREA NICHELULUI ÎN H₂SO₄.....</i>	71
<i>POTENȚIALUL DE DESCĂRCARE.....</i>	81

NORME SPECIFICE DE PROTECȚIA MUNCII

ART.13.

Toți lucrătorii din laboratoarele de analize fizico-chimice sunt obligați să utilizeze echipamentul de protecție adecvat, conform Nominativului-cadru de acordare și utilizare a echipamentului individual de protecție emis de Ministerul Muncii și Protecției Sociale.

Organizarea locului de muncă și activității

ART.14.

Șeful de laborator răspunde de aplicarea și respectarea tuturor normelor de securitate a muncii în timpul efectuării analizelor fizico-chimice.

ART.15.

Accesul în laboratoare sau în incinta acestora este permis numai cu consimțământul conducerii laboratorului.

ART.17.

Se vor evita deplasările inutile la locurile de muncă.

ART.18.

Căile de acces ale laboratoarelor vor fi menținute libere și curate, îndepărtându-se imediat materialele și scurgerile căzute pe pardoseală.

ART. 26.

După terminarea lucrului, aparatele electrice se vor deconecta.

ART. 28.

În încăperile cu pericol de incendiu sunt interzise: fumatul, intrarea cu foc deschis.

ART. 35.

La executarea lucrărilor de laborator vor participa cel puțin două persoane.

Prevederi de securitate a muncii la efectuarea analizelor fizico-chimice

ART. 72.

Scoaterea substanțelor toxice, și în general, a oricărei substanțe toxice din laborator, precum și efectuarea de experiențe neautorizate sunt strict interzise.

ART. 73.

Conducătorul laboratorului va lua măsuri în vederea respectării legislației care reglementează regimul substanțelor și produselor toxice.

ART. 74.

La primirea și folosirea substanțelor pentru experiențe trebuie citite cu atenție etichetele.

ART. 78.

Analizele vor fi efectuate numai în recipiente curate.

ART. 87.

Chiuvetele din laboratoare vor fi folosite pentru depozitarea provizorie a vaselor murdare, pentru spălări accidentale, pentru deversarea unor lichide nevătămătoare și nepericuloase, care vor fi diluate în prealabil cu apă.

ART. 98.

Lucrările cu substanțe nocive și acizi concentrați sau de încălzire a substanțelor toxice, în vas deschis, trebuie executate numai sub nișă, al cărei tiraj se va verifica în prealabil, pentru ca să corespundă gradului admis de toxicitate al substanțelor cu care se lucrează.

ART. 103.

Este interzis să se lucreze cu substanțe necorespunzătoare sau care nu sunt precis identificate.

ART. 110.

Pentru a mirosi o substanță, gazul sau vaporii trebuie îndepărtați spre manipulant, prin mișcarea mâinii, cu foarte mari precauțiuni, neaplecând capul deasupra vasului și fără a inspira profund.

ART. 118.

Spălarea aparaturii se va face imediat după terminarea lucrării de laborator, efectuându-se numai cu solvenți specifici pentru impuritățile respective.

ART. 120.

Toți compușii organici care conțin carbon, hidrogen, oxigen și azot trebuie manipulați cu o grijă cu atât mai mare, cu cât procentul în oxigen și azot este mai ridicat.

Manipularea reactivilor

Reactivi toxici

ART. 160.

Este interzisă manipularea vaselor deschise ce conțin reactivi toxici; deschiderea acestora se va face numai sub nișă prevăzută cu aspirație corespunzătoare.

ART. 170.

Pipetarea reactivilor toxici lichizi se va face cu ajutorul perelor din cauciuc sau cu pipete speciale, fiind interzisă pipetarea directă cu gura.

Reactivi caustici și corozivi

ART. 182.

La turnarea în vase a lichidelor care reacționează energic cu apa, vasele trebuie să fie perfect uscate, iar turnarea se va face obligatoriu prin pâlnie.

ART. 183.

La manipularea reactivilor caustici și corozivi, vasele din sticlă trebuie ținute cât mai departe de corp, chiar dacă se utilizează ochelari de protecție.

ART. 184.

Pipetarea reactivilor caustici și corozivi se va face prin folosirea pipetelor cu bulă de siguranță, cu tub sau pară de cauciuc.

ART. 185.

La manipularea reactivilor caustici și corozivi se va evita contactul acestora cu epiderma.

ART. 187.

La manipularea acizilor concentrați și a amoniacului trebuie să se ia următoarele măsuri:

- ❖ se va turna obligatoriu prin pâlnie;
- ❖ acizii clorhidric și azotic concentrați, precum și soluția concentrată de amoniac, se toarnă sub continuă ventilație a aerului;
- ❖ la diluarea acidului sulfuric concentrat se toarnă acidul în apă și nu invers, iar operația se va executa cât mai lent.

ART. 188.

La dizolvarea acidului concentrat în apă, la amestecarea acizilor sulfuric și azotic concentrați și, în general la un amestec de substanțe însoțit de o degajare de căldură, se vor întrebuiți vase rezistente la șocuri termice.

Reactivi inflamabili

ART. 193.

În laborator se vor păstra numai cantitățile necesare de lichide inflamabile pentru lucrările din ziua respectivă. Rezerva de lichide se va păstra într-o încăpere special amenajată a magaziei centrale.

ART. 194.

Lichidele inflamabile se vor păstra, de regulă, în flacoane de un litru, așezate în lăzi sau ambalaje metalice.

ART. 196.

Sticlele în care se păstrează lichide inflamabile nu trebuie umplute complet. Se va lăsa un spațiu de dilatare de aproximativ 10% din volumul sticlei.

ART. 198.

Transvazarea lichidelor inflamabile se va face numai cu ajutorul sifonului, fiind interzisă cu desăvârșire folosirea aerului comprimat sau a oxigenului.

ART. 199.

Încălzirea lichidelor inflamabile se va face numai pe baia de aburi sau de ulei. Este interzisă încălzirea în vase deschise, la foc direct sau pe rezistențe electrice.

ART. 204.

Manipularea lichidelor inflamabile se va face de regulă sub nișă prevăzută cu ventilație mecanică, ventilatoarele fiind obligatoriu în construcție antiexplozivă.

ART. 206.

Deschiderea flacoanelor sau a recipientelor cu capace metalice se va face numai cu scule care nu produc scânteii.

ART. 208.

Dacă la manipularea lichidelor inflamabile s-a vărsat o cantitate mai mare de lichid, se vor lua următoarele măsuri:

- ❖ se întrerupe imediat funcționarea tuturor lămpilor și a încălzitoarelor electrice;
- ❖ se închid ușile și se deschid ferestrele;
- ❖ lichidul vărsat se șterge cu o bucată de material textil, după care se toarnă prin stoarcere într-un balon cu dop;
- ❖ se întrerupe aerisirea numai după ce se constată dispariția completă din încăperea a vaporilor lichidului vărsat.

ART. 210.

Distrușgerea lichidelor inflamabile nerecuperabile miscibile cu apa se va face prin deversare la canal numai după diluarea cu cel puțin 10 volume de apă. Lichidele nemiscibile cu apa nu se deversează la canal. Resturile acestor lichide se vor aduna în flacoane care se vor goli periodic în spații virane. Este interzisă aruncarea lor la un loc cu gunoaietele menajere.

ART. 216.

Aprinderea gazelor inflamabile cu flacără directă se va începe numai după verificarea prealabilă a inexistenței amestecurilor explozive.

ART. 217.

La aprinderea becurilor de gaz, deschiderea robinetului se va face treptat, încet și numai după ce s-a apropiat flacăra de gura becului.

ART. 218.

După utilizarea becului de gaz se vor închide ventilele de alimentare; este interzis să se lase becurile în funcțiune când se părăsește, chiar și pentru scurt timp, locul de muncă.

Manipularea aparaturii de laborator

Aparatura acționată electric

ART. 253.

Se interzice conectarea aparatelor electrice dacă lipsește fișa. Se interzice utilizarea conductorilor neizolați sau montați neregulamentar (improvizații electrice). Pentru conectarea aparatelor se vor utiliza numai circuitele electrice standardizate.

ART. 254.

Se interzice conectarea mai multor aparate electrice la o singură priză.

ART. 256.

Se interzice folosirea aparatelor la care se observă scântei sau care prezintă scurtcircuite.

Utilaje sub presiune

ART. 260.

Autoclavele nu se vor umple niciodată mai mult de jumătate din volumul lor.

ART. 261.

Înainte de a se deschide autoclava se va verifica și se va elimina presiunea remanentă.

ART. 263.

Recipienții sub presiune nu se vor păstra în apropierea surselor de căldură permanente sau accidentale. În caz că acest lucru nu este posibil, se vor folosi paravane cu azbest dimensionate corespunzător, tuburile plasându-se la o distanță de minimum 50 cm de acestea.

ART. 264.

Grăbirea evaporării conținutului unei butelii se face prin acoperirea buteliei cu material textil înmuiat în apă caldă, sau prin așezarea ei într-un vas cu apă caldă, de maximum 40°C. Se interzice încălzirea cu foc sau abur direct.

ART. 265.

Deschiderea ventilului la butelii trebuie să se facă lent fără smucituri.

Dispozitive de încălzire

ART. 274.

La aprinderea becurilor de gaz, deschiderea robinetului trebuie să se facă treptat; mai întâi se va aduce flacăra la gura becului, după care se va deschide gazul. Dacă becul se aprinde în interior, se va întrerupe imediat alimentarea cu gaz.

ART. 275.

Înainte de utilizare se va controla tubul de legătură cu care este racordat becul, care nu trebuie să fie prea larg la capete. Tubul nu trebuie să ajungă în contact cu vase fierbinți sau să fie în apropierea flăcării.

ART. 278.

La folosirea lămpilor cu spirt se vor lua următoarele măsuri:

- ❖ se va observa ca lampa să nu se răstoarne;
- ❖ nu se vor utiliza lămpi defecte;
- ❖ nu se va aprinde lampa aplecându-se spre altă lampă care funcționează.

Sticlărie de laborator

ART. 280.

Dopurile din cauciuc sau plută trebuie potrivite înainte de introducere în gâtul vaselor de sticlă prin pilire sau la polizor; ele trebuie să intre prin presare ușoară.

ART. 281.

Tuburile de sticlă care urmează să fie introduse în găurile dopurilor sau în tuburi de cauciuc trebuie tăiate drept, iar marginile ascuțite ale sticlei vor fi rotunjite la flacăra.

ART. 282.

Când tuburile au pereții prea subțiri se vor înveli într-un material textil umed pentru a fi rupte.

ART. 283.

În momentul ruperii, tuburile de sticlă se vor ține aproape de creștătură.

ART. 288.

Încălzirea vaselor de sticlă se va face progresiv, fie pe băi fie pe o sită de fier acoperită cu azbest.

ART. 289.

La încălzirea unui lichid în eprubetă, gura eprubetei nu trebuie să fie îndreptată spre nici o persoană.

ART. 297.

Se interzice încălzirea aparatului de sticlă cu flacăra.

ART. 304.

Spălarea vaselor de sticlă se va face imediat după terminarea analizei, cu lichide potrivite, în care impuritățile respective sunt solubile. Este interzisă curățarea cu nisip sau alte materiale solide.

DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR SOLIZI

Considerații generale

În practică se utilizează două mărimi care caracterizează puterea calorică a combustibililor:

- *Puterea calorică superioară*, Q_s , reprezentând cantitatea de căldură degajată la arderea izotermă, cantitativă a unui kilogram de combustibil solid, până la CO_2 , N_2 , H_2O (lichid), și soluție de acid sulfuric rezultată prin absorbția SO_3 în apă (dacă combustibilul conține sulf sau compuși cu sulf);

- *Puterea calorică inferioară*, Q_i , reprezentând cantitatea de căldură degajată la arderea unui kilogram combustibil solid până la CO_2 , N_2 , H_2O (vapori la $100^\circ C$) și SO_2 .

Cele două puteri calorice sunt legate prin relația:

$$Q_s = Q_i + p_c \quad (1)$$

unde p_c este un factor de corecție care se poate calcula dacă se cunoaște compoziția procentuală și umiditatea combustibilului:

$$P_c = 4,184 \cdot [(9H - 600U)/100 + 22,5 S] \quad \text{kJkg}$$

unde:

H – reprezintă conținutul procentual de hidrogen, S – cel de sulf și U – umiditatea procentuală a combustibilului.

Experimental se determină puterea calorică superioară. Atunci când se arde o cantitate oarecare de combustibil căldura degajată va fi:

$$Q = m \cdot Q_s \quad (2)$$

Partea experimentală

Pentru determinări experimentale se va utiliza un calorimetru Berthelot-Mahler-Krocker (Figura 1), în care arderea are loc în atmosferă de oxigen, în condiții de volum și temperatură constante, iar constanta calorimetrului (capacitatea calorică a calorimetrului) este determinată arzând în calorimetru o cantitate cunoscută de acid benzoic, pentru care căldura de combustie este cunoscută.

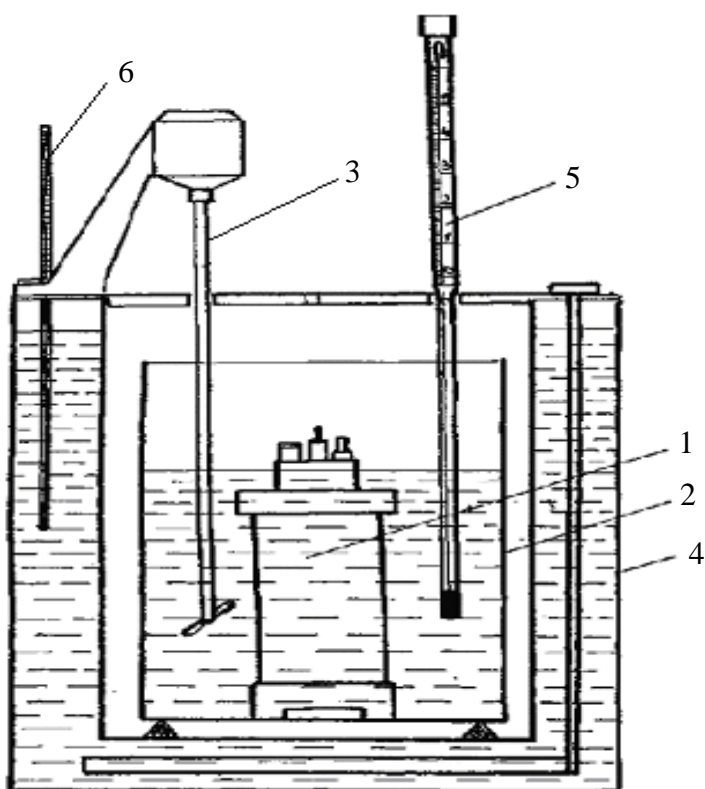


Figura 1. Calorimetru Berthelot-Mahler-Krocker

Descrierea calorimetrului

Instalația este formată din vasul de reacție **1** (bomba calorimetrică), care este plasat în vasul calorimetric **2**. Pentru o mai bună transmitere și uniformizare a temperaturii, în vasul

calorimetric este introdusă o cantitate de apă. care acoperă complet bomba calorimetrică. Uniformizarea temperaturii în vasul calorimetric se realizează cu ajutorul agitatorului cu turație reglabilă **3**.

În scopul reducerii schimbului de căldură cu mediul exterior și micșorarea variațiilor de temperatură din calorimetru în absența reacției chimice, vasul calorimetric este introdus într-o manta **4**, cu pereți dubli, în care se introduce apă a cărei temperatură este cu aproximativ 1°C mai mare decât cea a apei din vas. Variațiile de temperatură din vasul calorimetric se măsoară cu ajutorul unui termometru diferențial de tip Beckmann **5**, iar temperatura apei din manta se controlează cu termometrul **6**.

Bomba calorimetrică, prezentată mai jos (Figura 2), este formată dintr-un vas din oțel inoxidabil **1**, prevăzut cu un capac **2** fixat etanș cu ajutorul inelului filetat **3** și a garniturii de cauciuc **4**. În capac este montat ventilul unidirecțional **5** pentru introducerea oxigenului în bombă, ventilul de evacuare a gazelor de ardere **6** și conectorul **7** prin care se face alimentarea cu, curent electric a firului de fier **8** care servește pentru aprinderea pastilei **9**. Unul dintre electrozii conectorului face corp comun cu vasul din oțel și este găurit pentru introducerea oxigenului (electrodul **10**). Celălalt electrod (**11**), care este electrodul central al conectorului, este montat la capac prin intermediul unei garnituri electroizolante **12**. Termometrul Beckmann este un termometru diferențial care permite măsurarea variațiilor mici de temperatură ($0\text{-}5^{\circ}\text{C}$) cu o precizie de 0.001°C . Scala termometrului este împărțită în 5-6 grade, numerotate arbitrar pentru orientare, dar valoarea fiecărui grad este perfect etalonată. Un grad de pe această scală este împărțit în 100 părți (cea mai mică diviziune reprezintă $1/100$ grad) dar cu ajutorul unei lupe se poate aprecia miimea de grad.

Deoarece reacția studiată este exotermă, termometrul se reglează astfel încât la începutul experimentului nivelul mercurului în capilarul de măsură să se găsească la partea inferioară a scalei.

Alimentarea motorului agitatorului și aprinderea firului de fier se comandă de la un tablou, a cărei schemă electrică este prezentată în Figura 3. Când firul de fier este conectat la electrozii bombei calorimetrice becul (B) este iluminat, aceasta indicând continuitatea circuitului.

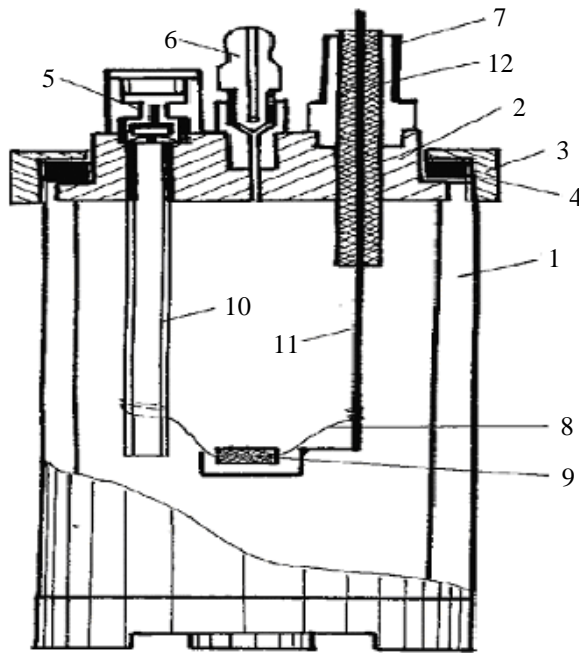


Figura 2. Bomba calorimetrică

Datorită rezistenței mari a becului, curentul care trece prin firul de fier este mic și acesta nu ajunge la roșu. Când se acționează întrerupătorul K becul este scurtcircuitat și curentul în fir crește până la aprinderea acestuia.

De obicei, odată cu aprinderea pastilei arde și o parte din firul de fier (cel aflat în pastilă și în imediata vecinătate a acesteia), astfel încât, după deconectarea întrerupătorului K, becul B nu se mai aprinde indicând întreruperea circuitului.

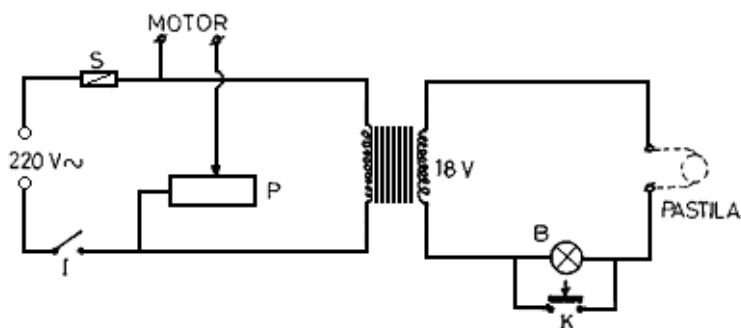


Figura 3. Schema electrică a tabloului de comandă

Modul de lucru

Un fir de fier cu lungimea de 8-10 cm se cântărește la balanța analitică. Separat, la balanța tehnică, se cântăresc 0.8-1 g din substanța de studiat. Cu ajutorul unei prese se pastilează substanța, înglobând totodată și firul de fier. Pastila astfel obținută se cântărește la balanța analitică și se leagă la cei doi electrozi ai bombei. După verificarea continuității circuitului (prin conectarea la tablou) se montează capacul bombei și, prin intermediul unui reductor de presiune, se introduce oxigen în bombă. Presiunea oxigenului trebuie să fie cuprinsă între 25 și 30 atm.

Se așează bomba în mijlocul vasului calorimetric și se introduc 2250 cm apă distilată a cărei temperatură este 25°C. Se montează termometrul Beckmann și agitatorul. După conectarea acestora la tabloul de comandă se pornește agitarea, care se păstrează constantă pe toată durata determinării. După cca. 5 min. se încep citirile la termometrul Beckmann, din minut în minut. După 7-10 min se produce aprinderea pastilei, continuându-se citirile din minut în minut încă 15-20 minute, până când variația temperaturii este din nou liniară.

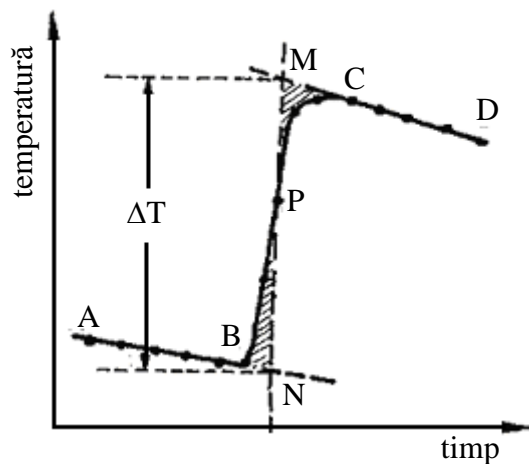


Figura 4. Interpolarea grafică a datelor de temperatură/timp

Interpretarea datelor experimentale

În scopul eliminării influenței schimbului de căldură cu mediul exterior, și determinării variației de temperatură datorată numai reacției chimice, ΔT se determină prin interpolarea grafică a datelor temperatură-timp, după cum este ilustrat în Figura 4. În acest scop, porțiunile liniare ale curbei (AB și CD) se prelungesc până întâlnesc ordonata MN, care este dusă astfel încât suprafețele BNP și PMC să fie egale. Diferența dintre intersecțiile M și N dă valoarea lui ΔT . Se evacuează gazele de ardere și se cântărește firul de fier nears.

Determinarea constantei calorimetrului

Capacitatea calorică a calorimetrului (C) se determină arzând în bombă o substanță etalon a cărei căldură de combustie (ΔH_c) este cunoscută, de exemplu, acidul benzoic (C_6H_5COOH ; $M = 122,12 \text{ g mol}^{-1}$). Măsurătorile se efectuează după modul descris mai sus, determinându-se grafic ridicarea temperaturii în calorimetru: ΔT_c .

Ținând cont de faptul că se arde și o parte din firul de fier, căldura primită de

calorimetru va fi:

$$Q = C \cdot \Delta T_e = \\ = - \left(m(C_6H_5COOH) \cdot \Delta H_c(C_6H_5COOH) + m_{Fe} \cdot \Delta H_c(Fe) \right)$$

astfel încât:

$$C = - \frac{\left(m(C_6H_5COOH) \cdot \Delta H_c(C_6H_5COOH) + m_{Fe} \cdot \Delta H_c(Fe) \right)}{\Delta T_e}$$

$m(C_6H_5COOH)$ și $m(Fe)$ reprezintă masele acidului benzoic respectiv fierului ars.

Căldurile de combustie au valorile:

$$\Delta H_c(C_6H_5COOH) = -2,642 \cdot 10^4, \text{ J/g}$$

$$\Delta H_c(Fe) = 6,658 \cdot 10^3, \text{ J/g}$$

Observație

Dacă în vasul calorimetric se introduc 2000 cm³ apă, constanta calorimetrului are valoarea: $C = 1,04 \cdot 10^4 \text{ J/K}$.

Determinarea puterii calorice superioare

Se procedează practic după cum este descris la modul de lucru, notându-se: masa firului de fier = m_1 , masa pastilei cu firul înglobat = m_2 .

Substanța cu care se lucrează este cărbune g, cocs sau alt material solid combustibil ce se poate pastila, iar cantitatea luată în lucru este de 0,7-0,8.

După modul indicat anterior se determină variația de temperatură datorată reacției de ardere, ΔT . Se cântărește firul rămas nears (m_3) și se calculează masa firului ars $m_{Fe} = m_1 - m_3$. Se calculează masa combustibilului ars: $m_c = m_2 - m_1$.

Căldura primită de calorimetru : $Q = C_p \cdot \Delta T$ este egală și de semn contrar cu căldura cedată în urma arderii a m_c kg combustibil și a m_{Fe} g Fe, unde C este constanta calorimetrului determinată anterior.

$$-C \cdot \Delta T = 10^{-3} \cdot m_c \cdot Q_s + (m_{Fe} / M_{Fe}) \cdot \Delta H_c(Fe) \quad (3)$$

În această ecuație: $M_{Fe} = 55,85$ g/mol este masa atomică a fierului, $\Delta H_c(Fe) = -3,719 \cdot 10^5$ J/mol – este căldura de combustie a fierului.

Din ecuația (3) rezultă pentru puterea calorică superioară:

$$Q_s = \frac{-C \cdot \Delta T - (m_{Fe} / 55,85) \Delta H_c(Fe)}{10^{-3} \cdot m_c} \text{ J/kg}$$

Observație

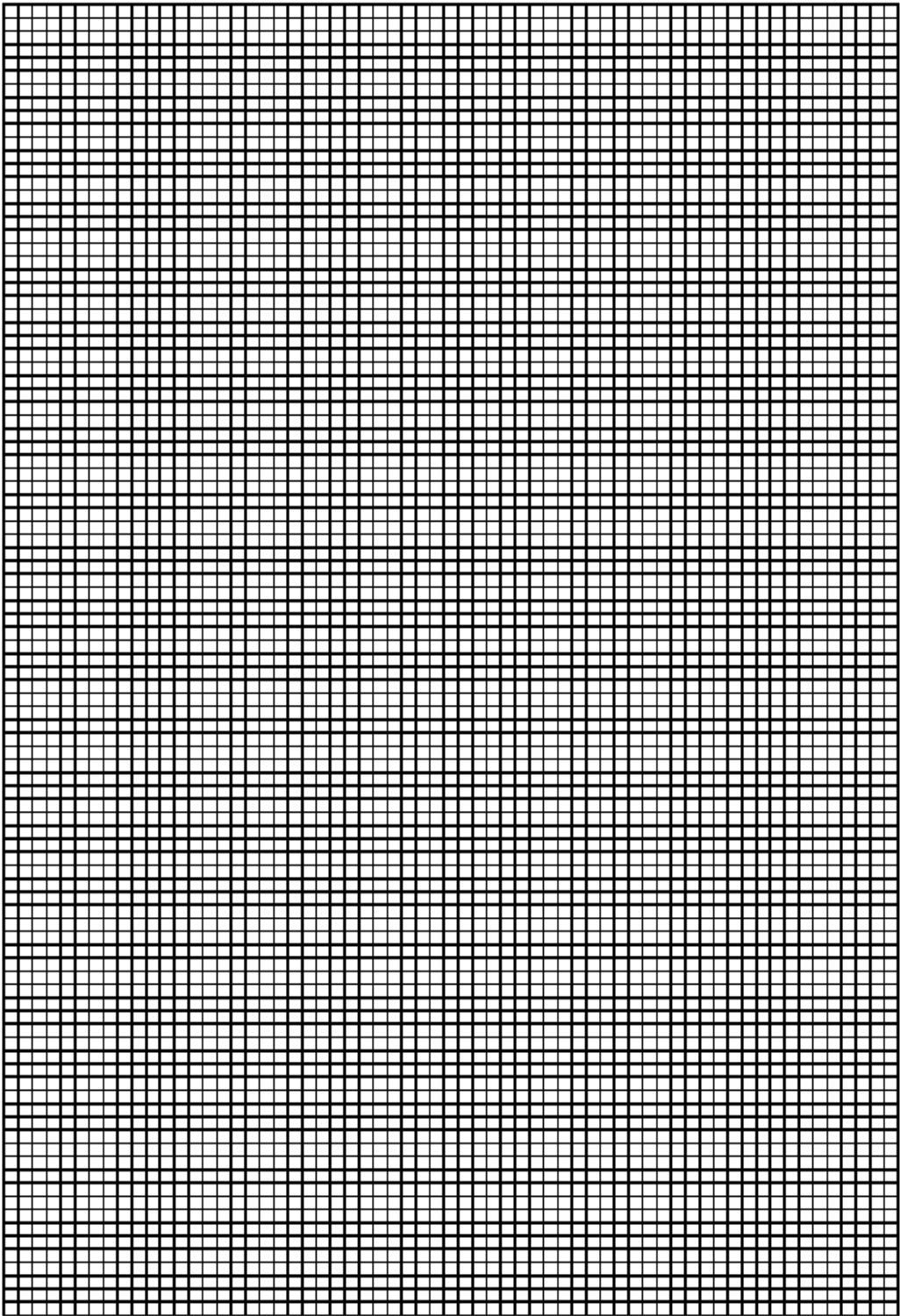
Atunci când combustibilul nu se poate pastila, pentru obținerea unei pastile suficient de rigide, combustibilul fin mojarat se amestecă cu o cantitate cunoscută de acid benzoic (de obicei cantități egale), la calcularea Q_s ținându-se cont și de căldura de ardere a acidului benzoic adăugat:

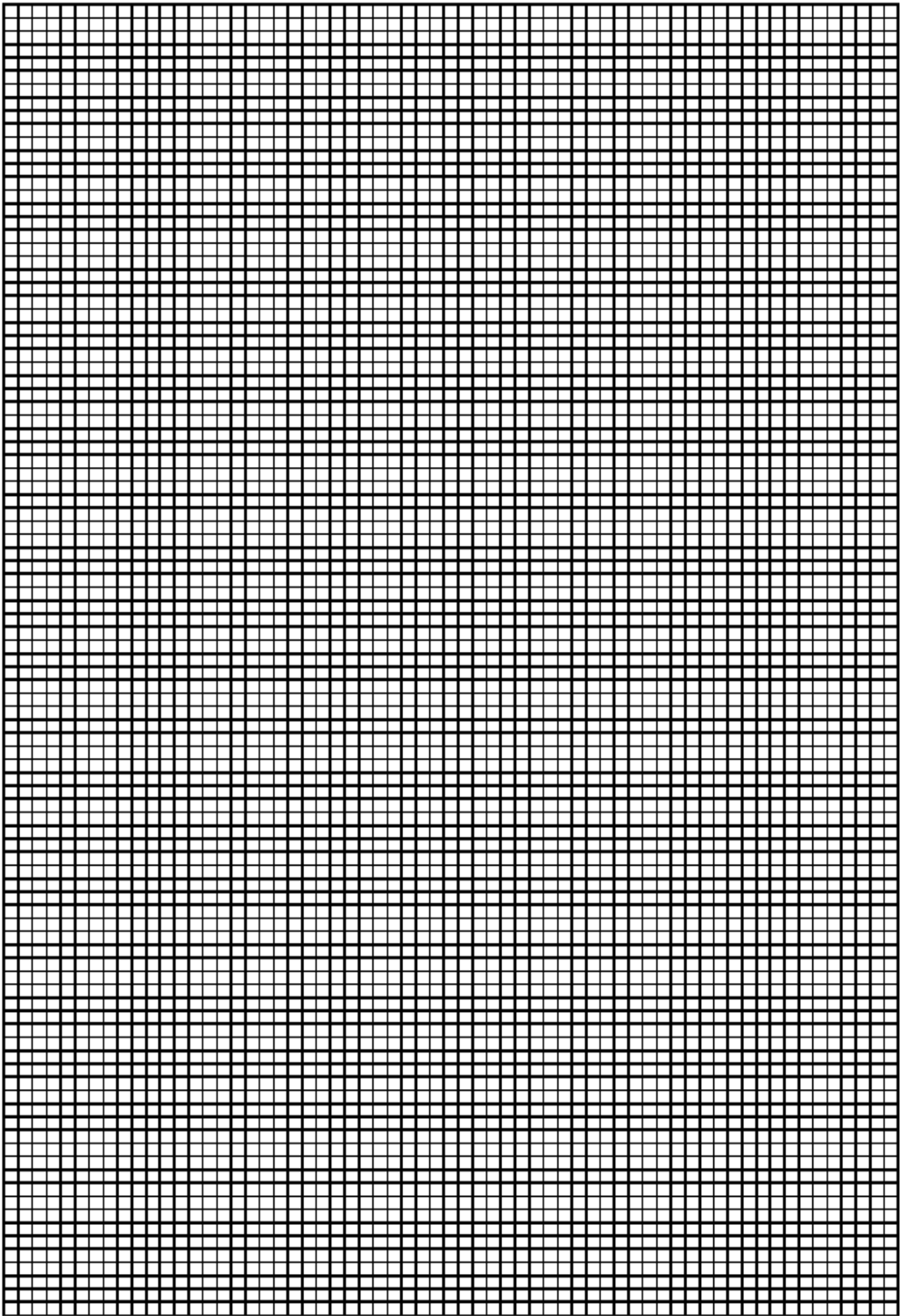
$$Q_s = \frac{-C \cdot \Delta T - (m_{Fe} / 55,85) \cdot \Delta H_c(Fe) - (m_{C_6H_5COOH} / 122,12) \cdot \Delta H_c(C_6H_5COOH)}{10^{-3} \cdot m_c} \text{ J/kg}$$

unde: $m_{C_6H_5COOH}$ este masa de acid benzoic din pastilă;

122,12 - este masa molară a acidului benzoic;

$\Delta H_c(C_6H_5COOH) = -3,719 \cdot 10^5$ J/mol





DETERMINAREA EFECTULUI CALORIC AL REACȚIILOR DE NEUTRALIZARE A UNUI ACID CU O BAZĂ

Considerații generale

Efectul caloric al unei reacții chimice reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistem și mediul exterior atunci când în sistem reacționează un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici, în condiții de presiune și temperatură constantă. Dacă coeficientul stoechiometric al unui reactant „i” este v_i și într-o reacție chimică s-au transformat Δn_i moli din acest reactant, cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul la presiune și temperatură constante, $Q_{p,T}$, va fi:

$$Q_{p,T} = \frac{\Delta n_i}{v_i} \cdot \Delta_R H \quad (1)$$

unde : $\Delta_R H$ este efectul caloric de reacție, iar raportul $\frac{\Delta n_i}{v_i} = \xi$, reprezintă gradul de avansare a reacției.

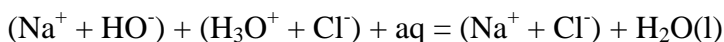
Cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul se poate determina experimental, realizându-se reacția studiată într-un calorimetru de capacitate calorică cunoscută (C). În reacțiile exoterme, cantitatea de căldură cedată în reacție ($Q_{p,T}$) este preluată de către calorimetru, a cărei temperatură crește cu ΔT . Dacă se notează cu Q căldura primită de calorimetru ($Q = - Q_{p,T}$, deoarece prin convenție se consideră căldura cu semnul – când aceasta este cedată de către sistem), atunci, pe baza ecuației calorimetrice :

$$Q = - Q_{p,T} = C \cdot \Delta T \quad (2)$$

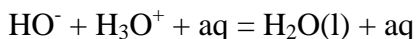
și a ecuației (1), efectul caloric de reacție se poate calcula cu relația:

$$\Delta_R H = (-C \cdot \Delta T) \cdot \frac{V_i}{\Delta n_i} \quad (3)$$

În lucrarea de față se va determina efectul caloric pentru reacția de neutralizare a acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu, în soluție apoasă. În soluție apoasă acidul, hidroxidul și clorura de sodiu formată, sunt disociate total, astfel că ecuația stoechiometrică a acestei reacții are următoarea formă:



Deoarece ionii Na^+ și Cl^- se găsesc în soluție atât înainte cât și după producerea reacției, practic ei nu participă la reacție, reacția de neutralizare se poate scrie, simplificat, în forma:



După cum se constată, reacția de neutralizare a unui acid cu o bază ar trebui să fie independentă de natura acidului și bazei în ceea ce privește efectul caloric de reacție - acesta reprezentând doar efectul caloric al reacției de formare a apei din ionii săi. Această afirmație este adevărată doar în cazul acizilor și bazelor total disociate și atunci când soluțiile care se amestecă sunt foarte diluate - astfel încât să se poată neglija efectele calorice de diluare.

Partea experimentală

În vasul calorimetric se va introduce o soluție diluată de HCl care conține un număr de moli de HCl în exces față de numărul de moli de NaOH conținuți într-un volum măsurat de soluție de NaOH de concentrație cunoscută, cu care se va realiza reacția de neutralizare. Deoarece acidul este în exces, întreaga cantitate de hidroxid

de sodiu luată în lucru va reacționa, astfel încât calculul efectului caloric se va efectua luând în considerație acest reactant, respectiv ionul HO⁻.

Conform reacției de mai sus, coeficientul stoichiometric al HO⁻ este:

$$v(\text{HO}^-) = -1$$

Pe de altă parte, variația numărului de moli de HO⁻ în reacție este egal chiar cu numărul de moli de NaOH luați în lucru, adică:

$$\Delta n(\text{HO}^-) = \Delta n(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) - n_0(\text{NaOH}) = -n_0(\text{NaOH})$$

deoarece numărul de moli de hidroxid la sfârșitul reacției ($n(\text{NaOH})$) este zero.

Cu aceste precizări, ecuația (3) se reduce la:

$$\Delta_R H = \frac{-C \cdot \Delta T}{n_0(\text{NaOH})} \quad (4)$$

Numărul de moli de NaOH luat în lucru se calculează cunoscând volumul de soluție de hidroxid folosit la neutralizare (V) și concentrația acestuia (c_{NaOH}):

$$n_0(\text{NaOH}) = V \cdot c_{\text{NaOH}} \quad (5)$$

Descrierea aparatului

Se utilizează calorimetrul a cărei schemă este prezentată în Figura 1. Acesta este compus din vasul calorimetric (1) care este introdus într-o manta de protecție (2) și izolat termic față de mediul exterior cu vată de sticlă (3). Prin capac sunt introduse în vasul calorimetric: termometrul Beckmann (4), fiola (5) cu soluția de NaOH, rezistența electrică (6) și agitatorul (7) acționat de un motor cu turație reglabilă prin intermediul curelei de transmisie (8). Vasul calorimetric are capacitatea de cca. 1300 cm³ cu pereți dubli, argințați în interior, ceea ce permite o bună izolare termică față de exterior. Rezistența de încălzire (6) este construită din crom-nichel și este introdusă într-un tub de protecție din sticlă. Alimentarea rezistenței se face la tensiunea de 120 V c.a. Termometrul Beckmann este un termometru diferențial cu ajutorul căruia se pot măsura variații de temperatură de

cca. 3-4 grade, cu precizie de 1/100 grade. Precizia se poate mări la 1/1000 grade dacă citirile se fac cu ajutorul unei lupe.

Fiola pentru soluție (5) este astfel construită încât permite evacuarea soluției în vasul calorimetric prin aplicarea unei suprapresiuni deasupra soluției, cu ajutorul tubului din cauciuc (9).

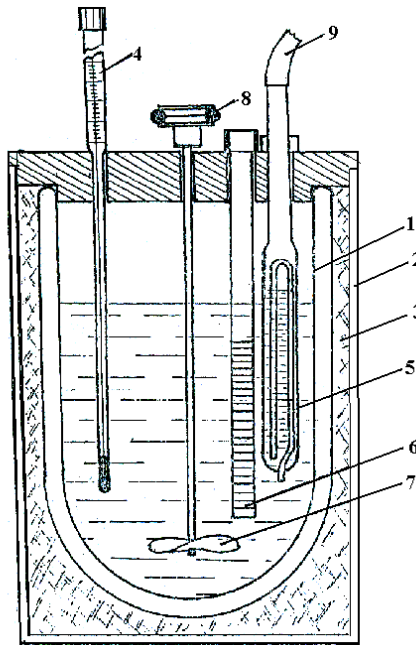


Figura 1. Descrierea calorimetrului

În vasul calorimetric, nivelul apei (respectiv a soluției de acid clorhidric) trebuie să depășească înălțimea rezistenței de încălzire din teaca de protecție. Pentru asigurarea acestei cerințe în vasul calorimetric trebuie introdusă o cantitate de apă de 1250 cm³.

Interpretarea datelor experimentale

Determinarea constantei calorimetrului

În vasul calorimetric se introduc 100 cm³ apă distilată, având temperatura de 25⁰C, și 50 cm³ soluție de acid clorhidric de concentrație 2 mol/l. În fiola (5) se introduc 15 cm³ de soluție de hidroxid de sodiu având concentrația 4 mol/l, titrată. După montarea capacului și realizarea legăturilor electrice se poate trece la determinarea constantei calorimetrului. Aceasta se face comunicând calorimetrului o cantitate de căldură Q_e și măsurând creșterea temperaturii soluției din calorimetru ΔT_e:

$$C = \frac{Q_e}{\Delta T_e} \quad (6)$$

Căldura Q se comunică soluției prin încălzire electrică. Dacă prin rezistența (6) se trece un curent de intensitate I (A) și tensiune U, timp de t s, atunci :

$$Q_e = U \cdot I \cdot t = P \cdot t \quad (7)$$

P fiind puterea disipată pe rezistență.

Pentru măsurarea puterii debitate se poate folosi și un wattmetru de precizie. În acest caz schema electrică a instalației de alimentare a motorului agitatorului și de etalonare electrică este cea prezentată în Figura 2.

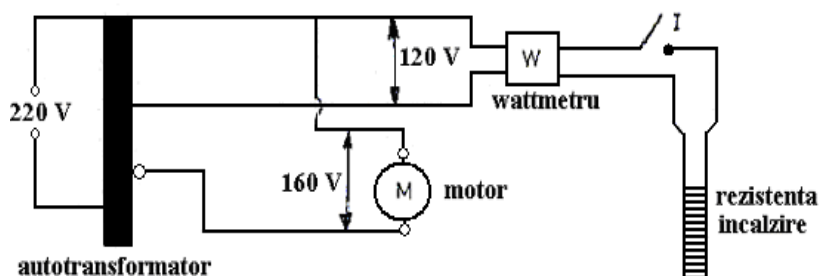


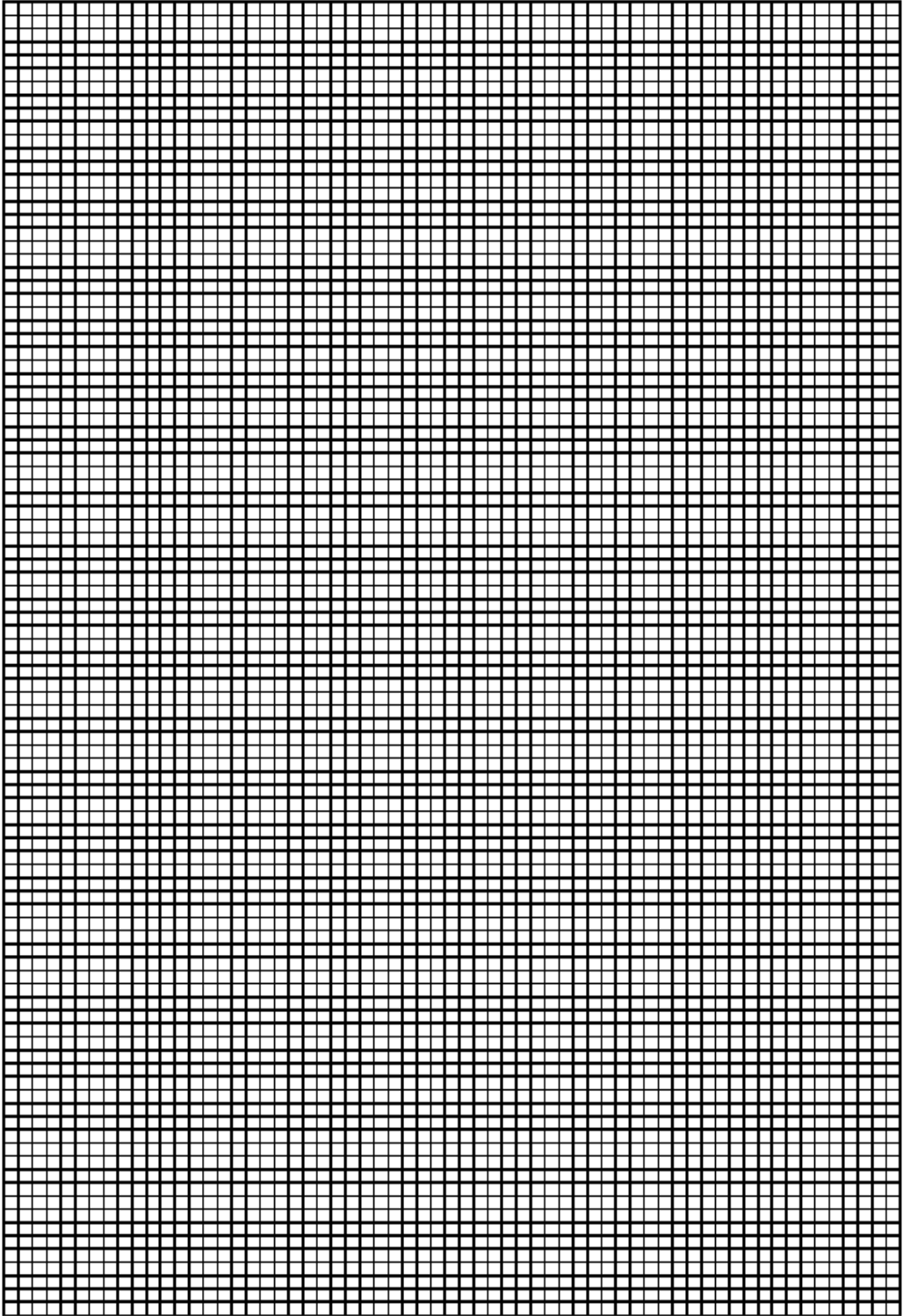
Figura 2. Schema electrică a instalației de alimentare a motorului agitatorului

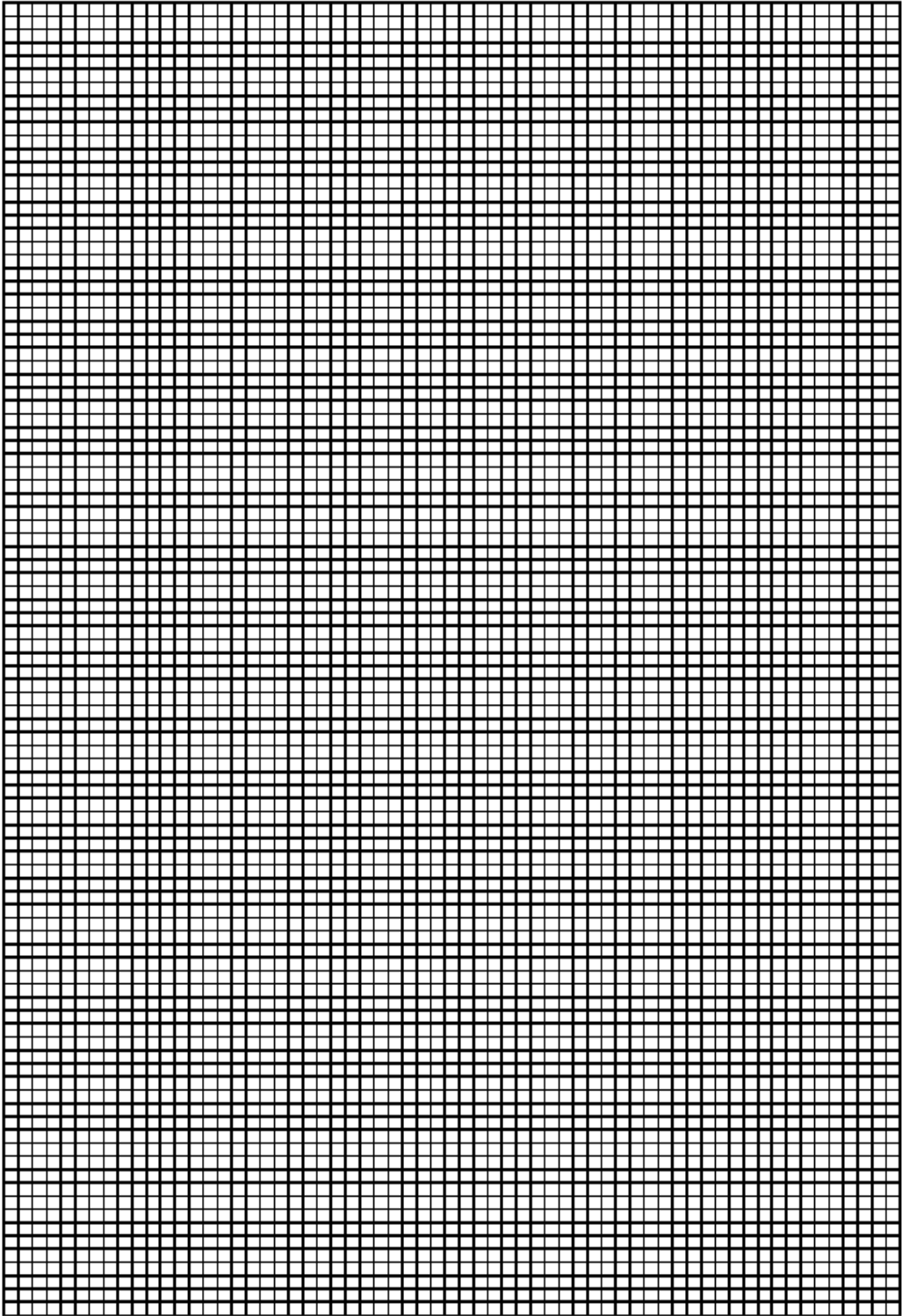
Diferența de temperatură corespunzătoare punctelor 1 și 2 pe această ordonată reprezintă ΔT_e , creșterea temperaturii datorate numai căldurii primite de calorimetru în urma încălzirii electrice. Înlocuind puterea (P), timpul de încălzire (t) și ΔT_e în ecuațiile (6) și (7) se calculează capacitatea calorică a calorimetrului (C) (constanta calorimetrului).

Determinarea efectului caloric de neutralizare

Se repetă citirile la termometrul Beckmann, din minut în minut ca și în cazul determinării constantei calorimetrului, numai că de data aceasta după 8-10 minute se produce amestecarea hidroxidului de sodiu cu soluția de HCl din vasul calorimetric. Amestecarea se face prin suflarea soluției de NaOH cu ajutorul unui tub de cauciuc (9), montat la partea superioară a fiolei cu soluție. Se continuă citirile la termometru încă 10-12 minute. Variația de temperatură ΔT rezultată în urma producerii reacției se determină prin același procedeu de interpolare grafică, descris anterior.

Efectul caloric de reacție se calculează apoi cu relațiile (4) și (5), folosind pentru constanta calorimetrului valoarea determinată experimental.





VARIAȚIA PRESIUNII VAPORILOR SATURAȚI CU TEMPERATURA

Considerații generale

Vaporii saturați reprezintă vaporii care se găsesc în echilibru termodinamic cu lichidul din care provin. În mod obișnuit, presiunea exercitată de vaporii saturați se numește presiune de vaporii.

Conform legii fazelor, echilibrul unui sistem monocomponent bifazic este caracterizat de un singur grad de libertate, astfel încât între parametrii care caracterizează starea sistemului (presiunea și temperatura) trebuie să existe o relație de dependență: $p = p(T)$.

În aceste condiții, când fazele aflate în echilibru sunt lichidul și vaporii săi, presiunea de vaporii este o funcție de temperatură. Utilizându-se condițiile de echilibru între faze și considerând cazul temperaturilor relativ mici, apropiate de punctul triplu al substanței, se găsește că presiunea vaporilor saturați crește exponențial cu temperatura, fiind satisfăcută cu o relație de forma:

$$p = A \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT}} \quad (1)$$

unde: ΔH_{vap} este căldura latentă de vaporizare și reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a trece 1 mol de substanță din fază lichidă în fază de vaporii, la presiune și temperatură constante.

Variația presiunii de vaporii cu temperatura este ilustrată calitativ în Figura 1a.

Pentru descrierea dependenței de temperatură a presiunii de vaporii este necesară cunoașterea căldurii latente de vaporizare și a factorului preexponențial A.

Căldura latentă de vaporizare se poate determina prin măsurători calorimetrice directe, prin măsurători indirecte sau din dependența de temperatură a presiunii de vaporii.

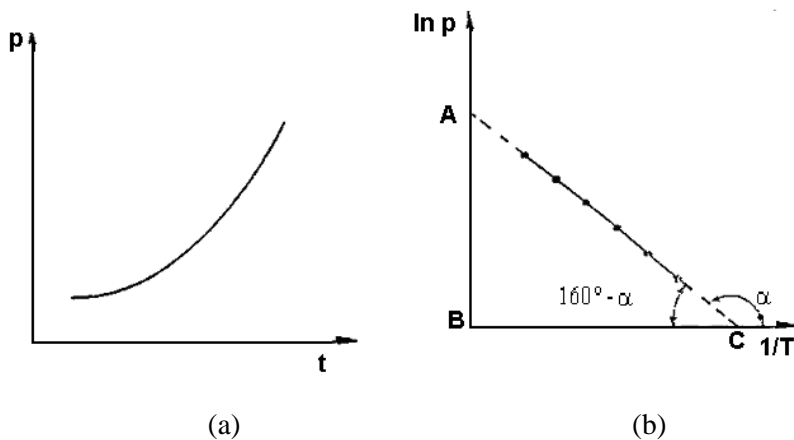


Figura 1. Variația presiunii de vapori cu temperatura

Deoarece datele primare nu pot fi prelucrate convenabil cu ecuația (1) pentru utilizare această ecuație se liniarizează prin logaritmare:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + B \quad (2)$$

în această ecuație: $B = \ln A = \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R}$, iar ΔS_{vap} reprezintă variația entropiei în procesul de trecere a unui mol de substanță din fază lichidă în fază de vapori.

Ecuția (2) este cunoscută sub numele de ecuația Clausius-Clapeyron. Conform acestei ecuații, în coordonate logaritmice hiperbolice $\left(\ln p - \frac{1}{T}\right)$ trebuie să se obțină o dreaptă (Figura 1b), a cărei pantă este:

$$\text{tg}\alpha = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} = -\frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} \quad (3)$$

Partea experimentală

Întrucât un lichid pur fierbe atunci când presiunea vaporilor saturați este egală cu presiunea exterioară (presiunea de deasupra lichidului), pentru evaluarea dependenței de temperatură a presiunii de vapori se poate utiliza măsurarea temperaturii de echilibru lichid-vapori atunci când lichidul este adus la fierbere sub diverse valori ale presiunii exterioare.

Schema instalației cu care se determină presiunea vaporilor saturați este prezentată în Figura 3.

Lichidul de studiat este introdus în balonul **1** și este încălzit de către reșoul **2**. Vaporii degajați saturează spațiul din coloana **3** și sunt condensați în refrigerentul **4**, iar lichidul format (condensul) se reîntoarce în balonul **1**. Termometrul **5** cu care se măsoară temperatura de echilibru, este plasat în faza de vapori, în interiorul tubului de protecție termică **6**, care asigură o temperatură constantă, neinfluențată de pereții mai reci ai coloanei **3**.

Presiunea în interiorul instalației (deasupra fazei lichide) se reglează cu ajutorul vasului tampon **7** și a robinetului **3**, care asigură legătura cu atmosfera prin intermediul capilarului **9**.

Presiunea din instalație se măsoară cu manometrul diferențial **10**, care indică diferența între presiunea exterioară (p_b) și presiunea din instalație.

Vasul tampon **5** este vidat iar robinetul **11** este închis. Se conectează vasul tampon la instalație și se deschide robinetul **11**, robinetul **8** fiind închis. Se pornește încălzirea și se așteaptă până când lichidul din balonul **1** intră în regim normal de fierbere, aceasta fiind indicat, pe de o parte prin constanța temperaturii citite la termometrul **5**, iar pe de altă parte prin regularitatea cu care se scurg picăturile de condens în refrigerent.

După stabilirea echilibrului se citește denivelarea mercurului în manometru: $\Delta h = h_1 + h_2$ și, în același timp, temperatura la termometrul **5**.

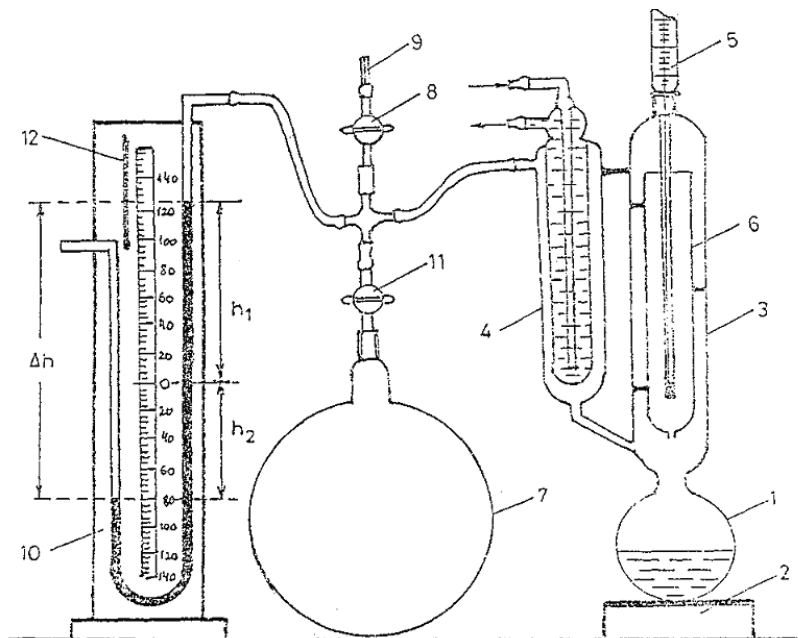


Figura 3. Schema instalației cu care se determină presiunea vaporilor saturați

Deschizând cu atenție robinetul **8** se introduce aer în instalație, astfel încât presiunea să crească cu 10-15 Torr, adică denivelarea mercurului în manometru să se reducă cu 10-15mm. Se așteaptă restabilirea echilibrului lichid-vapori și se citește din nou Δh și temperatura.

Operația se repetă de 10-15 ori, până când denivelarea se reduce la zero. Ultima citire se efectuează cu vasul tampon deconectat de la instalație, temperatura indicată de termometrul **5** fiind temperatura de echilibru lichid vapori la presiunea atmosferică, p_b (presiunea atmosferică se măsoară la un barometru cu mercur, făcând corecția de temperatură corespunzătoare).

Interpretarea datelor experimentale

Presiunea vaporilor saturați la o anumită temperatură este egală cu presiunea din instalație la care s-a măsurat acea temperatură, adică este egală cu diferența dintre presiunea atmosferică și Δp indicată de manometrul diferențial:

$$p = p_b - \Delta p \text{ (Torr)} \quad (4)$$

Barometrul cu mercur utilizat pentru măsurarea presiunii exterioare este etalonat în mb, astfel încât este necesară transformarea presiunii măsurate în Torr. Mai mult decât atât, deoarece citirile la barometru se efectuează la temperatura camerei, trebuie făcută și corecția de temperatură (1 Torr este presiunea exercitată de 1 mm col Hg la 0°C și nivelul mării ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$). În aceste condiții, dacă p_c este presiunea citită la barometru, presiunea atmosferică corespunzătoare, exprimată în Torr, se va calcula cu relația:

$$p_b = p_c \frac{790}{1013} (1 - \alpha \cdot t_c), \text{ (Torr)} \quad (5)$$

unde: α este coeficientul de dilatare termică a mercurului și are valoarea $1,63 \cdot 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$, t - temperatura din laborator, citită la termometrul atașat barometrului.

Diferența $\Delta h = h_1 + h_2$ este măsurată în mm la temperatura camerei, pentru transformarea în Torr fiind necesară corecția de temperatură:

$$\Delta p = \Delta h (1 - 1,63 \cdot 10^{-4} \cdot t_m), \text{ (Torr)} \quad (6)$$

unde: t_m - este temperatura citită la termometrul plasat lângă manometrul diferențial (termometrul **12**).

Întrucât termometrul **5** cu care se măsoară temperatura de echilibru, nu este etalonat este necesară efectuarea unei corecții. Pentru verificarea termometrului **5** se folosesc datele din literatură privind presiunea de vapori a apei (tabelul anexat lucrării). Este suficient să se facă verificarea pentru o singură valoare a presiunii, de ex. pentru presiunea atmosferică p_b . Pentru această presiune se citește din tabel

(direct sau prin interpolare) temperatura corectă de echilibru (t) și se consideră valoarea citită la termometrul **5** (t_5). Corecția de temperatură va fi atunci:

$$\Delta t = t_0 - t_5 \quad (7)$$

Această corecție se aplică apoi la toate temperaturile citite la termometrul **5**, obținându-se temperaturile de echilibru corecte.

$$t = t_5 + \Delta t \quad (8)$$

Datele experimentale și cele calculate se ordonează în tabelul de mai jos.

Nr. det	t_5 ($^{\circ}\text{C}$)	t ($^{\circ}\text{C}$)	Δh (mm)	Δp (Torr)	$P = p_0 - \Delta P$ (Torr)	$T = 273,2 + t$ (K)	$\ln p$	$\frac{10^3}{T}$
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								

- ❖ Se reprezintă grafic presiunea de vapori (p) în funcție de temperatura de echilibru;
- ❖ Pentru verificarea ecuației (2) se calculează $\ln p$ și $\frac{1}{T}$, care se trec în coloanele 8 și 9 ale tabelului.
- ❖ Cu aceste date se construiește graficul $\ln p - \frac{1}{T}$.

Dacă datele experimentale satisfac ecuația (2) în această diagramă se obține o dreapta (Figura 2). Panta acestei drepte este: $\operatorname{tg}\alpha = -\Delta H_{\text{vap}} / R$

sau

$$\operatorname{tg}(180 - \alpha) = \frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \quad (9)$$

de unde se calculează căldura latentă de vaporizare: $\Delta H_{\text{vap}} = R \cdot \operatorname{tg}(180^\circ - \alpha)$.

Pentru constanta universală a gazelor se va considera valoarea $R = 3,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.

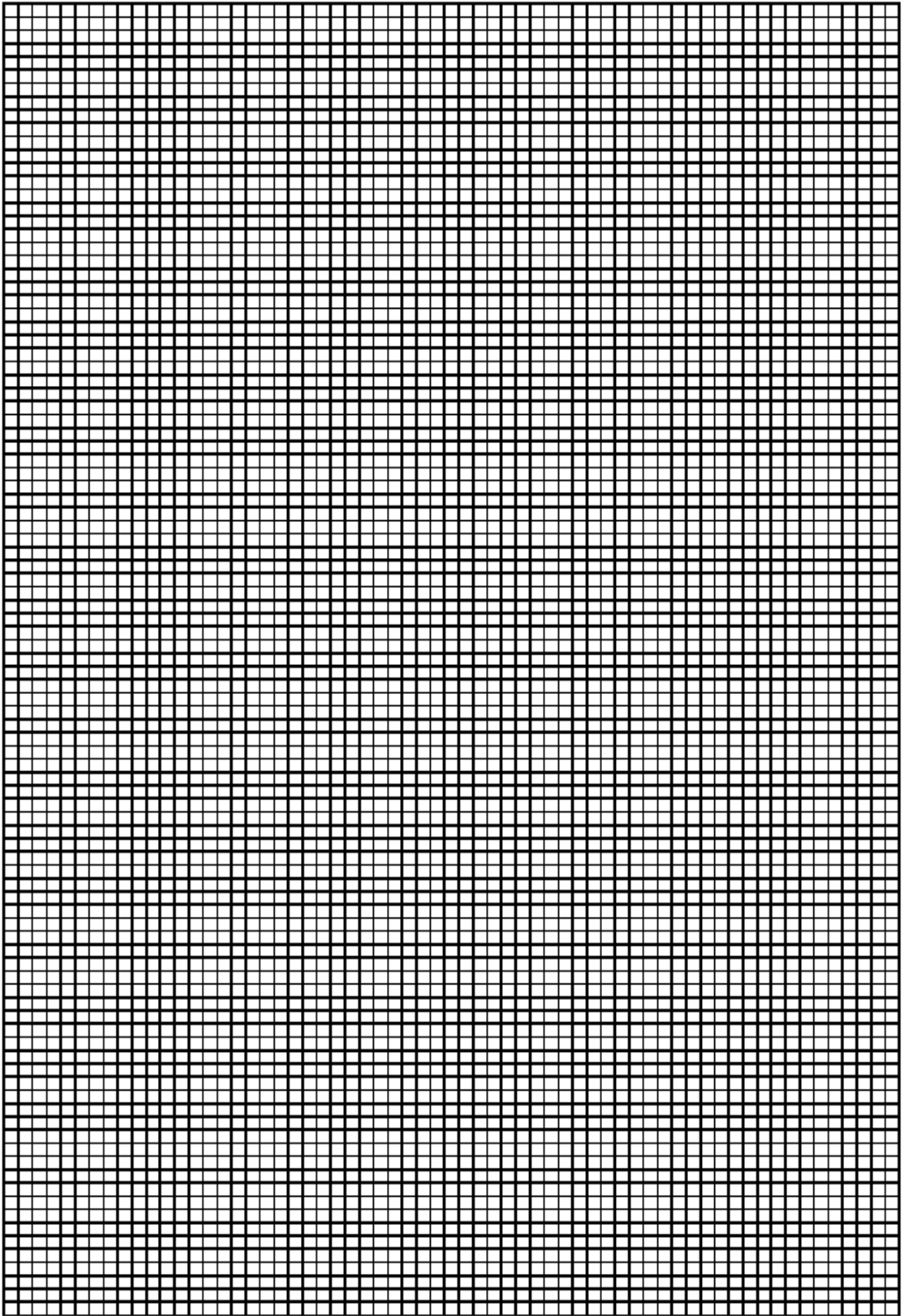
Constanta B din ecuația (2) se calculează cu relația:

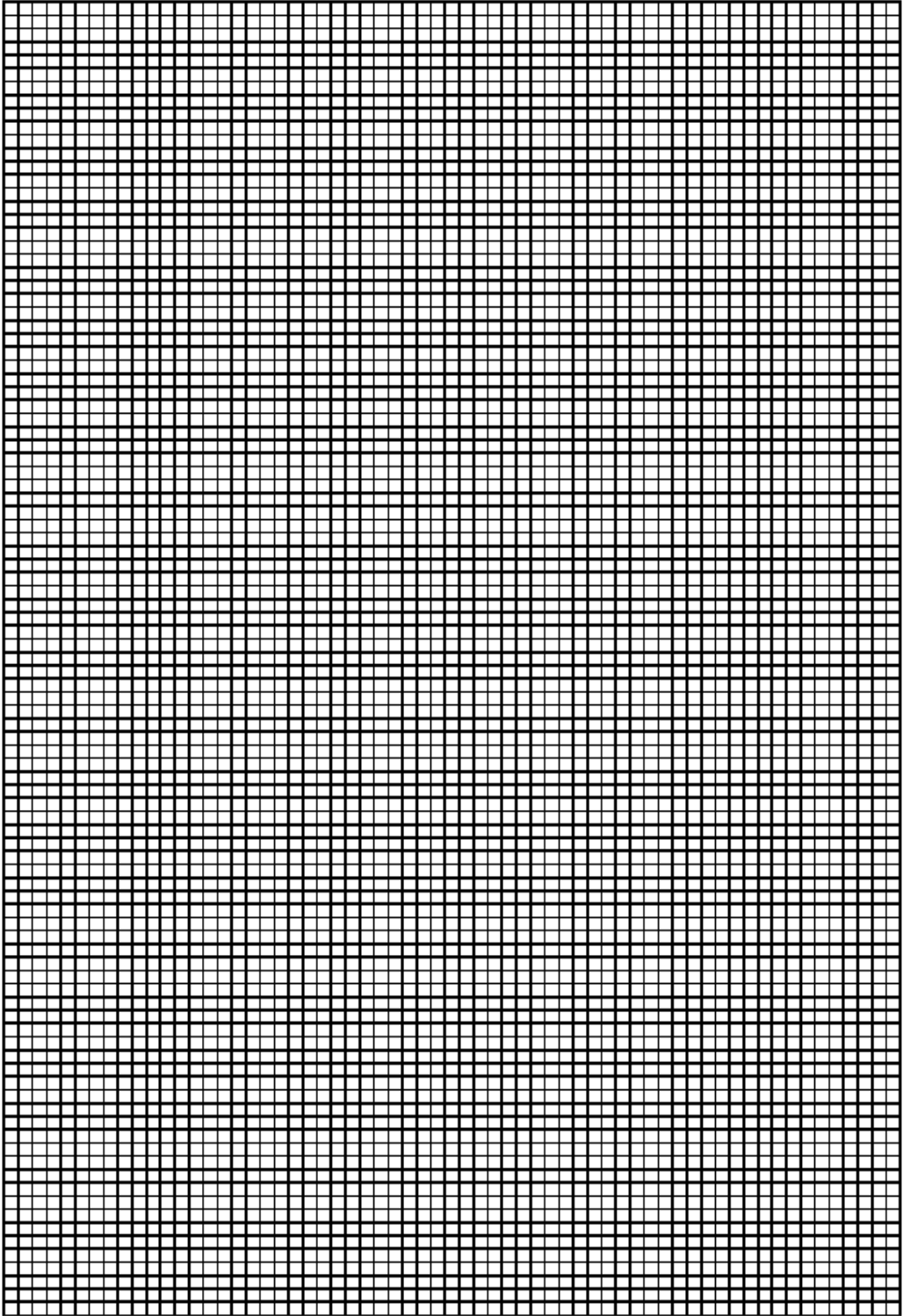
$$B = \ln p + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} \quad (10)$$

în care, pentru ΔH_{vap} se consideră valoarea calculată anterior, iar pentru p și T se consideră valorile unui punct care este situat pe dreapta cea mai probabilă. Se poate calcula B cu toate perechile de valori (p,T) considerându-se media valorilor obținute.

Factorul preexponențial din ecuația (1) se poate apoi evalua cu ecuația:

$$A = e^B$$





CINETICA ELOXĂRII ALUMINIULUI

CU HIDROXID DE SODIU

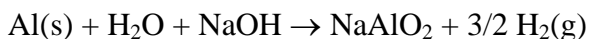
Considerații generale

Eloxarea este un proces electrochimic prin care se realizează o structură foarte poroasă la "suprafața" aluminiului, porii având dimensiuni de ordinul 0,01 mm.

Eloxarea se efectuează în scopul colorării ulterioare a suprafeței. Procedul se pretează a se folosi mai ales la aluminiul pur, unde calitatea suprafeței eloxate este de cea mai bună calitate. Pentru aliajele de aluminiu cum ar fi duraluminiul, după eloxare nu se obțin pori suficient de mari și procesul de colorare nu este eficient. Colorarea se face cu soluții speciale (coloranți pentru eloxare).

Procedul propriu-zis este o electroliză cu anod de plumb și catod de Al într-o soluție cianurică care erodează suprafața aluminiului. Densitatea de curent prin piese și timpul de electroliză, dau calitatea și grosimea stratului eloxat. Calitatea prelucrării suprafeței piesei (spre exemplu lipsa zgârieturilor) se reflecta după eloxare și colorare, prin uniformitatea culorii obținute.

Un alt procedeu de eloxare constă în tratarea suprafeței metalului cu un acid sau un hidroxid concentrat, când are loc un proces de coroziune chimică. În cazul în care atacul chimic se face cu hidroxid de sodiu reacția care are loc este:



Reacția are loc între o fază solidă (aluminiul) și un reactant în soluție (10% NaOH în apă). Unul dintre produșii de reacție este ușor solubil (aluminatul de sodiu) și trece foarte ușor în soluție, iar cel de al doilea (hidrogenul) este gazos și se degajă din mediul de reacție. Viteza de reacție se poate exprima prin viteza de formare a produsului de reacție gazos:

$$r = dn(\text{H}_2)/dt \quad (1)$$

Reacția chimică este localizată la suprafața de contact dintre solid și soluție, și de aceea viteza de reacție va fi proporțională cu suprafața de contact a solidului, S:

$$dn(\text{H}_2)/dt = k \cdot S \quad (2)$$

Suprafața S este diferită de suprafața măsurabilă a probei (suprafața geometrică) din mai multe motive: microgeometria suprafeței (asperități inevitabile pe o suprafață solidă), reactivitatea chimică diferită a diverselor zone ale suprafeței solide (impurități superficiale, defecte de rețea, tensiuni introduse în timpul prelucrării mecanice, pete de grăsime, etc.) și creșterea suprafeței ca urmare a adânciturilor neregulate apărute în urma reacției chimice. Totuși, pentru probe de solid bine curățate atunci când timpul de măsurare nu este prea mare, se poate considera că suprafața de reacție rămâne constantă și este aproximativ egală cu suprafața geometrică.

Constanta de viteză, k, depinde de concentrația soluției de hidroxid, de temperatură, de vitezele de difuzie ale reactantului spre placa de aluminiu și de difuzie a produșilor de reacție de la suprafață (dizolvarea aluminatului de sodiu și degajarea hidrogenului). Pentru a se menține constantă concentrația hidroxidului, se va lucra cu o cantitate mare de soluție în comparație cu cantitatea de hidroxid consumată în reacție. Pentru îndepărtarea rapidă a produșilor de reacție de la suprafața aluminiului se va asigura o agitare energetică a plăcilor de aluminiu și a soluției în care acestea sunt plasate. În aceste condiții se poate considera faptul că valoarea constantei de viteză nu se modifică practic în timpul experimentului.

Lucrarea urmărește două aspecte:

- ❖ Verificarea ecuației (2) - adică verificarea faptului că din punct de vedere cinetic reacția este de ordinul zero: numărul de moli de hidrogen degajat

este direct proporțional cu timpul de reacție, sau altfel spus: viteza de reacție este constantă în timp dacă suprafața de contact este constantă;

- ❖ Verificarea faptului că, constanta de viteză este direct proporțională cu suprafața de contact.

Partea experimentală

În Figura 1 este prezentată schema instalației utilizate pentru studiul cinetic al eloxării aluminiului cu hidroxid de sodiu. Vasul de reacție (1) este un vas cu pereți dubli (pentru termostatare atunci când se lucrează la mai multe temperaturi) sau un simplu balon cu dop rodat (când se lucrează la temperatura camerei). În vas se introduce un volum măsurat de hidroxid de sodiu 10% (de exemplu 25 ml), apoi o plăcuță din aluminiu cu suprafața, S_1 , cunoscută (determinată prin măsurători cu șublerul). Legătura între vasul de reacție și manometrul cu, coloana de lichid se face prin intermediul dopului rodat (2) și a tubului flexibil (3) (din cauciuc obișnuit sau din cauciuc silionic). Instalația manometrică are un vas cu diametru mare (4) cu capac etanș, pe care este fixat un tub din sticlă cu diametru mic (5). Tot pe capac este fixată o scală gradată în mm (6). În vasul larg se introduce un lichid manometric (toluen, white spirit, s.a.) de preferință colorat pentru a ușura citirea nivelului pe scala gradată.

Hidrogenul degajat în reacție împinge lichidul din vasul manometric în tubul (5).

În momentul în care nivelul lichidului ajunge la indicația zero a scalei se pornește un cronometru. În continuare se notează timpii de reacție corespunzători unei anumite valori a înălțimii (h) la care a ajuns lichidul în tub (de exemplu 50, 100, 150 ... mm, sau intervale mai mici).

Se fac cca. 10 citiri. Experimentul se întrerupe prin scoaterea dopului rodat de la vasul de reacție.

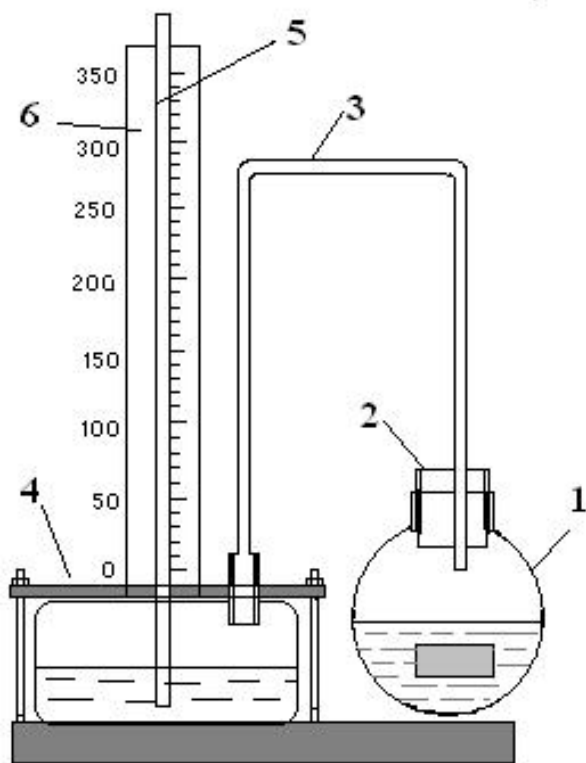


Figura 1. Schema instalației utilizate pentru studiul cinetic al eloxării aluminiului cu hidroxid de sodiu

Soluția din vas se colectează într-o sticlă de reactiv uzat, se spală vasul de reacție și prima plăcuță din Al. Se introduce în vas și o a doua plăcuță (cu suprafața S_2 măsurată) și se adaugă un volum de soluție NaOH proaspătă, ca și în prima determinare. Se conectează vasul de reacție la manometru și se fac citirile în același mod. Se mai face un experiment similar lucrându-se cu 3 plăcuțe.

Cu datele timp-înălțime (t, h) numite date experimentale primare, se întocmește un tabel.

Interpretarea datelor experimentale

Conform ecuației de stare a gazului perfect: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, în condiții de temperatură și volum constante, presiunea din sistem este direct proporțională cu numărul de moli de gaz. Variația presiunii gazului din instalație este deci proporțională cu numărul de moli de hidrogen degajat în reacție:

$$dn(\text{H}_2) = k_2 \cdot dp$$

Pe de altă parte se ține cont de faptul că variația de presiune în cazul:

$$p = \rho \cdot g \cdot h = k_2' \cdot h$$

astfel încât:

$$dn(\text{H}_2) = k_1$$

se măsoară prin înălțimea coloanei de lichid ridicată în manometru:

$$dp = k_1 \cdot k_2' \cdot dh = k_0' \cdot dh$$

În aceste condiții ecuația (2) devine:

$$dh/dt = (k/k_0) \cdot S = k_a \cdot S \quad (3)$$

unde k_a - este constanta aparentă a vitezei de reacție.

Prin integrarea ecuației (3) între momentul inițial ($t = 0$; $h = 0$) și un moment arbitrar (h, t), se obține:

$$h = k_a \cdot S \cdot t \quad (4)$$

Verificarea ecuației (2) înseamnă să se verifice conform ecuației (4) dacă în coordonate $h = f(t)$, se obține o dreaptă (Figura 2). Din panta acestei drepte se calculează produsul ($k_a \cdot S$), din care apoi se calculează constanta aparentă de viteză (k_a).

Verificarea dependenței vitezei de reacție de suprafața de contact metal/mediu de reacție se poate face calculând în același mod produsele: $k_a \cdot (S_1 + S_2)$ respectiv $k_a \cdot (S_1 + S_2 + S_3)$.

Calculând și în aceste cazuri valoarea constantei k_a , trebuie ca cele 3 valori obținute să fie egale, în limita valorilor experimentale.

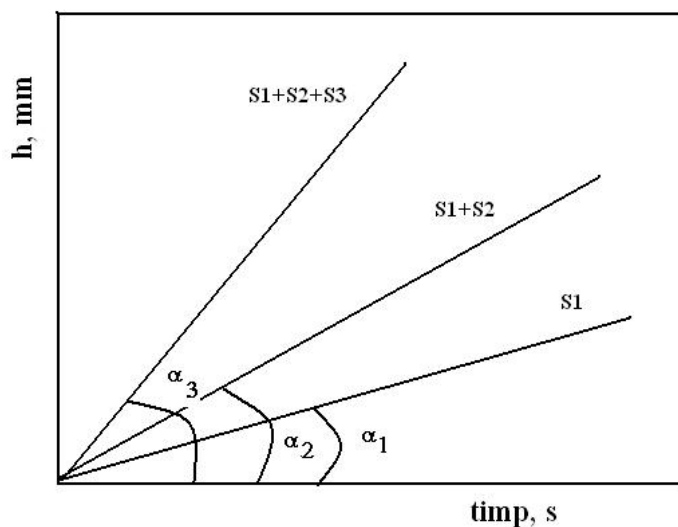


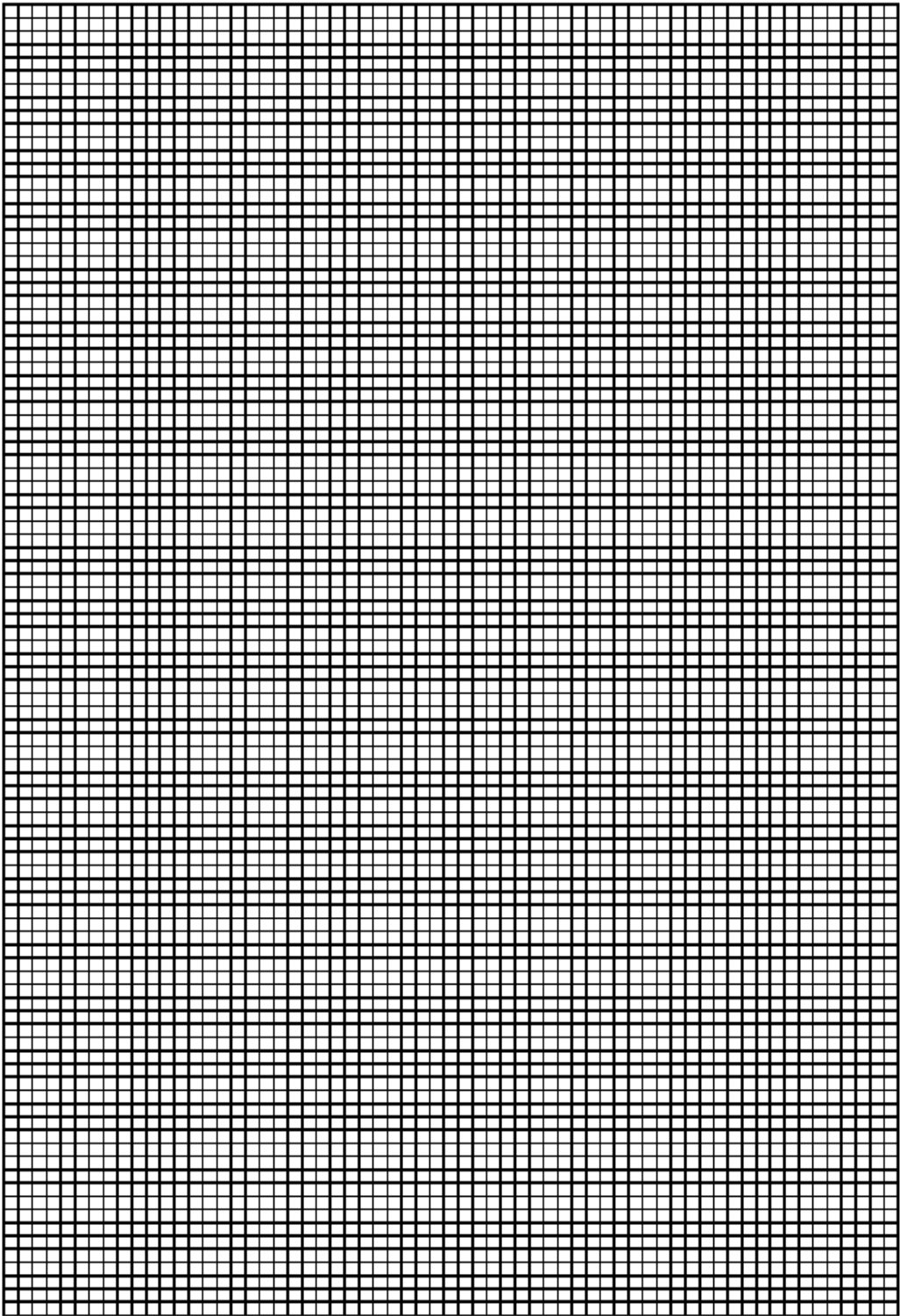
Figura 2. Verificarea ecuației (2) în coordonate $h = f(t)$

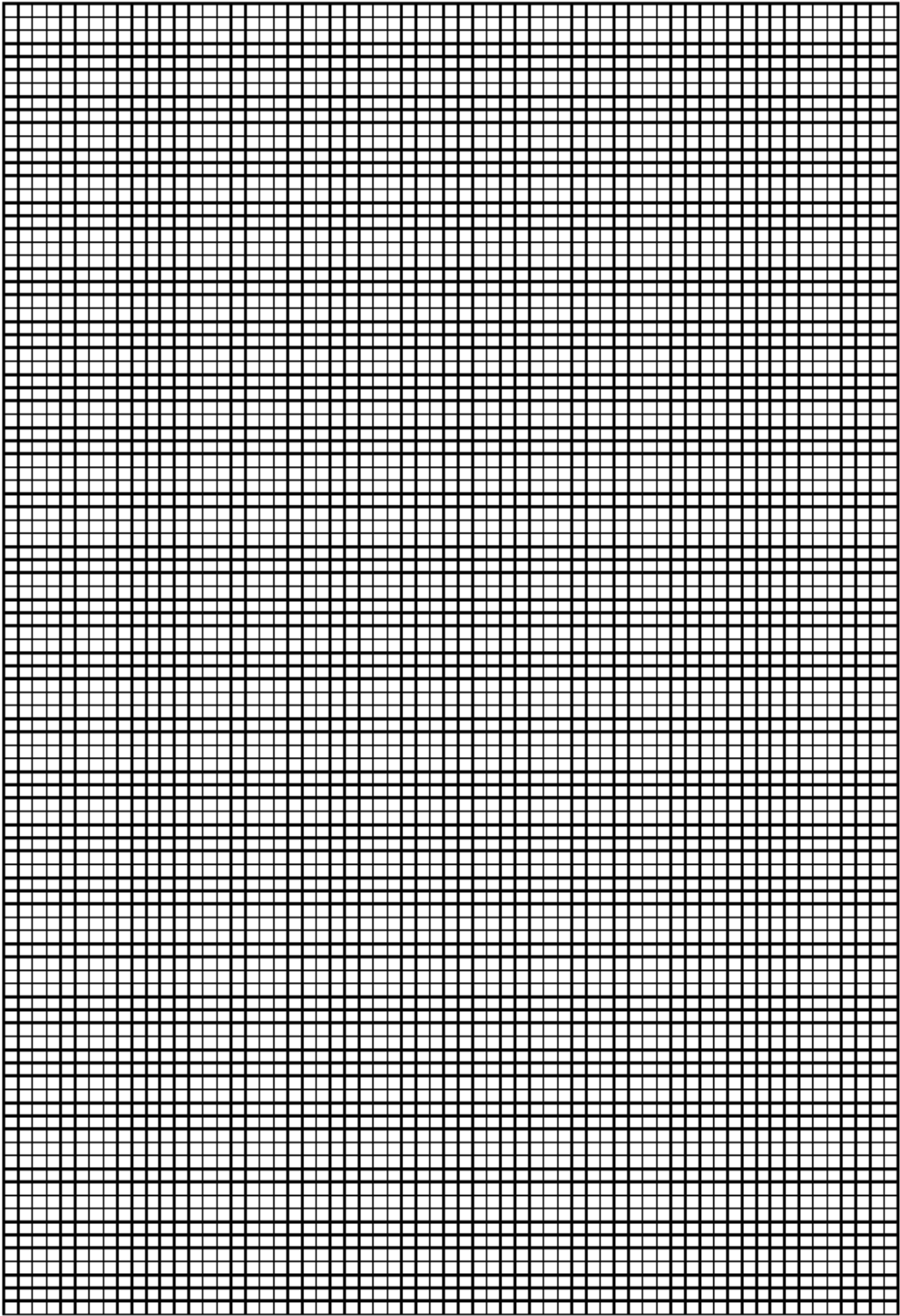
Observație

Pantele dreptelor, adică valorile produselor $k_a \cdot S$, pot fi calculate prin metoda celor mai mici pătrate, aplicată regresiei liniare, cu relația:

$$\text{Panta} = k_a(S_1 + \dots) = \frac{\sum_{i=1}^n h_i \cdot t_i}{\sum_{i=1}^n t_i^2}$$

Verificarea faptului că reacția are loc la suprafața de contact metal/mediu coroziv se poate face și grafic, reprezentând produsul ($k_a \cdot S$) în funcție de S . În aceste coordonate ar trebui să se obțină o dreaptă care trece prin origine.





INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

Considerații generale

Viteza unei reacții chimice este puternic influențată de temperatură și, pentru marea majoritate a reacțiilor chimice, crește exponențial cu temperatura. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție este reflectată prin variația constantei de viteză cu temperatura. Pentru multe reacții această dependență se poate exprima cu ajutorul ecuației Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (1)$$

în care: k - este constanta de viteză, E_a - energia de activare a reacției, T - temperatura absolută și A - un factor preexponențial legat de frecvența ciocnirilor intermoleculare.

În scopul evaluării energiei de activare și a factorului preexponențial pentru o reacție dată este necesar să se determine experimental constanta de viteză la mai multe temperaturi și să se prelucreze aceste date conform ecuației (1). În acest scop ecuația (1) se liniarizează prin logaritmare:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (2)$$

Conform acestei ecuații, într-o diagramă $\ln k = f(1/T)$ se obține o dreaptă cu panta egală cu E_a/R (Figura 1).

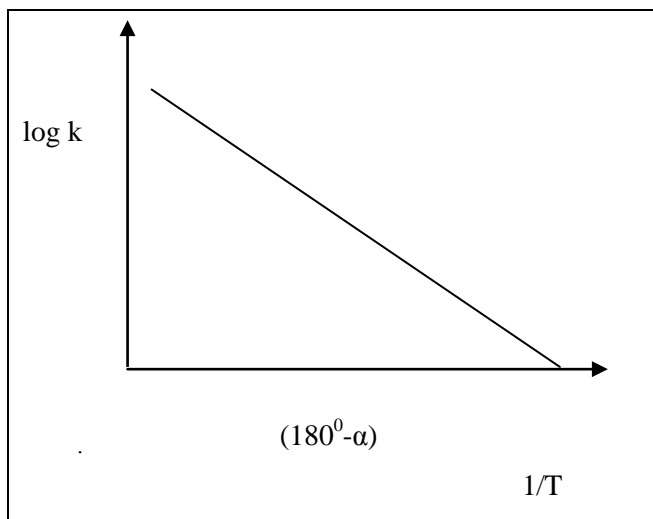


Figura 1. Diagrama $\ln k = f(1/T)$

Panta dreptei se calculează din grafic, aceasta fiind egală cu tangenta trigonometrică a unghiului format de dreaptă cu direcția pozitivă a axei absciselor:

$$\operatorname{tg} a = d \ln k / d(1/T) = \operatorname{tg}(180^\circ - \alpha)$$

iar:

$$\operatorname{tg}(180^\circ - \alpha) = AB/BC = E_a/R$$

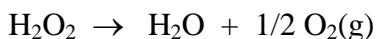
Din panta dreptei se calculează energia de activare (E_a). Factorul preexponențial (A) se calculează din ecuația (1), folosind energia de activare calculată anterior și , pe rând, toate perechile de valori k - T obținute experimental:

$$A = k / \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

Pentru A se va considera media aritmetică a valorilor obținute.

Partea experimentală

Se va studia influența temperaturii asupra vitezei reacției de descompunere a apei oxigenate, catalizată de clorura ferică:



Din punct de vedere cinetic, aceasta este o reacție de ordinul unu, a cărei ecuație cinetică diferențială se poate scrie în forma:

$$- dx/dt = k(C_{0R} - x) \quad (4)$$

în care: x - reprezintă scăderea concentrației reactantului (apa oxigenată) la un moment dat (numărul de moli de reactant transformați în unitatea de volum până la un moment arbitrar t), C_{0R} - concentrația inițială a reactantului, k - constanta vitezei de reacție și dx/dt - viteza momentană de reacție.

Prin integrarea ecuației (4), considerând drept limite momentul inițial ($t = 0$) și un moment arbitrar (t), se obține ecuația cinetică:

$$\ln[(C_{0R}-x)/C_{0R}] = -kt \quad (5)$$

Pentru a urmări cinetica reacției și pentru a evalua constanta de viteză ar trebui să se măsoare concentrația reactantului ($C_R = C_{0R}-x$) sau scăderea concentrației reactantului (x) în funcție de timp. În cazul de față, deoarece unul dintre produșii de reacție este gazos, este mai comod ca în locul determinării concentrației să se măsoare volumul de oxigen degajat în reacție, în condiții de presiune și temperatură constante. Aceasta este posibil deoarece volumul de oxigen degajat la un moment dat este proporțional cu cantitatea de apă oxigenată descompusă:

$$V = C \cdot X \quad (6)$$

unde: V - este volumul de oxigen degajat, X - scăderea concentrației H_2O_2 și C - o constantă de proporționalitate.

Ținând cont de această proporționalitate, scăderea concentrației reactantului va fi:

$$x = B \cdot V \quad (7)$$

iar:

$$C_{OR} = B \cdot V_f \quad (8)$$

în care: V_f - reprezintă volumul de oxigen degajat la sfârșitul reacției, când întreaga cantitate de apă oxigenată luată în lucru s-a descompus, $B = 1/C$ - o nouă constantă de proporționalitate.

Înlocuind ecuațiile (7) și (8) în ecuația cinetică integrată (5), se obține:

$$\ln[V_f/(V_f - V)] = kt \quad (9)$$

Volumul de oxigen degajat, măsurat în condiții de presiune și temperatură constante se va determina cu instalația prezentată schematic în Figura 2.

Instalația este constituită dintr-un balon, prevăzut cu un dop, în care are loc reacția chimică. Prin dop este trecut un tub care face legătură cu atmosfera, prevăzut cu un robinet de închidere (**R**), și un tub din cauciuc care face legătura cu biureta gradată (**A**), în care se măsoară volumul de oxigen degajat. Biureta (**A**) este pusă în legătură, prin intermediul unui tub de cauciuc, cu o biuretă mobilă (**B**) care este folosită pentru a menține presiunea constantă în vasul de reacție (presiunea în vasul de reacție este egală cu presiunea exterioară când nivelul lichidului în cele două biurete este la aceeași înălțime). Vasul de reacție este introdus într-o baie termostat (**BT**) a cărei temperatură se menține constantă cu o precizie de $\pm 0,5^\circ C$.

Modul de lucru

În vasul de reacție se introduc (cu pipeta) 3 ml soluție de apă oxigenată de concentrație 3%. Se introduce balonul în baia termostat și se termostatează timp de 10 minute, la temperatura de lucru. După aceasta, în balonul de reacție se introduc

5 ml soluție de clorură ferică acidulată ($0,05 \text{ mol FeCl}_3 + 0,4 \text{ mol HCl}$ la litru). Cu robinetul deschis se fixează dopul la vasul de reacție, se introduce vasul în baia termostat și, după cca. 2 minute se aduce nivelul lichidului în biureta (A) la valoarea zero (în partea superioară a biuretei).

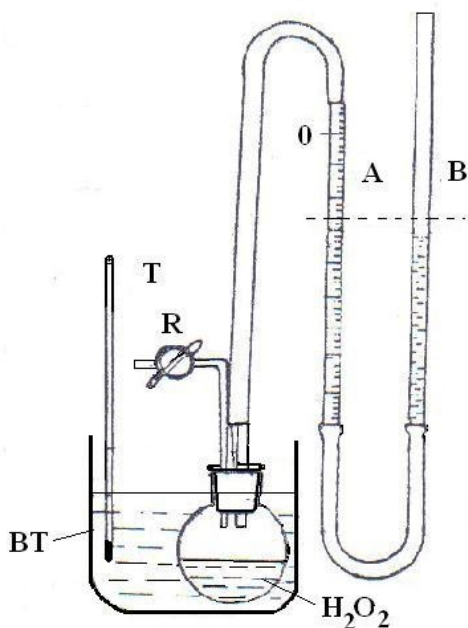


Figura 2. Instalația de determinare a volumului de oxigen degajat, măsurat în condiții de presiune și temperatură constante

În acest moment se închide robinetul (R) și se pornește cronometrul pentru măsurarea timpului de reacție. Pe toată durata măsurătorilor, vasul de reacție se agită în termostat, iar odată cu scăderea nivelului lichidului în biureta (A) se manipulează pe verticală biureta (B) pentru a menține presiunea constantă (nivelul lichidului în cele două biurete să fie tot timpul la aceeași valoare). Din 3 în 3 minute se citește volumul de oxigen degajat (V). Se fac astfel 8-9 citiri ale volumului la o temperatură dată. În scopul evaluării volumului final (V_f) - corespunzător descompunerii totale a apei oxigenate, se mărește viteza de reacție

prin încălzirea mediului de reacție la 60-70°C. Pentru aceasta, fără a scoate dopul de la vasul de reacție, se scoate balonul din baia termostat și se introduce într-un pahar cu apă caldă (60-70°C) în care se menține cca. 10 minute. În apa caldă se va introduce numai fundul balonului pentru a se evita dilatarea gazului din balon. În timpul acestei operații nivelul lichidului din cele două biurete se menține la aceeași valoare. După acesta, balonul se introduce în baia termostat și se menține cca. 10 minute pentru termostatare, citindu-se apoi volumul final (V_f).

Experiența se efectuează identic la patru temperaturi: 20, 24, 28 și 32°C.

Interpretarea datelor experimentale

Pentru fiecare temperatură, datele experimentale se trec într-un tabel de tipul Tabelului 1.

Tabelul 1. Temperatura: 20°C

t, min	0	3	6	9	12	15	18	21	∞
V, cm ³	0								V_f
$\ln[V_f/(V_f-V)]$	0								

Cu datele din acest tabel se construiește graficul $\ln[V_f/(V_f-V)] = f(t)$, trecând toate cele patru drepte în aceeași diagramă (Figura 3). Din grafic se calculează constantele de viteză la cele patru temperaturi:

$$k(20^\circ\text{C}) = \text{tg } \alpha_1 = \text{AB/BO}$$

$$k(24^\circ\text{C}) = \text{tg } \alpha_2 = \text{MN/NO}$$

Valorile constantelor de viteză calculate din diagramă de mai jos se trec într-un tabel, după modul indicat în Tabelul 2.

Tabelul 2

t, °C	20	24	28	32
T, K	293,15	297,15	301,15	305,15
k, min ⁻¹				
ln k				
10 ³ /T, K ⁻¹				

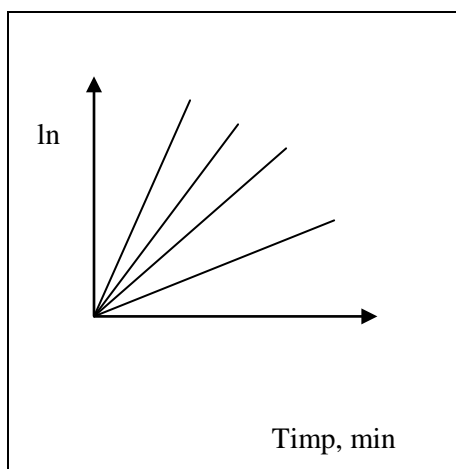
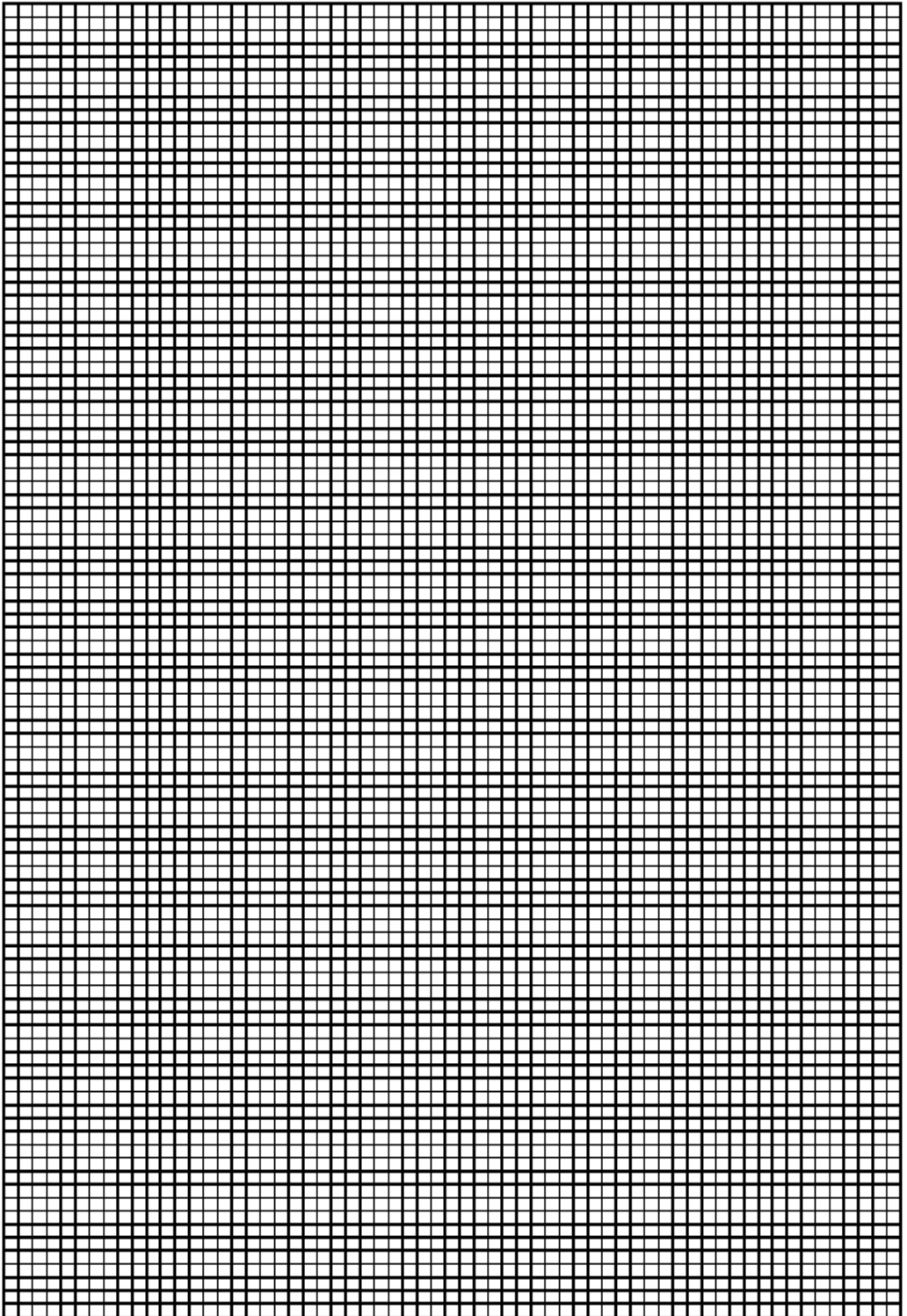
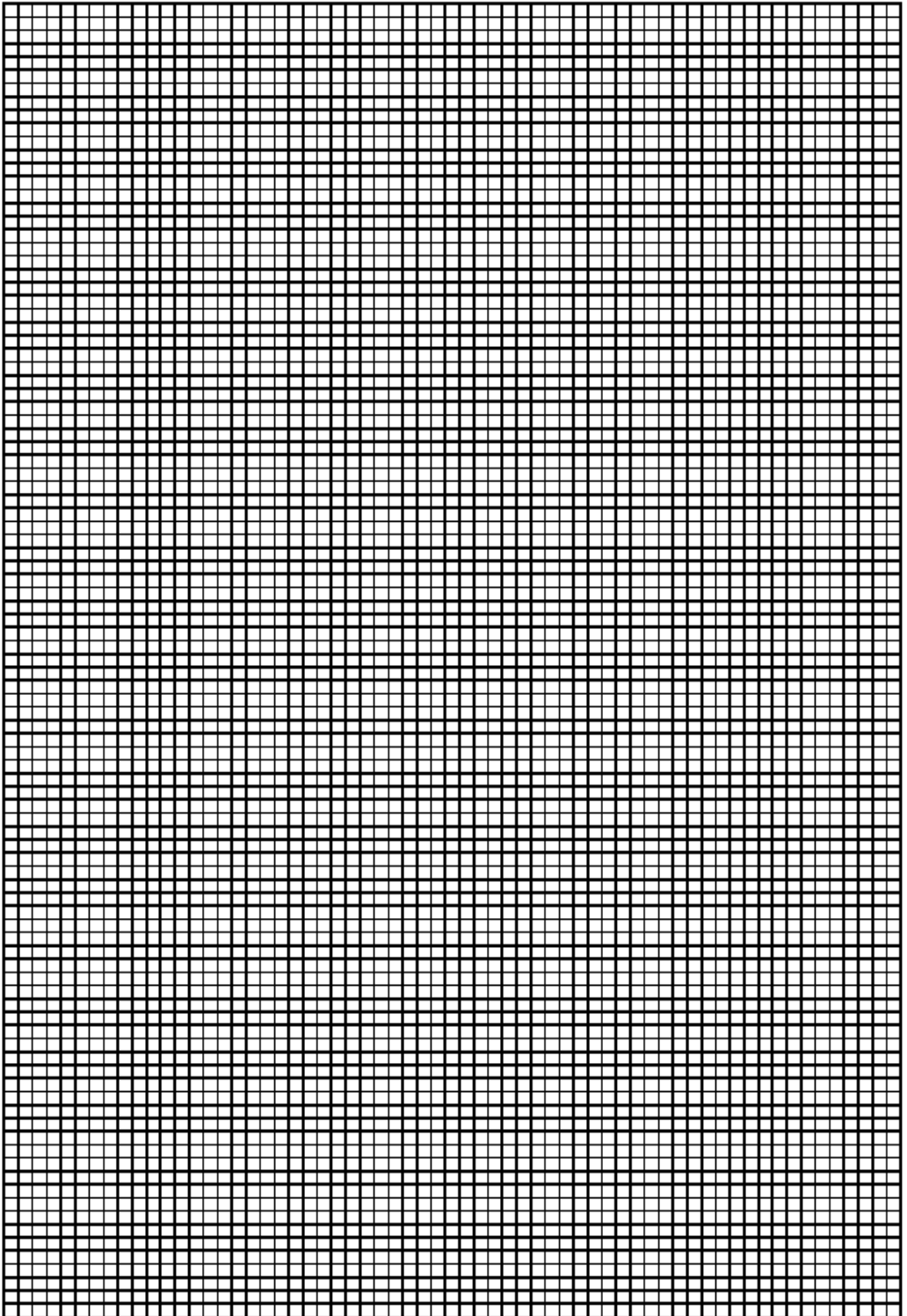


Figura 3. Diagrama $\ln[V_f/(V_f - V)] = f(t)$

Datele din acest Tabelul 2 servesc pentru construirea diagramei $\ln k = f(1/T)$ (Figura 1) din care se calculează energia de activare E_a și factorul preexponențial A , după modelul descris în partea introductivă a referatului.





DETERMINAREA CONDUCTOMETRICĂ A CONSTANTEI DE DISOCIERE A CH₃COOH

Considerații generale

Scopul lucrării constă în aplicarea legilor echilibrului chimic și a conductometriei electrochimice în cazul cercetării experimentale a procesului de disociere electrolitică a unui electrolit slab (acidul acetic), determinarea gradului de disociere (α) și a constantei de disociere (K_d).

În cazul electroliților slabi, între ionii liberi rezultați din disocierea electrolitului și moleculele nedisociate ale acestuia se instalează un echilibru de disociere căruia îi va corespunde o constantă de disociere (K_d). Se va considera cazul cel mai simplu, cel al unui electrolit simetric, binar care disociază numai în doi ioni:



Conform legii acțiunii maselor, acestei reacții de ionizare care este în fond o reacție de protoliză i se poate atribui un grad de disociere, și o constantă de echilibru, K_d :

$$K_d = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

În soluții diluate, activitatea solventului (în general apa) poate fi considerată constantă și egală cu 1, ceea ce permite transferarea mărimii $a_{\text{H}_2\text{O}}$ din membrul secund al ecuației de mai sus în primul membru:

$$K_d \cdot a_{H_2O} = K_d = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}} \quad (3)$$

unde: K_d reprezintă constanta de disociere a acidului acetic.

Dacă activitățile a_i se înlocuiesc cu produsele de forma $a_i = c_i \gamma_i$, se obține:

$$K_d = \frac{(c \cdot \gamma)_{CH_3COO^-} \cdot (c \cdot \gamma)_{H_3O^+}}{(c \cdot \gamma)_{CH_3COOH}} \quad (4)$$

Dacă se separă concentrațiile de coeficienții de activitate, se obține:

$$K_d = K_c \cdot \frac{\gamma_{CH_3COO^-} \cdot \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{CH_3COOH}} \quad (5)$$

unde:

$$K_c = \frac{c_{CH_3COO^-} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{CH_3COOH}} \quad (6)$$

Notând concentrația analitică a soluției cu c_{sol} și cunoscând faptul că gradul de disociere reprezintă raportul dintre numărul de molecule disociate și numărul total de molecule dizolvate inițial, pentru cazul soluției de acid acetic vom avea:

$$c_{CH_3COO^-} = c_{H_3O^+} = \alpha c_{sol} \quad (7)$$

respectiv

$$c_{CH_3COOH} = (1 - \alpha) c_{sol} \quad (8)$$

iar înlocuirea acestora în relația (6) conduce la:

$$K_{c, \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} c_{\text{sol}} \quad (9)$$

Ultima relație este cunoscută sub numele de legea lui Ostwald pentru calcularea constantei de disociere a electroliților slabi, puțin disociați. Deoarece determinarea prin analize pur chimice a valorilor gradului de disociere α este puțin greoaie și nesigură, Arrhenius propune ca valoarea lui α să fie determinată pe cale conductometrică cu ajutorul relației:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (10)$$

în care : - Λ = conductivitatea molară a electrolitului în soluția de concentrație c ;

- Λ_0 = conductivitatea molară limită a electrolitului (în soluție de diluție infinită).

Dacă tăria ionică a soluției este suficient de mică, coeficientul de activitate al părții nedisociate a electrolitului este practic egal cu unitatea, deci:

$$K_d = K_c \cdot \left(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} \right) = K_c \cdot \gamma_{\pm \text{CH}_3\text{COOH}}^2$$

Pentru soluții diluate ale electroliților uni-univalenți s-a obținut de către Kohlrausch relația empirică:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A c_{\text{sol}}^{0,5}$$

Partea experimentală

Determinarea experimentală a gradului de disociere α , se reduce la determinarea conductivității molare Λ și la calcularea (cu date tabelate) a valorii Λ_0 .

Mărimea Λ se determină din date experimentale de conductivitate, deoarece:

$$\Lambda = 10^{-3} k_{el} / c_{sol}, \quad (\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}) \quad (11)$$

Pentru determinarea valorii conductivității k , este necesar să se cunoască valoarea conductanței (G) soluției de electrolit:

$$k_{sol} = K G \quad (12)$$

Valoarea constantei vasului de conductibilitate (celulei de conductibilitate) K , se determină cu ajutorul unor soluții etalon (de regulă soluții de KCl) ale căror conductivități k sunt tabelate (pentru un interval mare de temperatură):

$$K = k_{sol,et} (1/G_{sol,et}), \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (13)$$

Pe baza relației de aditivitate a conductivităților într-o soluție se va determina:

$$k_{el} = k_{sol} - k_{H_2O} \quad (14)$$

Valoarea k_{H_2O} se obține tot cu relația (12) măsurând G_{H_2O} .

Λ_0 este o mărime caracteristică fiecărui electrolit, și pentru electroliți slabi i se poate obține valoarea folosind legea migrării independente a ionilor a lui Kohlrausch:

$$\Lambda_0 = \Lambda_0^+ + \Lambda_0^- \quad (15)$$

$$\Lambda_{0,CH_3COOH} = \Lambda_{0,CH_3COO^-} + \Lambda_{0,H_3O^+} \quad (16)$$

Valorile conductivităților echivalente limită ale ionilor pe care îi generează electrolitul prin disociere în soluție, sunt tabelate.

Modul de lucru

❖ Măsurarea constantei vasului K: într-un pahar de laborator, spălat și uscat, se introduc 25 - 30 cm³ soluție KCl 0,01N și celula de conductivitate se imersează în soluție. Potențiometrul conductometrului se fixează pe valoarea de 500 mS. Treptat se modifică valoarea (se micșorează) până ce acul conductometrului intră în scală. După citire se comută din nou pe scala de 500 mS.

Valoarea K se obține din relația (13) în care se înlocuiesc mărimile $G_{\text{sol.et.}}$, și $k_{\text{sol.et.}}$.

❖ Măsurarea $G_{\text{H}_2\text{O}}$ și $G_{\text{sol.CH}_3\text{COOH}}$: se realizează prin procedeul descris mai sus. $G_{\text{H}_2\text{O}}$ se determină pentru apa bidistilată care este utilizată și la prepararea soluțiilor de acid acetic.

Interpretarea datelor experimentale

Valorile mărimilor obținute se vor nota într-un tabel de date. Pentru fiecare soluție de acid acetic se va calcula gradul de disociere și constanta de disociere. Se calculează mai întâi constanta vasului de conductibilitate determinând $G_{\text{sol.et.}}$.

$$K =$$

Se calculează conductivitatea apei determinând $G_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$k_{\text{H}_2\text{O}} =$$

Se calculează conductivitatea molară limită a acidului acetic (cu date tabelate).

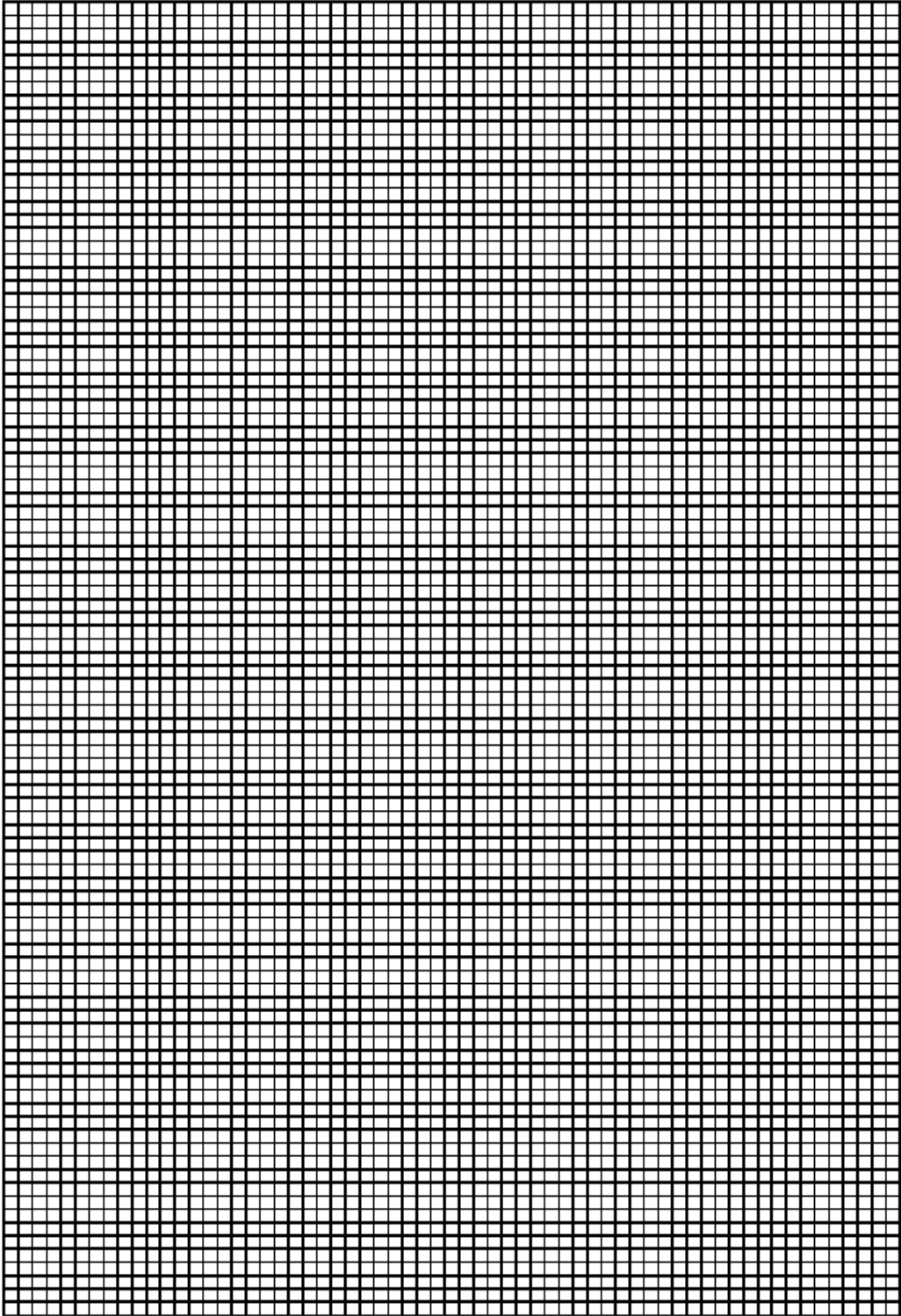
$$\Lambda_{0, \text{CH}_3\text{COOH}} =$$

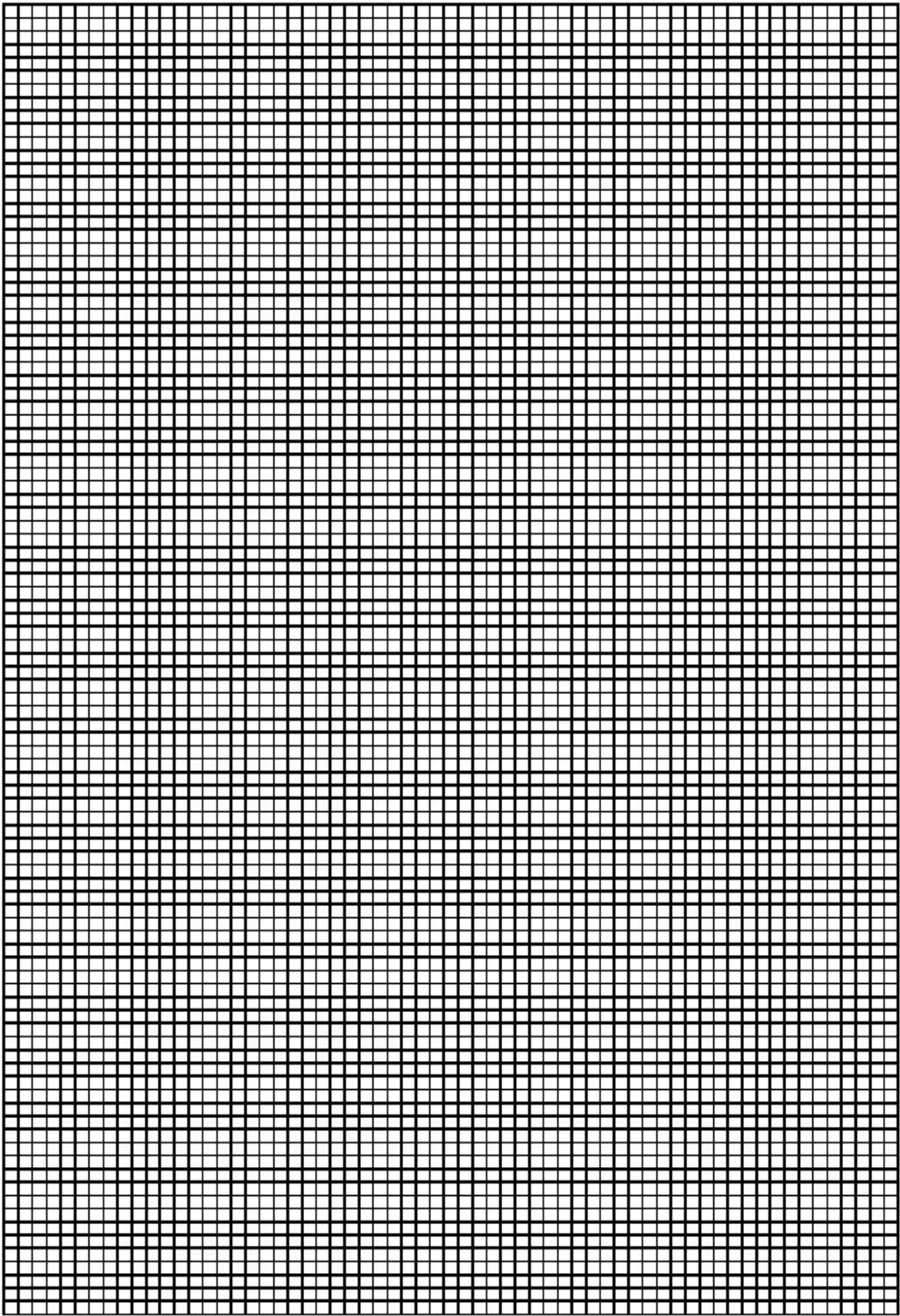
Se completează tabelul de mai jos:

$c_{\text{sol.}}$ (mol dm^{-3})	0,1	$50 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-3}$	$12,5 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-3}$
$c_{\text{sol.}}^{0,5}$					
G_{sol}					
k_{sol}					
k_{el}					
Λ					
α					
$K_{\text{c,CH}_3\text{COOH}}$					

Se compară cu valorile constantelor de disociere din literatura de specialitate.

Se va trasa graficul Λ vs $c_{\text{sol.}}^{0,5}$.





COULOMETRIA

Consideratii generale

Măsurarea pe cale electrochimică a cantității de sarcină care străbate un circuit electric format din: o sursă de curent continuu (S.C.C.), un consumator, un coulometru gravimetric și unul cu gaze.

Coulometria este o metodă electrochimică de măsurare a cantităților mici de electricitate care străbat un circuit oarecare. Baza teoretică a coulometriei o constituie “legea generală a electrolizei”, iar cea experimentală un minielectrolizor selectat după anumite criterii.

Să considerăm legea generală a electrolizei:

$$m_i = \frac{1}{F} \cdot \frac{M_i}{z_i} \cdot i_{\text{sist}} \cdot t \quad (1)$$

în care :

m_i - masa (g) a unei substanțe “i” participantă la procesul electrochimic global, din minielectrolizor;

F - constanta lui Faraday (F = 96485,3 C/Echiv);

M_i - masa molară a substanței “i” (g/mol);

z_i - numărul de electroni implicați în electroformarea sau electrodezolvarea substanței “i”;

i_{sist} - valoarea curentului ce străbate circuitul electric (A);

t - timpul (s) în care circuitul este străbătut de curentul electric i_{sist} .

În relația (1) se introduc notațiile:

$M_i/z_i = E_{g,i}$ (echivalentul - gram al substanței “i”)

$i_{\text{sist}} \cdot t = q$ (cantitatea de electricitate care trece prin circuit în timpul t)

Relația (1) devine:

$$q = F \frac{1}{E_{g,i}} m_i = F n_{\text{Ech},i} \quad (2)$$

Valoarea mărimii q_i este proporțională cu numărul de echivalenți gram, $n_{\text{Ech},i}$; constanta de proporționalitate fiind tocmai constanta lui Faraday.

Minielectrolizorul utilizat trebuie să îndeplinească câteva condiții esențiale:

- ✓ pe electrodul urmărit nu au loc reacții secundare, adică reacția de electrod se produce cu un randament de 100%;
- ✓ cantitatea de substanță transformată la electrod poate fi măsurată printr-o metodă simplă și precisă;
- ✓ determinările să fie reproductibile;
- ✓ să se manipuleze ușor și economic.

Minielectrolizorul care îndeplinește condițiile de mai sus este un coulometru.

Partea experimentală

Pregătirea coulometrelor

Pregătirea coulometrului gravimetric (cu electrod din cupru).

Detaliile constructive ale acestui coulometru sunt redată în Figura 1.

1) Pregătirea catodului: catodul, confecționat din sârmă subțire de cupru electrolitic cu lungimea de 130 - 140 mm, se întinde cât mai drept cu puțință, după care se șlefuieste cu hârtie abrazivă până la luciu metalic. Cu ajutorul unui micrometru se măsoară diametrul firului, iar cu ajutorul unui șubler se măsoară lungimea părții active. Se calculează suprafața geometrică a catodului (cm^2). Se șterge firul de cupru cu hârtie de filtru îmbibată într-un solvent organic în vederea degresării lui. Se spiralează pe un calibru după care se montează la tija de susținere cu ajutorul unui șurub. Se cuprează respectând următoarele condiții de cuprare :

- baia de cuprare să fie acidă, pe bază de sulfat de cupru. Compoziția soluției de cuprare (Oettle):

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 200 \text{ g/dm}^3$;

- H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) = 50 g/dm^3 ;

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ p.a. = 50 g/dm^3 ;

- $j_{\text{cat.}} = 10 - 15 \text{ mA/cm}^2$;

- $i_{\text{cuprare}} = j_{\text{cat.}} \times S_{\text{g.cat.}}$;

- durata cuprării: 5 - 7 minute.

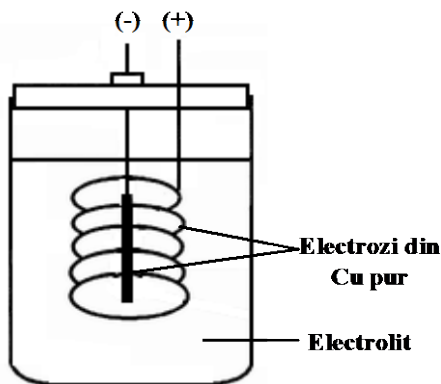


Figura 1. Coulometru cu electrozi de cupru

După cuprare catodul se spală cu apă și apă distilată, și se usucă cu aer comprimat; se cântărește la balanța analitică ($m_{i,\text{cat.}}$), fără tijă. Se montează la tija și se instalează la capacul coulometrului cu cupru.

2) Se introduce soluția în bacul coulometrului.

3) Cu ajutorul șurubului se poziționează catodul pe verticală astfel încât în soluție să se afle numai partea spiralată activă.

4) Se conectează electrozii coulometrului la circuitul electric: catodul pe tronsonul (-), iar anodul pe tronsonul (+). Se lucrează la un curent de circa 180 mA, până când în pipeta coulometrului cu gaze s-au electroformat 70 - 80 cm³ amestec de gaze.

Pregătirea coulometrului cu gaze ($H_2 + O_2$).

1) Se deschide robinetul către atmosferă (Figura 2), se ridică apoi vasul de nivel până când nivelul soluției din biureta de gaze ajunge la diviziunea 0 după care robinetul se închide, iar vasul de nivel se reasează pe suportul lui.

2) Se conectează bornele metalice ale pipetei de gaze la circuitul electric.

3) Se notează temperatura și presiunea atmosferică.

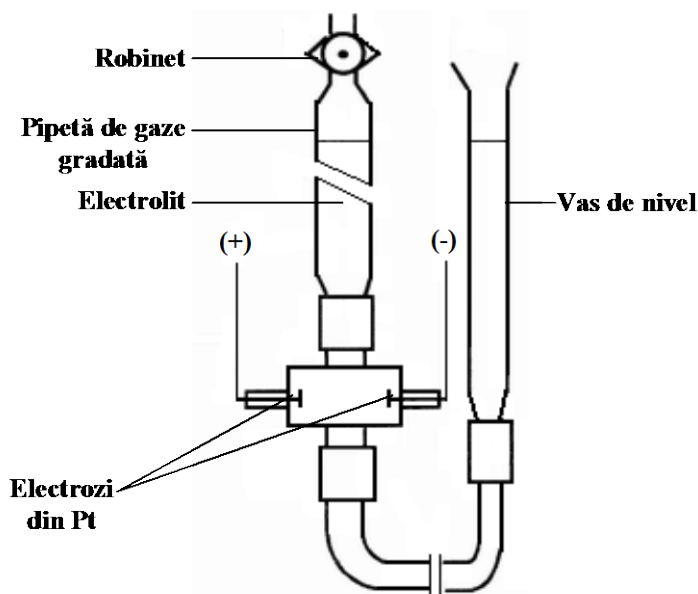


Figura 2. Coulometru cu gaze

Realizarea circuitului electric

- 1) Se verifică dacă toate componentele sunt înseriate.
- 2) Se pune cordonul S.C.C. în priză, după care acționând întrerupătorul și reostatul, se aduce valoarea curentului la 180 mA, iar timpul de electroliză va fi dat de cadrul didactic.

Funcționarea coulometrelor

Funcționarea coulometrului de cupru.

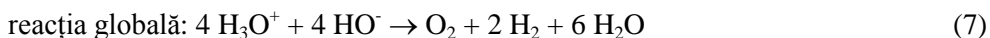
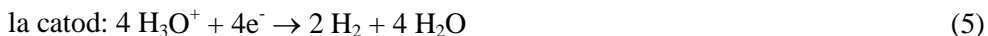
La trecerea curentului electric, la interfațele catodului și anodului, se produc următoarele reacții electrochimice elementare, induse:



Potrivit reacției (4), anodul pierde o anumită parte din greutatea lui, care se depune la catod (5).

Funcționarea coulometrului cu gaze.

La trecerea curentului electric, în interfazele acestui coulometru se produc următoarele reacții electrochimice elementare:



Potrivit stoichiometriei reacției (5), la trecerea prin coulometru a unei cantități de sarcină egală cu $4 F = 4 \times 96485,3 \text{ C}$ se formează 2 moli de H_2 și 1 mol de O_2 , adică:

$$2 \times 22711 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$$

și

$$1 \times 22711 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$$

în total: $3 \times 22711 \text{ cm}^3$ gaz, în condiții normale. Cu ajutorul acestor date se calculează așa - zisa constantă a coulometrului cu gaze ($K_{c.g.}$), care reprezintă cantitatea de electricitate necesară pentru degajarea unui cm^3 de gaz.

Interpretarea datelor experimentale

Calcularea cantității de electricitate care a trecut prin circuit

La coulometru de cupru:

1) Se deconectează electrozii coulometrului de la circuitul general, se ridică capacul coulometrului și se extrage tija împreună cu catodul; se spală cu apă de canal și apă distilată și se usucă cu aer comprimat.

2) Se detașează catodul și se cântărește la balanța analitică ($m_{f,cat.}$).

3) Se calculează masa cuprului electrodepus:

$$m_{\text{Cu depus}} = m_{f,cat.} - m_{i,cat.}$$

- 4) Se calculează cantitatea de electricitate trecută prin circuit și măsurată cu coulometru de cupru:

$$Q_{(\text{Cu})} = F/E_{g(\text{Cu})} \cdot m_{\text{Cu,depus}}$$

La coulometru cu gaze:

- 1) Se așteaptă ca toate bulele de gaz de pe electrozii de platină sau de pe pereții eudiometrului să se ridice la suprafața soluției din pipeta de gaze.
- 2) Cu ajutorul vasului de nivel se aduce meniscul lichidului din pipetă la același nivel cu meniscul lichidului din vasul de nivel; pe scara gradată a pipetei de gaze se citește volumul gazului din pipetă, în condiții de lucru, $V_{g,\text{exp.}}$ (cm^3).
- 3) Prin calcul, se aduce valoarea $V_{g,\text{exp.}}$ la valoarea corespunzătoare condițiilor normale $V_{g,\text{c.st.}}$.

$$V_{g,\text{c.st.}} = V_{g,\text{exp.}} \frac{P_{\text{atm.}} - P_{\text{vap.apa}}}{P_0 T} T_0 \text{ (cm}^3\text{)}$$

$P_{\text{atm.}}$ - presiunea atmosferică calculată cu relația:

$$P_{\text{atm.}} = P_{\text{barometru}} (1 - 1,63 \cdot 10^{-4} t^0) \text{ (Pa);}$$

$P_{\text{barometru}}$ = presiunea citită la barometru, în Pa.

$t^0 \text{ C}$ = temperatura de lucru.

$(1 - 1,63 \cdot 10^{-4} t^0 \text{ C})$ = corecția dilatării termice a mercurului.

T_0 = temperatura în condiții normale, în Kelvin = 273,15 K.

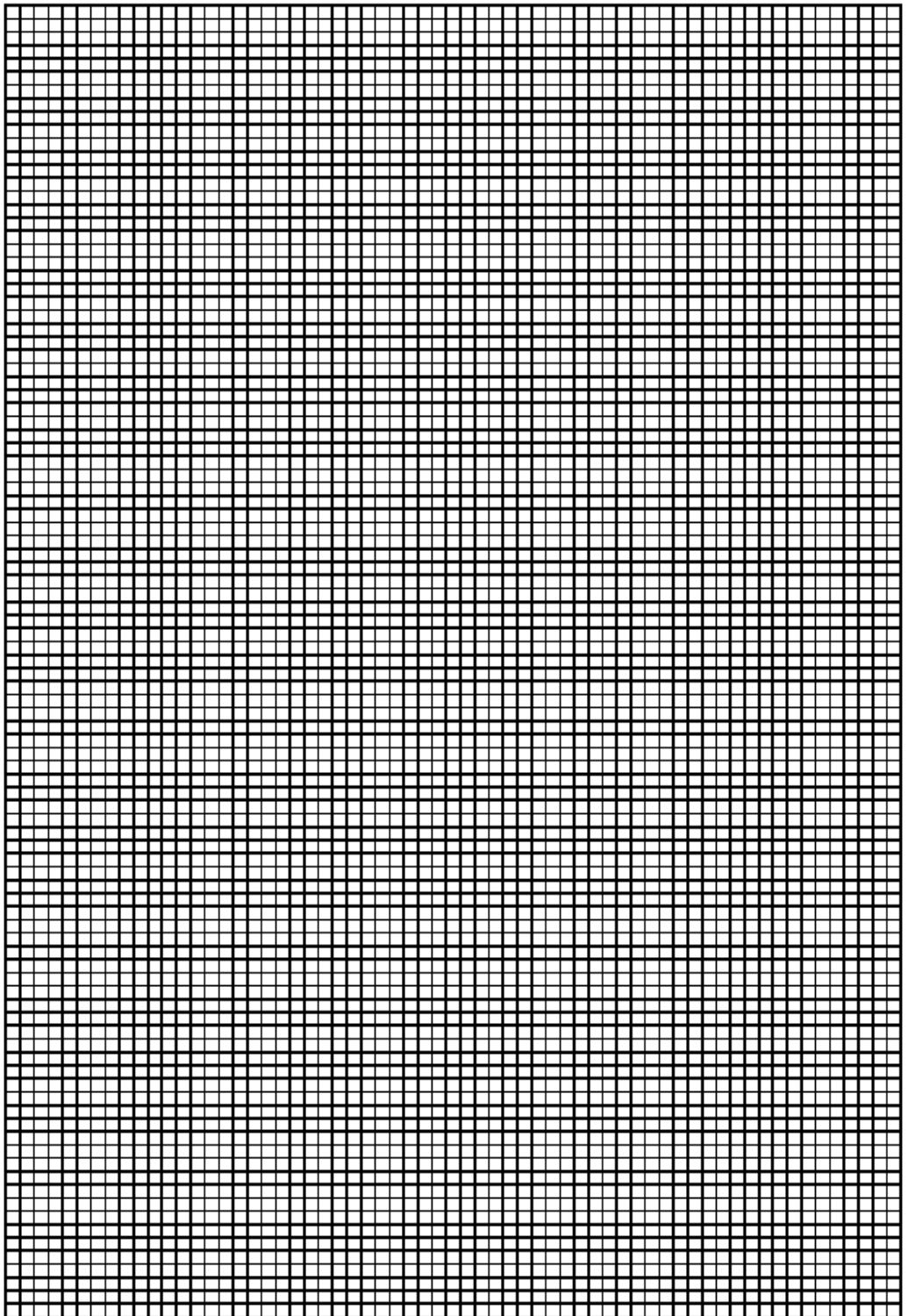
T = temperatura de lucru, în Kelvin = $T_0 + t^0 \text{ C}$.

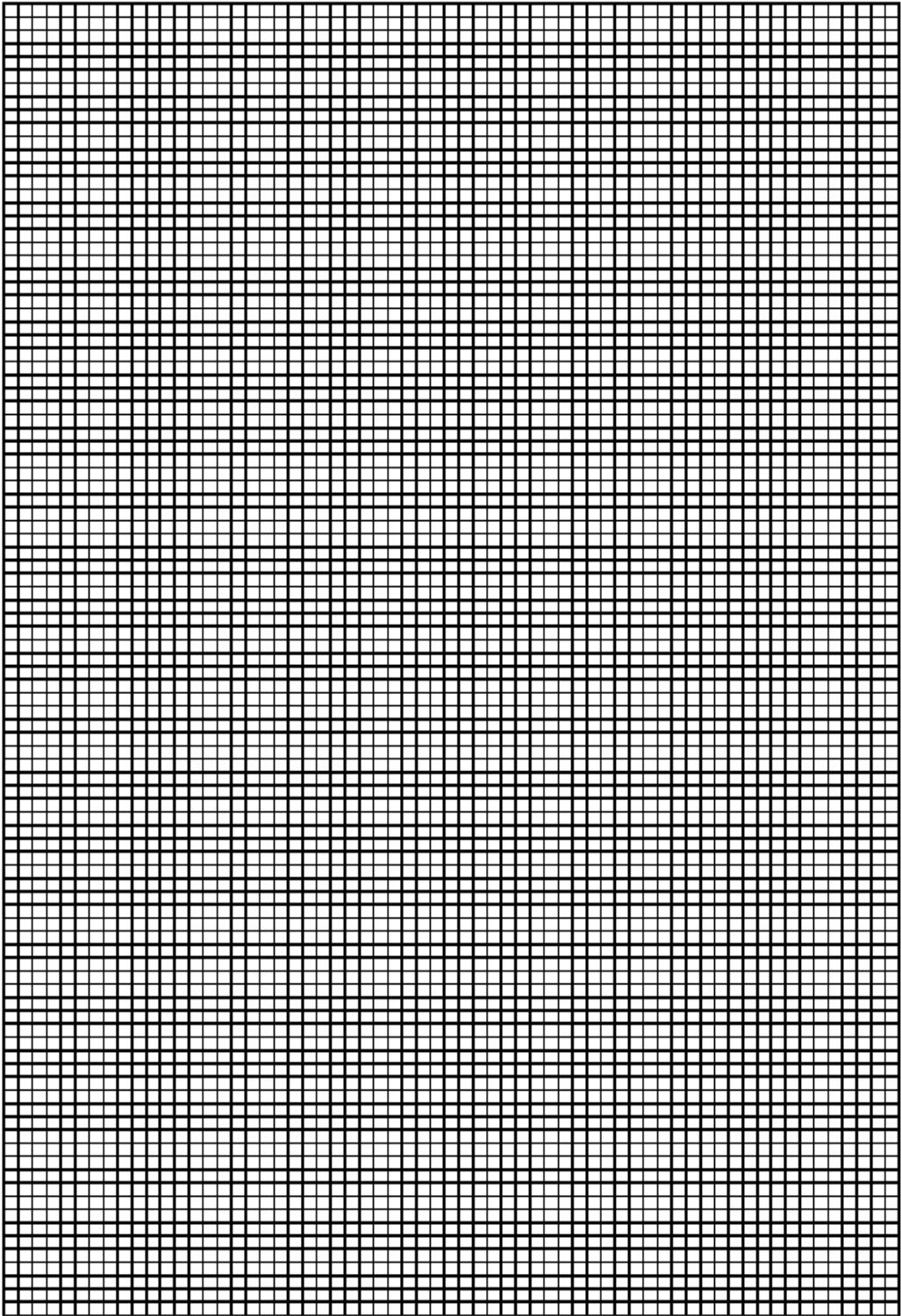
P_0 = presiunea standard = 10^5 Pa.

$P_{\text{vap. apa}}$ = presiunea de vapori a soluției apoase (20%) de acid sulfuric din eudiometru.

- 4) Calcularea cantității de electricitate care a trecut prin circuit și măsurată de coulometru cu gaze:

$$Q_{(g)} = K_{c.g.} \times V_{g,\text{s.st.}}$$





PASIVAREA NICHELULUI ÎN H₂SO₄

Considerații generale

Coroziunea electrochimică. Potențial mixt

Procesul de obținere a metalului este din punct de vedere termodinamic puternic exoenergetic. În felul acesta, produsul de reacție, adică metalul imediat după elaborare este depozitul unei mari cantități de energie liberă Gibbs, net superioară minereului din care a provenit metalul

$$\Delta G_{\text{Me}} \gg \Delta G_{\text{minereu}}$$

Așadar starea de metal este termodinamic instabilă în raport cu starea de minereu. Trecerea



se face cu scăderea entalpiei libere.

Prima teorie de explicare a fenomenului de coroziune electrochimică aparține lui De la Rive, care consideră că la contactul metalului cu o soluție de electrolit, pe suprafața acestuia se formează microcelule galvanice. Prin această teorie se poate explica coroziunea metalelor impurificate cu metale mai nobile decât metalul de bază (eterogenitate chimică), cât și coroziunea metalelor sau aliajelor care au suferit deformări structurale (eterogenitate fizică) sau influența concentrației electrolitului asupra vitezei de coroziune. Teoria lui De la Rive nu poate explica coroziunea metalelor sau aliajelor a căror suprafață este echipotențială; în acest caz nu se pot forma microcelule locale.

Teoria Wagner-Traud arată că transformarea metalului prin coroziune electrochimică este un proces mixt, de oxidare anodică a metalului și simultan un proces de reducere catodică, în care se consumă electronii generați în procesul anodic. Procesul de oxidare a metalului, decurge în paralel cu procesul de depolarizare, la un potențial comun, denumit potențial mixt E_m , care reprezintă de fapt și potențialul de coroziune.

Această teorie se bazează pe două ipoteze:

1. Orice reacție electrochimică poate fi divizată în două sau mai multe reacții de oxidare sau reducere.
2. În cursul unei reacții electrochimice nu poate exista o acumulare netă de sarcini electrice.

Mecanismul coroziunii electrochimice decurge prin reacții de oxidare și reducere, respectiv reacții anodice și catodice.

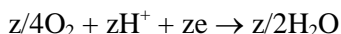
Reacția anodică se poate scrie



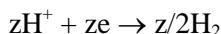
sau



Reacția catodică constă în reducerea oxigenului în mediu neutru și bazic:



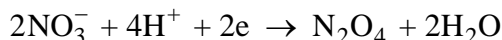
degajarea hidrogenului în mediu acid:



sau reducerea unei alte substanțe depolarizante disponibile, în mediul de coroziune:



De exemplu:



Pasivarea metalelor

Unele metale precum Fe, Ni, Cr, Ti, Mo sau aliajele acestora, introduse în soluțiile diluate ale unor acizi minerali puternici se corodează chimic degajând hidrogen și trecând în soluție ioni de metal. Dar, aceste materiale atunci când sunt introduse în soluțiile concentrate ale aceluiași acizi, după o scurtă perioadă de coroziune intensă, însoțită de o puternică degajare de hidrogen, devin brusc imune la atacul chimic ulterior exercitat de acid. Fenomenul descris se produce și în sistemele electrochimice, atunci când metalul este constituit anod, într-un mediu coroziv.

Pasivarea suprafețelor metalelor a fost observată prima dată de către Schonbein în cazul fierului imersat în acid azotic concentrat.

Principiile fundamentale ale teoriei stării de pasivitate a metalelor au fost stabilite inițial de Faraday în anul 1836. Conform acestei teorii, pasivitatea se explică prin acoperirea suprafeței metalului cu o peliculă de oxid care împiedică dizolvarea sau oxidarea ulterioară a metalului. O serie de obiecții aduse teoriei peliculei de oxid, ca de exemplu: invizibilitatea peliculei, păstrarea suprafeței lucioase a metalului pasiv, astăzi nu mai sunt valabile; în prezent existența peliculei de oxid se poate considera ca dovedită experimental, pentru majoritatea cazurilor de pasivitate.

Studiul peliculelor izolante de pe suprafața metalică a arătat că ele sunt poroase: numărul și dimensiunile porilor variază de la peliculă la peliculă. Peliculele de oxizi pot fi bune conducătoare de electricitate sau să nu posedă această proprietate. În primul caz peliculele sunt catodice în raport cu metalul, iar porțiunile neacoperite devin zone anodice. În al doilea caz procesele electrochimice nu vor avea loc la acțiunea soluției de electrolit asupra metalului dacă pelicula este destul de uniformă. Dacă pelicula este foarte subțire devin posibile procesele catodice. Pentru ca filmul de oxid să posedă proprietăți protectoare trebuie să fie nu numai continuu dar și să posedă și o bună aderență la metalul de bază, să aibă un coeficient de dilatare termică apropiat de al acestuia etc. Dacă pelicula de oxid este poroasă, afânată și se caracterizează printr-o aderență scăzută la starturile mai adânci, atunci chiar în condițiile în care ar fi inertă în mediul agresiv dat, ea nu va posedă proprietăți protectoare deoarece prin separarea peliculei se vor descoperi straturi noi de metal neoxidat.

În concluzie, suprafețele unor metale pot prezenta o stare de activitate în raport cu anumite medii, dar și o stare de pasivitate în raport cu același mediu, dar în alte condiții experimentale. În sistemele de coroziune electrochimică suprafața metalului folosit în calitate de anod poate manifesta o serie întreagă de astfel de stări, de activitate și respectiv de pasivitate, în funcție de valoarea potențialului anodic, dar și de natura chimică a mediului, de concentrația acestuia și de valoarea

pH-ului. În general termenul de pasivitate desemnează calitatea suprafeței unui metal de a fi rezistentă la acțiunea agresivă a unui mediu, fie în cadrul unui sistem de coroziune chimic, fie a unuia electrochimic.

Pasivarea desemnează procedeul (chimic sau electrochimic) prin care suprafața unui metal imersat într-un mediu agresiv, devine inertă în raport cu acesta deoarece, suprafața în cauză dobândește proprietatea de a interacționa cu mediul cu o viteză mai mică în prezența unui oxidant decât în absența acestuia. Pasivarea electrochimică este un proces cinetic de frânare a coroziunii prin deplasarea potențialului spre valori mai electropozitive, însoțită de formarea unor filme protectoare.

Atât coroziunea cât și pasivarea sunt procese electrochimice. Pentru a caracteriza comportarea materialelor metalice din punct de vedere al pasivării se utilizează de regulă curbele anodice de polarizare. Curbele potențiodinamice obținute pot fi unidirecționale unde domeniul de potențial este parcurs o singură dată de la stânga la dreapta sau invers, sau bidirecționale (ciclice), care pot prezenta un histerezis a cărui amploare va reprezenta o măsură a predispoziției materialului pentru un anumit tip de coroziune (intergranulară, pitting, în crevasă etc). Forma voltamogramelor ne oferă informații asupra tipului de coroziune: generalizată, pitting sau în crevasă. De asemenea poate pune în evidență eventualele reacții secundare care pot să se producă la anumite potențiale.

Pentru metale pasive care prezintă o comportare de histerezis, pusă în evidență prin schimbarea direcției de baleiaj, se vor atinge din nou curenți mici la un potențial corespunzător repasivării (E_{rep}). La acest potențial, punctele de coroziune existente se repartizează în curbele ciclice. Se presupune că cu cât suprafața care reprezintă histerezisul este mai mică, cu atât susceptibilitatea la coroziunea localizată este mai mică. În Figura 1 este prezentată o curbă potențiodinamică ciclică, trasată cu ajutorul unui potențiostat, pe care sunt prezentați principalii parametri electrochimici.

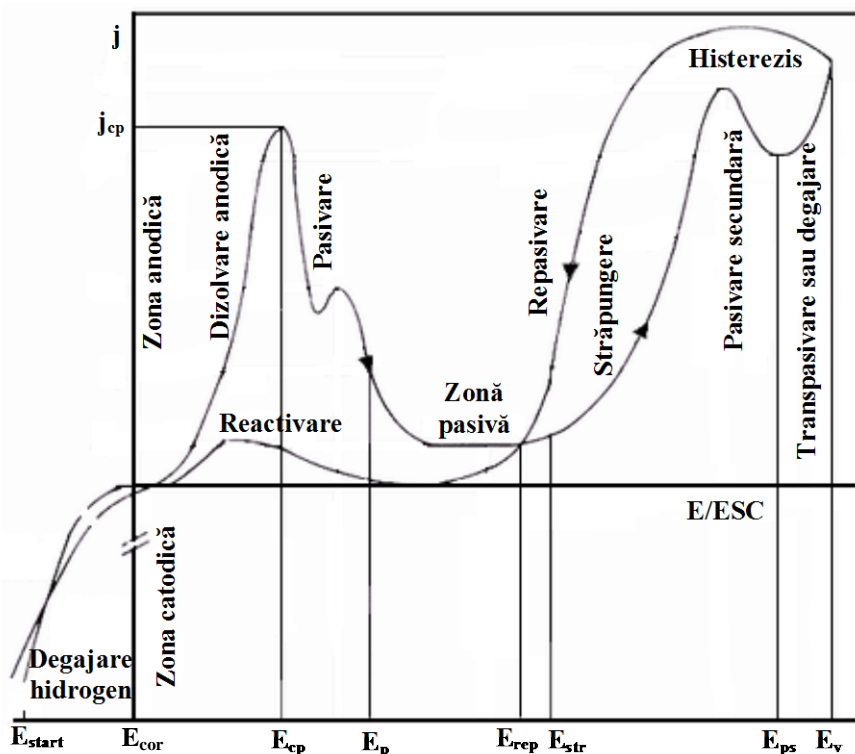


Figura 1. Curba de polarizare potențiodinamică ciclică

unde:

E_{start} – potențialul de start, corespunzător potențialului metalului în momentul închiderii circuitului, dar fără a se aplica un suprapotențial din exterior (de la un potențiostat);

E_{cor} – potențialul de coroziune;

E_{cp} – potențialul critic de pasivare care corespunde începutului procesului de pasivare primară;

E_p – potențialul de pasivare;

E_{str} – potențialul de străpungere corespunzător sfârșitului domeniului pasiv;

E_{ps} – potențial de pasivare secundară – apare numai pe curbele de polarizare ale metalelor care manifestă și a doua zonă de pasivare;

E_v – potențial de vertex – potențialul corespunzător inversării polarizării; poate coincide cu potențialul degajării oxigenului pe metalul respectiv sau cu potențialul unui proces de transpasivare în urma căruia se obțin produși solubili;

E_{rep} – potențialul de repasivare sau de protecție la care se reface stratul pasiv.

j_{cp} – densitatea curentului critic de pasivare.

La potențiale mici pozitive, viteza de coroziune crește cu aplicarea potențialului, în acest domeniu având loc procesul:



Curentul descrește și ca urmare suprafața este acoperită cu un film protector care izolează metalul de soluție, aducându-l într-o stare pasivă, în care viteza de coroziune este extrem de mică. Această stare sfârșește când densitatea de curent crește din nou. Datorită ruperii filmului pasiv la un potențial corespunzător E_{str} , apar la suprafață numeroase puncte de coroziune și se eliberează o mare cantitate de ioni metalici. Refacerea stratului pasiv se produce pe curba catodică la un potențial numit potențial de repasivare sau de protecție.

În mod ideal un material rezistent la coroziune prezintă următoarele caracteristici:

- ❖ Densitatea curentului de coroziune mică ceea ce asigură formarea cu ușurință a filmului protector.
- ❖ Densitate de curent mică în stare pasivă, ceea ce împiedică eliberarea ionilor metalici.
- ❖ Potențial de străpungere, E_{str} , ridicat; filmul de oxid va fi rezistent la atacul unor specii agresive.
- ❖ Domeniul de pasivare larg, diminuând riscul de coroziune.
- ❖ Diferența dintre potențialul de străpungere și cel de repasivare, mică.

Pasivarea anodică a metalului are loc numai dacă curentul de polarizare exterior depășește o anumită valoare critică denumit curent critic de pasivare. Potențialul corespunzător se numește potențial de pasivare. Valoarea densității curentului critic de pasivare este una din caracteristicile cele mai importante ale procesului de pasivare. Polarizarea anodică a metalelor la curenți inferiori

curentului critic de pasivare determină intensificarea vitezei procesului de coroziune.

Partea experimentală

Curba de polarizare potențiodinamică ciclică a Ni în H_2SO_4 0.5 m

Pentru trasarea curbei de polarizare a Ni în H_2SO_4 0.5 m se utilizează un potențostat (Figura 2) de tipul VoltaLab 40 (Radiometer) prevăzut cu soft pentru prelucrarea datelor experimentale, VoltaMaster 4.

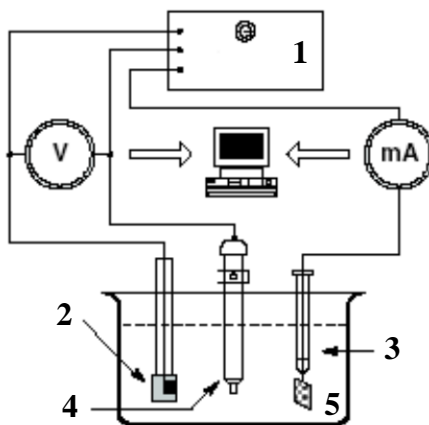


Figura 2. Schema instalației pentru determinarea potențialului de descărcare: 1-potențostat; 2-electrod de nichel; 3-electrod de platină; 4-electrod de referință; 5-celulă de electroliză

Ca electrod de referință s-a utilizat un electrod de calomel saturat, iar contraelectrodul este confecționat dintr-un material inert, în acest caz din platină.

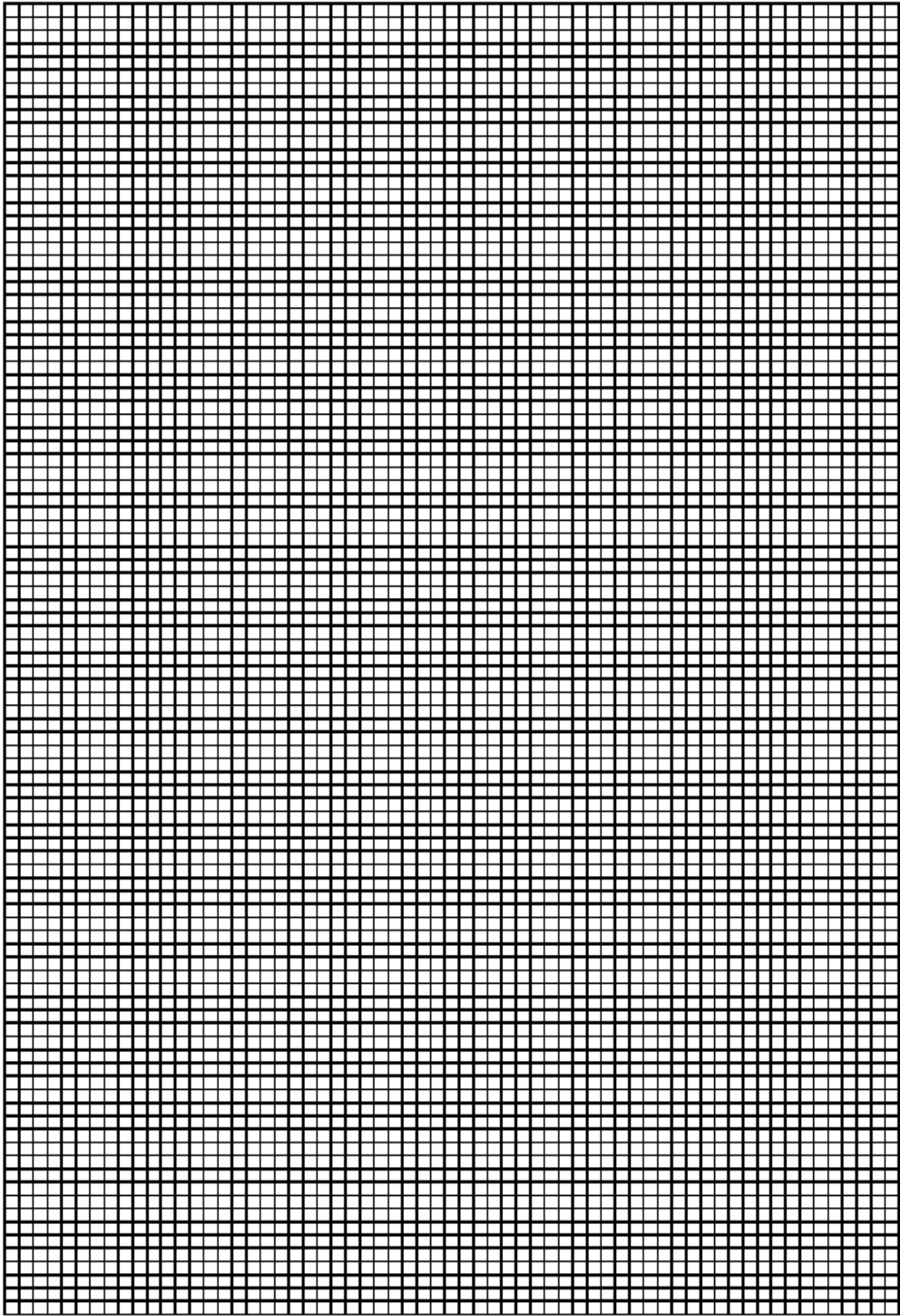
Electrodul de măsură, realizat din Ni, a fost prelucrat sub formă cilindrică și încastrat într-un suport din teflon, astfel încât porțiunea expusă coroziunii a fost o suprafață circulară, unidimensională.

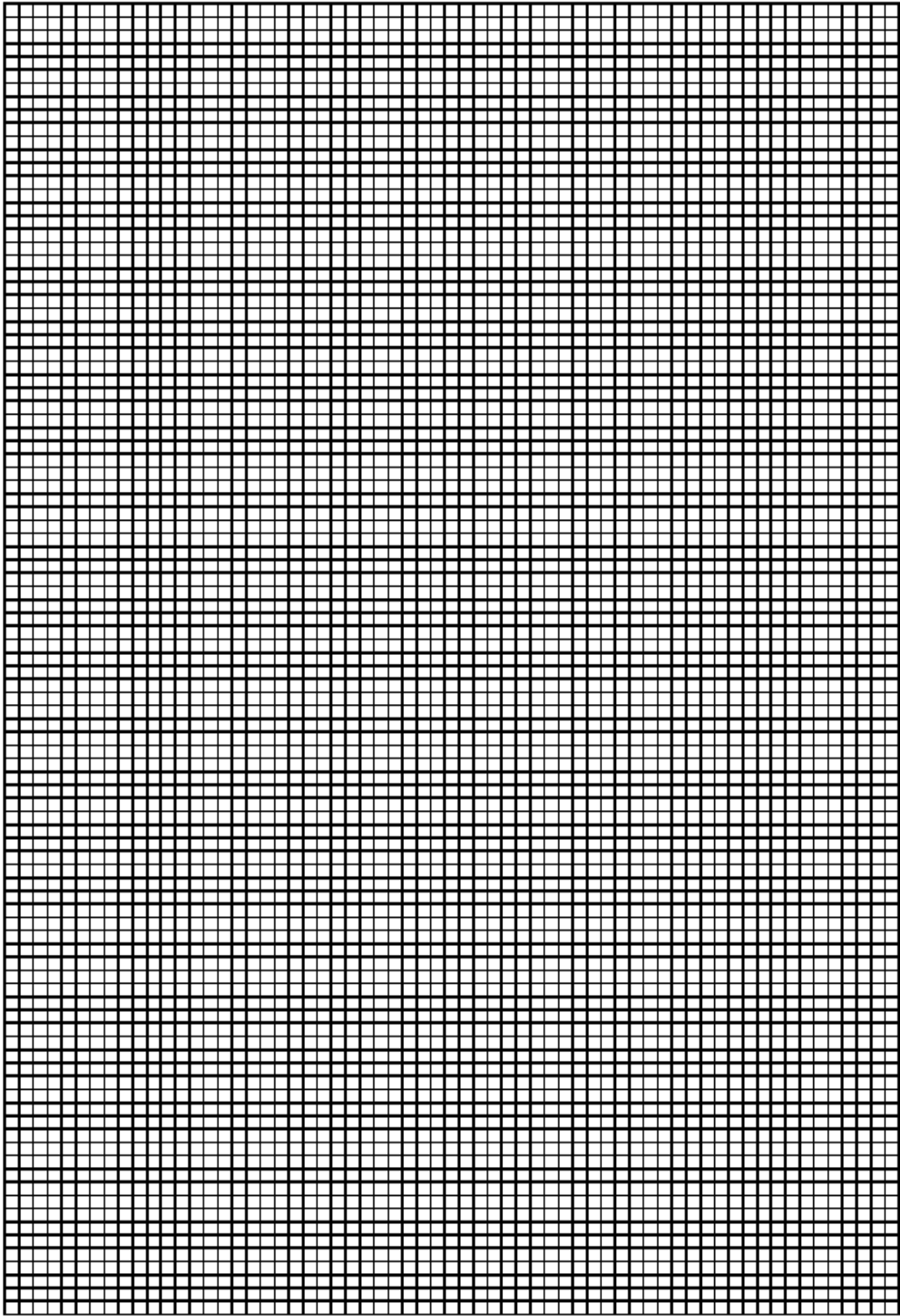
Înainte de determinările experimentale electrodul de Ni trebuie prelucrat prin șlefuire mecanică cu o serie de hârtii abrazive SiC până la o granulație de 2500

mesh, cu o pastă de alumină de granulație de 1 μm , spălat cu jet de apă, degresat în alcool etilic și păstrat în apă dublu distilată până la introducerea în celula de măsură. Ca mediu de coroziune se utilizează o soluție de H_2SO_4 0.5 m.

Interpretarea datelor experimentale

Se vor identifica principalii parametri electrochimici ai curbei de polarizare, respectiv ai procesului de coroziune.

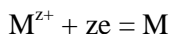




POTENȚIALUL DE DESCĂRCARE

Consideratii generale

Lucrarea are ca scop determinarea potențialului de descărcare al apei. Potențialul de electrod obținut cu ajutorul ecuației Nernst este un potențial de echilibru, între starea oxidată și cea redusă:



În acest caz viteza reacției de reducere este egală cu viteza reacției de oxidare și potențialul electrodului este cel de echilibru (E°). Dacă sistemului i se aplică din exterior o tensiune electrică astfel încât electrodul să fie polarizat fie pozitiv sau fie negativ, atunci viteza uneia din reacțiile posibile de oxidare sau de reducere este mărită în detrimentul celeilalte. În acest caz potențialul electrodului se deplasează de la valoarea de echilibru (E°), la o altă valoare E , numită potențial de electrod. În această stare electrodul se numește electrod polarizat, iar fenomenele care au loc pe un asemenea electrod se numesc fenomene de polarizare.

Diferența dintre potențialul electrodului polarizat și potențialul aceluiași electrod aflat la echilibru se numește supratensiune sau suprapotențial. Se notează cu η și va fi egal cu:

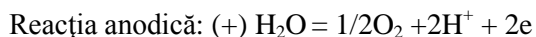
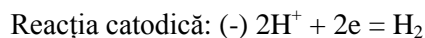
$$\eta = E - E^{\circ}$$

Astfel în cazul unui electrolizor, suprapotențialul anodului respectiv al catodului va fi egal cu:

$$\eta_{\text{anod}} = E_{\text{anod}} - E_{\text{anod}}^{\circ}$$

$$\eta_{\text{catod}} = E_{\text{catod}} - E_{\text{catod}}^{\circ}$$

La electroliza soluțiilor de H_2SO_4 are loc descompunerea apei pe baza reacțiilor:



Teoretic, pentru a se realiza această reacție, în procesul de electroliză, este necesară o tensiune, $E_{\text{celula}}^{\circ}$:

$$E_{\text{celula}}^{\circ} = E_{\text{anod}}^{\circ} - E_{\text{catod}}^{\circ} = 0,817 + 0,413 = 1,23\text{V}$$

Daca celula galvanică formată din doi electrozi inerti din platină și o soluție apoasă de H_2SO_4 a fost conectată la o sursă de curent continuu, aplicând o tensiune mică, la o intensitate mică de curent, după deconectare H_2 și O_2 degajați sunt adsorbiți pe platină formându-se elementul $\text{H}_2 - \text{O}_2$, a cărui tensiune electromotoare este opusă celei aplicate și devine egală cu aceasta la saturarea electrozilor cu cele două gaze.

La creșterea tensiunii aplicate din nou se stabilește o stare staționară caracterizată de un grad de reversibilitate mai ridicat. Când tensiunea aplicată atinge valoarea de echilibru a elementului galvanic format, adsorbția gazelor se întrerupe, ele părăsind suprafața electrozilor, observându-se apariția bulelor de gaz. Din acest motiv există o diferență între tensiunea practică, necesară electrolizei și cea teoretică.

Potențialul de descărcare reprezintă potențialul minim la care procesul de electroliză devine apreciabil. Valori exacte ale potențialului de descărcare se obțin reprezentând grafic, pe baza datelor experimentale, variația intensității curentului care trece prin soluție funcție de tensiunea aplicată (Figura 1).

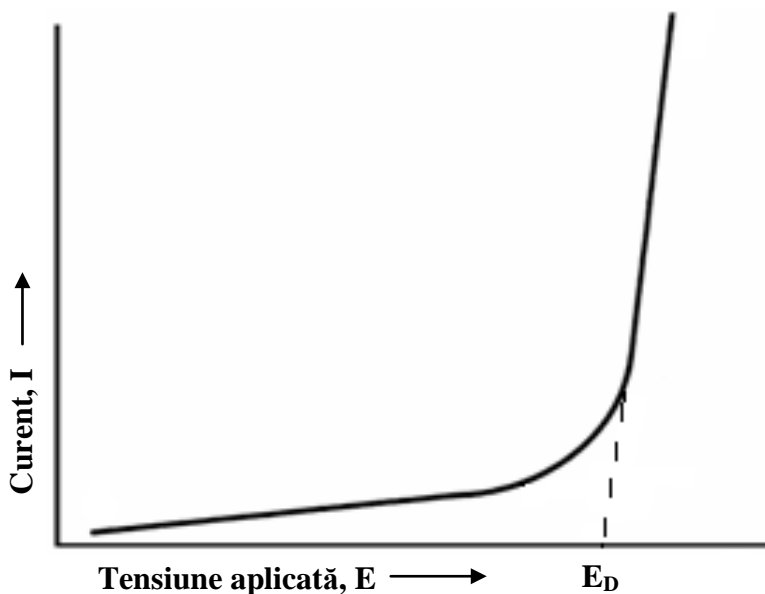


Figura 1. Curba potențialului de descărcare

Deoarece punctul unghiular nu este prea clar când pe electrod se degajă gaz, se consideră ca punct al potențialului de descărcare potențialul corespunzător punctului de intersecție a tangentei duse la ramura curentului curbei. Astfel, tensiunea electrică necesară realizării electrolizei apei este:

$$E_D = E_{\text{celula}}^{\circ} + \eta_{\text{anod}} + \eta_{\text{catod}} + R \cdot i$$

unde:

R-rezistența electrolitului

Partea experimentală

Experimental se va determina tensiunea de descompunere a următorilor electroliți: H_2SO_4 , KOH și KNO_3 . Instalația de lucru care se va utiliza este prezentată în Figura 2.

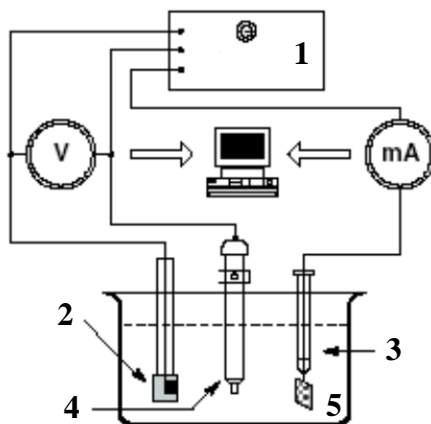


Figura 2. Schema instalației pentru determinarea potențialului de descărcare:
 1-potențiostat; 2, 3-electrozi de platină; 4-electrod de referință; 5-celulă de
 electroliză

Se vor prepara soluții de concentrații recomandate de cadrul didactic, după care fiecare soluție se introduce în celula de electroliză. Se va aplica un potențial crescător, utilizând diferite viteze de baleiere (10, 30, 50 mV/s) până la 2 V. Deoarece toate potențialele sunt raportate la potențialul electrodului saturat de calomel, în final se va determina potențialul electrodului de platină.

Interpretarea datelor experimentale

Rezultatele se vor prezenta sub forma tabelului:

E (mV)	I (mA)	E_D (mV)

Se reprezintă grafic variația tensiunii E în funcție de intensitatea curentului, din care se determină potențialul de descărcare a electrolitului (E_D).

