

APLICAȚII PRACTICE LA DISCIPLINA CHIMIE GENERALĂ**Laborator nr. 1 Chimie generală. Calcule chimice**

Specia de atomi cu același număr atomic Z (cu același număr de protoni în nucleu) formează un *element chimic*. Fiecare element chimic se notează convențional printr-un *simbol* care poate fi o literă sau un grup de litere.

Suma dintre *numărul de protoni* (Z) și *numărul de neutroni* (N) din nucleu se numește *număr de masă* și se notează cu A .

Unitatea atomică de masă (*u.a.m.*) sau *daltonul* (d) – reprezintă a douăsprezecea parte din masa absolută a izotopului atomului de carbon $^{12}_6\text{C}$ care conține în nucleu șase protoni și șase neutroni.

$$1 \text{ d} = \frac{1}{12} \cdot m_{^{12}_6\text{C}} = 1,66033 \cdot 10^{-27} \text{ [kg]} \approx 1,66033 \cdot 10^{-24} \text{ [g]}$$

Izotopii sunt atomi ai aceluiași element care au în nucleu același număr de protoni (număr atomic egal) dar au un număr diferit de neutroni N .

Masa atomică A_r , este o mărime relativă care arată de câte ori masa absolută a unui atom al unui element este mai mare decât unitatea atomică de masă.

$$\text{Masa atomică relativă a hidrogenului } A_{r,H} = \frac{m_{A,H}}{\frac{1}{12} \cdot m_{^{12}_6\text{C}}} = \frac{m_{A,H}}{1 \text{ d}} = \frac{m_{A,H}}{1,66033 \cdot 10^{-24} \text{ [g]}} = 1,008 \approx 1$$

$$\text{Masa atomică relativă a fluorului } A_{r,F} = \frac{m_{A,F}}{\frac{1}{12} \cdot m_{^{12}_6\text{C}}} = \frac{m_{A,F}}{1 \text{ d}} = \frac{m_{A,F}}{1,66033 \cdot 10^{-24} \text{ [g]}} = 18,99 \approx 19$$

$$\text{Masa atomică relativă a calciului } A_{r,Ca} = \frac{m_{A,Ca}}{\frac{1}{12} \cdot m_{^{12}_6\text{C}}} = \frac{m_{A,Ca}}{1 \text{ d}} = \frac{m_{A,Ca}}{1,66033 \cdot 10^{-24} \text{ [g]}} = 40,08 \approx 40$$

Masa atomică relativă este determinată de: numărul de masă (A) al izotopilor și de procentul în care se găsesc acești izotopi în amestecul natural al elementului. Spre exemplu clorul se găsește sub forma a doi izotopi: $^{35}_{17}\text{Cl}$ și $^{37}_{17}\text{Cl}$, care se găsesc în proporție de aproximativ 75% și respectiv 25%. Masa atomică relativă a elementului clor va fi egală cu $35 \times 0,75 + 37 \times 0,25 = 35,5$. Prezența izotopilor explică de ce *masele atomice relative* sunt numere zecimale, în timp ce *numerele de masă* sunt numere naturale.

Un atom-gram (AG) sau un *mol de atomi* reprezintă cantitatea dintr-un element, exprimată în grame, numeric egală cu masa atomică relativă a elementului.

$$1 \text{ atom- g O} = A_{r,O} \text{ [g]} \approx 16 \text{ g}$$

$$1 \text{ atom- g Al} = A_{r,Al} \text{ [g]} \approx 27 \text{ g}$$

Numărul de atomi-gram dintr-un element se calculează cu relația: $\frac{m}{A_r}$ unde m reprezintă cantitatea în grame din elementul respectiv, iar A_r este masa atomică relativă a elementului.

Un kiloatom-gram reprezintă cantitatea dintr-un element numeric egală cu masa lui atomică relativă exprimată în kg.

Masa atomică absolută, m_A se calculează astfel:

$$m_A = \frac{AG}{N_A} = \frac{AG}{6,023 \cdot 10^{23}}$$

$$\text{Masa absolută a atomului de H} = m_{A,H} \approx \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$\text{Masa absolută a atomului de O} = m_{A,O} \approx \frac{16}{6,022 \cdot 10^{23}} = 26,569 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$\text{Masa absolută a atomului de N} = m_{A,N} \approx \frac{14}{6,022 \cdot 10^{23}} = 23,248 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Exemplu: Câte grame reprezintă:

- 10 atomi-g H
- 0,1 katomi-g O
- 5 atomi-g Al
- 2 atomi-g S

Exemplu: Câți atomi gram reprezintă:

- 70 g N
- 80 g O
- 3,55 g Cl

Exemplu: Câți katom-gram reprezintă:

- 100 g H
- 320 g O
- 560 g N
- 20 atom-g Hg
- 40 atom-g Zn

Exemplu: Câți atomi se găsesc în:

- 10 g Al
- 3 g Na
- 5 g S

Exemplu: Câte molecule se găsesc în

- 3 moli O₂
- 3 g O₂
- 5 g SO₃
- 4 g H₂SO₄
- 3 g HCl

Masa moleculară relativă M_r este numărul care arată de câte ori masa absolută a unei molecule este mai mare decât a-12-a parte din masa absolută a izotopului $^{12}_6\text{C}$. Masa moleculară se calculează însumând masele atomice relative ale elementelor care intră în compoziția unei molecule.

O *moleculă-gram* MG sau *un mol de molecule* - reprezintă cantitatea dintr-o substanță, exprimată în grame, numeric egală cu masa ei moleculară relativă.

Numărul de moli (molecule-gram) dintr-o cantitate de substanță se calculează cu ajutorul relației:

$$\text{numărul de moli (MG)} = \frac{m}{M}$$

Exemplu. Numărul de moli din 120 g NaOH este $n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{120 \text{ [g]}}{40 \text{ [\frac{g}{mol}]}} = 3 \text{ moli NaOH}$

Un *kilomol (kmol)* reprezintă cantitatea dintr-o substanță, exprimată în kg, numeric egală cu masa ei moleculară relativă.

Un *milimol* reprezintă cantitatea dintr-o substanță numeric egală cu masa ei moleculară relativă, exprimată în mg.

1 mmol CaO = 56 mg CaO 1mmol CO₂ = 44 mg CO₂

Echivalentul chimic este numărul care arată câte părți dintr-un element sau dintr-o substanță se combină cu 1,008 părți (grame H), 8 părți (grame O), 3 părți (grame) C sau dezlocuiesc aceste cantități din compușii lor.

Un *echivalent-gram* E_g sau un *val* reprezintă cantitatea dintr-o substanță, exprimată în grame, numeric egală cu echivalentul ei chimic.

A. CALCULUL ECHIVALENTULUI GRAM PENTRU ELEMENTE

Echivalentul chimic al unui element dintr-o combinație chimică se calculează cu relația:

$$E = \frac{A_r}{v}$$

unde: A_r = masa atomică relativă, v = valența (numărul de oxidare)

$$E_{\text{Na}} = \frac{A_{r,\text{Na}}}{1} \qquad E_{\text{Mg}} = \frac{A_{r,\text{Mg}}}{2} \qquad E_{\text{Al}} = \frac{A_{r,\text{Al}}}{3}$$

Numărul de oxidare este egal cu numărul de electroni cu care un atom sau un ion participă la formarea legăturilor chimice.

Exemplul 1: în FeCl₂ E_{Fe^{II}} = $\frac{56}{2}$
 în FeCl₃ E_{Fe^{III}} = $\frac{56}{3}$

Exemplul 2: Să se calculeze echivalentul-gram al azotului în cei 5 oxizi ai săi: N₂O (protoxidul de azot); NO (monoxidul de azot); N₂O₃ (trioxidul de azot), NO₂ (dioxidul de azot sau hipoazotida); N₂O₅ (pentaoxidul de azot).

a) N₂O v_N = 1 E^I = $\frac{14}{1} = 14$
 b) NO v_N = 2 E^{II} = $\frac{14}{2} = 7$
 c) N₂O₃ v_N = 3 E^{III} = $\frac{14}{3} = 4,66$
 d) NO₂ v_N = 4 E^{IV} = $\frac{14}{4} = 3,50$
 e) N₂O₅ v_N = 5 E^V = $\frac{14}{5} = 2,80$

Exemplul 3: Să se calculeze echivalenții gram ai sulfurii în: hidrogen sulfurat (H₂S), dioxid de sulf (SO₂) și acid sulfuric (H₂SO₄)

a) H₂S v_S = 2 E^{II} = $\frac{32}{2} = 16$
 b) SO₂ v_S = 4 E^{IV} = $\frac{32}{4} = 8$
 c) N₂O₃ v_S = 6 E^{VI} = $\frac{32}{6} = 5,33$

B. CALCULUL ECHIVALENTULUI GRAM PENTRU SUBSTANȚE COMPUSE

a) Pentru acizi: Echivalentul gram se calculează în funcție de numărul de protoni neutralizați p , cu relația:

$$E_{g,acid} = \frac{M_{acid}}{p} = \frac{M_{acid}}{\text{numărul de H}^+ \text{ neutralizați}}$$

unde M_{acid} este masa molară a acidului.

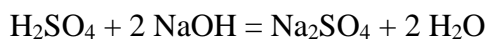
Exemplul 1: Să se calculeze echivalentul-gram al acidului fosforic (H_3PO_4) în cazul următoarelor reacții:

- a) $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$
 b) $H_3PO_4 + 2 NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$
 c) $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$

Masa molară a H_3PO_4 este 98 [g/mol]

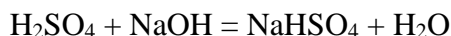
- a) $p = 1$ $E_g = \frac{98}{1} = 98$
 b) $p = 2$ $E_g = \frac{98}{2} = 49$
 c) $p = 3$ $E_g = \frac{98}{3} = 32,66$

Exemplul 2: Să se calculeze echivalentul-gram al acidului fosforic (H_3PO_4) în cazul următoarelor reacții:



Sunt neutralizați 2 H^+ rezultă o sare neutră; $2 H^+ + 2HO^- = 2 H_2O$

$$E_{g,H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2 \times 1} = \frac{98}{2 \times 1} = 49$$



Este neutralizat 1 H^+ rezultă o sare acidă; $H^+ + HO^- = H_2O$

$$E_{g,H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{1} = \frac{98}{1} = 98$$

b) Echivalentul gram al unei baze este egal cu raportul dintre masa molară a bazei și numărul de protoni acceptați de o moleculă de bază:

$$E_{bază} = \frac{M_{bază}}{\text{numărul de H}^+ \text{ acceptați de o moleculă de bază}}$$



$$E_{NH_2-CH_2-CH_2-NH_2} = \frac{M_{NH_2-CH_2-CH_2-NH_2}}{1}$$



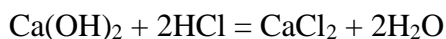
$$E_{NH_2-CH_2-CH_2-NH_2} = \frac{M_{H_2N-CH_2-CH_2-NH_2}}{2}$$

Pentru hidroxizii bazici echivalentul-gram se poate calcula în funcție de numărul de grupe hidroxid neutralizate h :

$$E_{g, \text{hidroxid bazic}} = \frac{M_{\text{hidroxid bazic}}}{h} = \frac{M_{bază}}{\text{număr de grupări } HO^- \text{ neutralizate}}$$

unde $M_{\text{hidroxid bazic}}$ este masa molară a hidroxidului bazic.

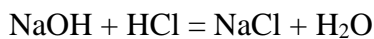
Exemplu: Să se calculeze echivalentul gram al hidroxidului de calciu în reacția sa cu acidul clorhidric, care are loc conform reacției:



Masa molară a Ca(OH)_2 este $M = 74$ [g/mol]; numărul de grupe hidroxid neutralizate este $h = 2$

$$E_{g,\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37$$

Să se calculeze echivalentul gram al hidroxidului de sodiu în reacția sa cu acidul clorhidric, care are loc conform reacției:



$$E_{g,\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = \frac{40}{1} = 40$$

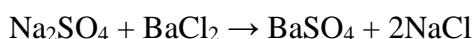
c) Pentru săruri:

c1) Echivalentul gram al sărurilor neutre se determină în funcție de numărul cationilor înlocuiți (c) și de valența cationilor (v_c):

$$E_{g,\text{sare}} = \frac{M_{\text{sare}}}{c \cdot v_c} = \frac{M_{\text{sare}}}{\text{numărul de cationi substituiți} \cdot \text{electrovalența cationului}}$$

unde M_{sare} este masa molară a sării.

Exemplul 1: Să se calculeze echivalentul gram al sulfatului de sodiu (Na_2SO_4) în reacția sa cu clorura de bariu (BaCl_2):



Masa molară a Na_2SO_4 $M = 142$ [g/mol]

Numărul de cationi de sodiu substituiți este $c = 2$; valența cationului de sodiu înlocuit este $v_c = 1$

$$E_{g,\text{sare}} = \frac{M_{\text{sare}}}{c \cdot v_c} = \frac{142}{2 \cdot 1} = 71$$

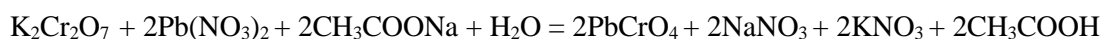
$$E_{g,\text{NaCl}} = \frac{M_{\text{NaCl}}}{1 \times 1} = \frac{58,5}{1 \times 1} = 58,5$$

Similar se pot calcula echivalenții gram pentru sulfat de aluminiu și sulfat de sodiu:

$$E_{g,\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \times 3} = \frac{342}{2 \times 3} = 57$$

$$E_{g,\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \times 1} = 49$$

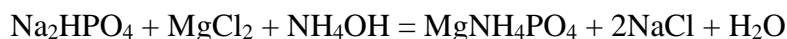
Observație: În cazul sărurilor trebuie urmărit însă, ca ele să nu sufere transformări în decursul reacției chimice date, care să le modifice echivalentul-gram. Un astfel de exemplu îl constituie bicromatul de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) în reacția de precipitare a cromatului de plumb, care decurge conform reacției:



c2). În cazul sărurilor acide se ține seama atât de cationii înlocuiți cât și de ionii de hidrogen neutralizați:

$$E_g = \frac{M_{\text{sare}}}{c \cdot v_c + p}$$

Exemplu: Să se calculeze echivalentul gram al fosfatului secundar de sodiu în următoarea reacție, folosită în chimia analitică la recunoașterea și dozarea magneziului:



Masa moleculară a Na_2HPO_4 este $M = 142$

Numărul de cationi Na^+ substituiți este $c = 2$

Valența cationului de sodiu Na^+ este $v_c = 1$

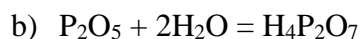
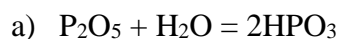
Numărul de protoni H^+ care au fost neutralizați este $p = 1$

$$E_g = \frac{M_{\text{sare}}}{c \cdot v_c + p} = \frac{142}{2 \cdot 1 + 1} = 47,33 \text{ [g]}$$

d) Pentru oxizi: Echivalentul gram al oxizilor se calculează în general în funcție de aciditatea bazei (în cazul *oxizilor bazici*) sau în funcție de bazicitatea acidului (în cazul *oxizilor acizi*), care rezultă prin reacția oxizilor respectivi cu apa, sau după felul sării care rezultă în cazul când reacția decurge fără apă.

d1) Calculul echivalentului-gram al oxizilor acizi: Echivalentul gram al oxizilor acizi se calculează în funcție de bazicitatea acidului care rezultă în urma reacției oxizilor acizi cu apa.

Exemplul 1: să se calculeze echivalentul gram al pentaoxidului de fosfor (P_2O_5) în următoarele reacții de formare a acizilor metafosforic, pirofosforic și ortofosforic:



Masa moleculară a P_2O_5 este $M = 141,9$

a) $E_g = \frac{M}{2} = \frac{141,9}{2} = 70,95$

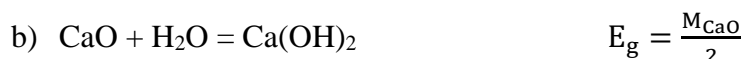
b) $E_g = \frac{M}{4} = \frac{141,9}{4} = 35,47$

c) $E_g = \frac{M}{6} = \frac{141,9}{6} = 23,65$

d2) Calculul echivalentului-gram al oxizilor bazici:

d2.1) Echivalentul gram al oxizilor bazici se poate calcula în funcție de aciditatea bazei care rezultă prin reacția oxizilor respectivi cu apa.

Exemplu: Să se calculeze echivalenții gram ai următorilor oxizi bazici:



d2.2) Echivalentul gram al unui oxid bazic se mai poate determina aplicând aceeași formulă de calcul ca și în cazul sărurilor:

$$E_{g,\text{oxid bazic}} = \frac{M_{\text{oxid metalic}}}{\text{numărul de ioni de metal} \times \text{electrovalența ionului}}$$

$$E_{g,\text{CaO}} = \frac{M_{\text{CaO}}}{1 \cdot 2} = \frac{40 + 16}{1 \cdot 2} = 28$$

$$E_{g,\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot 3} = \frac{2 \cdot 27 + 3 \cdot 16}{2 \cdot 3} = 17$$

$$E_{g,Na_2O} = \frac{M_{Na_2O}}{2 \cdot 1} = \frac{2 \cdot 23 + 16}{2 \cdot 1} = 31$$

e) *Pentru reacții de oxido-reducere:* În cazul reacțiilor de oxido-reducere care au loc cu schimbarea numărului de oxidare al unor elemente ca urmare a schimbului de electroni dintre substanțe, echivalentul gram E_g se calculează în funcție de numărul de electroni e primiți sau cedați de către substanța respectivă, indiferent dacă aceasta este un acid, o bază, o sare sau un oxid:

$$E_g = \frac{M}{e}$$

Exemplu: Să se calculeze greutatea echivalentă a permanganatului de potasiu în următoarele cazuri:

- $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$
- $MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$
- $MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$

Masa moleculară a permanganatului de potasiu

- $e = 5$ $E = \frac{158}{5} = 31,6$
- $e = 3$ $E = \frac{158}{3} = 52,66$
- $e = 1$ $E = \frac{158}{1} = 158$

Legea echivalenților

Poate fi formulată în mai multe moduri:

- Reacțiile chimice decurg de la echivalent la echivalent (sau un echivalent-gram dintr-o substanță A reacționează cu un echivalent al altei substanțe B).
- *Substanțele simple și compuse reacționează între ele în cantități care sunt direct proporționale cu echivalenții lor gram.*

Forma matematică a legii echivalenților este:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{E_{gA}}{E_{gB}}$$

în care:

m_A – masa de substanță A care a reacționat, exprimată în g

m_B - masa de substanță B care a reacționat, exprimată în g

E_{gA} – echivalentul-gram al substanței A

E_{gB} – echivalentul-gram al substanței B

Consecința legilor proporțiilor echivalente este *noțiunea de echivalent chimic*.

Echivalentul chimic este numărul care arată câte părți (grame) dintr-un element sau dintr-o substanță se combină cu o parte (1 gram) de hidrogen sau cu 8 părți (8 grame) de oxigen sau substituie aceste cantități din compușii lor. Cantitatea dintr-o substanță, numeric egală cu echivalentul ei chimic și exprimată în grame se numește *echivalent gram sau val*.

$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$ adică:

$$\frac{m_{NaOH}}{m_{H_2SO_4}} = \frac{E_{NaOH}}{E_{H_2SO_4}}$$

LI. SOLUȚII. PREPARAREA ȘI TITRAREA SOLUȚIEI DE HCL 0,1 N

Soluțiile sunt amestecuri omogene de două sau mai multe substanțe, dispersate molecular sau ionic unele printre altele. O soluție este formată din *substanța dizolvată* numită și *dizolvat*, *solvat* sau *solut* și *dizolvantul* sau *solventul*, în masa căruia este dispersat uniform solvatul.

După *starea de agregare a dizolvantului și a substanței dizolvate* se disting soluții lichide, solide și gazoase. Soluțiile lichide pot fi obținute prin dizolvarea unei substanțe solide într-un dizolvant lichid (s - ℓ), prin dizolvarea unei substanțe lichide într-un dizolvant lichid (ℓ - ℓ), sau prin dizolvarea unei substanțe gazoase într-un solvent lichid (g - ℓ).

După *cantitatea de substanță dizolvată* soluțiile se împart în: *soluții saturate* (care conțin cantitatea maximă de solvat care poate fi dizolvată în condițiile date de temperatură și presiune) și *soluții nesaturate* (concentrația substanței dizolvate este mai mică decât concentrația de saturație a substanței respective).

După *dimensiunea particulelor substanțelor dizolvate* soluțiile lichide pot fi împărțite în:

- *soluții reale* (numite și soluții moleculare sau pur și simplu soluții) sunt acele sisteme în care diametrul particulelor dizolvate este mai mic decât 1 nm.

- *soluții coloidale (coloizi)* sunt acele sisteme disperse în care particulele substanței dizolvate au diametrul cuprins între 1 nm și 100 nm. Soluții coloidale formează în general substanțele macromoleculare cum ar fi: proteinele (de exemplu proteinele din albușul de ou, gelatina), amidonul.

Concentrația soluțiilor reprezintă cantitatea de substanță dizolvată conținută într-o anumită cantitate de soluție sau de dizolvant. Principalele moduri de exprimare a concentrației unei soluții sunt: concentrația procentuală, concentrația molară, concentrația normală, concentrația molală, titrul și fracția molară.

a). Concentrația procentuală se poate exprima în procente masice sau în procente volumetric.

Concentrația procentuală masică reprezintă cantitatea de substanță dizolvată, exprimată în g, conținută în 100 g de soluție. Se notează cu simbolul % și se calculează cu relația:

$$c \% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$$

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

m_s = masa soluției (în g),

Concentrația procentuală volumetrică reprezintă volumul de substanță dizolvată, exprimat în cm^3 , din 100 cm^3 soluție. Se notează cu simbolul % (v/v) sau % vol. și se calculează cu relația:

$$c \% = \frac{V_d}{V_s} \cdot 100$$

în care: V_d = volumul de substanță dizolvată (în cm^3);

V_s = volumul soluției (în cm^3)

Exemplul 1. Câte grame de azotat de argint chimic pur trebuie cântărite pentru a prepara 150 g soluție de concentrație 1,5%?

Pentru 100 g soluție sunt necesare.....1,5 g azotat de argint

Pentru 150 g soluție sunt necesarex g azotat de argint

$$x = \frac{150 \cdot 1,5}{100} = 2,25 \text{ g azotat de argint}$$

Exemplul 2. Câți centimetri cubi de acid sulfuric monohidrat (100%) cu densitatea $\rho = 1,831 \text{ g/cm}^3$ sunt necesari pentru prepararea unui litru de soluție 10% cu densitatea $\rho_{\text{soluție}} = 1,066 \text{ g/cm}^3$?

$$V = 1 \ell = 1000 \text{ m}\ell = 1000 \text{ cm}^3$$

Masa unui litru de soluție 10 % este:

$$m_{\text{soluție}} = V_{\text{soluție}} \cdot \rho_{\text{soluție}} = 1000 (\text{m}\ell) \cdot 1,066 \left(\frac{\text{g}}{\text{m}\ell} \right) = 1066 [\text{g}]$$

Pentru prepararea a 100 g soluție sunt necesare10 g acid sulfuric monohidrat

Pentru prepararea a 1066 g soluție sunt necesare x g acid sulfuric monohidrat

$$x = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1066 \cdot 10}{100} = 106,6 \text{ g acid sulfuric monohidrat}$$

sau

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{106,6 [\text{g}]}{1,831 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}\ell} \right]} = 58,2 [\text{m}\ell] \text{ acid sulfuric monohidrat}$$

Exemplul 3. Câte grame de sodă caustică tehnică cu un conținut de 90% NaOH sunt necesare pentru a prepara 5 l soluție 10% cu densitatea $\rho_{\text{soluție}} = 1,115 \text{ g/cm}^3$?

Masa a 5 litri de soluție 10% este:

$$m_{\text{soluție}} = V_{\text{soluție}} \cdot \rho_{\text{soluție}} = 5000 (\text{m}\ell) \cdot 1,115 \left(\frac{\text{g}}{\text{m}\ell} \right) = 5575 [\text{g}] \text{ soluție}$$

Pentru a prepara 100 g soluție sunt necesare 10 g NaOH

Pentru a prepara 5575 g soluție sunt necesare x g NaOH

$$x = \frac{5575 \times 10}{100} = 557,5 \text{ g NaOH}$$

100 g sodă caustică tehnică conțin 90 g NaOH 10 g impurități

a g sodă caustică tehnică conțin557,5 g NaOH b g impurități

$$a = \frac{557,5 \cdot 100}{90} = 619,44 \text{ g sodă caustică tehnică}$$

Exemplul 4. Câți cm^3 de alcool amilic pur trebuie amestecați cu 80 cm^3 eter etilic pur pentru a obține o soluție 30% (v/v) de eter etilic în alcool amilic?

În 100 cm^3 soluție se găsesc 30 cm^3 eter etilic și respectiv 70 cm^3 alcool amilic

În $x \text{ cm}^3$ soluție se vor găsi 80 cm^3 eter etilic și respectiv $y \text{ cm}^3$ alcool amilic

$$y = \frac{80 \cdot 70}{30} = 186,66 \text{ cm}^3 \text{ alcool amilic}$$

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

$$m = \frac{n_d}{V_s} = \frac{m_d}{M_d \cdot V_s}$$

unde: n_d = numărul de moli de substanță dizolvată din volumul V_s de soluție;

Numărul de moli de substanță dizolvată n_d se calculează cu relația:

$$n_d = \frac{m_d}{M_d}$$

în care:

m_d = masa de substanță dizolvată (exprimată în g);

M_d = masa molară a substanței dizolvate (în g/mol);

V_s = volumul de soluție (exprimat în ℓ)

Exemplul 1. Ce molaritate are soluția care conține 98 g acid sulfuric dizolvat în 500 cm^3 soluție?

Numărul de moli de acid sulfuric conținut în 500 cm^3 soluție este:

$$n_d = \frac{m_d}{M_d} = \frac{98}{98} = 1 \text{ mol}$$

în care:

m_d - masa substanței dizolvate (în g)

M_d - masa molară a substanței dizolvate (în g/mol)

500 cm^3 soluție conțin 1 mol substanță dizolvată

1000 cm^3 soluție conțin..... x moli substanță dizolvată

$$x = \frac{1000}{500} = 2 \text{ moli substanță dizolvată}$$

Soluția de acid sulfuric are concentrația 2 m

Exemplul 2. Câte grame de bicromat de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) se cântăresc pentru a prepara 2 ℓ soluție 0,1 m?

Masa molară a bicromatului de potasiu este $M = 294,19$ [g/mol]

1 ℓ soluție 0,1 m conține 29,419 g substanță dizolvată

2 ℓ soluție 0,1 m vor conține x g substanță dizolvată

$$x = 2 \cdot 29,419 = 58,838 \text{ g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Exemplul 3. Să se calculeze volumul de soluție de acid acetic de concentrație 80%, cu densitatea $\rho = 1,070 \text{ g/cm}^3$, necesar pentru prepararea a 1,5 ℓ soluție 0,25 m.

Masa molară a CH_3COOH este 60,05 [g/mol].

0,25 moli acid acetic cântăresc $60 \cdot 0,25 = 15,01$ [g]

1,5 ℓ soluție 0,25 m de acid acetic conțin $1,5 \cdot 15,01 = 22,515$ [g] acid acetic

80 g acid acetic sunt conținute în..... 100 g soluție

22,515 g acid acetic sunt conținute în..... x g soluție

$$x = \frac{22,515 \cdot 100}{80} = 28,14 \text{ g soluție } 80\%$$

$$V_{\text{soluție}} = \frac{28,14}{1,070} = 26,29 \text{ cm}^3 \text{ soluție } 80\% \text{ acid acetic}$$

Exemplul 4. Ce molaritate are o soluție de 20% acid fosforic
Masa molară a H_3PO_4 este 98 [g/mol].

Densitatea soluției de acid fosforic 20% este $\rho_{\text{soluție}} = 1,1134 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}\ell} \right]$

$$100 \text{ g soluție ocupă un volum } V_{\text{soluție}} = \frac{m_{\text{soluție}}}{\rho_{\text{soluție}}} = \frac{100 \text{ [g]}}{1,1134 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}\ell} \right]} = 89,815 \text{ [m}\ell\text{]}$$

89,815 cm^3 soluție conțin $\frac{20}{98}$ moli substanță dizolvată

1000 cm^3 soluție conțin x moli substanță dizolvată

$$x = \frac{1000 \cdot 20}{98 \cdot 89,815} = 2,272 \text{ moli acid fosforic}$$

Soluția este 2,272 molară.

c) Concentrația molară sau molalitatea unei soluții reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată, conținut într-un kg dizolvant (mol/kg).

Exemplu 1. Ce molalitate are soluția preparată prin dizolvarea a 5 g fosfor în 200 cm^3 sulfură de carbon ($\rho = 1,263$)?

Masa atomică a fosforului este 30,97

200 cm^3 sulfură de carbon cântăresc $200 \cdot 1,263 = 252,6$ [g]

5 g fosfor reprezintă $\frac{5}{30,97} = 0,161$ [moli]

252,6 g dizolvant conțin 0,161 moli de substanță dizolvată

1000 g dizolvant conțin x moli de substanță dizolvată

$$x = \frac{0,161}{252,6} \cdot 1000 = 0,637 \text{ mol/kg dizolvant}$$

Exemplul 2. Câte grame de substanță dizolvată conține un litru de soluție 0,2 molară de acid acetic, dacă densitatea soluției este aproximativ 1,008 g/cm^3 .

1 ℓ soluție cântărește $1000 \text{ [m}\ell\text{]} \cdot 1,008 \text{ [g/m}\ell\text{]} = 1008 \text{ [g]} \text{ soluție}$

0,2 moli acid acetic reprezintă $60,05 \text{ [g/mol]} \cdot 0,2 \text{ [mol]} = 12,1 \text{ [g]} \text{ acid acetic}$

1 ℓ solvent (apă distilată) cântărește 1000 [g]

1012,01 [g] soluție 0,2 molară conțin 12,01 g acid acetic 1000 [g] apă distilată

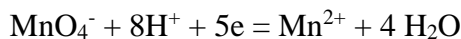
1008 [g] soluție conțin x g substanță dizolvată y [g] apă distilată

$$x = \frac{1008 \cdot 12,01}{1012,01} = 11,96 \text{ [g]} \text{ acid acetic conținut într-un litru de soluție } 0,2 \text{ molară}$$

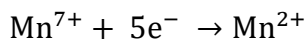
d) Concentrația normală sau **normalitatea** reprezintă numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată conținută într-un litru de soluție. Se notează cu litera n și se exprimă în echiv-gram / ℓ.

Exemplul 1. Câte grame de permanganat de potasiu sunt necesare pentru a prepara 2 ℓ soluție 0,1 n, utilizată în reacții redox ce decurg în mediu puternic acid

Reacția chimică este:



Manganul primește 5e^- și își schimbă numărul de oxidare de la +7 la +2:



Masa molară a KMnO_4 este $M = 158,037$ [g/mol]

Echivalentul-gram al permanganatului de potasiu este:

$$E = \frac{M}{5} = \frac{158,037}{5} = 31,607 \text{ [g]}$$

1 ℓ soluție 0,1 n de permanganat de potasiu conține

$$0,1 \cdot E_g = \frac{31,607}{10} = 3,1606 \text{ g substanță dizolvată}$$

2 ℓ soluție 0,1 n conțin $2 \cdot 3,1606 = 6,3214$ [g]

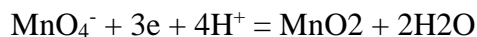
Pentru a prepara 2 ℓ soluție 0,1 n se cântăresc 6,3214 g permanganat de potasiu

Observație: Echivalentul gram al permanganatului de potasiu se calculează în funcție de pH-ul mediului în care se desfășoară reacția (adică în funcție de numărul de electroni câștigați

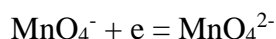
- în mediu puternic acid KMnO_4 acționează astfel



- în mediu neutru:



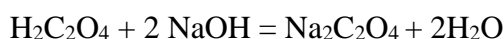
- în mediu alcalin



Factorul de normalitate este un factor de corecție care exprimă abaterea concentrației normale aproximative a unei soluției față de concentrația normală a soluției etalon. Factorul de normalitate se determină prin titrare.

Exemplul 1. Ce normalitate și ce factor de normalitate are o soluție de acid oxalic care conține 1,5758 g substanță dizolvată în 250 cm^3 soluție dacă acidul se neutralizează total în reacția cu hidroxidul de sodiu.

Reacția chimică este :



Masa moleculară a $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ este $M = 126,05$

Echivalentul-gram al acidului oxalic este: $E = \frac{M}{2} = \frac{126,065}{2} = 63,032$ [g/mol]

250 cm^3 soluție conțin $\frac{1,5758}{63,032}$ echivalenți gram de substanță

1000 cm^3 soluție conțin x echivalenți gram de substanță

$$x = \frac{1000 \cdot 1,5758}{250 \cdot 63,032} = 0,1 \text{ [echiv - g]}$$

Soluția este exact 0,1 n, deci factorul de normalitate $f_{0,1n} = 1$. Soluția de acid oxalic este o soluție etalon.

e) Titrul soluțiilor reprezintă cantitatea de substanță dizolvată, exprimată în grame, dintr-un mililitru de soluție.

Titrul unei soluții se poate calcula din *normalitatea* acesteia:

$$T = \frac{n \cdot E_g}{1000}$$

în care:

n este normalitatea soluției, echiv-g/ℓ

E_g este echivalentul-gram al substanței dizolvate, g/echiv-g

Titrul unei soluții se poate calcula din *molaritatea* acesteia:

$$T = \frac{m \cdot M}{1000}$$

în care:

m este molaritatea soluției, mol/ℓ

M este masa molară a substanței dizolvate, g/mol

$m \cdot M$ reprezintă cantitatea de substanță dizolvată exprimată în grame dintr-un litru de soluție.

Una dintre metodele de analiză cantitativă folosite pentru determinarea concentrației unei soluții este metoda titrimetrică. Metodele titrimetrice de analiză se bazează pe măsurarea exactă a volumului unei soluții de reactiv, de concentrație cunoscută, care se adaugă treptat în soluția de analizat până la transformarea completă a substanței de analizat.

În orice titrare se folosesc două soluții:

- *soluția standard* sau soluția *etalon* sau *titrant* - este soluția de concentrație cunoscută;
- *soluția de analizat* este soluția a cărei concentrație nu se cunoaște (specia chimică de analizat se numește *titrat*).

În timpul oricărei titrări are loc o *reacție chimică cantitativă* care trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să se desfășoare cantitativ și să fie stoechiometrică, să se desfășoare cu viteză suficient de mare, să nu fie însoțită de reacții secundare, iar sfârșitul titrării (punctul de echivalență) să poată fi pus ușor în evidență prin modificarea bruscă a unei proprietăți fizice sau chimice a sistemului.

Punctul de echivalență reprezintă momentul titrării când cei doi reactanți aflați în soluția etalon și respectiv în soluția de analizat se află în cantități echivalente. Volumul de soluție etalon (titrant) care corespunde atingerii punctului de echivalență se numește *volum de echivalență* (V_e).

Pentru determinarea practică a punctului final al titrării se pot utiliza metode chimice și metode instrumentale. Metodele chimice sau vizuale de titrare se bazează pe folosirea de indicatori (substanțe chimice care își modifică o proprietate ușor observabilă, cel mai frecvent culoarea, cât mai aproape de punctul de echivalență). *Indicatorii acido-bazici* sau *de pH* sunt de obicei acizi slabi sau baze slabe organice a căror structură electronică se modifică în funcție de pH-ul soluției analizate după cum sunt donori sau acceptori de protoni. Acțiunea unui indicator acido-bazic se explică prin *culorile diferite* (spectrele de absorbție diferite) pe care le au *forma neionizată* și respectiv *forma ionizată* a indicatorului.

Schimbarea culorii indicatorului nu se face brusc la un anumit pH, ci gradat, într-un interval de pH, numit *domeniul de viraj al indicatorului* (intervalul de pH în care se schimbă culoarea indicatorului).

Tabelul 1. Indicatori acido-bazici de culoare

Indicatorul	Domeniul de viraj, pH	Schimbarea culorii
metiloranj	3,10 ÷ 4,40	roșu → galben
fenolftaleină	8,20 ÷ 10,00	incolor → roșu
turnesol	4,70 ÷ 8,20	roșu → albastru
roșu de metil	4,40 ÷ 6,20	roșu → galben
albastru de bromtimol	6,00 ÷ 7,60	galben → albastru
albastru de bromfenol	3,00 ÷ 4,60	galben → albastru

Partea experimentală. Determinarea concentrației unei soluții de HCl

Aparatură și reactivi:

- cilindri gradați sau biurete;
- baloane cotate de 1000 mL.
- soluție tehnică de HCl 37%;
- apă distilată.
- soluție NaOH 0,1 n
- soluție de indicator acido-bazic (roșu de metil)

Prepararea și titrarea soluției de HCl 0,1 n

Acidul clorhidric nu este o substanță etalon deoarece în stare pură este un gaz și ca urmare soluțiile apoase concentrate își schimbă treptat concentrația. Din această cauză soluția de HCl preparată are o concentrație aproximativă. Concentrația exactă se determină prin titrare cu o soluție de NaOH sau Na₂CO₃.

Acidul clorhidric este un acid monoprotic și în consecință masa sa moleculară este egală cu echivalentul său gram, respectiv 36,5. Soluția de acid clorhidric concentrată are concentrația maximă 37% și densitatea 1,19 g/cm³.

Pentru a prepara 1 ℓ soluție de HCl 0,1 n sunt necesari 0,1 echivalenți-gram de acid clorhidric, adică 3,65 g HCl pur. Volumul de soluție HCl 37% și ρ = 1,19 g/cm³ în care se găsesc cele 3,65 g acid se determină 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:

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

Mod de lucru

- din soluția de HCl ≈ 0,1 n preparată se măsoară cu pipeta sau biureta probe având volumul v_{HCl} egal cu 5, 10, 15, 20 ml care se introduc în flaconul Erlenmeyer folosit pentru titrare.

- se diluează cu aproximativ 50 ml apă distilată
- se adaugă 2-3 picături de roșu de metil
- se titrează cu soluția de NaOH din biuretă până când soluția din flaconul de titrare își modifică culoarea de la roșu la galben-portocaliu.
- se citește din biuretă volumul de NaOH consumat (v_{NaOH} , ml)

Calculul rezultatelor

Conținutul de HCl din soluția analizată, exprimat în g HCl/ ℓ se determină cu relația

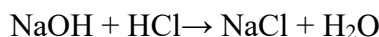
$$\frac{\text{g HCl}}{\ell} = T_{\text{HCl}} \cdot 1000 = \frac{v_{\text{NaOH}} \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{gHCl}}}{E_{\text{gNaOH}} \cdot v_{\text{HCl}}} \cdot 1000$$

Exemplu de calcul:

Soluțiile folosite la *titrare* sunt:

- soluția de NaOH care este *soluția standard* sau *soluția etalon* sau *titrant* – a cărei concentrație este cunoscută
- soluția de HCl care este *soluția de analizat* – a cărei concentrație nu se cunoaște

Reacția care are loc la titrare este:



Punctul de echivalență reprezintă momentul titrării când cei doi reactanți aflați în: soluția etalon (NaOH) și în soluția de analizat (HCl) se află în cantități echivalente, reacționând total:

$$e_{\text{NaOH}} = e_{\text{HCl}}$$

unde: e_{NaOH} reprezintă numărul de echivalenți-gram de NaOH care au reacționat;

e_{HCl} reprezintă numărul de echivalenți-gram de HCl care au reacționat.

Volumul de soluție etalon folosit la titrare, care corespunde atingerii punctului de echivalență se numește *volum de echivalență* (V_e).

Volumul v (în ml) de soluție de NaOH necesar pentru titrarea celor $v_{\text{HCl}} = 10$ ml soluție de HCl, determinat *experimental*, este $v_{\text{NaOH}} = 10,50$ ml.

1) Despre *soluția etalon de hidroxid de sodiu* folosită la titrare se cunosc următoarele:

Masa molară a NaOH:

$$M_{\text{NaOH}} = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ (g/mol)}$$

Echivalentul-gram al hidroxidului de sodiu, NaOH se calculează cu relația:

$$E_{\text{gNaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{\text{nr. H}^+ \text{ acceptați}} = \frac{40}{1} = 40 \text{ (g)}$$

Concentrația normală a soluției de hidroxid de sodiu NaOH este $n_{\text{NaOH}} = 0,1$ (echiv-g / ℓ)

Titrul soluției de NaOH 0,1 n este:

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{gNaOH}}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 40}{1000} = 0,004 \left(\frac{\text{g NaOH}}{\text{ml}} \right)$$

Volumul de soluție de NaOH 0,1 n folosit în experiment, determinat experimental la sfârșitul titrării este: $v_{\text{NaOH}} = 10,50$ ml.

Masa de NaOH dizolvat m_{dNaOH} care se găsește în volumul $v_{\text{NaOH}} = 10,50$ (ml) de soluție este:

$$m_{\text{dNaOH}} = T_{\text{NaOH}} \cdot v_{\text{NaOH}} = 0,004 \left(\frac{\text{g NaOH}}{\text{m}\ell} \right) \cdot 10,50 \text{ (m}\ell) = 0,042 \text{ g NaOH}$$

2) Despre soluția de HCl folosită la titrare, a cărei concentrație trebuie determinată, se știu următoarele:
Masa molară a acidului clorhidric, HCl:

$$M_{\text{HCl}} = 35,5 + 1 = 36,5 \text{ (g/mol)}$$

Echivalentul-gram al acidului clorhidric, HCl (acid monoprotic) se calculează cu relația:

$$E_{\text{gHCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{\text{nr. H}^+ \text{ cedați}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ (g)}$$

Volumul v_{HCl} de soluție HCl $\approx 0,1$ n folosită în experiment este $v_{\text{HCl}} = 10 \text{ m}\ell$

Nu se cunosc:

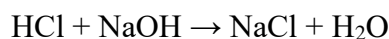
- valoarea exactă a concentrației normale a soluției de HCl: $n_{\text{HCl}} = ?$ (echiv-g / ℓ)

- valoarea exactă a titrului soluției de HCl folosită la titrare $T_{\text{HCl}} = ?$ (mg/ℓ)

- cantitatea de acid clorhidric m_{dHCl} conținută în volumul $v_{\text{HCl}} = 10 \text{ m}\ell$ de soluție HCl $\approx 0,1$ n

$$m_{\text{dHCl}} = T_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HCl}} = ? \text{ g HCl}$$

Pentru a calcula titrul soluției de HCl se aplică legea echivalenților pentru reacția:



Substanțele reacționează între ele în cantități (m_{dNaOH} și respectiv m_{dHCl}) care sunt direct proporționale cu echivalenții lor gram (E_{gNaOH} și respectiv E_{gHCl}).

$$\frac{m_{\text{dNaOH}}}{E_{\text{gNaOH}}} = \frac{m_{\text{dHCl}}}{E_{\text{gHCl}}}$$

$$1 E_{\text{gNaOH}} \dots\dots\dots 1 E_{\text{gHCl}}$$

$$m_{\text{dNaOH}} = T_{\text{NaOH}} \cdot v_{\text{NaOH}} \text{ (g NaOH)} \dots\dots\dots m_{\text{dHCl}} = T_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HCl}} \text{ (g HCl)}$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{T_{\text{NaOH}} \cdot v_{\text{NaOH}}}{v_{\text{HCl}}} \cdot \frac{E_{\text{gHCl}}}{E_{\text{gNaOH}}}$$

$$E_{\text{gNaOH}} = 40 \text{ g NaOH} \dots\dots\dots E_{\text{gHCl}} = 36,50 \text{ g HCl}$$

$$m_{\text{dNaOH}} = 0,004 \left(\frac{\text{g NaOH}}{\text{m}\ell} \right) \cdot 10,50 \text{ (m}\ell) = 0,042 \text{ g NaOH} \dots\dots\dots m_{\text{dHCl}} = T_{\text{HCl}} \left(\frac{\text{g HCl}}{\text{m}\ell} \right) \cdot 10 \text{ (m}\ell)$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{T_{\text{NaOH}} \cdot v_{\text{NaOH}}}{v_{\text{HCl}}} \cdot \frac{E_{\text{gHCl}}}{E_{\text{gNaOH}}} = \frac{0,004 \cdot 10,50}{10} \cdot \frac{36,50}{40} = 0,0038325 \left(\frac{\text{g HCl}}{\text{m}\ell} \right)$$

Concentrația normală a soluției de HCl n_{HCl} se determină cu relația:

$$n_{\text{HCl}} = \frac{T_{\text{HCl}} \cdot 1000}{E_{\text{gHCl}}} = \frac{0,0038325 \left(\frac{\text{g HCl}}{\text{m}\ell} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{m}\ell}{\ell} \right)}{36,5 \left(\frac{\text{g}}{\text{echiv-g HCl}} \right)} = 0,105 \left(\frac{\text{echiv-g HCl}}{\ell \text{ soluție}} \right)$$

Se verifică rezultatul obținut pentru n_{HCl} scriind *legea echivalențelor*:

$$\frac{m_{\text{dNaOH}}}{E_{\text{gNaOH}}} = \frac{m_{\text{dHCl}}}{E_{\text{gHCl}}} \Leftrightarrow e_{\text{NaOH}} = e_{\text{HCl}}$$

La punctul de echivalență numărul de echivalenți-gram de NaOH care au reacționat e_{NaOH} trebuie să fie egal cu numărul de echivalenți-gram de HCl care au reacționat e_{HCl} .

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{e_{\text{NaOH}}}{v_{\text{NaOH}}} \Rightarrow e_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot v_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{e_{\text{HCl}}}{v_{\text{HCl}}} \Rightarrow e_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HCl}}$$

La punctul de echivalență:

$$e_{\text{NaOH}} = e_{\text{HCl}} \Leftrightarrow n_{\text{NaOH}} \cdot v_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HCl}}$$

$$0,1 \left(\frac{\text{echiv-g NaOH}}{\ell \text{ soluție}} \right) \cdot \frac{10,50}{1000} (\ell \text{ soluție}) = 0,105 \left(\frac{\text{echiv-g HCl}}{\ell \text{ soluție}} \right) \cdot \frac{10}{1000} (\ell \text{ soluție})$$

Conținutul de HCl din soluția analizată, exprimat în g HCl/ ℓ se determină cu relația

$$\frac{\text{g HCl}}{\ell} = T_{\text{HCl}} \cdot 1000 = \frac{v_{\text{NaOH}} \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{gHCl}}}{E_{\text{gNaOH}} \cdot v_{\text{HCl}}} \cdot 1000 = 3,8325$$

Datele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. det.	Soluția de NaOH			Soluția de HCl		
	v_{NaOH} (ml)	n_{NaOH} (echiv-g/l)	T_{NaOH} (g/ml)	v_{HCl} (ml)	T_{HCl} (g/ml)	n_{HCl} (echiv-g/l)
1	10,50	0,10	0,004	10	0,0038325	0,105
2

LII. DETERMINAREA DURITĂȚII APEI.

În formele ei naturale, apa nu este pură, deoarece dizolvă o parte din substanțele cu care vine în contact.

Apele de suprafață conțin gaze dizolvate (O_2 , CO_2 , N_2 , H_2S etc.), săruri solubile ale metalelor alcaline (Na, K) și alcalino-pământoase (Ca, Mg) sub formă de carbonați, bicarbonați, cloruri, sulfati, fosfați, azotați, silicați etc., precum și substanțe organice. Conținutul în aceste componente variază în limite largi de la o sursă la alta. În cazul folosirii acestor ape în industrie unele dintre aceste impurități pot provoca o serie de efecte nedorite: formarea crustei (piatră de cazan) în cazanele de vapori sau pe conducte, coroziunea suprafețelor metalice cu care vine în contact. De aceea o condiție de bază pentru folosirea apei în scopuri industriale o constituie îndepărtarea sărurilor, în special a sărurilor de calciu și magneziu care dau duritatea apei.

Procesul de eliminare a tuturor cationilor și anionilor din apă se numește *demineralizare*, iar procesul prin care se îndepărtează numai ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} , ioni care conferă apei duritate, poartă numele de *dedurizare*.

Compoziția apelor se apreciază pe baza analizelor de laborator, exprimându-se:

- sub forma unor *mărimi globale*: suspensii totale (totalitatea substanțelor insolubile din apă, care pot persista mai mult sau mai puțin timp în suspensie și care se pot separa prin filtrare, centrifugare sau sedimentare); reziduu fix (reprezintă totalitatea substanțelor anorganice și organice dizolvate în apă care nu sunt volatile la temperatura de $105^\circ C$.); substanțe organice; alcalinitate (dată de prezența bicarbonaților alcalini și alcalino-pământoși și a carbonaților alcalini); duritate.

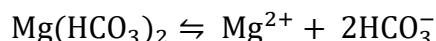
- pe baza unor componente chimice (conținut de CO_2 ; conținut de O_2 dizolvat; conținut de H_2S și sulfuri; conținut de cationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} etc), conținut de anioni (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) etc).

Cel mai adesea în industrie, calitatea apei se apreciază pe baza indicatorului numit *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 dissociate în ioni în apă, sunt:

- dicarbonații de calciu și de magneziu: $Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$



- clorurile de calciu și de magneziu: $CaCl_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2Cl^-$



- sulfatii de calciu și de magneziu: $CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$



În funcție de comportarea la încălzire ($95^0 - 100^0 C$) a acestor săruri duritatea totală a apei D_T cuprinde:

- *duritatea temporară* D_t se datorează bicarbonaților de calciu și magneziu; dicarbonații sunt instabili termic și se descompun la fierberea apei în carbonați insolubili:



- *duritatea permanentă* D_p se datorează clorurilor și sulfatilor de calciu și de magneziu care sunt stabile termic și nu se descompun prin fierberea apei.

Pentru a exprima cantitativ duritatea unei ape se folosesc următoarele unități de măsură: gradul de duritate german ($^{\circ}\text{dG}$), gradul de duritate francez ($^{\circ}\text{dF}$) și miliechivalentul-gram CaO/ℓ apă.

Un *grad de duritate german* reprezintă cantitatea de săruri solubile de calciu și de magneziu dintr-un litru de apă care este echivalentă cu 10 mg CaO/ℓ apă sau cu 7,19 mg MgO/ℓ apă.

Un *grad de duritate francez* reprezintă cantitatea de săruri solubile de calciu și de magneziu dintr-un litru de apă care este echivalentă cu 10 mg CaCO_3/ℓ apă sau cu 8,4 mg MgCO_3/ℓ apă.

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

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

$$1^{\circ}\text{dF} = 0,56^{\circ}\text{dG} = 0,189 \text{ mechiv-g CaO} / \ell \text{ apă}$$

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

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

Determinarea durității apei

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

1. Determinarea durității temporare, D_t

Duritatea temporară, D_t , reprezintă cantitatea de dicarbonați de calciu și de magneziu dintr-un litru apă.

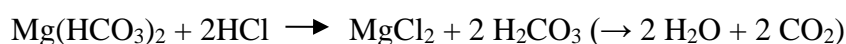
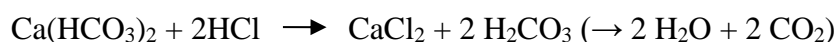
Reactivi și aparatură de laborator:

- pahare Erlenmayer;
- pipete gradate și pipete cu bulă;
- biurete simple sau biurete semiautomate;
- soluție de HCl 0,1 n;
- metiloranj;
- apa de analizat

Modul de lucru:

Duritatea temporară D_t , datorată dicarbonaților de Ca și Mg, se determină prin titrarea apei cu o soluție etalon de HCl 0,1 n. Ca indicator acido-bazic se folosește metiloranjul.

În timpul titrării au loc reacțiile:



Într-un pahar Erlenmayer se introduc 100 ml apă de analizat. Se adaugă 2 – 3 picături de metiloranj (soluția devine *galbenă* deoarece apa are un pH slab bazic) și se titrează cu o soluție de HCl 0,1 n aflată în biuretă, până când culoarea soluției devine *portocalie*. În acest moment s-a atins punctul de echivalență. Se citește cu precizie volumul de soluție de HCl 0,1 n utilizat la titrare (V_{HCl}).

Modul de calcul:

Soluțiile folosite la titrare sunt:

- *soluția de analizat - apă* de la robinet în care se găsesc dizolvați bicarbonații de Ca și de Mg într-o cantitate necunoscută. La această soluție se știe doar volumul: $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ ml de apă

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

- concentrația normală: $n_{\text{HCl}} = 0,1$ (echiv – g / ℓ)

- titrul: $T_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{gHCl}}}{1000} = \frac{0,1 \text{ (echiv-g / ℓ)} \cdot 36,5 \text{ (g / echiv-g)}}{1000 \text{ (ml / ℓ)}} = 0,00365 \text{ (g / ml)}$

- volumul de soluție de HCl 0,1 n necesar pentru neutralizarea dicarbonaților de calciu și magneziu conținuți în cei 100 ml de apă folosită în experiment (V_{HCl}). Acest volum se determină experimental, fiind cunoscut la sfârșitul titrării.

Exemplu de calcul:

Se consideră că la titrarea unui volum de apă de 100 ml se consumă un volum $V_{\text{HCl}} = 3,2$ (ml). Cantitatea de HCl exprimată în grame ($m_{\text{d,HCl}}$) conținută în volumul $V_{\text{HCl}} = 3,2$ (ml) de de soluție de HCl 0,1 n folosit la titrare este:

$$m_{\text{d,HCl}} = T_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0,00365 \text{ (g / ml)} \cdot 3,2 \text{ (ml)} = 0,01168 \text{ g HCl}$$

Se consideră că în cei 100 ml de apă potabilă supuși analizei se găsesc $e_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}$ echivalenți-gram de dicarbonat de calciu și respectiv $e_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}$ echivalenți-gram de dicarbonat de magneziu. Conform legii echivalențelor aceștia vor reacționa la titrare cu $e_{\text{HCl}} = e_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} + e_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}$ echivalenți-gram de HCl:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ Eg } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \dots\dots\dots 1 \text{ Eg}_{\text{HCl}} \dots\dots\dots 1 \text{ Eg CaO} \\ e_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} \dots\dots\dots x \text{ echiv-g de HCl} \dots\dots\dots x \text{ echiv-g de CaO} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ Eg } \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \dots\dots\dots 1 \text{ Eg}_{\text{HCl}} \dots\dots\dots 1 \text{ Eg CaO} \\ e_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} \dots\dots\dots y \text{ echiv-g de HCl} \dots\dots\dots y \text{ echiv-g de CaO} \end{array}$$

Se calculează cantitatea de CaO 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. Numărul de echivalenți-gram de CaO este egal cu suma dintre numărul de echivalenți-gram de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ și numărul de echivalenți-gram de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$:

$$e_{\text{CaO}} = e_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} + e_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = e_{\text{HCl}}$$

$$1 \text{ Eg}_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ (g HCl)} \dots\dots\dots 1 \text{ Eg}_{\text{CaO}} = \frac{M_{\text{CaO}}}{1 \cdot 2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ (g CaO)}$$

$$m_{d,HCl} = T_{HCl} \cdot V_{HCl} = 0,01168 \text{ (g HCl)} \dots\dots\dots x \text{ (g CaO)}$$

$$x = \frac{T_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot E_{gCaO}}{E_{gHCl}} = \frac{0,00365 \text{ (g/ml)} \cdot 3,2 \text{ (ml)} \cdot 28 \text{ (g/echiv - g)}}{36,5 \text{ (g/echiv - g)}}$$

$$x = 0,00896 \text{ (g CaO / 100 ml apă)} = 8,96 \text{ (mg CaO / 100 ml apă)} = 0,32 \text{ (mechiv-g CaO / 100 ml apă)}$$

$$e_{CaO} = \frac{x}{E_{gCaO}} = \frac{8,96 \text{ (mg CaO / 100 ml apă)}}{28 \text{ (mg / mechiv-g)}} = 0,32 \text{ (mechiv-g de CaO / 100 ml apă)}$$

În cei 100 ml de apă analizată se găsesc în total 0,32 mechiv-g de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ și $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, cărora le corespund 0,32 mechiv-g CaO „echivalent”.

Deoarece duritatea temporară reprezintă cantitatea de dicarbonați de calciu și de magneziu dintr-un litru de apă, se calculează cantitatea de CaO echivalentă cu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ și $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ care se găsesc în 1 l apă de analizat.

Dacă în 100 ml apă analizată se găsește o cantitate de dicarbonați de calciu și magneziu echivalentă cu 8,96 mg CaO, în 1 l apă analizată se va găsi o cantitate de dicarbonați de calciu și magneziu de zece ori mare, echivalentă cu 89,6 (mg CaO / l apă) respectiv

$$e_{CaO} = \frac{y}{E_{gCaO}} = \frac{89,6 \text{ (mg CaO / l apă)}}{28 \text{ (mg / mechiv - g)}} = 3,2 \text{ (mechiv - g CaO / l apă)}$$

Știind că: 1 °dG = 10 mg CaO / l apă se poate calcula duritatea temporară:

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

$$D_t \dots\dots\dots y = 89,6 \text{ mg CaO / l apă}$$

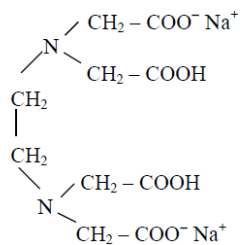
$$D_t = \frac{y}{10} = \frac{89,6}{10} = 8,96 \text{ (} ^\circ\text{dG)}$$

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. det.	V_{H_2O} (ml)	n_{HCl} (echiv-g / l)	T_{HCl} (g / ml)	V_{HCl} (ml)	D_t (°dG)
1	100	0,1	0,00365	3,2	8,96

2. Determinarea durității totale, D_T

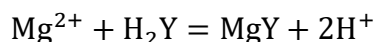
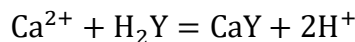
Duritatea totală, D_T , datorată dicarbonaților, clorurilor și sulfatilor de Ca și Mg, se determină prin titrarea apei cu o soluție etalon de complexon III 0,01 m, la pH = 10, în prezența indicatorului negru eriocrom T.



Complexon III

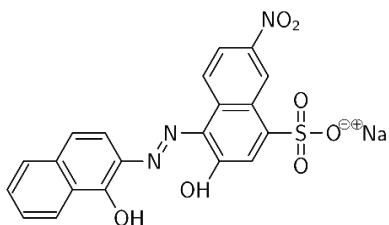
(sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic)

În timpul titrării complexonul III reacționează (complexează) cu ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} , conform reacțiilor:



unde: H_2Y este complexonul III, CaY este complexonatul de calciu, MgY este complexonatul de magneziu.

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



Indicator negru eriocrom T

Reactivi 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);
 $M_{\text{CIII}} = 372,25$ (g/mol); $E_{\text{gCIII}} = 372,25 / 2 = 186,125$ (g/echiv-g)
- indicator: negru eriocrom T pulbere;
- soluție tampon: într-un balon cotat de 1 l se introduc 54 g NH_4Cl , se adaugă 350 ml soluție de NH_3 25% și se aduce cu apă distilată până la cota de 1 l;
- apă distilată și apă potabilă

Mod de lucru:

Se măsoară cu pipeta 25 ml apă de analizat și se introduc într-un pahar Erlenmayer. Se adaugă 2 ml soluție tampon (pentru a ajusta pH-ul soluției la valoarea $\text{pH} = 10$) și aproximativ 0,1 g indicator negru eriocrom T (soluția devine roșie, dovedind existența ionilor de Ca^{2+} și de Mg^{2+} în apă). Se titrează cu o 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 0,01 m consumat la titrarea celor 25 ml apă de analizat.

Mod de calcul

Calculul durtății totale, exprimată în grade germane de durtate, se bazează pe legea echivalenților:

$$1 \text{ Eg}_{\text{CIII}} = \frac{M_{\text{CIII}}}{2} = \frac{372,25}{2} = 186,125 \text{ (g CIII)} \dots\dots\dots 1 \text{ Eg}_{\text{CaO}} = \frac{M_{\text{CaO}}}{1 \cdot 2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ (g}$$

CaO)

$$m_{\text{d,CIII}} = T_{\text{CIII}} \cdot V_{\text{CIII}} = 0,0037225 \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right) \cdot 5,8 \text{ (ml)} = 0,02159 \text{ (g CIII)} \dots\dots x \text{ (g CaO echivalent)}$$

$$x = \frac{T_{\text{CIII}} \cdot V_{\text{CIII}} \cdot \text{Eg}_{\text{CaO}}}{\text{Eg}_{\text{CIII}}} = \frac{0,0037225 \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right) \cdot 5,8 \text{ (ml)} \cdot 28 \left(\frac{\text{g}}{\text{echiv-g}} \right)}{186,125 \left(\frac{\text{g}}{\text{echiv-g}} \right)} = 0,003248 \text{ (g CaO / 25 ml apă brută)}$$

$$x = 0,003248 \text{ g CaO / 25 ml apă} = 3,248 \text{ mg CaO / 25 ml apă} = 0,116 \text{ mechiv-g CaO / 25 ml apă}$$

În cei 25 ml de apă supuși analizei se găsesc în total 0,116 mechiv-g de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 și MgCl_2 cărora le corespund 0,116 mechiv-g de CaO echivalent.

Se calculează cantitatea de CaO (necesară calculării gradelor de durtate germane) echivalentă cu cantitățile de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 care se găsesc în 1 ℓ de apă de analizat.

Dacă în 25 ml apă...se găsește o cantitate de săruri solubile de calciu și magneziu echivalentă cu ...3,248 mg CaO

În 1 ℓ apăse va găsi o cantitate de săruri solubile de calciu și magneziu echivalentă cu y mg CaO

$$y = \frac{1000 \cdot 3,248}{25} = 40 \cdot 3,248 = 129,92 \text{ (mg CaO echivalent / ℓ apă brută)}$$

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

$$\frac{1 \text{ } ^\circ\text{dG} \dots\dots\dots 10 \text{ mg CaO / 1 ℓ apă}}{D_T \dots\dots\dots y = 129,92 \text{ mg CaO / 1 ℓ apă}}$$

$$D_T = \frac{129,92}{10} = 12,992 \text{ (} ^\circ\text{dG)}$$

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. det.	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (ml)	m_{CIII} (moli / ℓ)	T_{CIII} (g / ml)	V_{CIII} (ml)	D_T (°dG)
1	25	0,01	0,003725	5,8	12,992

Se calculează numărul de miliechivalenți-gram de dicarbonați, sulfatați și cloruri de calciu și de magneziu dintr-un litru de apă analizată.

$$e_{\text{CaO}} = e_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} + e_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} + e_{\text{CaCl}_2} + e_{\text{MgCl}_2} + e_{\text{CaSO}_4} + e_{\text{MgSO}_4} = \frac{m_{\text{CaO}}}{E_{\text{gCaO}}} = \frac{y}{E_{\text{gCaO}}} =$$

$\frac{129,92 \text{ (mg / l apă)}}{28 \text{ (mg / mechiv-g)}} = 4,64 \text{ (mechiv-g de CaO / l apă potabilă)} = 4,64 \text{ (mechiv-g de dicarbonați, sulfați și cloruri de calciu și de magneziu / l apă)}$

$e_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}$ reprezintă numărul de miliechivalenți-gram de dicarbonat de calciu dintr-un litru de apă

$e_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}$ reprezintă numărul de miliechivalenți-gram de dicarbonat de magneziu dintr-un litru de apă

e_{CaCl_2} reprezintă numărul de miliechivalenți-gram de clorură de calciu dintr-un litru de apă

e_{MgCl_2} reprezintă numărul de miliechivalenți-gram de clorură de magneziu dintr-un litru de apă

e_{CaSO_4} reprezintă numărul de miliechivalenți-gram de sulfat de calciu dintr-un litru de apă

e_{MgSO_4} reprezintă numărul de miliechivalenți-gram de sulfat de magneziu dintr-un litru de apă

e_{CaO} reprezintă numărul de miliechivalenți-gram de CaO (cantitatea de CaO echivalentă cu dicarbonații, sulfații și clorurile de calciu și de magneziu dintr-un litru de apă).

Deci într-un litru de apă se găsesc 4,64 mechiv-g de dicarbonați, sulfați și cloruri de calciu și de magneziu (cărora le corespund 4,64 mechiv-g de CaO „echivalent”).

3. Determinarea durității permanente, D_p

Duritatea permanentă, D_p , reprezintă cantitatea de cloruri și sulfați de calciu și de magneziu dintr-un litru de apă (săruri care sunt stabile termic și nu se descompun prin fierberea apei).

Duritatea permanentă, D_p , se calculează ca diferență dintre duritatea totală (D_T) și duritatea temporară (D_t) determinate anterior:

$$D_p = D_T - D_t = 12,992 - 8,96 = 4,032 \text{ (}^{\circ}\text{dG)}$$

Se calculează numărul de miliechivalenți-gram de sulfați și cloruri de calciu și de magneziu dintr-un litru de apă potabilă (se cunosc numărul numărul de miliechivalenți-gram de dicarbonați, sulfați și cloruri de calciu și de magneziu dintr-un litru de apă determinat la *punctul 2* și respectiv numărul de miliechivalenți-gram de dicarbonați de calciu și magneziu determinați la *punctul 1*).

$$e_{\text{CaO}} = e_{\text{CaCl}_2} + e_{\text{MgCl}_2} + e_{\text{CaSO}_4} + e_{\text{MgSO}_4} = 4,64 - 3,2 = 1,44 \text{ mechiv-g / l apă de canal}$$

Deci, într-un litru de apă potabilă se găsesc 1,44 mechiv-g de sulfați și cloruri de calciu și de magneziu (cărora le corespund 1,44 mechiv-g de CaO „echivalent”).

L IV. VARIAȚIA CONDUCTIVITĂȚII UNOR SOLUȚII DE ELECTROLIT CU CONCENTRAȚIA

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți se poate exprima cantitativ printr-o serie de mărimi electrice: *rezistența electrică* (R), *rezistența specifică* sau *rezistivitatea* (ρ), *conductanța electrică specifică* sau *conductivitatea* σ , *conductivitatea molară* Λ_m , *conductivitatea echivalentă* Λ_e și *conductivitatea limită* Λ_∞).

Rezistența electrică se calculează cu relația:

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

în care:

R = *rezistența electrică* a soluției de electrolit (Ω);

ρ = *rezistența specifică* sau *rezistivitatea* electrolitului ($\Omega \cdot \text{cm}$);

ℓ = lungimea coloanei de lichid dintre electrozi (cm);

S = aria secțiunii transversale a coloanei de lichid (cm^2).

Inversul rezistenței electrice se numește *conductanță electrică* (C) și se exprimă în siemens ($1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$):

$$C = \frac{1}{R} \quad (2)$$

Conductanța electrică a conductorilor ionici se măsoară folosind curent alternativ pentru a evita efectul electrolizei.

Rezistența specifică sau *rezistivitatea* (ρ) reprezintă rezistența electrică a unui volum de soluție de electrolit de 1 cm^3 (rezistența electrică a unei coloane de soluție de electrolit având lungimea de 1 cm și secțiunea de 1 cm^2) când se aplică o tensiune de un volt.

Mărimea inversă a rezistivității (ρ) se numește *conductanță specifică* sau *conductivitate* (σ) și se exprimă în $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ sau $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S} \quad (3)$$

Conductanța specifică sau *conductivitatea* (σ) unei soluții de electrolit reprezintă conductanța unui volum de soluție de 1 cm^3 (reprezintă conductanța unei coloane de soluție de electrolit având lungimea de 1 cm și secțiunea de 1 cm^2).

Conductivitatea (σ) soluțiilor de electroliți depinde de:

- concentrația soluției: atât în cazul electroliților tari cât și în cazul electroliților slabi conductivitatea electrică scade o dată cu creșterea concentrației electrolitului. La electroliții slabi descreșterea valorii coeficientului de conductibilitate f_c o dată cu creșterea concentrației de electrolit se explică prin micșorarea numărului de ioni liberi din soluție ca urmare a deplasării echilibrului reacției de ionizare spre formarea de molecule nedisociate. La electroliții tari descreșterea valorii coeficientului de conductibilitate f_c o dată cu creșterea concentrației de electrolit se datorează scăderii mobilității ionilor ca urmare a intensificării interacțiunilor electrostatice dintre ei.

Conductivitatea soluțiilor se măsoară în laborator cu aparate numite *conductometre*.

Unitatea de măsură a conductivității electrice este *Siemens pe metru* ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)

Aparatură și reactivi necesari

- soluții de acid acetic de concentrații: 1n; 0,1 n; 0,01 n; 0,001 n și 0,0001 n
- soluții de NaCl de concentrații: 1n; 0,1 n; 0,01 n; 0,001 n și 0,0001 n
- conductometru
- pahar Berzelius pentru proba în care se introduce soluția
- pipete

Mod de lucru

- Se vor pregăti soluții cu concentrații variabile de acid acetic și respectiv clorură de sodiu
- se calibrează aparatul cu apă distilată
- se vor turna pe rând într-un pahar de sticlă soluțiile de electrolit preparate și se va măsura pentru fiecare soluție în parte conductivitatea (prin introducerea electrodului în proba de soluție de analizat);
- se citește valoarea conductivității pe scala conductometrului

Interpretarea rezultatelor

- se va urmări dependența conductivității electrolitului funcție de concentrația acestuia (tabelul 1);
- se va reprezenta grafic variația conductivității electrice în funcție de concentrația soluțiilor analizate;
Cu ajutorul graficului se va determina concentrația necunoscută a unei soluții prin măsurarea conductivității acesteia.

Tabelul nr. 1. Conductivitatea soluțiilor unui electrolit slab (acid acetic) la 25°C

Concentrația soluției analizate	Conductivitatea soluției ($S \cdot m^{-1}$)
0.001 n	
0.01 n	
0.1 n	
1 n	

Tabelul nr. 2. Conductivitatea soluțiilor unui electrolit tare (NaCl) la 25°C

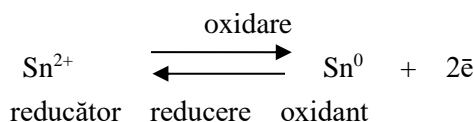
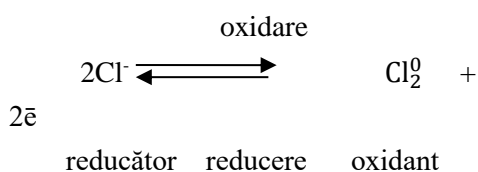
Concentrația soluției analizate	Conductivitatea soluției ($S \cdot m^{-1}$)
0.001 n	
0.01 n	
0.1 n	
1 n	

REAȚII REDOX

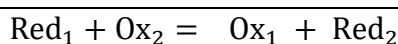
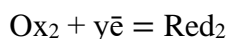
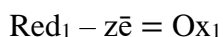
Reacțiile de oxido-reducere (redox) sunt reacțiile chimice care decurg cu transfer de electroni între atomi, ioni sau molecule.

Oxidarea reprezintă procesul în care o particulă cedează electroni. *Reducerea* este procesul în care o particulă acceptă electroni. Reactantul care se oxidează (care cedează electroni) se numește *agent reducător*. Reactantul care se reduce (care acceptă electroni) se numește *agent oxidant*. *Reducătorii* își măresc numărul de oxidare, în timp ce *oxidanții* își micșorează numărul de oxidare. Procesele de oxidare sunt cuplate întotdeauna cu procesele de reducere, deoarece în orice reacție redox numărul total de electroni cedați de către agentul reducător trebuie să fie egal cu numărul de electroni primiți de agentul oxidant.

Sistemul format dintr-un reducător (Red) și un oxidant (Ox) conjugat reprezintă un cuplu reducător – oxidant sau un cuplu redox.

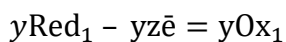


La orice proces redox participă întotdeauna două cupluri redox (cupluri reducător – oxidant):



Reducătorul mai puternic (Red_1) reacționează cu oxidantul mai puternic (Ox_2), formând oxidantul mai slab (Ox_1) și reducătorul mai slab (Red_2).

Deoarece numărul de electroni cedați în procesul de oxidare este egal cu numărul de electroni acceptați în procesul de reducere



ecuația globală a reacției redox este $y\text{Red}_1 + z\text{Ox}_2 = y\text{Ox}_1 + z\text{Red}_2$

Numărul de oxidare al unui atom sau ion dintr-o combinație chimică este egal cu numărul de electroni proprii implicați în formarea de legături ionice sau covalente. Numărul de oxidare se notează prescurtat N.O. Numerele de oxidare se stabilesc prin aplicarea unor reguli care țin cont de diferențele de electronegativitate dintre atomi. Numărul de oxidare poate fi indicat prin cifre arabe scrise deasupra simbolului elementului chimic în fața cărora este trecut semnul – sau +.

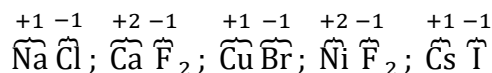
Regulile de atribuire a numerelor de oxidare sunt:

1). Numărul de oxidare al unui atom dintr-o substanță simplă (compus monoelementar) este zero;

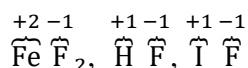
Exemple: Cu^0 , N_2^0 , P_4^0 , S_8^0 , O_2^0 ; O_3^0

Observație: contribuția legăturilor element-element identic la calculul numărului de oxidare al elementului considerat este zero. De exemplu în compuşii organici numărul de oxidare al unui atom de carbon cuaternar este zero: $\text{C}^0(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

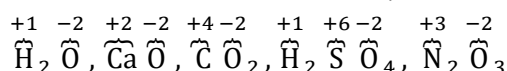
2). Numărul de oxidare al unui ion monoatomic este egal cu sarcina ionului. În compuşii lor metalele alcaline au întotdeauna numărul de oxidare +1, iar metalele alcalino-pământoase au numărul de oxidare +2.



3. Fluorul are numărul de oxidare -1 în toți compuşii săi deoarece este cel mai electronegativ element:

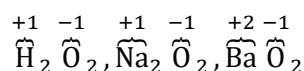


4. Oxigenul are numărul de oxidare -2 în majoritatea compuşilor săi.



Fac excepție:

- peroxizii, compuşii care conțin o legătură peroxidică O-O, în care oxigenul are numărul de oxidare N.O. = -1



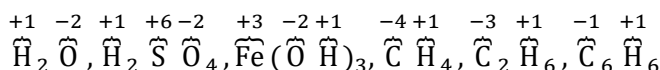
- superoxizii (hiperoxizii), care conțin ionul O_2^- (N.O. = -1/2), de exemplu superoxidul de potasiu

$$\begin{matrix} +1 & -1/2 \\ \widetilde{\text{K}} & \widetilde{\text{O}}_2 \end{matrix}$$

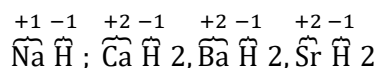
- fluorura de oxigen; deoarece atomul de fluor este mai electronegativ decât atomul de oxigen în fluorura de oxigen atomul de oxigen are numărul de oxidare +2.



5. Hidrogenul are numărul de oxidare +1 în majoritatea compuşilor săi.



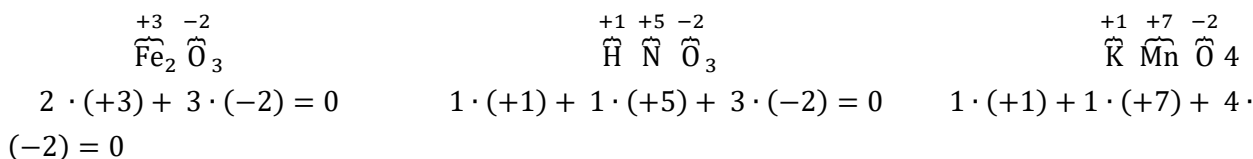
Fac excepție hidrurile ionice (hidrurile metalelor alcaline și hidrurile metalelor alcalino-pământoase), în care există anionul hidrură H^- , hidrogenul având numărul de oxidare -1:



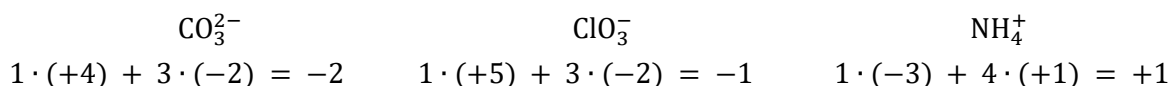
6. Numărul de oxidare depinde de electronegativitatea elementelor care intră în compoziția unei substanțe. De exemplu în CH_4 , carbonul are N.O. = -4 deoarece atomul de carbon este mai electronegativ

decât atomul de hidrogen, în timp ce în CCl_4 carbonul are N.O. = +4, deoarece atomul de clor este mai electronegativ decât atomul de carbon.

7. Într-un compus neutru din punct de vedere electric suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor atomilor / ionilor este egală cu zero:



8. Într-un ion poliatomic suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor atomilor trebuie să fie egală cu sarcina ionului:



Aceste reguli permit calcularea numărului de oxidare al atomului unui element dintr-un compus chimic, dacă se cunosc numerele de oxidare ale celorlalți atomi. De exemplu, aplicând regula 7 se poate calcula numărul de oxidare al clorului în percloratul de potasiu, KClO_4 , știind că numărul de oxidare al potasiului este +1 (regula 2), iar numărul de oxidare al oxigenului este -2 (regula 4). Astfel se obține pentru clor numărul de oxidare +7:

$$(+1) + (-2) \times 4 + (\text{N.O.})_{\text{Cl}} = 0 \Rightarrow (\text{N.O.})_{\text{Cl}} = +7$$

Există compuși în care același element poate avea numere de oxidare diferite. De exemplu, magnetita, Fe_3O_4 , este o substanță solidă cu rețea cristalină în care există atât cationi de fier cu numărul de oxidare +2 cât și cationi de fier cu numărul de oxidare +3.

Formula acestui compus mai poate fi scrisă: $\overline{\text{Fe}}^2+ \overline{\text{O}}^{2-} \cdot \overline{\text{Fe}}^3+ \overline{\text{O}}^{2-}_3$

Stabilirea coeficienților stoechiometrici în reacțiile de oxido-reducere:

Pentru a stabili coeficienții stoechiometrici ai reactanților și produșilor de reacție într-o reacție redox este necesar să se parcurgă următoarele etape:

1. se scriu formulele reactanților și ale produșilor de reacție;
2. se calculează și se marchează stările de oxidare pentru atomii tuturor elementelor din reactanții și produșii de reacție;
3. se stabilesc elementele care își modifică numărul de oxidare;
4. se scriu ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere;
5. se calculează coeficienții stoechiometrici pentru substanțele implicate direct în semireacțiile de oxidare și de reducere ținând cont că *numărul de electroni cedați de agentul reducător trebuie să fie egal cu numărul de electroni acceptați de agentul oxidant*; valorile obținute se trec în ecuația reacției redox (în dreptul substanțelor implicate în schimbul de electroni);
6. se completează ecuația reacției redox ținând seama de bilanțul atomic; aplicând legea conservării numărului de atomi (pentru orice element chimic numărul de atomi care intră în reacție trebuie să fie egal

cu numărul de atomi care rezultă din reacție) se calculează coeficienții stoechiometrici pentru ceilalți participanți la reacție care nu sunt implicați în transferul de electroni;

Pentru stabilirea coeficienților reacțiilor redox se folosesc două metode: *metoda electronică* și *metoda iono-electronică*. *Metoda electronică* utilizează pentru calculul numărului de electroni cedați sau primiți, stările de oxidare ale elementelor, înainte și după reacție. Această metodă nu ține cont de ionii reali din soluție ci ia în considerare numai stările de oxidare formale.

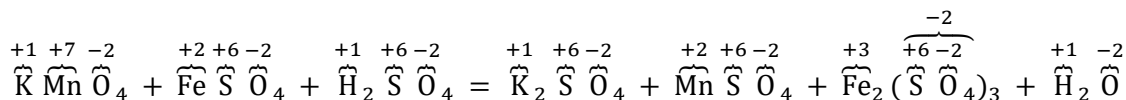
Exemplul nr. 1

Să se calculeze coeficienții stoechiometrici pentru reacția redox: $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

- *Se scriu formulele chimice ale participanților la reacție:*



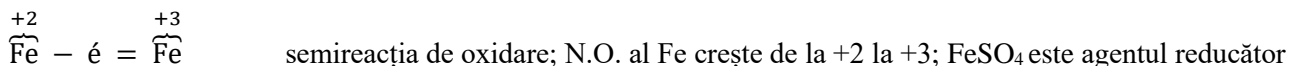
- *Se stabilesc numerele de oxidare pentru atomii tuturor elementelor din reactanții și produșii de reacție:*



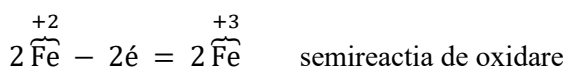
- Se identifică elementele care și-au modificat numărul de oxidare (Mn și Fe). KMnO_4 este oxidantul, manganul având în acest compus starea de oxidare +7. FeSO_4 este reducătorul, fierul având în acest compus starea de oxidare +2.



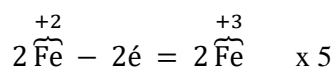
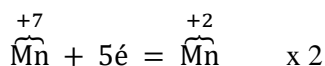
- *Se scriu ecuațiile semireacțiilor de oxidare și de reducere:*



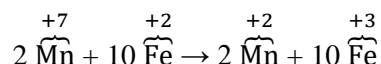
Deoarece $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ conține 2 ioni Fe^{+3} semireacția de oxidare se scrie sub forma: $2\overset{+2}{\text{Fe}} - 2\text{e} = 2\overset{+3}{\text{Fe}}$



Pentru a stabili coeficienții stoechiometrici ai reactanților și ai produșilor de reacție trebuie să se țină cont de faptul că numărul de electroni cedați de agentul reducător trebuie să fie egal cu numărul de electroni primiți de agentul oxidant. Se calculează cel mai mic multiplu comun al numerelor care indică numărul de electroni primiți de mangan (5e), respectiv numărul de electroni cedați de fier (2e). Cel mai mic multiplu comun al numerelor 5 și 2 este 10. Se amplifică coeficienții stoechiometrici ai semireacției de reducere cu raportul dintre 10 și 5. Se amplifică coeficienții stoechiometrici ai semireacției de oxidare cu raportul dintre 10 și 2.



Prin însumarea semireacției de oxidare cu semireacția de reducere se obține:



Ecuția completă a reacției redox este:



Aplicând legea conservării numărului de atomi se calculează coeficienții stoichiometrici pentru participanții la reacție care nu sunt implicați în transferul de electroni x , y și z .

- Mai întâi se aplică legea conservării numărului de atomi pentru K deoarece se cunoaște numărul de atomi de K intrați în reacție (KMnO_4 al cărui coeficient stoichiometric este 2 este singurul reactant care conține elementul K). Prin urmare din reacție vor rezulta tot doi atomi de K care se vor regăsi integral în K_2SO_4 (deoarece este singurul produs de reacție care conține K). Având în vedere că în K_2SO_4 se găsesc 2 ioni de K și din reacție rezultă tot doi ioni de K coeficientul stoichiometric al K_2SO_4 va fi $2 : 2 = 1$.

Se poate scrie apoi bilanțul atomilor de S deoarece se cunoaște numărul de atomi de S rezultați din reacție (15 atomi de sulf conținuți de 5 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ și 1 atom de sulf conținut de K_2SO_4) și se determină coeficientul stoichiometric pentru H_2SO_4 .

Din bilanțul atomilor de hidrogen se calculează coeficientul stoichiometric pentru apă: celor 16 atomi de H intrați în reacție (conținuți de cele 8 molecule de H_2SO_4) le corespund 16 atomi de H ieșiți din reacție (conținuți de cele 8 molecule de H_2O).



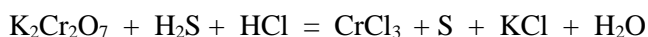
În final se face verificarea calculelor din bilanțul atomilor de oxigen:

$$80 \text{ atomi de O intrați în reacție} = 80 \text{ atomi de O rezultați din reacție}$$

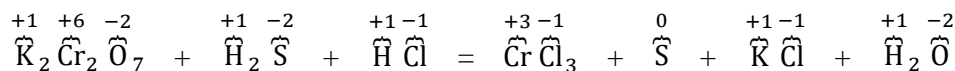
Exemplul nr. 2.

Să se calculeze coeficienții stoichiometrici pentru reacția redox: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow \dots$

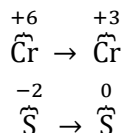
- se scriu formulele chimice ale reactanților și cele ale produșilor de reacție:



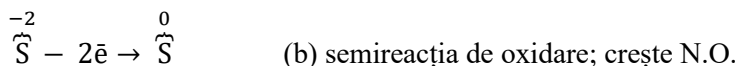
- se calculează și se marchează stările de oxidare ale atomilor tuturor elementelor din combinațiile chimice participante la reacție, ținând cont de regulile generale de atribuire a numărului de oxidare:



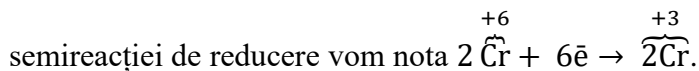
- se stabilesc elementele care își modifică numărul de oxidare:



- se scriu ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere:



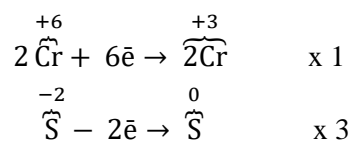
Se ține cont că în $K_2Cr_2O_7$ se găsesc 2 atomi de crom în starea de oxidare +6 și de aceea în scrierea



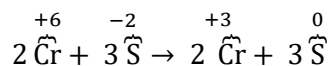
▪ *se calculează coeficienții stoichiometrici ai agentului oxidant, agentului reducător și ai produșilor de reacție care conțin atomii implicați în transferul de electroni ținând seama că numărul de electroni cedați de reducător trebuie să fie egal cu numărul de electroni acceptați de oxidant.*

$K_2Cr_2O_7$ este agentul oxidant, cromul are în acest compus starea de oxidare +6. HCl este mediul (acid) de reacție. H_2S este agentul reducător; sulful are în acest compus starea de oxidare -2.

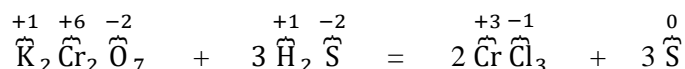
Se calculează cel mai mic multiplu comun al numerelor care indică numărul de electroni primiți de crom ($6e^-$), respectiv numărul de electroni cedați de sulf ($2e^-$) și se înmulțesc ecuațiile semireacțiilor de oxidare și de reducere astfel încât numărul de electroni cedați de reducător să fie egal cu numărul de electroni acceptați de oxidant. Cel mai mic multiplu comun al numerelor 6 și 2 este 6. Se amplifică ecuația semireacției de reducere cu 1, iar ecuația semireacției de oxidare se amplifică cu 3.



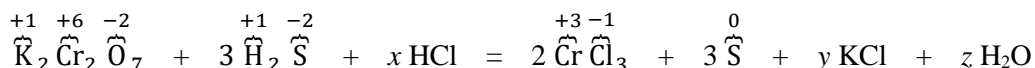
Prin însumarea celor două semireacții de reducere și de oxidare se obține:



Se determină coeficienții stoichiometrici ai substanțelor implicate efectiv în schimbul de electroni: $K_2Cr_2O_7$ are coeficientul stoichiometric 1 deoarece conține 2 atomi de $\overset{+6}{\text{Cr}}$, H_2S are coeficientul stoichiometric 3 deoarece o moleculă de H_2S conține un singur atom de sulf în starea de oxidare -2; $CrCl_3$ are coeficientul stoichiometric 2 deoarece $CrCl_3$ conține un singur ion de $\overset{+3}{\text{Cr}}$; coeficientul stoichiometric al S este egal cu 3.



▪ *se determină ceilalți coeficienți stoichiometrici ai ecuației aplicând succesiv legea conservării numărului de atomi:*

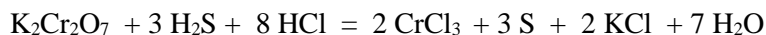


▪ din bilanțul atomilor de K se determină coeficientul stoichiometric al KCl: în reacție intră 2 atomi de K furnizați de bicromat, în consecință vom avea același număr de atomi de potasiu ieșiți din reacție; deoarece dintre produșii de reacție numai KCl conține atomi de K coeficientul stoichiometric al acestui produs de reacție va fi 2. Se obține:

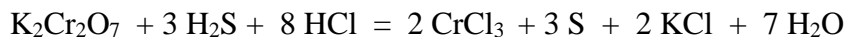


▪ din bilanțul atomilor de clor se poate calcula coeficientul stoichiometric al HCl: din reacție rezultă opt atomi de clor care se găsesc în KCl (2 atomi) și în $CrCl_3$ (6 atomi); în consecință vom avea un număr egal

de atomi de clor intrați în reacție (aceștia se vor regăsi integral în molecula de HCl deoarece este singurul reactant care conține atomi de clor). Rezultă:



- din bilanțul atomilor de hidrogen se deduce coeficientul stoichiometric al apei:



- se verifică acum coeficienții stoichiometrici ai ecuației făcând bilanțul atomilor de oxigen: 7 atomi de O intrați în reacție (cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) și respectiv 7 atomi de O ieșiți din reacție (cu H_2O).

- se calculează echivalenții chimici ai substanțelor implicate în schimbul de electroni:

Echivalentul chimic al bicromatului de potasiu se calculează ca raport între masa moleculară a bicromatului de potasiu și numărul de electroni primiți de bicromat ($2 \cdot 3 = 6e^-$):

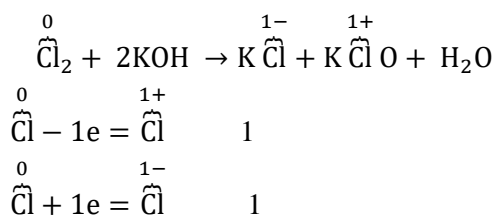
$$E_{g,\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6} = \frac{294}{6} = 49$$

Echivalentul chimic al hidrogenului sulfurat se calculează ca raport între masa moleculară a hidrogenului sulfurat și numărul de electroni cedați de o moleculă de hidrogen sulfurat:

$$E_{g,\text{H}_2\text{S}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{2} = \frac{34}{2} = 17$$

Exemplul nr. 3

Dacă electronii se schimbă între atomi ai aceluiași element, se vor forma compuși în care atomii elementului vor avea numere de oxidare mai mici și respectiv mai mari decât în starea inițială. De exemplu:



Clorul este oxidant și reducător în același timp.

LIII. Determinarea tensiunii electromotoare a unei pile galvanice

Celulele galvanice (pilele galvanice, pilele voltaice, pilele electrice sau elementele galvanice) sunt dispozitive care transformă direct energia chimică în energie electrică. Energia electrică în pilă este generată printr-o reacție de oxido-reducere. Din punct de vedere constructiv pilele galvanice sunt formate în general din *doi conductori electronici* (confecționați din metal, grafit) uniți în interiorul pilei prin unul sau mai mulți *conductori ionici (electroliți)*, iar în circuitul exterior printr-un *conductor electronic (un fir metalic)*. În circuitul exterior electronii circulă de la electrodul negativ (anod) spre electrodul pozitiv (catod). Ionii pozitivi (cationii) se deplasează spontan din semicelula anodică spre semicelula catodică, iar ionii negativi (anionii) se deplasează din semicelula catodică spre semicelula anodică. Contactul electric între soluția de electrolit din semicelula anodică și soluția de electrolit din semicelula catodică se poate realiza printr-o punte de sare (cheie electrolitică) sau printr-un perete poros (o membrană semipermeabilă). Puntea de sare sau peretele poros închide circuitul electric al pilei și asigură neutralitatea electrică a soluțiilor de electroliți din cele două semicelule (anodică și catodică).

Electrozi de referință. Determinarea potențialului de electrod.

Măsurarea directă a potențialului unui singur electrod nu este posibilă (potențialul de electrod este o mărime a cărei valoare *nu poate fi determinată în mod absolut*). *Experimental, se poate măsura numai diferența dintre două potențiale de electrod, adică tensiunea unui element galvanic în care unul dintre electrozi este electrodul de analizat, iar celălalt electrod este un electrod de referință al cărui potențial de electrod este cunoscut.* De obicei, drept electrod de referință se folosește electrodul normal de hidrogen, al cărui potențial standard de electrod se consideră, prin convenție, egal cu zero la orice temperatură ($\varepsilon_{\text{H}_2}^0 = 0$). Măsurând experimental tensiunea electromotoare a pilei galvanice (E) care este egală cu diferența dintre potențialul necunoscut (ε_x) al electrodului analizat și potențialul electrodului normal de hidrogen ($\varepsilon_{\text{H}_2}^0 = 0$) se poate obține ε_x .

Dacă electrodul care are potențialul de reducere ε_x este polul pozitiv al pilei galvanice (catodul pilei electrice), forța electromotoare măsurată va fi:

$$E = \varepsilon_{\text{red},(+)} - \varepsilon_{\text{red},(-)} = \varepsilon_{\text{red},x} - \varepsilon_{\text{red},\text{H}_2}^0 = \varepsilon_{\text{red},x} - 0 = \varepsilon_x$$

Dacă electrodul care are potențialul de reducere ε_x este polul negativ al pilei electrice (anodul elementului galvanic), forța electromotoare măsurată va fi:

$$E = \varepsilon_{\text{red},(+)} - \varepsilon_{\text{red},(-)} = \varepsilon_{\text{red},\text{H}_2}^0 - \varepsilon_{\text{red},x} = 0 - \varepsilon_{\text{red},x} = -\varepsilon_{\text{red},x}$$

Forța electromotoare a pilelor galvanice se măsoară cu instrumente speciale numite *potențiometre*. Potențiometrele sunt *milivoltmetre electronice* cu rezistență interioară foarte mare (de ordinul $\text{M}\Omega$), ceea ce face ca intensitatea curentului electric care străbate circuitul potențiometrului să fie aproximativ egală cu zero ($I = 0$). Deoarece curentul electric care trece prin circuitul alcătuit din elementul galvanic și milivoltmetru este extrem de mic (neglijabil), sistemul electrochimic rămâne practic în starea de echilibru, iar tensiunea la borne măsurată în aceste condiții este maximă și se numește tensiune electromotoare (sau forță electromotoare). *Forța electromotoare* a unui element galvanic este definită ca diferența de potențial electric dintre electrozii pilei, în circuit deschis (când electrozii nu sunt uniți printr-un circuit exterior), adică atunci când pila nu debitează curent electric (intensitatea curentului prin celula electrochimică este egală cu zero, $I = 0$).

Tensiunea la borne U este numai acea parte din forța electromotoare E a pilei care poate fi utilizată în circuitul exterior. Dacă pila ar avea o *rezistență interioară* egală cu zero $r = 0$, atunci *forța electromotoare*

ar fi egală cu *tensiunea la borne* $E = U$; deoarece pila posedă o rezistență interioară care nu se poate neglija $r \neq 0$, o parte din *forța electromotoare* E se consumă sub formă de cădere de tensiune u chiar în interiorul pilei, la închiderea circuitului electric. Fie E forța electromotoare a unei pile, r rezistența interioară a pilei și R rezistența circuitului electric exterior. Conform legii lui Ohm rezultă:

$$E = I \cdot (R + r) = U + I \cdot r = U + u$$

unde produsul $I \cdot R = U$ reprezintă *tensiunea la borne*. Din această relație se observă că tensiunea la borne U este mai mică decât tensiunea electromotoare E .

Potențial de oxido-reducere standard. Potențial de reducere standard. Potențial de oxidare standard.

Potențialul standard de electrod (notat cu ε^0) al unui metal este egal cu forța electromotoare a pilei electrice obținută prin cuplarea următoarelor semicelule galvanice:

- un electrod electrochimic care conține un metal introdus în soluția unui electrolit al său cu o concentrație egală cu un ion-gram de metal la litru (la temperatura de 25°C și la presiunea de o atmosferă fizică) și

- electrodul normal de hidrogen, al cărui potențial standard este considerat prin convenție egal cu zero.

Conform convenției europene (Gibbs-Oswald-Stockholm) prin *potențial standard de electrod* sau *potențial redox standard* (ε^0) se înțelege *potențialul standard de reducere* ($\varepsilon_{\text{red}}^0$):

$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{red}}^0 = -\varepsilon_{\text{ox}}^0$$

Potențialul standard de reducere $\varepsilon_{\text{red}}^0$ pentru un cuplu redox se simbolizează astfel:

$$\varepsilon_{\text{red}}^0 = \varepsilon_{\text{forma oxidată} / \text{forma redusă}}^0 = \varepsilon_{\text{Ox} / \text{Red}}^0$$

În cazul electrozilor metalici deoarece forma oxidată a cuplului redox = Ox = M^{z+} , iar forma redusă a cuplului redox = Red = M^0 , potențialul standard de reducere se reprezintă astfel:

$$\varepsilon_{\text{red}}^0 = \varepsilon_{\text{forma oxidată} / \text{forma redusă}}^0 = \varepsilon_{\text{Ox} / \text{Red}}^0 = \varepsilon_{M^{z+} / M^0}^0$$

Potențialul standard de oxidare $\varepsilon_{\text{ox}}^0$ pentru un cuplu redox se simbolizează astfel:

$$\varepsilon_{\text{ox}}^0 = \varepsilon_{\text{forma redusă} / \text{forma oxidată}}^0 = \varepsilon_{\text{Red} / \text{Ox}}^0$$

În cazul electrozilor metalici deoarece forma oxidată a cuplului redox = Ox = M^{z+} , iar forma redusă a cuplului redox = Red = M^0 , potențialul standard de oxidare se reprezintă astfel:

$$\varepsilon_{\text{red}}^0 = \varepsilon_{\text{forma redusă} / \text{forma oxidată}}^0 = \varepsilon_{\text{Red} / \text{Ox}}^0 = \varepsilon_{M^0 / M^{z+}}^0$$

Potențialul standard de oxidare ($\varepsilon_{\text{ox}}^0$) este egal ca mărime, dar de semn contrar cu potențialul standard de reducere ($\varepsilon_{\text{red}}^0$):

$$\varepsilon_{\text{ox}}^0 = -\varepsilon_{\text{red}}^0.$$

Exemple:

▪ pentru cuplul redox $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}$

potențialul standard de reducere este $\varepsilon_{\text{red}}^0 = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V}$.

potențialul standard de oxidare este $\varepsilon_{\text{ox}}^0 = \varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 = +0,44 \text{ V}$

potențialul standard de electrod (potențialul redox standard) $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 = -\varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ V}$

- pentru cuplul redox $\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}$

potențialul standard de reducere este $\varepsilon_{\text{red}}^0 = \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 = -0,126 \text{ V}$

potențialul standard de oxidare este $\varepsilon_{\text{ox}}^0 = \varepsilon_{\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}}^0 = +0,126 \text{ V}$

potențialul standard de electrod (potențial redox standard) $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 = -\varepsilon_{\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}}^0 = -0,126 \text{ V}$

- pentru cuplul redox $\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}$

potențialul standard de reducere este $\varepsilon_{\text{red}}^0 = \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0 = -0,763 \text{ V}$.

potențialul standard de oxidare este $\varepsilon_{\text{ox}}^0 = \varepsilon_{\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}}^0 = +0,763 \text{ V}$

potențialul standard de electrod (potențial redox standard) $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 = -\varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 = -0,763 \text{ V}$

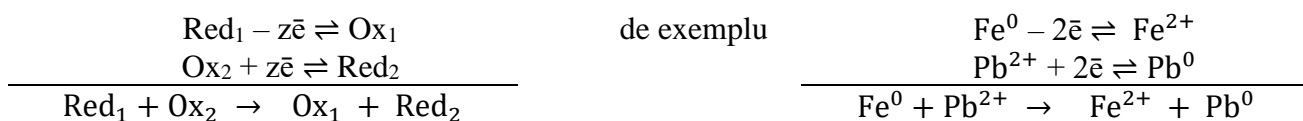
- pentru cuplul redox $\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}$

potențialul standard de reducere este $\varepsilon_{\text{red}}^0 = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 = +0,337 \text{ V}$

potențialul standard de oxidare este $\varepsilon_{\text{ox}}^0 = \varepsilon_{\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}}^0 = -0,337 \text{ V}$

potențialul standard de electrod (potențial redox standard) $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 = -\varepsilon_{\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}}^0 = +0,337 \text{ V}$

La orice proces redox participă întotdeauna două cupluri redox (două cupluri reducător – oxidant):



Reducătorul mai puternic ($\text{Red}_1 = \text{Fe}^0$) reacționează cu oxidantul mai puternic ($\text{Ox}_2 = \text{Pb}^{2+}$), formând oxidantul mai slab ($\text{Ox}_1 = \text{Fe}^{2+}$) și reducătorul mai slab ($\text{Red}_2 = \text{Pb}^0$).

Elementul galvanic funcționează atunci când forța electromotoare este o mărime pozitivă. Prin urmare o reacție de oxido-reducere poate avea loc în direcția dorită doar dacă diferența dintre potențialul de electrod al oxidantului și potențialul de electrod al reducătorului este mai mare decât zero:

$$E = \varepsilon_{\text{oxidant}} - \varepsilon_{\text{reducător}} > 0$$

Seria de activitate a metalelor. Seria potențialelor electrochimice.

Potențialul de electrod este o măsură a activității chimice a metalului. De aceea, măsurând potențialele de electrod ale metalelor la concentrații egale ale ionilor lor în soluție, se poate caracteriza activitatea chimică a metalelor.

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

În această serie *valorile negative cele mai mici ale potențialului redox standard (potențialului standard de reducere) ε^0 corespund celor mai electropozitive elemente*, iar *valorile pozitive cele mai mari corespund celor mai electronegative elemente*.

Din seria *potențialelor redox standard* se pot trage următoarele concluzii:

a) cu cât un element are un potențial standard de reducere mai mic (mai negativ), cu atât elementul are un caracter reducător mai accentuat, adică cedează mai ușor electroni (se oxidează mai ușor) trecând în forma sa oxidată.

b) cu cât un element are un potențial standard de reducere mai mare (mai pozitiv), cu atât elementul are un caracter oxidant mai accentuat (forma sa oxidată trece mai ușor în forma sa redusă).

c) forma redusă a unui element poate reduce forma oxidată a altui element aflat după el în seria Volta (forma redusă a unui cuplu redox poate reduce forma oxidată a altui cuplu redox aflat după el în seria Volta).

d) orice reacție redox între un oxidant și un reducător este spontană dacă forța electromotoare a pilei galvanice este pozitivă $E > 0$.

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*;

b) cu cât un metal este situat mai la începutul seriei, cu atât se oxidează mai ușor (metalul are potențialul standard de oxidare ϵ_{ox}^0 mai mare), iar ionul său se reduce mai greu (metalul are potențialul standard de reducere ϵ_{red}^0 mai mic);

c) cu cât un metal este plasat mai spre sfârșitul seriei, cu atât se oxidează mai greu (metalul are potențialul standard de oxidare ϵ_{ox}^0 mai mic), iar ionul său se reduce mai ușor (metalul are potențialul standard de reducere ϵ_{red}^0 mai mare);

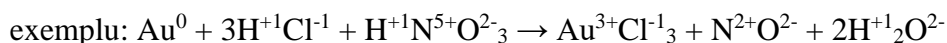
d). un metal cu potențial standard de reducere mai mic reduce cationul unui metal cu potențial standard de reducere mai mare, aflat după el în serie (sau altfel spus un metal poate dezlocui din compuși metalele care îi urmează în seria de activitate și poate fi dezlocuit din compușii săi de către metalele care îl preced în seria de activitate).

Exemple: $\text{Zn}^0 + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}^0$ (datorită caracterului electropozitiv mai pronunțat, adică a capacității mai ridicate de a ceda electroni, atomii de zinc se transformă în ioni Zn^{2+} ; electronii pe care îi cedează atomii de zinc sunt preluați de ionii de plumb Pb^{2+} care trec în atomi de plumb Pb^0).

$\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$ (o lamă de zinc introdusă într-o soluție de CuSO_4 se acoperă cu un strat de Cu metalic. Atomii de Zn cedează electroni ionilor de Cu^{2+} care se reduc la atomi de Cu metalic).

e) doar metalele active (aflate în fața hidrogenului în seria de activitate) reduc H^+ din acizi, degajându-se H_2 (de exemplu $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}\text{Cl}_2 + \text{H}_2^0$; $\text{Mg}^0 + 2\text{H}^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}\text{Cl}_2 + \text{H}_2^0 \uparrow$).

f) metalele situate după hidrogen în seria de activitate reacționează doar cu oxiacizii tari și concentrați, numai atunci când îi pot reduce, iar din reacție nu se degajă H_2 ci un oxid al acidului:



g). o pilă galvanică va avea forța electromotoare cu atât mai mare cu cât cei doi electrozi constituenți se găsesc mai departe unul de celălalt în seria potențialelor electrochimice.

Un metal este un reducător cu atât mai puternic cu cât potențialul său standard de reducere este mai mic (potențialul său standard de oxidare este mai mare).

Parte experimentală

Scopul lucrării: Construirea unor pile galvanice și explicarea funcționării lor. În acest sens se vor utiliza cele 4 *semicelule galvanice* indicate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Semicelule galvanice

Semicelula (electrodul electrochimic)			
	Conductorul electronic (faza solidă) = plăcuța metalică	Conductorul ionic (faza lichidă) = soluția de electrolit	Cuplul redox
Semicelula 1	plăcuță de zinc $Zn_{(s)}$	soluție apoasă de sulfat de zinc $ZnSO_4 (aq)$	Zn^0 / Zn^{2+}
Semicelula 2	plăcuță de fier $Fe_{(s)}$	soluție apoasă de sulfat de fier $FeSO_4 (aq)$	Fe^0 / Fe^{2+}
Semicelula 3	plăcuță de plumb $Pb_{(s)}$	soluție apoasă de azotat de plumb $Pb(NO_3)_2 (aq)$	Pb^0 / Pb^{2+}
Semicelula 4	plăcuță de cupru $Cu_{(s)}$	soluție apoasă de sulfat de cupru $CuSO_4 (aq)$	Cu^0 / Cu^{2+}

cuplul redox Zn^0 / Zn^{2+}	cuplul redox Fe^0 / Fe^{2+}	cuplul redox Pb^0 / Pb^{2+}	cuplul redox Cu^0 / Cu^{2+}
$\epsilon_{red}^0 = \epsilon_{Zn^{2+} / Zn^0}^0$ = - 0,763 V	$\epsilon_{red}^0 = \epsilon_{Fe^{2+} / Fe^0}^0$ = - 0,44 V	$\epsilon_{red}^0 = \epsilon_{Pb^{2+} / Pb^0}^0$ = - 0,126 V	$\epsilon_{red}^0 = \epsilon_{Cu^{2+} / Cu^0}^0$ = + 0,337 V

Potențialul standard de reducere indică ușurința cu care se reduc ionii unui metal. Cu cât potențialul standard de reducere este mai mare, cu atât ionii metalului se reduc mai ușor.

$$\epsilon_{Cu^{2+} / Cu^0}^0 > \epsilon_{Pb^{2+} / Pb^0}^0 > \epsilon_{Fe^{2+} / Fe^0}^0 > \epsilon_{Zn^{2+} / Zn^0}^0$$

Cel mai ușor se reduc ionii de cupru ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$), urmează ionii de plumb ($Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$), apoi ionii de fier ($Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe^0$), iar cel mai greu se reduc ionii de zinc ($Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$).

cuplul redox Zn^0 / Zn^{2+}	cuplul redox Fe^0 / Fe^{2+}	cuplul redox Pb^0 / Pb^{2+}	cuplul redox Cu^0 / Cu^{2+}
$\epsilon_{ox}^0 = \epsilon_{Zn^0 / Zn^{2+}}^0$ = + 0,763 V	$\epsilon_{ox}^0 = \epsilon_{Fe^0 / Fe^{2+}}^0$ = + 0,44 V	$\epsilon_{ox}^0 = \epsilon_{Pb^0 / Pb^{2+}}^0$ = + 0,126 V	$\epsilon_{ox}^0 = \epsilon_{Cu^0 / Cu^{2+}}^0$ = - 0,337 V

Potențialul standard de oxidare indică ușurința cu care se oxidează un metal. Cu cât potențialul standard de oxidare al unui metal este mai mare cu atât metalul se oxidează mai ușor.

$$\epsilon_{Zn^0 / Zn^{2+}}^0 > \epsilon_{Fe^0 / Fe^{2+}}^0 > \epsilon_{Pb^0 / Pb^{2+}}^0 > \epsilon_{Cu^0 / Cu^{2+}}^0$$

Cel mai ușor se oxidează zincul ($Zn^0 - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$), urmează fierul ($Fe^0 - 2e \rightleftharpoons Fe^{2+}$), apoi plumbul ($Pb^0 - 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$), iar cuprul se oxidează cel mai greu ($Cu^0 - 2e \rightleftharpoons Cu^{2+}$).

Dintre două cupluri redox M_1^0 / M_1^{2+} și M_2^0 / M_2^{2+} :

- va îndeplini rolul de *anod* cuplul redox care are potențialul standard de reducere mai mic, respectiv potențialul standard de oxidare mai mare.

- va îndeplini rolul de *catod* cuplul redox care are potențialul standard de reducere mai mare, respectiv potențialul standard de oxidare mai mic.

Dacă se scriu cele patru cupluri redox (menționate anterior) în ordinea crescătoare a valorilor potențialelor standard de reducere obținem:

$$\epsilon_{Zn^{2+} / Zn^0}^0 = - 0,763 V < \epsilon_{Fe^{2+} / Fe^0}^0 = - 0,44 V < \epsilon_{Pb^{2+} / Pb^0}^0 = - 0,126 V < \epsilon_{Cu^{2+} / Cu^0}^0 = + 0,337 V$$

Cu cât un element are un potențial standard de reducere mai mare, cu atât elementul captează mai ușor electroni (adică forma sa oxidată Ox se reduce mai ușor trecând în forma redusă Red). În particular pentru metale regula se poate formula astfel: *cu cât un metal are potențialul de reducere mai mare cu atât ionii metalului M^{z+} se reduc mai ușor.*

Ionii de cupru Cu^{2+} se reduc mai ușor decât ionii de plumb Pb^{2+}

Ionii de plumb Pb^{2+} se reduc mai ușor decât ionii de fier Fe^{2+}

Ionii de fier Fe^{2+} se reduc mai ușor decât ionii de zinc Zn^{2+} .

Cu cât un metal are un *potențial standard de reducere* mai mic, cu atât caracterul său reducător este mai accentuat. Elementul respectiv este mai electropozitiv, adică are o tendință mai pronunțată de a se oxida (deci este mai activ din punct de vedere chimic). Dintre cele patru metale zincul Zn are caracterul reducător cel mai puternic (adică se oxidează cel mai ușor), apoi urmează fierul Fe, plumbul Pb și respectiv cuprul Cu.

Un metal cu potențial standard de reducere mai mic reduce cationul unui metal cu potențial standard de reducere mai mare, aflat după el în seria de activitate.

Atomii de zinc Zn^0 reduc ionii de fier Fe^{2+} , ionii de plumb Pb^{2+} sau ionii de cupru Cu^{2+} .

Atomii de fier Fe^0 reduc ionii de plumb Pb^{2+} sau ionii de cupru Cu^{2+} .

Atomii de plumb Pb^0 reduc ionii de cupru Cu^{2+} .

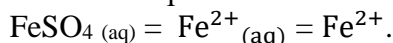
Exemplul 1: Să se explice funcționarea pilei galvanice care conține următoarele semicelule:

Semicelula A: o plăcuță de fier Fe (conductorul electronic) imersată într-o soluție apoasă de sulfat de fier $FeSO_4$ (aq) (conductorul ionic).

Semicelula B: o plăcuță de plumb Pb (conductorul electronic) imersată într-o soluție apoasă de azotat de plumb $Pb(NO_3)_2$ (aq) (conductorul ionic).

Soluția apoasă de azotat de plumb $Pb(NO_3)_2$ (aq) se notează prescurtat Pb^{2+} (aq) (soluția apoasă care conține ionii de plumb hidratați). Deoarece toți ionii din soluție sunt hidratați se poate omite notația (aq), care ar trebui scrisă după simbolul fiecărui ion de Pb^{2+} , deci soluția apoasă de azotat de plumb poate fi simbolizată prin oricare dintre următoarele variante: $Pb(NO_3)_2$ (aq) = Pb^{2+} (aq) = Pb^{2+} .

Soluția apoasă de sulfat de fier $FeSO_4$ (aq) se notează prescurtat Fe^{2+} (aq) (soluția apoasă care conține ionii de fier hidratați). Deoarece toți ionii din soluție sunt hidratați se poate omite notația (aq), care ar trebui scrisă după simbolul fiecărui ion, adică următoarele variante de simbolizare sunt echivalente:



Etape de lucru:

1. *Stabilirea (identificarea) anodului și a catodului:*

▪ Se compară potențialele standard de electrod (potențialele standard de reducere) ale celor două cupluri redox Fe^0 / Fe^{2+} și Pb^0 / Pb^{2+} :

$$\varepsilon_{Fe^{2+} / Fe^0}^0 = -0,44 V < \varepsilon_{Pb^{2+} / Pb^0}^0 = -0,126 V$$

▪ Cuplul redox care are potențialul standard de electrod (potențialul standard de reducere) mai mic îndeplinește rolul de anod, iar cuplul redox care are potențialul standard de electrod (potențialul standard de reducere) mai mare îndeplinește rolul de catod. Semicelula care conține cuplul redox Red_1/Ox_1 : Fe^0 (s) / Fe^{2+} (aq) va fi *anodul pilei galvanice*, iar semicelula care conține cuplul redox Ox_2/Red_2 : Pb^{2+} (aq) / Pb^0 (s) va fi *catodul pilei galvanice*.

▪ *Cuplul redox cu potențialul standard de oxidare mai mare* (cuplul $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}$) este *reducătorul* și constituie anodul pilei galvanice:

$$\varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0,44 \text{ V} > \varepsilon_{\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}}^0 = 0,126 \text{ V}$$

▪ *Cuplul redox cu potențialul standard de reducere mai mare* (cuplul $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0$) este *oxidantul* și constituie catodul pilei galvanice:

$$\varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 = -0,126 \text{ V} > \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V}$$

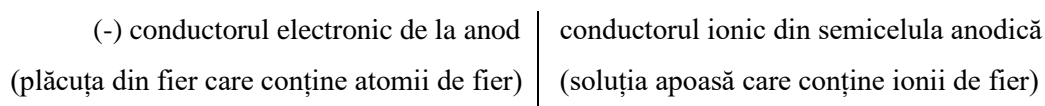
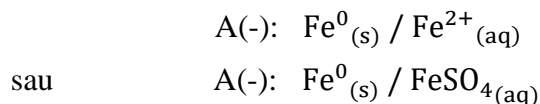
▪ Forma redusă ($\text{Red}_1 = \text{Fe}^0$) a cuplului redox care are potențialul standard de oxidare mai mare ($\varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0,44 \text{ V}$) reduce forma oxidată ($\text{Ox}_2 = \text{Pb}^{2+}$) a cuplului redox care are potențialul standard de reducere mai mare ($\varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 = -0,126 \text{ V}$).

2. Simbolul anodului - conform convenției IUPAC:

▪ în partea stângă se scrie *conductorul electronic*: plăcuța de fier care conține atomii de fier, simbolizată $\text{Fe}_{(s)}$ sau $\text{Fe}^0_{(s)}$ (dacă se indică și numărul de oxidare);

▪ în partea dreaptă se scrie *conductorul ionic*: soluția apoasă care conține ionii de fier, simbolizată $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$;

▪ o bară oblică (/) sau o bară verticală (|) simbolizează suprafața de contact dintre speciile care se găsesc în faze diferite: conductorul electronic $\text{Fe}_{(s)}$ este faza solidă care conține atomii de fier și conductorul ionic $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ este faza lichidă care conține ionii de fier.

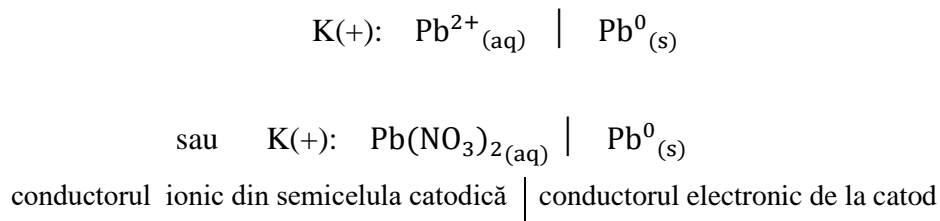


3. Simbolul catodului - conform convenției IUPAC:

▪ în partea stângă se scrie *conductorul ionic*: soluția apoasă care conține ionii de plumb, simbolizată $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$;

▪ în partea dreaptă se scrie *conductorul electronic*: plăcuța din plumb care conține atomii de plumb simbolizată $\text{Pb}^0_{(s)}$ sau $\text{Pb}_{(s)}$.

▪ o bară oblică (/) sau o bară verticală (|) simbolizează suprafața de contact dintre speciile care se găsesc în faze diferite: conductorul ionic $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ este faza lichidă care conține ionii de plumb și conductorul electronic $\text{Pb}_{(s)}$ este faza solidă care conține atomii de plumb.

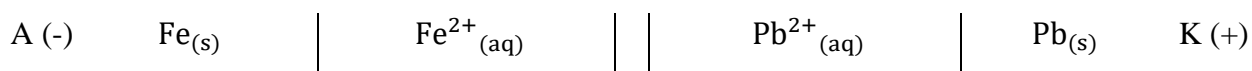
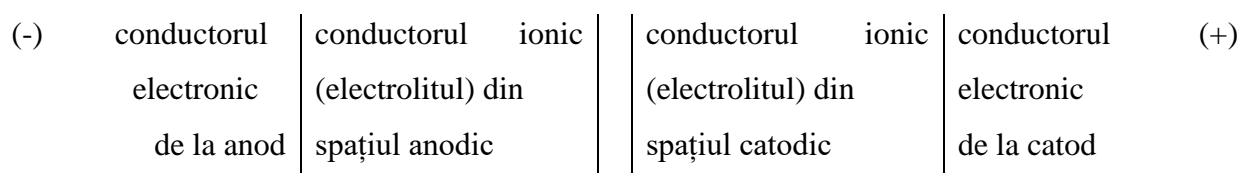


4. *Simbolul pilei galvanice* - conform convenției IUPAC:

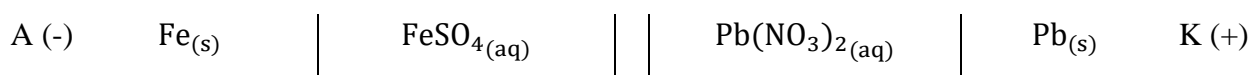
- polul negativ al pilei (anodul) se scrie în partea stângă,
- polul pozitiv al pilei (catodul) se scrie în partea dreaptă.
- o bară oblică (/) sau o bară verticală (|) simbolizează suprafața de contact dintre speciile care se găsesc în faze diferite (conductorul electronic care conține atomii metalului / conductorul ionic care conține ionii metalului).
- două bare verticale || simbolizează joncțiunea prin puntea de sare, prin care se realizează contactul electric dintre cei doi conductori ionici.

Deoarece toți ionii din soluție sunt solvatați se poate omite notația aq, care ar trebui scrisă după simbolul fiecărui ion.

Potrivit convenției IUPAC, lanțul electrochimic al pilei electrice se scrie respectând următoarea ordine:

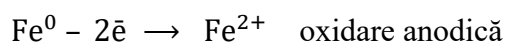


sau



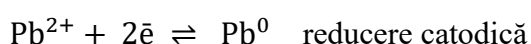
5. *Reacțiile care au loc la electrozi* sunt:

- la anod A(-) are loc semireacția de oxidare ($\text{Red}_1 - z\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ox}_1$) a fierului metalic:



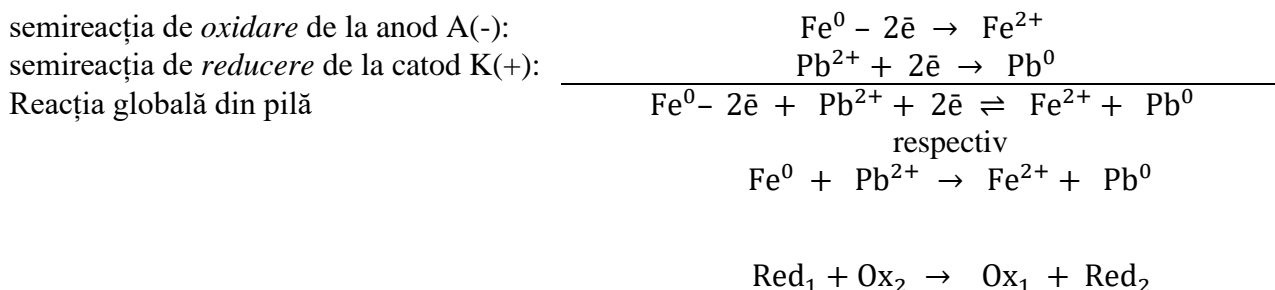
Oxidare = cedare de electroni ($- 2\bar{e}$); N.O. crește de la 0 (atomul de fier Fe^0) la +2 (ionul de fier Fe^{2+}). Numărul de oxidare (N.O.) al unui ion este egal cu sarcina ionului (N. O. al ionului Fe^{2+} este + 2). Numărul de oxidare (N.O.) al unui atom dintr-o substanță simplă (compus monoelementar) este zero (atomii de fier au numărul de oxidare egal cu zero Fe^0)

- la catod K(+) are loc semireacția de reducere ($\text{Ox}_2 + z\bar{e} \rightleftharpoons \text{Red}_2$) a ionului Pb^{2+} :



Reducere = acceptare de electroni (+ 2ē) ; NO scade de la +2 (ionul de plumb Pb²⁺) la 0 (atomul de plumb Pb⁰). Numărul de oxidare (N.O.) al unui ion este egal cu sarcina ionului (N.O. al ionului Pb²⁺ este + 2). Numărul de oxidare (N.O.) al unui atom dintr-o substanță simplă (compus monoelementar) este zero (atomii de plumb au numărul de oxidare egal cu zero Pb⁰).

6. *Reacția totală din pilă generatoare de curent electric* se obține prin însumarea celor două semireacții de la electrozi:



7. *Calculul forței electromotoare standard:*

- Deoarece la anod are loc *semireacția de oxidare* Red₁ – zē ⇌ Ox₁ (Fe⁰ – 2ē → Fe²⁺) potențialul standard de electrod corespunzător *semicelulei anodice* va fi un *potențial standard de oxidare*:

$$\varepsilon_{\text{ox}}^0 = \varepsilon_{\text{forma redusă} / \text{forma oxidată}}^0 = \varepsilon_{\text{Red}_1 / \text{Ox}_1}^0 = \varepsilon_{\text{M}^0 / \text{M}^{z+}}^0 = \varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 = + 0,44 \text{ V} .$$

- Deoarece la catod are loc *semireacția de reducere* Ox₂ + zē ⇌ Red₂ (Pb²⁺ + 2ē → Pb⁰) potențialul standard de electrod corespunzător *semicelulei catodice* va fi un *potențial standard de reducere*:

$$\varepsilon_{\text{red}}^0 = \varepsilon_{\text{forma oxidată} / \text{forma redusă}}^0 = \varepsilon_{\text{Ox}_2 / \text{Red}_2}^0 = \varepsilon_{\text{M}^{z+} / \text{M}^0}^0 = \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 = - 0,126 \text{ V} .$$

- *Forța electromotoare standard a pilei galvanice* va fi egală cu suma dintre potențialul standard de oxidare al anodului ε_{ox(anod)}⁰ și potențialul standard de reducere al catodului ε_{red(catod)}⁰:

$$E^0 = \varepsilon_{\text{ox}(\text{anod})}^0 + \varepsilon_{\text{red}(\text{catod})}^0 = \varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 + \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 = (+ 0,44 \text{ V}) + (- 0,126 \text{ V}) = 0,314 \text{ V}$$

Deoarece potențialul standard de reducere este egal în modul dar de semn contrar cu potențialul standard de oxidare ε⁰ = ε_{red}⁰ = - ε_{ox}⁰ (pentru cuplul redox Fe⁰ / Fe²⁺ se scrie ε⁰ = ε_{Fe²⁺ / Fe⁰}⁰ = - ε_{Fe⁰ / Fe²⁺}⁰ = - 0,44 V), forța electromotoare standard a pilei galvanice E⁰ se poate exprima și ca diferență între potențialul standard de reducere al catodului și potențialul standard de oxidare al anodului:

$$\begin{aligned} E^0 &= \varepsilon_{\text{red}(\text{catod})}^0 + \varepsilon_{\text{ox}(\text{anod})}^0 = \varepsilon_{\text{red}(\text{catod})}^0 - \varepsilon_{\text{red}(\text{anod})}^0 = \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 - \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 \\ &= (- 0,126 \text{ V}) - (- 0,440 \text{ V}) = 0,314 \text{ V} \end{aligned}$$

8. *Funcționarea pilei galvanice:*

Funcționarea unui element galvanic se datorează în principiu *caracterului electropozitiv diferit al metalelor* (tendenței diferite a metalelor de a se transforma în ioni pozitivi).

La anod A(-) are loc *semireacția de oxidare* $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Ionii de fier rezultați prin oxidarea plăcuței de fier trec în soluție, iar electronii rămân pe placuța metalică, conferindu-i un potențial negativ. Masa plăcuței de fier scade în timp datorită trecerii ionilor de fier în soluție. Concentrația ionilor de fier $[\text{Fe}^{2+}]$ în soluția de electrolit din semicelula anodică crește în timp devenind mai mare decât concentrația ionilor sulfat $[\text{SO}_4^{2-}]$. Prin urmare deci în soluția de electrolit din semicelula anodică va exista un exces de sarcină pozitivă.

La catod are loc *semireacția de reducere* $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$. Ionii de plumb din soluția de electrolit se depun pe plăcuța din plumb. Deoarece fiecare ion de plumb care se reduce primește doi electroni de la plăcuță, aceasta capătă o sarcină electrică pozitivă. Masa plăcuței din plumb crește în timp ca urmare a depunerii ionilor de plumb. Datorită *semireacției de reducere* concentrația ionilor de plumb $[\text{Pb}^{2+}]$ din soluția de electrolit de la catod scade în timp. Sarcina electrică pozitivă aferentă ionilor de plumb din soluție devine mai mică decât sarcina electrică negativă corespunzătoare ionilor azotat, deci în soluția de electrolit din semicelula catodică va exista un exces de sarcină negativă.

Pentru a menține neutralitatea electrică a celor două soluții de electroliti din semicelulele anodică și catodică, ionii pozitivi (cationii K^+ și Fe^{2+}) se deplasează spontan prin puntea de sare spre compartimentul catodic, iar ionii negativi (anionii Cl^- și SO_4^{2-}) se deplasează prin puntea de sare spre compartimentul anodic.

În circuitul exterior electronii circulă de la plăcuța din fier încărcată negativ (conductorul electronic de la anod) spre plăcuța din plumb încărcată pozitiv (conductorul electronic de la catod). Electronii cedați în *semireacția de oxidare* a cuplului $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}$ trec prin circuitul exterior și sunt consumați în *semireacția de reducere* a cuplului $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0$.

Exemplul 2: Să se explice funcționarea pilei galvanice care conține următoarele semicelule:

Semicelula A: o plăcuță de Cu (conductorul electronic) imersată într-o soluție apoasă de sulfat de cupru CuSO_4 (aq) (conductorul ionic).

Semicelula B: o plăcuță de plumb Pb (conductorul electronic) imersată într-o soluție apoasă de azotat de plumb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (aq) (conductorul ionic).

Soluția apoasă de sulfat de cupru CuSO_4 (aq) se notează prescurtat Cu^{2+} (aq) (soluția apoasă care conține ionii de cupru hidratați). Deoarece toți ionii din soluție sunt hidratați se poate omite notația (aq), care ar trebui scrisă după simbolul fiecărui ion de Cu^{2+} , deci soluția apoasă de sulfat de cupru poate fi simbolizată prin oricare dintre următoarele variante: CuSO_4 (aq) = Cu^{2+} (aq) = Cu^{2+} .

Soluția apoasă de azotat de plumb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (aq) se notează prescurtat Pb^{2+} (aq) (soluția apoasă care conține ionii de plumb hidratați). Deoarece toți ionii din soluție sunt hidratați se poate omite notația (aq), care ar trebui scrisă după simbolul fiecărui ion de Pb^{2+} , deci soluția apoasă de azotat de plumb poate fi simbolizată prin oricare dintre următoarele variante: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (aq) = Pb^{2+} (aq) = Pb^{2+} .

Etape de lucru:

1. *Stabilirea (identificarea) anodului și a catodului:*

▪ se compară potențialele standard de electrod (potențialele standard de reducere) ale celor două cupluri redox $\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}$ și $\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}$:

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

▪ Cuplul redox care are potențialul standard de electrod (potențialul standard de reducere) mai mic îndeplinește rolul de anod, iar cuplul redox care are potențialul standard de electrod (potențialul standard de reducere) mai mare îndeplinește rolul de catod. Semicelula care conține cuplul redox Red_1/Ox_1 : $\text{Pb}^0_{(s)} / \text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ va fi *anodul pilei galvanice*, iar semicelula care conține cuplul redox Ox_2/Red_2 : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}^0_{(s)}$ va fi *catodul pilei galvanice*.

▪ *Cuplul redox cu potențialul standard de oxidare mai mare* (cuplul $\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}$) este *reducătorul* și constituie anodul pilei galvanice:

$$\varepsilon_{\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}}^0 = 0,126 \text{ V} > \varepsilon_{\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}}^0 = -0,337 \text{ V}$$

▪ *Cuplul redox cu potențialul standard de reducere mai mare* (cuplul $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0$) este *oxidantul* și constituie catodul pilei galvanice:

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 = +0,337 \text{ V} > \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 = -0,126 \text{ V}$$

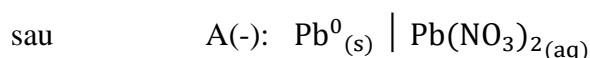
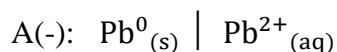
▪ Forma redusă ($\text{Red}_1 = \text{Pb}^0$) a cuplului redox care are potențialul standard de oxidare mai mare ($\varepsilon_{\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}}^0 = 0,126 \text{ V}$) reduce forma oxidată ($\text{Ox}_2 = \text{Cu}^{2+}$) a cuplului redox care are potențialul standard de reducere mai mare ($\varepsilon_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 = +0,337 \text{ V}$).

2. Simbolul anodului - conform convenției IUPAC:

▪ în partea stângă se scrie *conductorul electronic*: plăcuța de fier care conține atomii de fier, simbolizată $\text{Pb}_{(s)}$ sau $\text{Pb}^0_{(s)}$ (dacă se indică și numărul de oxidare);

▪ în partea dreaptă se scrie *conductorul ionic*: soluția apoasă care conține ionii de plumb, simbolizată $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$;

▪ o bară oblică (/) sau o bară verticală (|) simbolizează suprafața de contact dintre speciile care se găsesc în faze diferite: conductorul electronic $\text{Pb}_{(s)}$ este faza solidă care conține atomii de plumb și conductorul ionic $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ este faza lichidă care conține ionii de plumb.



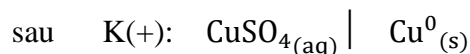
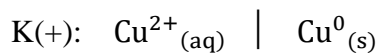
(-) conductorul electronic de la anod (plăcuța din plumb care conține atomii de plumb)		conductorul ionic din semicelula anodică (soluția apoasă care conține ionii de plumb)
---	--	--

3. Simbolul catodului - conform convenției IUPAC:

▪ în partea stângă se scrie *conductorul ionic*: soluția apoasă care conține ionii de cupru, simbolizată $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ sau Cu^{2+}

▪ în partea dreaptă se scrie *conductorul electronic*: plăcuța din cupru care conține atomii de cupru simbolizată $\text{Cu}^0_{(s)}$ sau $\text{Cu}_{(s)}$

▪ o bară oblică (/) sau o bară verticală (|) simbolizează suprafața de contact dintre speciile care se găsesc în faze diferite: conductorul ionic $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ este faza lichidă care conține ionii de plumb și conductorul electronic $\text{Pb}_{(s)}$ este faza solidă care conține atomii de plumb.



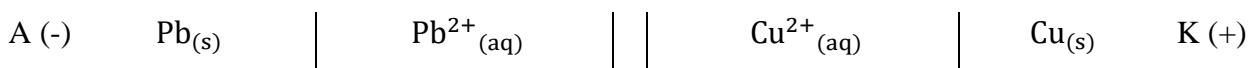
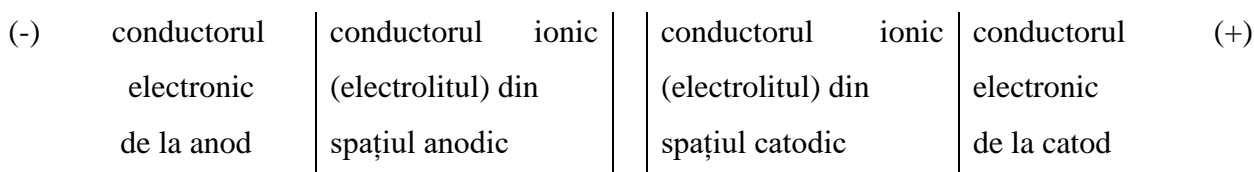
conductorul ionic din semicelula catodică (soluția apoasă care conține ionii Cu^{2+})	conductorul electronic de la catod (plăcuța din cupru care conține atomii de cupru)
--	--

4. *Simbolul pilei galvanice* - conform convenției IUPAC:

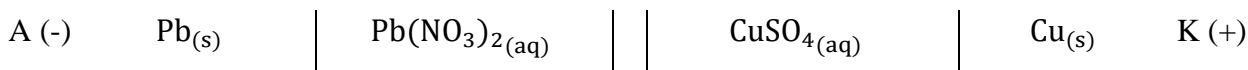
- polul negativ al pilei (anodul) se scrie în partea stângă,
- polul pozitiv al pilei (catodul) se scrie în partea dreaptă.
- o bară oblică (/) sau o bară verticală (|) simbolizează suprafața de contact dintre speciile care se găsesc în faze diferite (conductorul electronic care conține atomii metalului / conductorul ionic care conține ionii metalului).
- două bare verticale || simbolizează joncțiunea prin puntea de sare, prin care se realizează contactul electric dintre cei doi conductori ionici.

Deoarece toți ionii din soluție sunt solvatați se poate omite notația aq, care ar trebui scrisă după simbolul fiecărui ion.

Potrivit convenției IUPAC, lanțul electrochimic al pilei electrice se scrie respectând următoarea ordine:

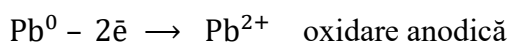


sau



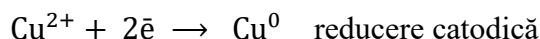
5. *Reacțiile care au loc la electrozi* sunt:

- la anod A(-) are loc semireacția de oxidare ($\text{Red}_1 - z\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ox}_1$) a plumbului metalic:



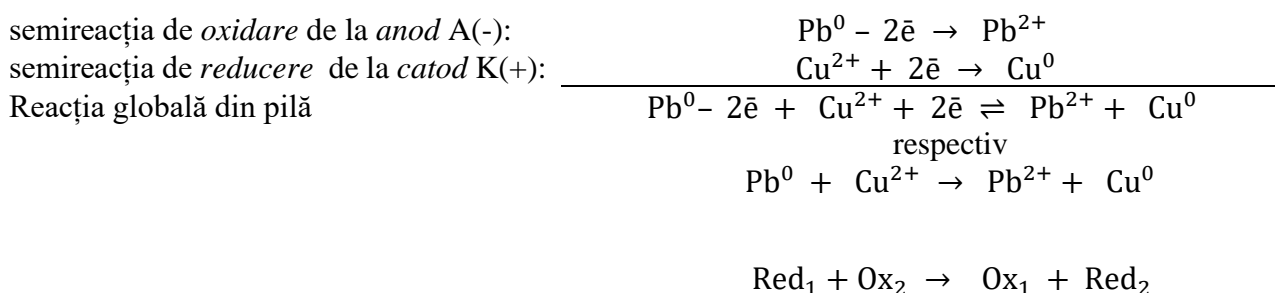
Oxidare = cedare de electroni ($- 2\bar{e}$) ; N.O. crește de la 0 (atomul de plumb Pb^0) la +2 (ionul de plumb Pb^{2+}). Numărul de oxidare (N.O.) al unui ion este egal cu sarcina ionului (N.O. al ionului Pb^{2+} este + 2). Numărul de oxidare (N.O.) al unui atom dintr-o substanță simplă (compus monoelementar) este zero (atomii de plumb au numărul de oxidare egal cu zero Pb^0).

- la catod K(+) are loc semireacția de *reducere* ($\text{Ox}_2 + z\bar{e} \rightleftharpoons \text{Red}_2$) a ionului Cu^{2+} :



Reducere = acceptare de electroni (+ $2\bar{e}$) ; N.O. scade de la +2 (ionul de cupru Cu^{2+}) la 0 (atomul de cupru Cu^0). Numărul de oxidare (N.O.) al unui ion este egal cu sarcina ionului (N. O. al ionului Cu^{2+} este + 2). Numărul de oxidare (N.O.) al unui atom dintr-o substanță simplă (compus monoelementar) este zero (atomii de plumb au numărul de oxidare egal cu zero Pb^0).

6. *Reacția totală din pilă generatoare de curent electric* se obține prin însumarea celor două semireacții de la electrozi:



7. *Calculul forței electromotoare standard:*

- Deoarece la anod are loc *semireacția de oxidare* $\text{Red}_1 - z\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ox}_1$ ($\text{Pb}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$) potențialul standard de electrod corespunzător semicelulei anodice va fi un *potențial standard de oxidare*:

$$\varepsilon_{\text{ox}}^0 = \varepsilon_{\text{forma redusă} / \text{forma oxidată}}^0 = \varepsilon_{\text{Red}_1 / \text{Ox}_1}^0 = \varepsilon_{\text{M}^0 / \text{M}^{z+}}^0 = \varepsilon_{\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}}^0 = + 0,126 \text{ V} .$$

- Deoarece la catod are loc *semireacția de reducere* $\text{Ox}_2 + z\bar{e} \rightleftharpoons \text{Red}_2$ ($\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$) potențialul standard de electrod corespunzător semicelulei catodice va fi un *potențial standard de reducere*:

$$\varepsilon_{\text{red}}^0 = \varepsilon_{\text{forma oxidată} / \text{forma redusă}}^0 = \varepsilon_{\text{Ox}_2 / \text{Red}_2}^0 = \varepsilon_{\text{M}^{z+} / \text{M}^0}^0 = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 = + 0,337 \text{ V} .$$

- Forța electromotoare standard a pilei galvanice va fi egală cu suma dintre potențialul standard de oxidare al anodului $\varepsilon_{\text{ox}}^0$ (anod) și potențialul standard de reducere al catodului $\varepsilon_{\text{red}}^0$ (catod):

$$E^0 = \varepsilon_{\text{ox}}^0 (\text{anod}) + \varepsilon_{\text{red}}^0 (\text{catod}) = \varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 + \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 = (+ 0,44 \text{ V}) + (- 0,126 \text{ V}) = 0,314 \text{ V}$$

- Deoarece potențialul standard de reducere este egal în modul dar de semn contrar cu potențialul standard de oxidare $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{red}}^0 = - \varepsilon_{\text{ox}}^0$ (pentru cuplul redox $\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}$ se scrie $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 =$

$-\varepsilon_{\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}}^0 = -0,126 \text{ V}$) forța electromotoare standard a pilei galvanice E^0 se poate exprima și ca diferență între potențialul standard de reducere al catodului și potențialul standard de reducere al anodului:

$$\begin{aligned} E^0 &= \varepsilon_{\text{red}}^0(\text{catod}) + \varepsilon_{\text{ox}}^0(\text{anod}) = \varepsilon_{\text{red}}^0(\text{catod}) - \varepsilon_{\text{red}}^0(\text{anod}) = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - \varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 \\ &= (+0,337) - (-0,126) = 0,463 \text{ V} \end{aligned}$$

9. Funcționarea pilei galvanice:

Funcționarea unui element galvanic se datorează în principiu *caracterului electropozitiv diferit al metalelor* (tendenței diferite a metalelor de a se transforma în ioni pozitivi).

La anod A(-) are loc *semireacția de oxidare* $\text{Pb}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$. Deoarece fiecare atom de plumb care trece din cristalul metalic în soluție sub formă de ion de plumb cedează plăcuței câte doi electroni, plăcuța de plumb se va încărca cu sarcină electrică negativă. Masa plăcuței de plumb scade în timp datorită trecerii ionilor de plumb în soluție. Concentrația ionilor de plumb $[\text{Pb}^{2+}]$ în soluția de electrolit din semicelula anodică crește în timp, astfel că sarcina electrică pozitivă corespunzătoare cationilor de plumb Pb^{2+} din soluție devine mai mare decât sarcina electrică negativă corespunzătoare anionilor azotat $[\text{NO}_3^-]$. Prin urmare în soluția din semicelula anodică va exista un exces de sarcină pozitivă.

La catod are loc *semireacția de reducere* $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$. Deoarece fiecare ion de cupru care se reduce (depunându-se pe plăcuța din cupru) primește de la plăcuța din cupru doi electroni aceasta va avea un deficit de electroni și se va încărca cu sarcină electrică pozitivă. Masa plăcuței de cupru crește în timp ca urmare a depunerii ionilor de cupru din soluție pe plăcuța din cupru. Datorită semireacției de reducere concentrația ionilor de cupru $[\text{Cu}^{2+}]$ în soluția de electrolit din semicelula catodică scade în timp. Sarcina electrică aferentă ionilor de cupru din soluție devine mai mică decât sarcina electrică corespunzătoare ionilor sulfat, deci în semicelula catodică va exista un exces de sarcină negativă.

Pentru a se menține neutralitatea electrică a celor două soluții de electroliți din semicelulele anodică și catodică ionii pozitivi (cationii K^+ și Pb^{2+}) se deplasează spontan *prin puntea de sare* spre semicelula catodică, iar ionii negativi (anionii Cl^- și SO_4^{2-}) se deplasează *prin puntea de sare* spre semicelula anodică.

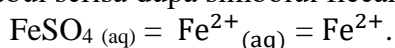
În circuitul electric exterior electronii circulă de la plăcuța din plumb încărcată negativ (conductorul electronic de la anod) spre plăcuța din plumb încărcată pozitiv (conductorul electronic de la catod). Electronii cedați în semireacția de oxidare a cuplului $\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}$ trec prin circuitul exterior și sunt consumați în semireacția de reducere a cuplului $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$.

Exemplul 3: Să se explice funcționarea pilei galvanice care conține următoarele semicelule:

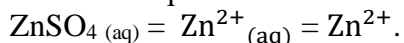
Semicelula A: o plăcuță de fier Fe (conductorul electronic) imersată într-o soluție apoasă de sulfat de fier $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ (conductorul ionic).

Semicelula B: o plăcuță de zinc Zn (conductorul electronic) imersată într-o soluție apoasă de sulfat de zinc $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ (conductorul ionic).

Soluția apoasă de sulfat de fier $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ se notează prescurtat $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (soluția apoasă care conține ionii de fier hidratați). Deoarece toți ionii din soluție sunt hidratați se poate omite notația (aq), care ar trebui scrisă după simbolul fiecărui ion, adică următoarele variante de simbolizare sunt echivalente:



Soluția apoasă de sulfat de zinc $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ se notează prescurtat $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ (soluția apoasă care conține ionii de zinc hidratați). Deoarece toți ionii din soluție sunt hidratați se poate omite notația (aq), care ar trebui scrisă după simbolul fiecărui ion, adică următoarele variante de simbolizare sunt echivalente:



Etape de lucru:

7. *Stabilirea (identificarea) anodului și a catodului:*

▪ Se compară potențialele standard de electrod (potențialele standard de reducere) ale celor două cupluri redox $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}$ și $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$:

$$\varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0 = -0,763 \text{ V} < \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V}$$

▪ Cuplul redox care are potențialul standard de electrod (potențialul standard de reducere) mai mic îndeplinește rolul de anod, iar cuplul redox care are potențialul standard de electrod (potențialul standard de reducere) mai mare îndeplinește rolul de catod. Semicelula care conține cuplul redox $\text{Red}_1 / \text{Ox}_1$: $\text{Zn}^0_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ va fi *anodul pilei galvanice*, iar semicelula care conține cuplul redox $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$: $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}^0_{(s)}$ va fi *catodul pilei galvanice*.

▪ *Cuplul redox cu potențialul standard de oxidare mai mare* (cuplul $\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}$) este *reducătorul* și constituie anodul pilei galvanice:

$$\varepsilon_{\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}}^0 = 0,763 \text{ V} > \varepsilon_{\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0,44 \text{ V}$$

▪ *Cuplul redox cu potențialul standard de reducere mai mare* (cuplul $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0$) este *oxidantul* și constituie catodul pilei galvanice:

$$\varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V} > \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0 = -0,763 \text{ V}$$

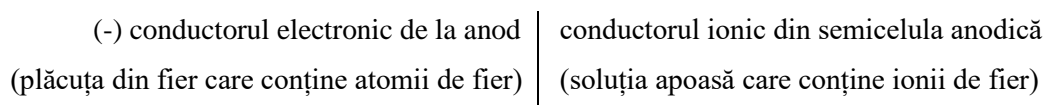
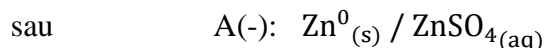
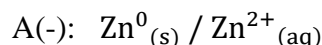
▪ Forma redusă ($\text{Red}_1 = \text{Zn}^0$) a cuplului redox care are potențialul standard de oxidare mai mare ($\varepsilon_{\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}}^0 = 0,763 \text{ V}$) reduce forma oxidată ($\text{Ox}_2 = \text{Fe}^{2+}$) a cuplului redox care are potențialul standard de reducere mai mare ($\varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V}$).

8. *Simbolul anodului* - conform convenției IUPAC:

▪ în partea stângă se scrie *conductorul electronic*: plăcuța de zinc care conține atomii de zinc, simbolizată $\text{Zn}_{(s)}$ sau $\text{Zn}^0_{(s)}$ (dacă se indică și numărul de oxidare);

▪ în partea dreaptă se scrie *conductorul ionic*: soluția apoasă care conține ionii de zinc, simbolizată $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$;

▪ o bară oblică (/) sau o bară verticală (|) simbolizează suprafața de contact dintre speciile care se găsesc în faze diferite: conductorul electronic $\text{Zn}_{(s)}$ este faza solidă care conține atomii de zinc și conductorul ionic $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ este faza lichidă care conține ionii de zinc.

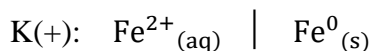


9. *Simbolul catodului* - conform convenției IUPAC:

▪ în partea stângă se scrie *conductorul ionic*: soluția apoasă care conține ionii de fier, simbolizată $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$;

▪ în partea dreaptă se scrie *conductorul electronic*: plăcuța din fier care conține atomii de fier simbolizată $\text{Fe}^0_{(s)}$ sau $\text{Fe}_{(s)}$.

▪ o bară oblică (/) sau o bară verticală (|) simbolizează suprafața de contact dintre speciile care se găsesc în faze diferite: conductorul ionic $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ este faza lichidă care conține ionii de fier și conductorul electronic $\text{Fe}_{(s)}$ este faza solidă care conține atomii de fier.



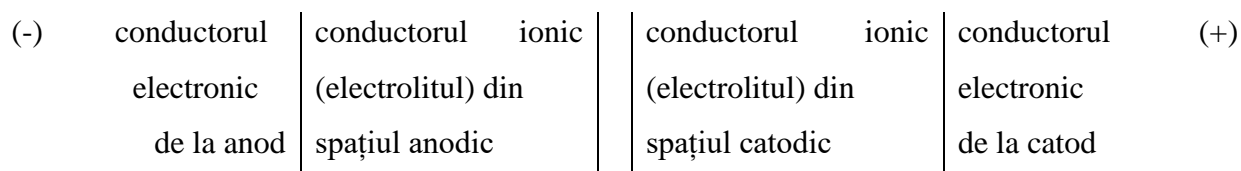
conductorul ionic din semicelula catodică (soluția apoasă care conține ionii de fier Fe^{2+})		conductorul electronic de la catod (plăcuța din fier care conține atomii de fier)
--	--	--

10. *Simbolul pilei galvanice* - conform convenției IUPAC:

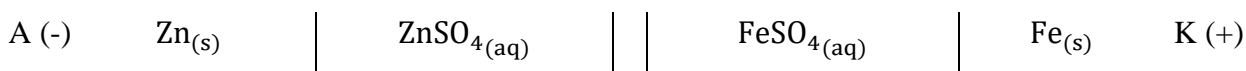
- polul negativ al pilei (anodul) se scrie în partea stângă,
- polul pozitiv al pilei (catodul) se scrie în partea dreaptă.
- o bară oblică (/) sau o bară verticală (|) simbolizează suprafața de contact dintre speciile care se găsesc în faze diferite (conductorul electronic care conține atomii metalului / conductorul ionic care conține ionii metalului).
- două bare verticale || simbolizează joncțiunea prin puntea de sare, prin care se realizează contactul electric dintre cei doi conductori ionici.

Deoarece toți ionii din soluție sunt solvatați se poate omite notația aq, care ar trebui scrisă după simbolul fiecărui ion.

Potrivit convenției IUPAC, lanțul electrochimic al pilei electrice se scrie respectând următoarea ordine:

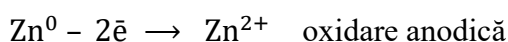


sau



11. *Reacțiile care au loc la electrozi* sunt:

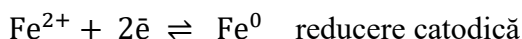
- la anod A(-) are loc semireacția de oxidare ($\text{Red}_1 - z\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ox}_1$) a zincului metalic:



Oxidare = cedare de electroni ($- 2\bar{e}$); N.O. crește de la 0 (atomul de zinc Zn^0) la +2 (ionul de zinc Zn^{2+}). Numărul de oxidare (N.O.) al unui ion este egal cu sarcina ionului (N.O. al ionului Zn^{2+} este +

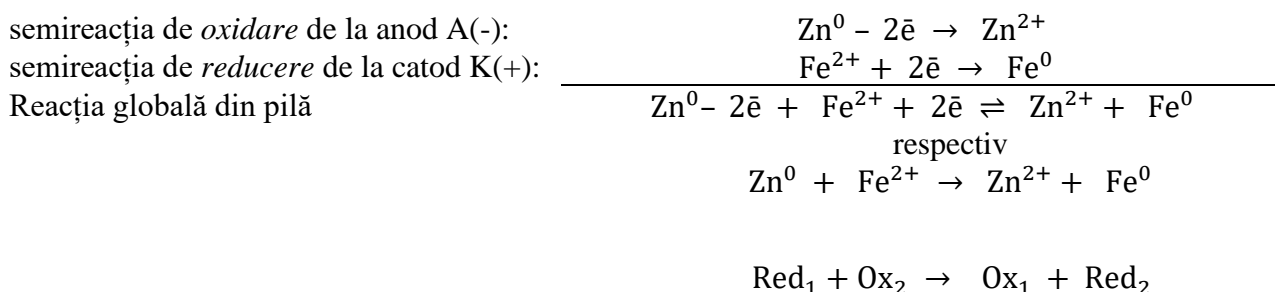
2). Numărul de oxidare (N.O.) al unui atom dintr-o substanță simplă (compus monoelementar) este zero (atomii de zinc au numărul de oxidare egal cu zero Zn^0).

- la catod $K(+)$ are loc semireacția de *reducere* ($Ox_2 + z\bar{e} \rightleftharpoons Red_2$) a ionului Fe^{2+} :



Reducere = acceptare de electroni ($+ 2\bar{e}$) ; NO scade de la +2 (ionul de plumb Pb^{2+}) la 0 (atomul de plumb Pb^0). Numărul de oxidare (N.O.) al unui ion este egal cu sarcina ionului (N. O. al ionului Pb^{2+} este + 2). Numărul de oxidare (N.O.) al unui atom dintr-o substanță simplă (compus monoelementar) este zero (atomii de plumb au numărul de oxidare egal cu zero Pb^0).

12. *Reacția totală din pilă generatoare de curent electric* se obține prin însumarea celor două semireacții de la electrozi:



7. Calculul forței electromotoare standard:

- Deoarece la anod are loc *semireacția de oxidare* $Red_1 - z\bar{e} \rightleftharpoons Ox_1$ ($Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$) potențialul standard de electrod corespunzător *semicelulei anodice* va fi un *potențial standard de oxidare*:

$$\varepsilon_{ox}^0 = \varepsilon_{\text{forma redusă} / \text{forma oxidată}}^0 = \varepsilon_{Red_1 / Ox_1}^0 = \varepsilon_{M^0 / M^{z+}}^0 = \varepsilon_{Zn^0 / Zn^{2+}}^0 = + 0,763 \text{ V} .$$

- Deoarece la catod are loc *semireacția de reducere* $Ox_2 + z\bar{e} \rightleftharpoons Red_2$ ($Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe^0$) potențialul standard de electrod corespunzător *semicelulei catodice* va fi un *potențial standard de reducere*:

$$\varepsilon_{red}^0 = \varepsilon_{\text{forma oxidată} / \text{forma redusă}}^0 = \varepsilon_{Ox_2 / Red_2}^0 = \varepsilon_{M^{z+} / M^0}^0 = \varepsilon_{Fe^{2+} / Fe^0}^0 = - 0,44 \text{ V}$$

- *Forța electromotoare standard a pilei galvanice* va fi egală cu suma dintre potențialul standard de oxidare al anodului ε_{ox}^0 (anod) și potențialul standard de reducere al catodului ε_{red}^0 (catod):

$$E^0 = \varepsilon_{ox}^0(\text{anod}) + \varepsilon_{red}^0(\text{catod}) = \varepsilon_{Zn^0 / Zn^{2+}}^0 + \varepsilon_{Fe^{2+} / Fe^0}^0 = (+ 0,763 \text{ V}) + (- 0,440 \text{ V}) = 0,323 \text{ V}$$

Deoarece potențialul standard de reducere este egal în modul dar de semn contrar cu potențialul standard de oxidare $\varepsilon^0 = \varepsilon_{red}^0 = - \varepsilon_{ox}^0$ (pentru cuplul redox Zn^0 / Zn^{2+} se scrie $\varepsilon^0 = \varepsilon_{Zn^{2+} / Zn^0}^0 = - \varepsilon_{Zn^0 / Zn^{2+}}^0 = - 0,763 \text{ V}$), forța electromotoare standard a pilei galvanice E^0 se poate exprima și ca diferență între potențialul standard de reducere al catodului și potențialul standard de oxidare al anodului:

$$E^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 + \varepsilon_{\text{ox (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 - \varepsilon_{\text{red (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0 \\ = (-0,440 \text{ V}) - (-0,763 \text{ V}) = 0,323 \text{ V}$$

8. Funcționarea pilei galvanice:

Funcționarea unui element galvanic se datorează în principiu *caracterului electropozitiv diferit al metalelor* (tendinței diferite a metalelor de a se transforma în ioni pozitivi).

La anod A(-) are loc *semireacția de oxidare* $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Ionii de zinc rezultați prin oxidarea plăcuței de zinc trec în soluție, iar electronii rămân pe plăcuța metalică, conferindu-i un potențial negativ. Masa plăcuței de zinc scade în timp datorită trecerii ionilor de zinc în soluție. Concentrația ionilor de zinc $[\text{Zn}^{2+}]$ în soluția de electrolit din semicelula anodică crește în timp devenind mai mare decât concentrația ionilor sulfat $[\text{SO}_4^{2-}]$. Prin urmare în soluția de electrolit din semicelula anodică va exista un exces de sarcină pozitivă.

La catod are loc semireacția de reducere $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$. Ionii de fier din soluția de electrolit se depun pe plăcuța din fier. Deoarece fiecare ion de fier care se reduce primește doi electroni de la plăcuță, aceasta capătă o sarcină electrică pozitivă. Masa plăcuței din fier crește în timp ca urmare a depunerii ionilor de fier. Datorită semireacției de reducere concentrația ionilor de fier $[\text{Fe}^{2+}]$ din soluția de electrolit de la catod scade în timp. Sarcina electrică pozitivă aferentă ionilor de fier din soluție devine mai mică decât sarcina electrică negativă corespunzătoare ionilor sulfat, deci în soluția de electrolit din semicelula catodică va exista un exces de sarcină negativă.

În circuitul exterior electronii circulă de la plăcuța din zinc încărcată negativ (conductorul electronic de la anod) spre plăcuța din fier încărcată pozitiv (conductorul electronic de la catod).

Pentru a menține neutralitatea electrică a celor două soluții de electroliti din semicelula anodică și respectiv din semicelula catodică, ionii pozitivi (cationii K^+ și Zn^{2+}) se deplasează spontan prin puntea de sare spre semicelula catodică, iar ionii negativi (anionii Cl^- și SO_4^{2-}) se deplasează prin puntea de sare spre semicelula anodică.

EXEMPLUL 1

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Fe}_{(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)}$	$\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$	$\text{Fe}^0 + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Pb}^0$	$\text{Fe}_{(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)} // \text{Pb}^{2+}_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)}$	0,314

sau

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Fe}_{(s)} / \text{FeSO}_4_{(aq)}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)}$	$\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$	$\text{Fe}^0 + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Pb}^0$	$\text{Fe}_{(s)} / \text{FeSO}_4_{(aq)} // \text{Pb}(\text{NO}_3)_2_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)}$	0,314

$$E^0 = \varepsilon_{\text{red}}^0(\text{catod}) + \varepsilon_{\text{ox}}^0(\text{anod}) = \varepsilon_{\text{red}}^0(\text{catod}) - \varepsilon_{\text{red}}^0(\text{anod}) = \varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 - \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = (-0,126) - (-0,440) = 0,314 \text{ V}$$

EXEMPLUL 2

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Pb}_{(s)} / \text{Pb}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	$\text{Pb}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Pb}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^0$	$\text{Pb}_{(s)} / \text{Pb}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	0,463

sau

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Pb}_{(s)} / \text{Pb}(\text{NO}_3)_2_{(aq)}$	$\text{CuSO}_4_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	$\text{Pb}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Pb}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^0$	$\text{Pb}_{(s)} / \text{Pb}(\text{NO}_3)_2_{(aq)} // \text{CuSO}_4_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	0,463

$$E^0 = \varepsilon_{\text{red}}^0(\text{catod}) + \varepsilon_{\text{ox}}^0(\text{anod}) = \varepsilon_{\text{red}}^0(\text{catod}) - \varepsilon_{\text{red}}^0(\text{anod}) = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - \varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 = (+0,337) - (-0,126) = 0,463 \text{ V}$$

EXEMPLUL 3

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)}$	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$	$\text{Zn}^0 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^0$	$\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)}$	0,323

sau

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Zn}_{(s)} / \text{ZnSO}_4_{(aq)}$	$\text{FeSO}_4_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)}$	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$	$\text{Zn}^0 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^0$	$\text{Zn}_{(s)} / \text{ZnSO}_4_{(aq)} // \text{FeSO}_4_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)}$	0,323

$$E^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 + \varepsilon_{\text{ox (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 - \varepsilon_{\text{red (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0 = (-0,440) - (-0,763) = 0,323 \text{ V}$$

EXEMPLUL 4

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$	$\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	1,1

sau

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Zn}_{(s)} / \text{ZnSO}_4_{(aq)}$	$\text{CuSO}_4_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$	$\text{Zn}_{(s)} / \text{ZnSO}_4_{(aq)} // \text{CuSO}_4_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	1,1

$$E^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 + \varepsilon_{\text{ox (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 - \varepsilon_{\text{red (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0 = (+0,337) - (-0,763) = 1,1 \text{ V}$$

EXEMPLUL 5

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Fe}_{(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	$\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$	$\text{Fe}_{(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	0,777

sau

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Fe}_{(s)} / \text{FeSO}_4_{(aq)}$	$\text{CuSO}_4_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	$\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$	$\text{Fe}_{(s)} / \text{FeSO}_4_{(aq)} // \text{CuSO}_4_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$	0,777

$$E^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 + \varepsilon_{\text{ox (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 - \varepsilon_{\text{red (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 - \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 = (+0,337) - (-0,440) = 0,777 \text{ V}$$

EXEMPLUL 6

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)}$	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$	$\text{Zn}^0 + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}^0$	$\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Pb}^{2+}_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)}$	0,637

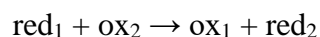
sau

Electrozii pilei		Reacții la electrozi		Reacția totală din pilă	Simbolul pilei	E_{calc}^0 (V)
A(-)	K(+)	La A(-) oxidare	La K(+) reducere			
$\text{Zn}_{(s)} / \text{ZnSO}_4_{(aq)}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)}$	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$	$\text{Zn}^0 + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}^0$	$\text{Zn}_{(s)} / \text{ZnSO}_4_{(aq)} // \text{Pb}(\text{NO}_3)_2_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)}$	0,637

$$E^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 + \varepsilon_{\text{ox (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{red (catod)}}^0 - \varepsilon_{\text{red (anod)}}^0 = \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^0}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0 = (-0,126) - (-0,763) = 0,637 \text{ V}$$

LIV. DETERMINAREA VITEZEI DE COROZIUNE ELECTROCHIMICĂ A UNUI METAL ÎN MEDII CU DEPOLARIZARE DE HIDROGEN

Prin **coroziune** se înțelege *distrugerea parțială sau totală a metalelor și a aliajelor metalice* sub acțiunea chimică sau electrochimică a mediului înconjurător. Coroziunea este o reacție redox ireversibilă eterogenă care se desfășoară la interfața metal/ mediu coroziv în care metalul este oxidat, iar agentul oxidant este redus:



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

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

Coroziunea metalelor se poate clasifica după *mecanismul procesului de distrugere* și după *aspectul suprafeței distruse*.

După *mecanismul de desfășurare* a procesului de coroziune, sub influența factorilor fizici, chimici sau biochimici, se disting următoarele tipuri de coroziune: *coroziunea chimică, coroziunea electrochimică și coroziunea microbiologică*.

Coroziunea chimică: se produce datorită reacțiilor chimice care au loc la contactul materialelor metalice cu *gaze uscate* (aer, SO₂, H₂S, halogeni, oxizi de azot etc) sau cu *neelectroliți*. Procesele de coroziune chimică nu implică generarea unui curent electric în metal.

Coroziunea electrochimică: se referă la procesele de degradare a metalelor care implică un transfer de sarcină electrică la interfața metal / mediu agresiv. Acest tip de coroziune se produce la contactul materialelor metalice cu soluții sau cu topituri de electroliți și este asociată cu apariția unui curent electric în metal.

Coroziunea microbiologică (biocoroziunea): se datorează acțiunii unor microorganisme, care folosesc metalul ca mediu de cultură sau elimină produși de metabolism care atacă metalul. Microorganismele pot accelera procesul de coroziune prin modificarea peliculelor protectoare de pe suprafața metalului sau prin depolarizare catodică ca urmare a consumării hidrogenului degajat în zonele catodice. Coroziunea microbiologică poate avea loc în condiții aerobe sau anaerobe.

După *aspectul suprafeței afectate* coroziunea poate fi: *generală (continuă)* și *localizată (discontinuuă)*.

În procesele de *coroziune generală (continuă)* zonele anodice de pe suprafața metalică nu sunt separate de zonele catodice, astfel că întreaga suprafață este afectată de acțiunea mediului agresiv.

În cazul proceselor de *coroziune localizată (discontinuuă)* anumite zone de pe suprafața metalică funcționează anodic, iar alte zone funcționează catodic. Distrugerea se concentrează pe anumite porțiuni (zonele anodice) ale suprafeței metalului sau aliajului, restul suprafeței (zonele catodice) nefiind afectată semnificativ.

1. Coroziunea electrochimică

Coroziunea electrochimică se produce în cazul în care metalele se găsesc în contact cu medii corozive bune conducătoare de electricitate (soluții de electroliți sau electroliți în stare topită), fiind caracterizată prin existența unui curent electric generat de procesele electrochimice care au loc la limita celor două faze metal – soluție. Transmiterea curentului electric în *elementele galvanice de coroziune* se realizează astfel: în metal prin deplasarea electronilor de la *zonele anodice spre zonele catodice*, iar în soluție prin

deplasarea cationilor de la zonele anodice spre zonele catodice și respectiv prin deplasarea anionilor de la zonele catodice spre zonele anodice.

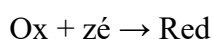
În urma procesului de coroziune electrochimică se pot forma produși solubili sau insolubili (care uneori joacă un rol important în protecția anticorozivă, deoarece pot forma pe suprafața metalului straturi aderente care prezintă proprietăți protectoare).

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

- *reacția anodică de oxidare (corodarea metalului)*, în urma căreia atomii de metal M^0 părăsesc rețeaua cristalină și trec în mediul coroziv sub formă de ioni M^{z+} cedând fazei solide o cantitate echivalentă de electroni:

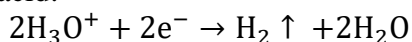


- *reacția catodică de reducere* în care electronii, rezultați prin ionizarea metalului, participă la reducerea unui oxidant (*depolarizant*) Ox din mediul coroziv (de exemplu: ioni de hidrogen H^+ , oxigen dizolvat O_2 , ioni metalici sau alte substanțe depolarizante disponibile):

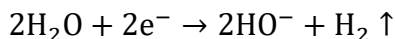


Cele mai importante reacții catodice care pot fi luate în considerare la coroziunea electrochimică a metalelor sunt:

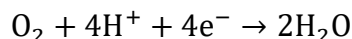
- degajarea hidrogenului în mediu acid:



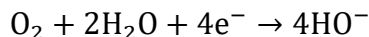
- degajarea hidrogenului în medii neutre sau alcaline:



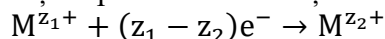
- reducerea oxigenului dizolvat, în mediu acid:



- reducerea oxigenului dizolvat, în medii neutre sau alcaline:



- reducerea ionilor metalici de la valență superioară la valență inferioară:



- depunerea de metal:



Interpretarea procesului de coroziune electrochimică se bazează în principal pe două teorii: *teoria pilelor locale* și *teoria potențialului mixt*.

a). *Teoria pilelor locale* este în măsură să explice doar coroziunea pe *suprafețele metalice neomogene*, (în metalul supus coroziunii sunt incluse alte metale care au potențialul de reducere mai mare sau pe suprafața metalului supus coroziunii există zone cu defecte structurale cum ar fi: deformații, tensiuni interne etc.). Coroziunea electrochimică se atribuie formării unui număr mare de micropile locale pe suprafața metalică, ale căror anodi vor localiza distrugerea propriu-zisă a metalului, în timp ce restul zonelor (formate din metalele care au potențialul de reducere mai mare) funcționează catodic și rămân neatacate.

b). *Teoria potențialului mixt* se aplică în cazul *suprafețelor metalice omogene*. Pe suprafața metalului cele două *procese ireversibile*: *procesul anodic* de oxidare a metalului ($M^0 - z \cdot e^- \rightarrow M^{z+}$) și *procesul catodic* de reducere a oxidantului ($D + z \cdot e^- \rightarrow X$) au loc *simultan* la o valoare *comună* a potențialului de electrod, numită *potențial mixt* ε_m , *potențial de coroziune* ε_{coroz} sau *potențial staționar*.

În cazul unui proces de coroziune, pe suprafața metalului au loc simultan cel puțin două reacții (oxidarea metalului și reducerea oxidantului), la aceeași valoare a potențialului de electrod numită *potențial mixt*. *Potențialul de coroziune* $\varepsilon_{coroziune}$ este *potențialul mixt de electrod* pentru care densitatea de curent anodică

i_a , care este o măsură a vitezei procesului anodic (oxidarea metalului), este egală cu densitatea de curent catodică i_c , care este o măsură a vitezei procesului catodic (reducerea oxidantului din mediul coroziv), ambele densități de curent fiind egale cu densitatea curentului de corozie i_{cor} .

$$i_1 = i_2 = i_{coroziune} \quad (1)$$

Potențialul de corozie $\varepsilon_{coroziune}$ al metalului caracterizează procesul de ionizare a metalului $Me^0 \rightarrow Me^{z+} + ze^-$ în care electronii puși în libertate sunt consumați de depolarizantul (oxidantul) existent în mediul coroziv $D + z \cdot e^- \rightarrow X$. Astfel, viteza netă (i) a procesului global de corozie: $Me^0 + D \rightarrow Me^{z+} + X$ este dată de relația:

$$i = i_1 - i_2 \quad (2)$$

Potențialul de corozie $\varepsilon_{coroziune}$ reprezintă potențialul ireversibil de electrod care se stabilește spontan la contactul metalului cu soluția corozivă de electrolit, atunci când prin sistemul metal / mediu coroziv trece curentul de corozie generat de procesul anodic (oxidarea metalului) și respectiv de procesul catodic (reducerea agentului oxidant) de corozie.

Valoarea potențialului de corozie pentru un metal M în raport cu un depolarizant D oarecare se poate evidenția prin suprapunerea curbelor de polarizare $\varepsilon = f(i)$ pentru cei doi parteneri la procesul de corozie (Fig. 1). Diagrama simplificată a procesului de corozie a metalului M sub acțiunea depolarizantului D se construiește selectând din curbele de polarizare porțiunea care corespunde reacțiilor spontane, adică ramura anodică pentru dizolvarea metalului și respectiv ramura catodică pentru reducerea oxidantului.

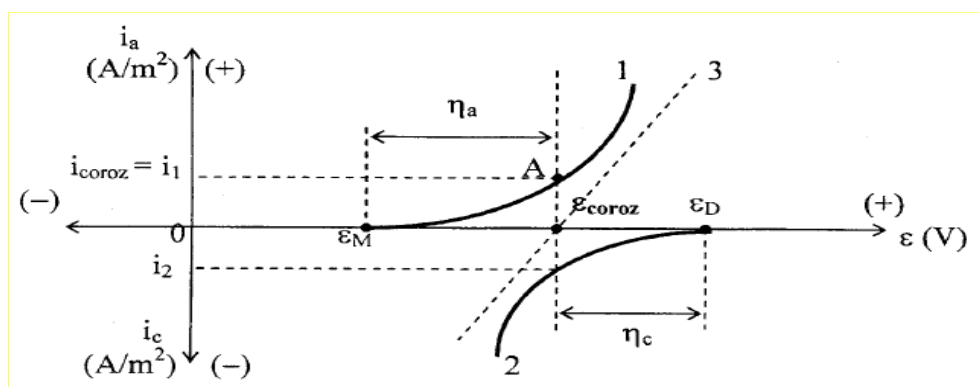


Fig. 1. Formarea potențialului mixt (potențialului de corozie) la corozia unui metal M cu un depolarizant (oxidant) D: diagrama simplificată de corozie

1 – ramura anodică pentru curba de polarizare a metalului M (curba de polarizare anodică a metalului);
2 – ramura catodică pentru curba de polarizare a agentului oxidant D (curba de polarizare catodică a agentului oxidant);

3 – curba totală de polarizare pentru metalul M care se corodează;

i_a – densitatea de curent anodică; i_c = densitatea de curent catodică;

$i_{coroziune}$ – densitatea curentului de corozie; $i = i_1 - i_2$ – densitatea netă de curent;

η_a = supratensiunea anodică; η_c = supratensiunea catodică;

$\varepsilon_M = \varepsilon_{M^{z+}/M^0}$ = potențialul reversibil de electrod (potențialul de echilibru) al metalului;

ε_D = potențialul reversibil de electrod (potențialul de echilibru) al agentului oxidant (depolarizant) D.

$\varepsilon_{\text{coroziune}}$ = potențialul de coroziune care *corespunde unei stări de neechilibru* caracterizată prin faptul că a pe suprafața metalului au loc concomitent două procese ireversibile (oxidarea metalului și reducerea agentului depolarizant) care se desfășoară cu aceeași viteză.

Valoarea potențialului de coroziune ($\varepsilon_{\text{coroziune}}$) la care se desfășoară simultan procesul anodic (oxidarea metalului) și procesul catodic (reducerea agentului oxidant din mediul coroziv) este cuprinsă între valoarea potențialului reversibil de electrod al metalului $\varepsilon_{\text{M}^{z+}/\text{M}^0}$ (potențial care se supune legii lui Nernst) și potențialul reversibil de electrod al agentului depolarizant ε_{D} (potențial care se supune legii lui Nernst):

$$\varepsilon_{\text{M}} < \varepsilon_{\text{coroziune}} < \varepsilon_{\text{D}} \quad (3)$$

Diferența dintre potențialul de coroziune $\varepsilon_{\text{coroziune}}$ și potențialul reversibil de electrod al metalului $\varepsilon_{\text{M}^{z+}/\text{M}^0}$ (potențial care se supune legii lui Nernst) reprezintă *suprapotențialul anodic (supratensiunea anodică sau polarizarea anodică)* η_{a} :

$$\eta_{\text{a}} = \varepsilon_{\text{coroziune}} - \varepsilon_{\text{M}} \quad (4)$$

Prin *polarizare anodică* potențialul de coroziune se deplasează spre valori mai mari. *Polarizarea anodică* $\eta_{\text{a}} > 0$ are valori pozitive din ce în ce mai mari pe măsură ce crește densitatea anodică de curent.

Diferența dintre potențialul de coroziune $\varepsilon_{\text{coroziune}}$ și potențialul reversibil de electrod al agentului depolarizant ε_{D} (potențial care se supune legii lui Nernst) reprezintă *suprapotențialul catodic (supratensiunea catodică sau polarizarea catodică)* η_{c} :

$$\eta_{\text{c}} = \varepsilon_{\text{coroziune}} - \varepsilon_{\text{D}} \quad (5)$$

Prin *polarizare catodică* potențialul de coroziune se deplasează spre valori mai negative. *Polarizarea catodică* $\eta_{\text{c}} < 0$ devine din ce în ce mai negativă o dată cu creșterea densității catodice de curent.

2. Măsurarea și evaluarea coroziunii

Aprecierea cantitativă a coroziunii metalelor se face cu ajutorul vitezei de coroziune v_g .

Indicele gravimetric sau *viteza de coroziune* (v_g) reprezintă variația masei probei (ca rezultat al coroziunii) pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp:

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

unde:

v_g = viteza de coroziune (în g / m² · h)

m = cantitatea de metal corodată, în g;

S = suprafața probei metalice, în m²;

t = timpul de coroziune, în h.

Pentru determinarea vitezei de coroziune se poate utiliza:

- *metoda gravimetrică*: se calculează variația masei probei metalice ca diferența dintre masa inițială a probei (înainte de corodare) și masa finală a probei (după corodare).

- *metoda volumetrică*: constă în măsurarea volumului de hidrogen rezultat în urma coroziunii electrochimice.

Scopul lucrării: determinarea vitezei de coroziune și a indicelui de penetrație în procesul de coroziune a zincului în mediu de acid clorhidric

Reactivi și aparatură:

- soluție de NaOH 5 %;
- soluție de HCl 20 %;
- apă distilată;
- placă de Zn.
- instalația de coroziune din Fig. III.8;
- riglă;
- barometru;
- pahar Berzelius;
- termometru;
- hârtie de șmirghel.

Mod de lucru

Volumul de hidrogen degajat în timpul coroziunii s-a determinat măsurând volumul de lichid evacuat din vasul de coroziune datorită formării hidrogenului. În vasul de sticlă 1 se introduce până la nivel soluția de HCl 3-5%. Se măsoară cu exactitate dimensiunile probei metalice pentru calcularea suprafeței S și apoi se introduce proba în soluția din vasul 1 (Fig. 1).

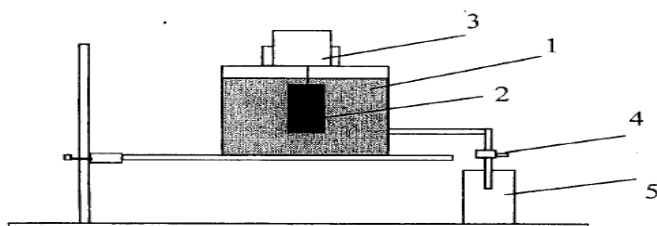


Figura 1. Instalație de coroziune:

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

Se închide etanș vasul cu ajutorul dopului rodat 3. Se deschide robinetul 4 și se lasă să se scurgă soluția din vasul 1 într-un pahar Berzelius (până când în vas se creează o presiune scăzută la care lichidul nu ar mai curge dacă nu ar avea loc procesul de coroziune). În acest moment, în locul paharului Berzelius se introduce cilindru gradat 5 și se cronometrează timpul de coroziune. În urma reacției chimice se degajă hidrogen care dezlocuiește din vas un volum egal de lichid.

Mod de calcul

Condiții de lucru:

- presiunea p în vas este egală cu:

$$p = p_{\text{barometrică}} - p_{\text{hidrostatică}} = p_{\text{barometrică}} - \rho_{\text{soluție}} \cdot g \cdot h_{\text{coloana de lichid}}$$

unde:

$p_{\text{barometrică}}$ este presiunea atmosferică citită cu un barometru ($p_{\text{barometrică}} = 759 \text{ mm Hg} \approx \frac{759}{765} =$

0,99 atm);

$p_{\text{hidrostatică}}$ este presiunea hidrostatică exercitată de coloana de lichid de deasupra robinetului de curgere

$\rho_{\text{soluție}}$ este densitatea soluției de HCl din vas;

g este accelerația gravitațională ($g = 9,81 \text{ (m/s}^2\text{)}$)

$h_{\text{coloana de lichid}}$ este înălțimea coloanei de lichid din vas care se găsește deasupra robinetului de curgere (se măsoară cu rigla și se consideră egală cu ≈ 14 cm).

Se consideră $p \approx 0,99$ atm

- temperatura din vas este egală cu temperatura din laborator ($t = 20^\circ\text{C}$). Temperatura absolută exprimată în grade Kelvin este:

$$T = t + 273,15 = 20 + 273,15 = 293,15 \text{ [K]}$$

a). *Determinarea experimentală a volumului de hidrogen degajat în procesul de coroziune electrochimică V_{H_2}*

Volumul de hidrogen rezultat din reacție V_{H_2} măsurat în condițiile de lucru ($p = 0,99$ atm și $T = 293,15$ [K]) se consideră egal cu volumul de lichid colectat în cilindrul gradat. Experimental s-a găsit $V_{\text{H}_2} = 0,11$ ℓ .

Volumului de hidrogen V_{H_2} degajat din reacție măsurat în condițiile de lucru (p ; T) îi corespunde un volum V_0 măsurat în condiții normale (la presiunea $p_0 = 1$ atm și temperatura absolută $T_0 = 273,15$ K).

Volumul V_0 se determină ținând cont de ecuația de stare a gazului ideal, respectiv de ecuația de transformare Clapeyron-Mendeleev:

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V_{\text{H}_2}}{T} \quad (1)$$

respectiv

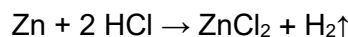
$$V_0 = \frac{p \cdot V_{\text{H}_2}}{T} \cdot \frac{T_0}{p_0} = \frac{0,99 \text{ (atm)} \cdot 0,11(\ell)}{293,15 \text{ (K)}} \cdot \frac{273,15 \text{ (K)}}{1 \text{ (atm)}} = 0,101 \text{ (\ell)} \quad (2)$$

În condiții normale ($p_0 = 1$ atm și $T_0 = 273,15$ K) un mol de gaz ocupă un volum egal cu 22,4 ℓ . Volumului de hidrogen $V_0 = 0,101$ (ℓ) măsurat în condiții normale îi corespund:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{V_0}{22,4} = \frac{0,101}{22,4} = 0,0045 \text{ moli de hidrogen} \quad (3)$$

b) *Determinarea cantității de metal (zinc) care s-a corodat*

Cunoscând volumul de hidrogen V_0 degajat în procesul de coroziune electrochimică, exprimat în condiții normale (c.n.), se poate calcula cantitatea de metal m care s-a corodat în timpul t :



1 mol Zn = 65 g Zn 1 mol H_2 (îi corespund 22,4 ℓ de H_2 măsurat în c.n.)

m g Zn $V_0 = 0,101$ ℓ H_2 măsurat în c.n. (îi corespund 0,0045 moli H_2)

$$m = \frac{65 \cdot V_0}{22,4} = \frac{65 \cdot 0,101}{22,4} = 65 \cdot 0,0045 = 0,293 \text{ [g] Zn corodat în timpul } t$$

Timpul $t = 5$ minute (impus în experiment) se exprimă în ore: $t = \frac{5}{60} = 0,083$ h

Se calculează suprafața totală S a plăcuței paralelipedice de Zn

$$S = 2 \cdot L \cdot \ell + 2 \cdot L \cdot h + 2 \cdot \ell \cdot h = 2 \cdot 6,50 \cdot 1,30 + 2 \cdot 6,50 \cdot 1,20 + 2 \cdot 1,30 \cdot 1,20 = 35,62 \text{ cm}^2$$

$$S = 0,3562 \text{ dm}^2 = 0,003562 \text{ m}^2$$

unde: L este lungimea plăcuței (6,50 cm); ℓ este lățimea plăcuței (1,30 cm); h este înălțimea plăcuței (1,20 cm).

c) *Determinarea vitezei de coroziune v_g*

Știind cantitatea de metal m care s-a corodat în timpul t se poate calcula viteza de coroziune v_g a Zn în soluția de HCl cu relația:

$$v_g = \frac{m}{S \cdot t} = \frac{0,293 \text{ (g)}}{0,003562 \text{ m}^2 \cdot 0,083 \text{ (h)}} = 991 \text{ (g/ m}^2 \cdot \text{ h)} \quad (4)$$

d) *Determinarea indicelui de penetrație P*

Indicele de penetrație P se determină cu relația:

$$P = \frac{v_g \cdot 8760}{\rho_M \cdot 1000} = \frac{991 \cdot 8760}{7,14 \cdot 1000} = 1215,848 \text{ (mm/an)} \quad (5)$$

Densitatea metalului (zincului) este: $\rho_M = \rho_{Zn} = 7,14 \text{ g/cm}^3 = 7,14 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$;

8760 reprezintă numărul de ore dintr-un an: $24 \text{ (h/zi)} \cdot 365 \text{ (zile/an)} = 8760 \text{ (h/an)}$

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

Tabelul 1. Scări de rezistență la coroziune pentru metale și aliajele lor

Grupa rezistenței la coroziune	Indice 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

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

Tabelul 2.

Metalul analizat	Soluția corozivă	S (m ²)	t (h)	V _{H2} (ℓ)	T (K)	P (atm)	V ₀ (ℓ)	m (g)	V _g (g/m ² ·h)	P (mm/an)	Gradul de rezistență la coroziune
Zn	soluție de HCl	0,003562	0,083	0,110	293	0,99	0,101	0,293	991	1215,848	10 grupa VI - instabile

LVI. PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ A METALELOR PRIN ZINCARE ELECTROLITICĂ DETERMINAREA RANDAMENTULUI DE CURENT AL INSTALAȚIEI DE GALVANIZARE

Galvanizarea constă în depunerea unui strat metalic protector sau a mai multor straturi metalice protectoare succesive prin electroliza unei soluții apoase care conține ionii metalului care trebuie depus. Piesa de acoperit constituie *catodul*, iar *anodul* poate fi confecționat dintr-un material inert în condițiile de electroliză (*anod insolubil*) sau din metalul care urmează să fie depus pe piesă (*anod solubil*).

Zincarea electrolitică a pieselor din oțel este un exemplu de *acoperire galvanică de tip catodic* în care potențialul standard de electrod al metalului protector (zincul) este mai negativ decât potențialul standard de electrod al metalului suport (fierul):

$$\varepsilon_{\text{Fe}}^0 = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V} \quad > \quad \varepsilon_{\text{Zn}}^0 = \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0}^0 = -0,763 \text{ V}$$

Ca orice *acoperire de tip catodic* zincarea oferă o dublă protecție:

- *stratul protector de zinc* îndeplinește rolul de *anod de sacrificiu* în cazul unui proces de coroziune (în pila galvanică de coroziune care se formează *metalul suport* din care este confecționată piesa - *fierul* - îndeplinește rolul de *catod* și nu este corodat, iar *stratul protector de zinc* îndeplinește rolul de anod și furnizează protecția de sacrificiu dizolvându-se în locul metalului de bază).

- *stratul de zinc* depus pe piesă funcționează ca o *barieră protectoare* între metalul de protejat și mediul coroziv. Deși zincul este un metal mai activ decât fierul și teoretic ar trebui să se corodeze mai ușor decât fierul, în practică situația se prezintă invers datorită *stratului de oxid de zinc* format prin *pasivizarea zincului* care prezintă o bună rezistență la coroziunea atmosferică.

Zincarea pe cale electrolitică a pieselor din oțel prezintă numeroase avantaje:

- pelicula de zinc depusă prezintă o aderență foarte bună, este compactă, strălucitoare și rezistentă la coroziune;
- se obțin depuneri cu grosimi variabile prin selectarea corespunzătoare a condițiilor de lucru;
- nu necesită încălzirea pieselor metalice (ceea ce ar conduce la deformări structurale sau dimensionale);

Acoperirile galvanice cu zinc se realizează prin mai multe procedee care diferă în special prin natura și compoziția electrolitului:

- procedee de zincare galvanică în băi alcaline, pe bază de pirofosfat de zinc;
- procedee de zincare galvanică în băi acide, pe bază de sulfat de zinc sau de clorură de zinc

Calitatea depunerii galvanice depinde de o serie de factori:

- natura, compoziția și puritatea electrolitului de depunere;
- puritatea anozilor;
- starea suprafeței metalului înainte de depunere;
- caracteristicile de lucru: densitatea de curent (A / cm^2); durata procesului de depunere; tensiunea curentului de depunere (V); raportul suprafețelor anod / catod; temperatura de lucru
- prezența agenților de luciu și natura lor;
- agitarea electrolitului;

Înainte de aplicarea stratului protector suprafața metalică trebuie prelucrată pentru a se asigura o bună aderență între stratul de acoperire și suport. Suprafața piesei metalice care urmează a fi galvanizată trebuie să fie netedă, lipsită de oxizi sau săruri ale metalului, să fie lipsită de grăsimi, incluziuni mecanice ca praf, grafit etc.

Pregătirea suprafeței metalice pentru galvanizare

Pregătirea suprafeței metalice suport în vederea acoperirii cu un strat protector include următoarele operații: *prelucrare mecanică, degresare, decapare, spălare*.

Operațiile mecanice care se execută sunt: *rectificarea* sau *șlefuirea* și *lustruirea*. Prin *rectificare* se nivelează suprafața materialului și se îndepărtează stratul superficial (format din oxizi și alte incluziuni) cu ajutorul unor discuri confecționate din materiale abrazive (carborundum sau corindon). *Lustruirea* urmărește finisarea superioară a suprafețelor pieselor și reducerea la minim a înălțimii micro-neregularităților. Lustruirea se realizează cu o țesătură din lână (pâslă sau postav).

Degresarea are ca scop îndepărtarea materiilor grase de pe suprafața metalică folosind o serie de solvenți (benzină, petrol lampant, spirt-alb, toluen, benzen, tetraclorură de carbon, dicloretan) sau alte substanțe (hidroxizi alcalini, detergenți, fosfați).

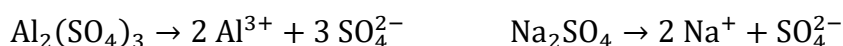
Decaparea urmărește îndepărtarea straturilor fine de oxizi metalici de pe suprafața piesei prin imersia acesteia în soluții de acizi minerali (soluții de HCl, H₂SO₄, HNO₃ etc) sau în soluții bazice (soluții de NaOH, KOH). După decapare se efectuează o spălare temeinică a pieselor, pentru a se evita corodarea acestora cu soluțiile utilizate la decapare. În cazul pieselor din fier decaparea se face cu o soluție de concentrație 5 – 10% H₂SO₄ sau cu o soluție de concentrație 10 – 15% HCl.

Prepararea soluției de electrolit utilizată la zincare

Electrolitul folosit pentru zincarea electrolică a pieselor de oțel este o soluție apoasă care conține:

- sulfat de zinc (550 g/l) – substanța care conține ionii metalului protector Zn²⁺ necesari în procesul de electroliză $ZnSO_4 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$;

- sulfat de sodiu (75 g/l) și sulfat de aluminiu (25 g/l) – sunt electroliți tari, complet disociați, care au rolul de a crește conductibilitatea electrică a soluției folosită la electroliză:



- dextrină (2 g/l) – favorizează depunerea microcristalină a zincului și conferă luciul piesei.

Aparatura folosită:

Instalația de laborator pentru realizarea zincării electrolice este prezentată în Figura 1.

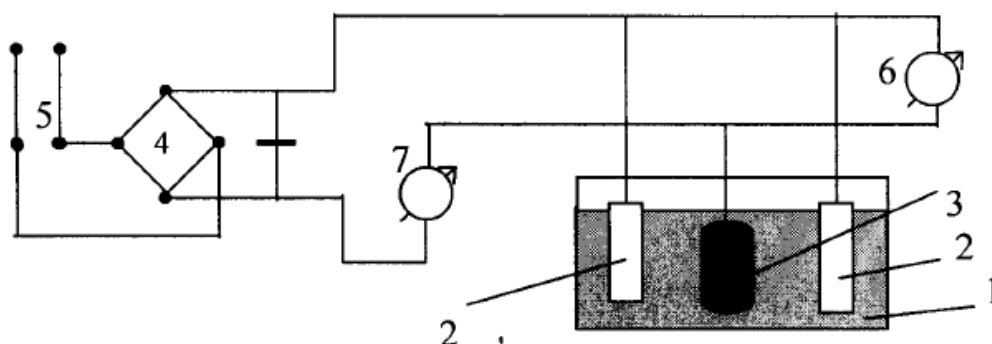


Figura 1. Instalație de zincare electrolică

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

▪ *Autotransformatorul* permite modificarea tensiunii curentului alternativ ($v = 50$ Hz) de la 220 V la o altă valoare impusă cuprinsă în intervalul 20 V 240 V.

▪ *Redresorul* transformă curentul alternativ în curent continuu.

Celula de electroliză conține:

- *doi anozii solubili din zinc* poziționați de o parte și de cealaltă a catodului; anodul se conectează la borna pozitivă a redresorului; la anod are loc întotdeauna *reacția de oxidare* (atât în celulele de electroliză cât și în pilele galvanice).

- *catodul este piesa din oțel supusă galvanizării care se conectează la borna negativă a redresorului; la catod are loc întotdeauna reacția de reducere (atât în celulele de electroliză cât și în pilele galvanice).*

- *soluția de electrolit folosită la zincare*

Mod de lucru

1. se determină suprafața anozilor S_A și suprafața catodului S_C , exprimate în dm^2
2. se pregătește suprafața piesei prin imersie în tetraclorură de carbon, ștergere cu un material din bumbac
3. se introduc anozii în celulă și apoi piesa folosită drept catod
4. se pune instalația sub tensiune
5. După terminarea timpului de electrodepunere se scoate piesa, se spală cu apă
6. Piesa zincată se introduce într-o soluție care conține 150 g/l anhidridă cromică și 4 g/l acid sulfuric timp de 5 – 15 secunde după care este bine spălată și uscată.
7. După uscare și răcire la temperatura camerei se determină grosimea stratului de zinc prin metoda picăturii

Modul de calcul

În timpul zincării au loc următoarele procese electrochimice:

- La anod are loc reacția de oxidare A (+): $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$
- La catod are loc reacția de reducere K (-): $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$

Prin *dizolvarea electrolitică a plăcuței de zinc de la anod* se menține constantă concentrația ionilor de zinc din soluție. Prin urmare, are loc un transfer de masă între anod și catod. Anodul din zinc se dizolvă electrolitic 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 metalic. Controlul calității acoperirii galvanice presupune determinarea grosimii stratului de Zn depus electrolitic pe piesă. Metoda experimentală folosită în acest scop este *metoda picăturii*.

a). Determinarea grosimii stratului protector de zinc g (depus pe piesa din oțel prin electroliză) prin metoda picăturii

Se determină experimental numărul N de picături de soluție de I_2/KI necesare pentru a îndepărta total stratul protector de zinc care a fost depus pe piesă prin electroliză.

Grosimea stratului protector de zinc depus pe piesă prin electroliză se determină folosind relația (1):

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

în care:

g – grosimea stratului de zinc depus;

N – numărul de picături de soluție de I_2/KI folosite pentru îndepărtarea completă a stratului de zinc depus electrolitic pe piesă (până la apariția stratului inițial de oțel);

k – constantă – grosimea stratului protector de zinc dizolvat de o picătură de reactiv (soluție apoasă de I_2/KI) în timpul cât acesta a fost lăsat să reacționeze ($\mu\text{m}/\text{min}$).

Tabelul 1.

Metal protector	Metal protejat	Soluție de I_2/KI	Durată de expunere	Valoarea lui k la diverse temperaturi de lucru ($\mu\text{m} / \text{min}$)		
				15°C	20°C	25°C
Zn	Fe	200 g KI / 100 g I_2/ℓ	câte un minut până când apare o pată neagră	1,01	1,24	1,45

Din Tabelul 1 se citește valoarea constantei k pentru temperatura $t = 20^\circ\text{C}$ la care are loc experimentul:

$$k = 1,24 \text{ } (\mu\text{m}/\text{min}) = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ } (\text{cm}/\text{min})$$

Experimental s-a stabilit că sunt necesare $N = 8$ picături de soluție apoasă de I_2/KI pentru îndepărtarea stratului protector de zinc.

Grosimea stratului protector de zinc depus pe piesă prin electroliză este egală cu:

$$g = (N - 1) \cdot k = (8 - 1) \cdot 1,24 = 8,68 \text{ } \mu\text{m} = 8,68 \cdot 10^{-4} \text{ } \text{cm} \quad (2)$$

b) *Determinarea masei reale de zinc m_p depusă pe piesă prin electroliză*

Masa practică m_p (masa reală de zinc care s-a depus pe piesă prin electroliză – diferența dintre masa piesei după electroliză și masa piesei înainte de electroliză) se calculează cu relația:

$$m_p = V_{\text{strat de Zn}} \cdot \rho_{\text{Zn}} = (S_{\text{catod}} \cdot g) \cdot \rho_{\text{Zn}} \quad (3)$$

în care:

$V_{\text{strat de Zn}}$ – este volumul stratului de zinc depus pe piesă prin electroliză;

ρ_{Zn} – densitatea zincului, în g/cm^3

$$\rho_{\text{Zn}} = 7,14 \text{ } \text{g}/\text{cm}^3$$

S_{catod} – suprafața catodului, în dm^2 ;

$$S_{\text{catod}} = \pi \cdot D \cdot H = 3,14 \cdot 5 \cdot 1,80 = 28,26 \text{ } \text{cm}^2 = 0,2826 \text{ } \text{dm}^2$$

g = grosimea stratului protector de Zn depus pe piesă prin electroliză, în μm ;

$$g = 8,68 \text{ } \mu\text{m} = 8,68 \cdot 10^{-4} \text{ } \text{cm}$$

Introducând valorile obținute în relația (3) se obține:

$$m_p = V_{\text{strat de Zn}} \cdot \rho_{\text{Zn}} = (S_{\text{catod}} \cdot g) \cdot \rho_{\text{Zn}} = 28,26 \text{ } (\text{cm}^2) \cdot 8,68 \cdot 10^{-4} \text{ } (\text{cm}) \cdot 7,14 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$$

$$m_p = 0,175 \text{ } (\text{g})$$

c) *Determinarea masei teoretice de zinc m_t care ar trebui să se depună pe piesă conform legilor electrolizei*

m_t – masa teoretică de zinc (în g) – masa de zinc care ar trebui să se depună electrolytic pe piesă în condițiile de lucru în care s-a efectuat experimentul;

Masa teoretică m_t se determină cu ajutorul legilor electrolizei (conform legilor lui Faraday masa de zinc depusă la catod este direct proporțională cu intensitatea curentului I (în A), cu timpul de electroliză t (în s) și cu echivalentul electrochimic al zincului K_{Zn}

$$m_t = K_{\text{Zn}} \cdot Q = K_{\text{Zn}} \cdot I \cdot t = \frac{E_{\text{g,Zn}}}{F} \cdot I \cdot t = \frac{32,5}{96486} \cdot 5 \cdot 600 = 1,01 \text{ } \text{g Zn} \quad (4)$$

K_{Zn} = este echivalentul electrochimic al zincului

Echivalentul electrochimic reprezintă masa de substanță depusă la catod atunci când prin celula de electroliză trece o sarcină electrică de 1C;

Echivalentul electrochimic al zincului se calculează cu relația:

$$K_{\text{Zn}} = \frac{E_{\text{Zn}}}{F} = \frac{32,5}{96486} = 0,000336 \text{ } [\text{g}/\text{C}] \quad (5)$$

F = numărul lui Faraday (sarcina electrică absolută a unui mol de ioni monovalenți)

$$F = N_A \cdot e = 6,0221 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \approx 96486 \text{ } \text{C} \quad (6)$$

$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ este numărul lui Avogadro

$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ este sarcina electrică elementară

Numărul lui Faraday reprezintă sarcina electrică care ar trebui să treacă prin celula de electroliză pentru ca la catod să se depună un echivalent-gram de zinc. Semnificația fizică a numărului lui Faraday rezultă din relația $m_t = \frac{E_{Zn}}{F} \cdot Q$ (dacă se impune condiția ca $F = Q \Rightarrow m_t = E_{g,Zn}$)

Echivalentul-gram al zincului se calculează cu relația:

$$E_{g,Zn} = \frac{A_{Zn}}{\nu_{Zn}} = \frac{A_{Zn}}{z} \quad (7)$$

în care:

$E_{g,Zn}$ – echivalentul-gram al zincului, în g

$A_{Zn} = 65$ – masa atomică a zincului;

$\nu_{Zn} = 2$ - electrovalența ionului de zinc care se descarcă la catod;

z – numărul de electroni implicați în procesul redox

$$E_{g,Zn} = \frac{A_{Zn}}{\nu_{Zn}} = \frac{A_{Zn}}{z} = \frac{65}{2} = 32,5 \text{ [g]} \quad (8)$$

Zincarea electrolitică s-a efectuat în următoarele condiții de lucru:

I – intensitatea curentului de electroliză, în A ($I = 5 \text{ A}$)

t – timpul de electroliză, în s ($t = 10 \text{ minute} = 600 \text{ s}$)

$S_{\text{catod}} = 0,2826 \text{ dm}^2$

$S_{\text{anod}} = 1,395 \text{ dm}^2$

Q – sarcina electrică care trece prin celula de electroliză în timpul $t = 10$ minute este egală cu:

$$Q = I \cdot t = 5 \text{ [A]} \cdot 600 \text{ [s]} = 3000 \text{ [C]} \quad (9)$$

d) *Determinarea randamentului de curent al instalației de zincare electrolitică*

Pentru a stabili rentabilitatea procedurii de zincare este necesar să se determine randamentul de curent (η_C) al instalației de electroliză. Randamentul de curent (η_C) este un indicator important privind eficiența unei băi electrolitice.

Randamentul de curent al instalației de zincare electrolitică se determină cu relația:

$$\eta_C = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 \quad (10)$$

unde:

m_p – masa reală de zinc depusă pe piesă prin electroliză, exprimată în g;

m_t – masa teoretică de zinc, exprimată în g, care ar trebui să se depună pe piesă, în condițiile de lucru în care s-a efectuat experimentul, dacă s-ar aplica legile electrolizei

$$\eta_C = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 = \frac{0,175}{1,01} \cdot 100 = 17,32 \% \quad (11)$$

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

e) *Determinarea densității de curent (la catod)*

Densitatea curentului catodic i_{catod} se calculează cu relația:

$$i_{\text{catod}} = \frac{I}{S_{\text{catod}}} = \frac{5 \text{ (A)}}{0,2826 \text{ (dm}^2\text{)}} = 17,692 \left(\frac{\text{A}}{\text{dm}^2} \right) \quad (12)$$

f) Determinarea densității de curent (la anod)

Densitatea curentului anodic i_{anod} se calculează cu relația:

$$i_{\text{anod}} = \frac{I}{S_A} = \frac{5 \text{ (A)}}{1,395 \text{ (dm}^2\text{)}} = 3,584 \left(\frac{\text{A}}{\text{dm}^2} \right) \quad (13)$$

Anodul este o placă de zinc de formă paralelipipedică de dimensiuni:

$$L = 9,50 \text{ cm} = 0,95 \text{ dm} ;$$

$$\ell = 6,50 \text{ cm} = 0,65 \text{ dm} \text{ și}$$

$$h = 0,50 \text{ cm} = 0,05 \text{ dm}$$

$$S_A = 2 \cdot L \cdot \ell + 2 \cdot L \cdot h + 2 \cdot \ell \cdot h = 2 \cdot 9,50 \cdot 6,50 + 2 \cdot 9,50 \cdot 0,50 + 2 \cdot 6,50 \cdot 0,50 = 139,5 \text{ cm}^2$$

$$S_A = 139,5 \text{ cm}^2 = 1,395 \text{ dm}^2$$

Rezultatele experimentale se trec în **Tabelul 2** :

Nr. det.	S_A (dm ²)	S_K (dm ²)	S_A / S_K (dm ² /dm ²)	I (A)	U (V)	i_K (A/dm ²)	i_A (A/dm ²)	t (s)	N	g (μ)	m_p (g)	m_t (g)	η_c (%)
1	1,395	0,2826	4,936	5	80	17,692	3,584	600	8	8,68	0,175	1,01	17,32
2													

LIX. DETERMINAREA VÎSCOZITĂȚII RELATIVE CONVENȚIONALE ENGLER A UNOR ULEIURI LUBRIFIANTE LA MAI MULTE TEMPERATURI

Lubrifiianții sunt substanțe care se introduc între suprafețele de contact a două corpuri aflate în mișcare relativă unul față de celălalt în vederea micșorării uzurii și a evitării creșterii temperaturii.

După starea lor fizică, lubrifiianții se împart în patru grupe: lubrifiianți lichizi (*uleiuri*), *unsori consistente*, *lubrifiianți solizi* și *lubrifiianți gazoși*.

I. Uleiuri lubrifiante

Uleiurile lubrifiante sunt produse tehnice care se obțin prin adăugarea la uleiurile minerale sau sintetice a unor aditivi în proporție de 20%.

Uleiuri minerale

Uleiurile minerale brute au în compoziția lor trei categorii de hidrocarburi:

- alcani (parafine): hidrocarburi aciclice cu catene liniare sau ramificate
- cicloalcani (naftene): hidrocarburi ciclice cu toți atomii de carbon saturați.
- hidrocarburi aromatice (arene)

Proporția lor depinde de natura păcurei prelucrate și conferă uleiurilor proprietăți specifice. În afară de hidrocarburi, în uleiuri se găsesc și *compuși care conțin* în moleculă *sulf*, *azot* și *oxigen*, *substanțe asfalto-rășinoase*. Spre deosebire de alte fracțiuni petroliere, uleiurile nu sunt diferențiate după domeniul temperaturilor de fierbere, ci după vâscozitate, care este cea mai importantă caracteristică a unui lubrifiant. Deoarece calitățile cerute unui lubrifiant nu pot fi obținute numai prin alegerea fracțiunii petroliere, se folosesc adaosuri de uleiuri de proveniență animală sau vegetală și aditivi.

Prin *rafinare* se elimină din uleiuri o parte din *hidrocarburile aromatice*, *hidrocarburile nesaturate*, *substanțele asfalto-rășinoase* și *compușii cu sulf*, *azot sau oxigen*. Prezența acestora în uleiuri este dăunătoare întrucât prin oxidarea lor are loc mărirea acidității, iar prin polimerizare se formează reziduuri care duc la formarea de cocs în cilindrul motorului gume. În unele cazuri se face și o *deparafinare* a uleiurilor.

Rafinarea uleiurilor minerale brute se poate realiza:

- *cu acid sulfuric*: - se elimină *hidrocarburile aromatice*, *hidrocarburile nesaturate* și *compușii bazici care conțin azot* în moleculă.

- *cu solvenți selectivi*: - se extrag din uleiurile minerale hidrocarburile aromatice și parafinele. Cei mai cunoscuți solvenți sunt: furfurotul, fenolul, crezolii, bioxidul de sulf lichid.

- *prin cristalizare la temperatură scăzută*: - sunt separați prin filtrare sau centrifugare alcanii cu masă mare care au cristalizat prin răcirea uleiului (prima treaptă de răcire $15^{\circ}\text{C} \div 0^{\circ}\text{C}$; a doua treaptă de răcire $0^{\circ}\text{C} \div -18^{\circ}\text{C}$).

- *prin hidrofinare*: - prin hidrogenarea catalitică a uleiurilor minerale se îndepărtează compușii cu sulf, azot și oxigen sub formă de hidrogen sulfurat, amoniac și respectiv apă, rezultând hidrocarburile corespunzătoare. În paralel cu eliminarea acestor compuși are loc hidrogenarea alchenelor și parțial a hidrocarburilor aromatice.

- *prin adsorbție*: se rețin prin adsorbție pe alumino-silicați naturali sau bauxite produsele colorate și compușii macromoleculari.

Uleiuri sintetice

Uleiurile sintetice prezintă proprietăți superioare uleiurilor minerale (rezistență mai mare la oxidare și la descompunere termică). Se obțin din diferiți monomeri, prin reacții de polimerizare, esterificare și policondensare:

▪ *Uleiurile obținute prin reacții de polimerizare* se obțin prin polimerizarea alchenelor inferioare (etena, tetrafluor-etena, butenele tc.), în prezența clorurii de aluminiu drept catalizator.

Majoritatea acestor uleiuri prezintă dezavantajul că prin încălzire la 250 – 300°C se depolimerizează, conducând la obținerea de monomeri volatili și inflamabili. Numai din polimerii obținuți prin polimerizarea tetrafluoretenei se obțin uleiuri neinflamabile, care nu se descompun până la 300°C și care posedă foarte bune proprietăți dielectrice.

▪ *Uleiurile esterice* se obțin prin reacții de condensare ale:

- acizilor dibazici (adipic, ftalic) cu alcoolii superiori cu catenă liniară (1-octanol) sau ramificată (2-etilhexanol);

- acizilor grași monocarboxilici (care conțin 5-10 atomi de carbon în moleculă) cu polialcoolii (glicerina);

- acizilor monocarboxilici fluorurați cu alcoolii cu catenă normală

Uleiurile esterice au punctul de congelare cuprins între -30°C și -60°C și vâscozitatea, la temperatura 50°C, cuprinsă între 3-8 cSt. Sunt utilizate în special la prepararea lubrifianților pentru turboreactoare și pentru cupluri care funcționează la temperaturi scăzute.

▪ *Uleiurile siliconice* se obțin prin reacția de policondensare a dihidroxidialchilsilanilor.

Siliconii pot fi întrebuințați la temperaturi extreme (de la -50°C la 450 °C), au punct de inflamabilitate ridicat, acțiune corozivă redusă și vâscozitatea aproape constantă în intervalul de temperatură cuprins între -50°C - 300 °C.

Principalele clase de uleiuri sintetice utilizate și principalele lor proprietăți sunt redată în tabelul nr.1.

Tabelul nr.1. Clasificarea uleiurilor sintetice după structura chimică

Denumirea	Volatilitate	Indice de vâscozitate	Rezistența la oxidare	Onctuozitate	Stabilitate termică
Esteri ai acizilor dibazici	Mai redusă decât a uleiurilor minerale	Pâna la 170	3..4	3..4	3..4
Esteri organofosforici	Mai redusă decât a uleiurilor minerale		4..5	4..5	2..3
Siliconi	Mult mai redusă decât a uleiurilor minerale	Peste 180	5	2..3	3..5
Poliglicolesteri	Comparabilă cu cea a uleiurilor minerale	Pâna la 150	2..3	4	3..4
Compuși hidrocarbonați fluorurați	Comparabilă cu cea a uleiurilor minerale		5	2..5	4..5
Observație:	1. foarte slab; 2 slab; 3 satisfăcător; 4 bun; 5 excelent				

Proprietăți fizico-chimice și de exploatare ale uleiurilor lubrifiante

Principalele proprietăți fizico-chimice ale uleiurilor lubrifiante sunt:

- *onctuoșitatea*
- *vîscoșitatea*
- *punctul de inflamabilitate*
- *punctul de congelare*
- *cifra de aciditate*

Onctuoșitatea

Onctuoșitatea sau puterea de ungere reprezintă capacitatea lubrifianților lichizi sau semifluizi de a adera la suprafețele metalice (prin fizisorbție sau chemisorbție) și de a forma pe acestea o peliculă rezistentă, care să împiedice contactul direct dintre piesele în mișcare, eliminând frecarea uscată.

Vîscoșitatea

Vîscoșitatea – reprezintă proprietatea fluidelor de a se opune tendinței de deplasare relativă a straturilor componente, datorită forțelor de atracție intermoleculară între moleculele conținute de aceste straturi. Cu cât forțele de frecare sau coeziune sunt mai mari, cu atât vîscoșitatea lichidului este mai mare. Vîscoșitatea este dependentă de temperatură și de presiune, aspecte ce nu pot fi neglijate pentru cuplele de frecare greu încărcate și cu viteză mare.

Pentru caracterizarea fluidelor se folosesc trei tipuri de vîscoșitate: *dinamică, cinematică și relativă*.

- *vîscoșitatea dinamică* – se definește pe baza legii lui Newton de definire a vîscoșității.

Pentru a stabili semnificația fizică și unitățile de măsură a vîscoșității se va utiliza modelul mecanic reprezentat în figura 1.

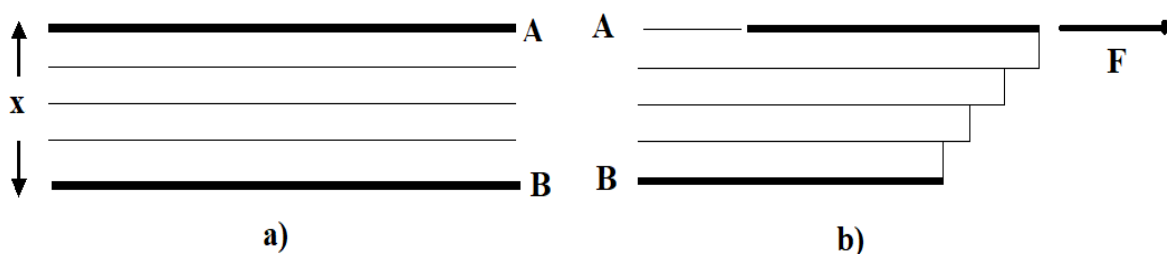


Figura 1. Modelul mecanic pentru definirea vîscoșității dinamice a fluidelor

Se consideră un lichid introdus între două plăci A și B, situate la o distanță oarecare x una față de cealaltă. Dacă placa A se pune în mișcare, aceasta va antrena și straturile de lichid din vecinătatea sa. Straturile de lichid opun însă o rezistență la deplasare astfel încât, straturile mai depărtate de placa A aflată în mișcare, se vor deplasa cu viteze din ce în ce mai mici, iar stratul vecin plăcii B, fixă, va avea viteza zero.

Forța F , necesară deplasării plăcii A va fi proporțională cu *suprafața acesteia* S și cu *gradientul de viteză* (dv/dx) perpendicular pe direcția de deplasare a straturilor de lichid.

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

Factorul de proporționalitate η reprezintă vîscoșitatea *dinamică* a fluidului.

În sistemul CGS, unitatea de măsură a vîscoșității dinamice se numește *poise* și se notează cu litera P:

$$1 \text{ P} = g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$$

Se utilizează de asemenea și submultiplul acestuia *centipoise-ul* care se notează cu cP.

$$1\text{P} = 100 \text{ cP}$$

Un poise corespunde rezistenței pe care trebuie să o învingă două straturi de lichid cu suprafața de 1 cm^2 , aflate la distanța de 1 cm unul față de celălalt, care se deplasează cu viteza de 1 cm/s .

În SI, unitatea de măsură a vîscozității dinamice este $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ sau $\text{Pa}\cdot\text{s}$.

Vîscozitatea cinematică (ν) a unui fluid este definită ca raportul dintre vîscozitatea dinamică (η) și densitatea fluidului (ρ) determinate la aceeași temperatură.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

Unitatea de măsură a vîscozității cinematice în sistemul CGS este $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ și poartă numele de Stokes. În practică se utilizează și centistoke-ul (cSt) care este egal cu 0,01 stokes. În S.I. vîscozitatea cinematică se exprimă în $\text{m}^2\cdot\text{s}$.

$$[\nu]_{\text{SI}} = 1 \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 10^4 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] = 10^4 \text{St} = 10^6 \text{ cSt}$$

Vîscozitatea relativă reprezintă raportul dintre vîscozitatea unui fluid și vîscozitatea altui fluid, luat ca referință. Lichidul de referință este de obicei apa (vîscozitatea apei la 0°C este egală cu 1,792).

De obicei se folosesc *vîscozități relative convenționale*: Engler, Saybolt, Redwood. Cea mai utilizată este *vîscozitatea relativă convențională Engler* definită ca raportul dintre timpul de scurgere a 200 ml produs de cercetat la o anumită temperatură și timpul de scurgere a 200 ml de apă distilată la 20°C , în condițiile vîscozimetrului Engler.

Temperatura exercită o influență foarte pronunțată asupra vîscozității uleiului, în special asupra uleiurilor bogate în hidrocarburi aromatice și într-o măsură ceva mai mică asupra uleiurilor cu un conținut mai ridicat de parafine. Prin mărirea sau scăderea temperaturii cu câteva zeci de grade, vîscozitatea își modifică valoarea de câteva sute de ori. Dependența este mai pronunțată în domeniul temperaturilor joase.

Punctul de congelare

Punctul de congelare reprezintă temperatura la care uleiul își pierde mobilitatea și nu mai curge sub acțiunea greutății sale proprii. Cunoașterea punctului de congelare permite selectarea corectă a uleiurilor care se folosesc temperaturi scăzute și care trebuie să rămână fluide la temperatura de lucru a mașinii. Cele mai coborâte puncte de congelare le au uleiurile naftenice.

Punctul de inflamabilitate

Punctul de inflamabilitate reprezintă temperatura minimă la presiune atmosferică normală, la care vaporii de la suprafața uleiului în amestec cu aerul se aprind în contact cu o flacără. Scăderea punctului de inflamabilitate în cazul uleiurilor uzate este un indiciu că uleiul a suferit descompuneri termice sau s-a amestecat cu combustibil.

Punctul de ardere

Punctul de ardere reprezintă temperatura cea mai joasă la care produsul petrolier degajă o cantitate suficientă de vapori pentru ca, după aprinderea explozivă, uleiul să continue să ardă și după îndepărtarea flăcării.

Aprinderea se poate produce și fără o flacără din afară; la o temperatură destul de înaltă, produsul suferă transformări chimice capabile de a degaja suficientă căldură pentru ca în prezența aerului să se producă o aprindere spontană. Fenomenul se numește *autoaprindere* iar temperatura respectivă se numește *punct de autoaprindere*.

Punctul de inflamabilitate, punctul de ardere și punctul de autoaprindere reprezintă valori convenționale, ce depind de construcția aparatului și de modul de lucru.

Cifra de aciditate

Aciditatea uleiurilor lubrifiante se datorează acizilor organici (*aciditate organică*) și acizilor minerali (*aciditate minerală*) din compoziția lor. *Aciditatea minerală* este cauzată de acidul sulfuric rămas ca urmare a neutralizării incomplete după rafinarea acidă, în timp ce, *aciditatea organică* se datorează acizilor naftenici, acizilor sulfonici, diferiților acizi grași și fenoli proveniți din țiței.

În practică, se recomandă folosirea uleiurilor neutre, adică cu cifra de aciditate zero, dar în timpul utilizării aciditatea uleiurilor crește, datorită degradării oxidative. Cunoașterea cifrei de aciditate (care reprezintă cantitatea de hidroxid de potasiu, exprimată în mg, necesară pentru neutralizarea acidității unui gram de ulei) dă indicații asupra timpului optim de schimbare a uleiului.

II. Unsoari consistente

Unsoarile consistente se întrebuințează drept lubrifianți pentru micșorarea frecării în locurile unde nu se pot folosi uleiurile lubrifiante (rulmenți cu bile, roți dințate, valțuri, laminoare, calandre etc).

Unsoarile consistente sunt sisteme disperse formate din *săpunuri și alți aditivi* (care constituie *faza dispersă*) dispersate în uleiuri minerale sau sintetice (care constituie *mediul de dispersie*). Săpunurile (în proporție de 10 până la 25%) pot fi: săpunuri de Na, Li, Ca, Al etc. Unsoarile pe bază de săpunuri de sodiu au stabilitate ridicată, se pot folosi la temperaturi ridicate, dar prezintă dezavantajul că nu pot fi folosite în medii umede. Unsoarile pe bază de săpunuri de calciu și aluminiu resping apa, dar se pot folosi numai într-un domeniu restrâns de temperaturi (5-65°C).

Ca și componenți solizi ai fazei disperse se mai pot folosi *compuși anorganici* (silicagel, praf de aluminiu sau de zinc, sulfură de molibden, bentonite) sau *compuși organici* (parafine, grafit coloidal). Ca aditivi utilizați în scopul ameliorării proprietăților de bază ai unsoarilor consistente se pot folosi: compuși ai fosforului (pentru mărirea rezistenței la oxidare și la îmbătrânire); polimeri (pentru mărirea aderenței); compuși cu sulf sau clor (pentru mărirea rezistenței la presiune).

Ca *mediu de dispersie* se folosesc *uleiurile minerale* rafinate în proporție de 75-90%.

Proprietățile unsoarilor consistente

Principalele proprietăți ale unsoarilor consistente: consistență, proprietăți mecanice, stabilitate chimică (datorită acțiunii oxidante a oxigenului din aer apar produse acide care măresc efectul coroziv al unsoarii asupra metalelor, unsoarile se închid la culoare, se fluidizează și ungerea este compromisă și din acest motiv este indicată folosirea inhibitorilor de oxidare), punct de topire, stabilitate termică, punct de aprindere, rezistență la apă, stabilitate coloidală sunt determinate de: proprietățile săpunurilor sau a produsului de îngroșare (faza dispersă) și de vâscozitatea uleiului de bază (mediul de dispersie).

III. Lubrifianți solizi

Lubrifianții solizi se utilizează în cazul în care folosirea lubrifianților lichizi devine inoperantă în condițiile de presiune, temperatură sau mediu. De exemplu:

- la temperaturi ridicate până la 900⁰C (la care lubrifianții lichizi se evaporă sau se descompun termic);
- la temperaturi foarte scăzute, de până la - 250⁰C;
- în atmosferă rarefiată, când starea lichidă nu se mai poate menține (până la $1,33 \cdot 10^{-8} \text{ N/m}^2$);

Pentru îndeplinirea rolului funcțional, un lubrefiant solid trebuie să aibă un coeficient de frecare mic, să prezinte o bună aderență la materialul de bază, să fie elastic, să aibă o bună conductibilitate electrică, să fie stabil din punct de vedere termic, să aibă densitate redusă, inerție chimică și să nu fie coroziv.

Lubrifianții solizi pot fi de natură *anorganică* (bisulfura de molibden, bisulfura de wolfram, grafitul, nitru de bor), *organică* (politetrafluorura de etil (PTFE) cunoscută și sub numele de teflon. Teflonul este cel mai rezistent lubrefiant la acțiunea acizilor (acid clorosulfonic, acid azotic la cald) și a bazelor puternice.

Aditivi

Calitatea lubrifianților se poate îmbunătăți prin adăugarea unor aditivi care au rolul de a modifica anumite proprietăți ale lubrifianților. Aceștia pot fi:

- *inhibitori de oxidare*
- *agenți anticorozivi* (esteri ai acizilor grași)
- *antispumanți*: tendința de spumare este eliminată prin utilizarea unor aditivi antispumanți cum ar fi alcoolii superiori și unii compuși siliconici organici.

- *agenți pentru modificarea vâscozității* (poliizobutene cu masa moleculară cuprinsă între 15-20000 u.a.m., copolimeri ai stirenului obținuți prin copolimerizarea stirenului cu alchene ce conțin 8-12 atomi de carbon în moleculă, polimetacriilați obținuți prin polimerizarea metacriilaților în care radicalul alchil conține 4-8 atomi de carbon și au masa moleculară cuprinsă între 5-10000 u.a.m.

- *aditivi pentru reducerea frecării și uzurii*: uleiuri și grăsimi de origine vegetală, esterii ai acizilor grași; compuși organici care conțin în moleculă atomi de fosfor, sulf, clor etc, compuși organo-metalici (naftenați de plumb);

- *anticongelanți* - parafinele superioare din uleiuri manifestă tendința de a cristaliza la temperaturi scăzute. Se formează germeni de cristalizare care fac ca uleiul să fie inutilizabil în timpul iernii. Prin adăugarea unor produși de condensare ai compușilor fenolici cu acidul ftalic se formează pelicule în jurul cristalelor de parafină care împiedică mărirea lor.

- *aditivi detergenți-dispersanți*: săruri ale acizilor sulfonici, săruri ale alchil-fenolilor (metalul cel mai folosit fiind bariul), fosfonații de bariu au rolul de a împiedica depunerea pe piesele motorului a produselor insolubile formate prin oxidarea uleiului și prin arderea incompletă a combustibilului și de a le menține în stare fin dispersată ușurând evacuarea lor odată cu schimbarea uleiului.

Alegerea unuia sau altuia dintre acești aditivi trebuie făcută în strânsă corelație cu particularitățile regimului de frecare, deoarece același aditiv poate avea efecte pozitive într-o situație și efecte negative în altă situație.

Parte experimentală

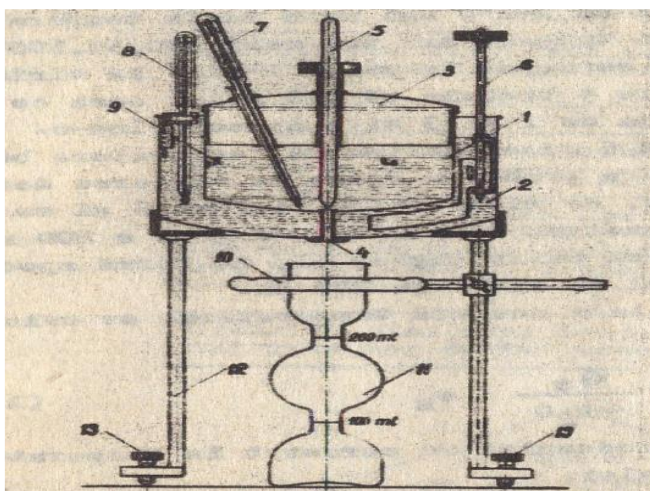
Scopul lucrării: determinarea vâscozității relative convenționale Engler a unor uleiuri lubrifiante la mai multe temperaturi.

Substanțe și aparatură:

- vîscozimetru Engler cu încălzire cu încălzire electrică
- cronometru
- apă distilată pentru verificarea constantei aparatului
- uleiuri

Vîscozimetru Engler se compune dintr-un vas metalic cilindric interior (1) prevăzut cu un orificiu de curgere calibrat (4) și un capac (3) prin care trec tija de lemn (5) și termometrul (7).

Vasul 1, este prevăzut în interior cu trei repere (9), ascuțite și dispuse la un unghi de 120° între ele, care servesc pentru indicarea nivelului până la care se toarnă lichidul de cercetat și pentru verificarea poziției perfect verticale a aparatului, poziție care se poate regla cu ajutorul șuruburilor 13 din vârful picioarelor trepidului 12. Rezervorul pentru probă este montat într-o baie de încălzire (2) în care se introduce lichidul care servește la menținerea constantă a temperaturii în timpul determinării. În funcție de temperatura la care se determină vîscozitatea, drept lichid de termostatare se folosește apa, glicerina sau uleiul ușor.



- 1 – rezervor pentru probă
- 2 – baie de încălzire
- 3 – capac
- 4 – orificiu de scurgere
- 5 – tijă de lemn
- 6 – agitator
- 7 și 8 – termometre
- 9 – repere
- 10 – clemă
- 11 – balon de colectare cu două repere
- 12 – trepid
- 13 - șuruburi de reglare.

Figura 2. Vîscozimetru Engler

Temperatura agentului de încălzire din baie este indicată de termometrul (7). Pentru omogenizarea temperaturii lichidului din baie și pentru îmbunătățirea transferului de căldură între probă și lichidul din baie, aparatul este prevăzut cu un agitator (6).

Mod de lucru

Înainte de efectuarea determinării propriu-zise se verifică constanta aparatului. Pentru aceasta se măsoară timpul de curgere la 20°C a 200 ml de apă distilată. Dacă timpul măsurat este cuprins între 50 și 52 de secunde, înseamnă că aparatul poate fi folosit pentru efectuarea determinărilor de vîscozitate.

Înainte de a se introduce proba de ulei în vasul (1), acesta trebuie să fie spălat și uscat. Se introduce uleiul de cercetat în vasul (1) până la vîrfurile reperelor (9). Se încălzește uleiul, prin intermediul băii, măsurând temperatura în baia de apă, care trebuie să depășească cu $1-2^{\circ}\text{C}$ temperatura necesară determinării. Cu ajutorul agitatorului (6) se omogenizează temperatura băii. Când se constată că temperatura probei a ajuns la valoarea dorită se întrerupe încălzirea, se ridică tija de lemn (5) și se măsoară cu ajutorul unui cronometru timpul necesar curgerii a 200 ml de ulei într-un balon Engler.

Balonul Engler (11) are o formă specială fiind prevăzut cu două repere: unul la 100 ml și altul la 200 ml.

Vîscozitatea uleiului la o anumită temperatură, se calculează cu ajutorul formulei:

$$\mu_t = \frac{\tau_t}{\tau_{H_2O}} \text{ } ^\circ\text{E} \quad (8.2)$$

în care:

μ_t – vîscozitatea produsului de cercetat la temperatura t, în grade Engler;

τ_t – timpul de scurgere a 200 ml de produs la temperatura t, în secunde.

τ_{H_2O} – constanta viscozimetrului, $50 \div 52$ s.

Se va determina constanta unui sortiment de ulei mineral la mai multe temperaturi. Se repetă fiecare determinare de trei ori și se face media determinărilor. Rezultatele obținute se trec în Tabelul 1:

Tabelul 1. Datele obținute la determinarea viscozității Engler

Produsul cercetat				
Nr. det.	Temperatura, $^\circ\text{C}$	τ_t , secunde	τ_{H_2O} , secunde	μ , $^\circ\text{E}$
1				
2				

În tabelul 2 sunt prezentate valorile vîscozității pentru un ulei de motor:

Tabelul 2.

Nr. det.	Produsul petrolier analizat	t ($^\circ\text{C}$)	t_{H_2O} (s)	t ulei (s)	μ_{0E} ($^\circ\text{E}$)
1	Ulei mineral	20	51	22740	445,88
2		40		2193	43
3		50		657	12,88
4		60		335	6,57
5		70		228	4,47
6		80		183	3,588
7		90		163	3,19
8		100		155	3,039

$$\mu_{0E,1} = \frac{22740}{51} = 445,88 \text{ (} ^\circ\text{E)}$$

$$\mu_{0E,2} = \frac{2193}{51} = 43 \text{ (} ^\circ\text{E)}$$

$$\mu_{0E,3} = \frac{657}{51} = 12,88 \text{ (} ^\circ\text{E)}$$

.....

Se va reprezenta grafic variația vîscozității relative convenționale Engler în funcție de temperatură:

$\mu_{0E} = f(t^\circ\text{C})$ și se va comenta graficul obținut.

TERMOCHIMIE

I. Determinarea efectului termic de reacție

Entalpia de reacție se poate:

- a) calcula din entalpiile de formare ale participanților la reacție;
- b) calcula din entalpiile de combustie ale participanților la reacție;
- c) calcula din energiile de legătură ale participanților la reacție
- d) determina experimental prin metoda calorimetrică

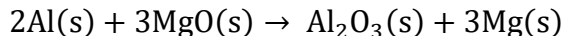
I.1. Calculul entalpiei standard de reacție din entalpiile standard de formare ale participanților la reacție

Entalpia standard de reacție este egală cu diferența dintre suma entalpiilor standard de formare ale produșilor de reacție înmulțite cu coeficienții stoechiometrici ai produșilor finali de reacție și suma entalpiilor standard de formare ale reactanților inițiali înmulțite cu coeficienții stoechiometrici ai reactanților inițiali:

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum_{j=1}^m v_j \cdot \Delta H_{f,298,j}^0 - \sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \quad (1)$$

unde v_j este coeficientul stoechiometric al produsului final de reacție „j”; v_i este coeficientul stoechiometric al reactantului inițial „i”; $\Delta H_{f,298,j}^0$ este entalpia standard de formare a produsului final de reacție j, $\Delta H_{f,298,i}^0$ este entalpia standard de formare a reactantului inițial „i”.

1. Cunoscând că pentru formarea a 1 g de MgO se degajă 3570 cal, iar pentru formarea a 1 g de Al₂O₃ se degajă 3910 cal, să se calculeze efectul termic ΔH pentru reacția:



Rezolvare:

$$M_{\text{MgO}} = 40 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102 \text{ g/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Mg}, s) = 0$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Al}, s) = 0$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{MgO}, s) = -3570 \left[\frac{\text{cal}}{\text{g}} \right] \cdot 40 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = -142800 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = -142,8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3, s) = -3910 \left[\frac{\text{cal}}{\text{g}} \right] \cdot 102 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = -398820 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = -398,82 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

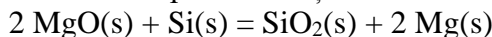
$$\Delta_R H_{298}^0 = \left(\sum_{j=1}^m v_j \cdot \Delta H_{f,298,j}^0 \right)_{\text{produși finali de reacție}} - \left(\sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{reactanți}}$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [\Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3, s) + 3 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{Mg}, s)] - [2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{Al}, s) + 3 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{MgO}, s)]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [(-398,82) + 3 \cdot 0] - [2 \cdot 0 + 3 \cdot (-142,8)] = 29,58 \text{ kcal}$$

a) 29,58 kcal	b) 22,94 kcal	c) 25,60 kcal	d) 28,75 kcal	e) 19,56 kcal
----------------------	---------------	---------------	---------------	---------------

2. Să se determine efectul caloric standard pentru reacția:



cunoscând valorile căldurilor standard de formare:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{MgO, s}) = -146,1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{OH, } \ell) = -238,26 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{SiO}_2\text{,s}) = -20,344 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{COOH, } \ell) = -483,63 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O, } \ell) = -285,49 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O, } \ell) = -276,72 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{COOCH}_3, \ell) = -444,7 \text{ kJ/mol}$$

Entalpiile standard de formare ale substanțelor simple (compușilor monoelementari) sunt egale cu zero:

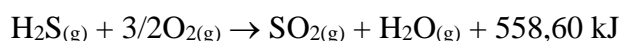
$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Mg, s}) = 0 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]; \quad \Delta H_{f,298}^0(\text{Si, s}) = 0 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = \left(\sum_{j=1}^m \nu_j \cdot \Delta H_{f,298,j}^0 \right)_{\text{produși finali de reacție}} - \left(\sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{reactanți}}$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [\Delta H_{f,298}^0(\text{SiO}_2\text{,s}) + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{Mg,s})] - [2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{MgO, s}) + \Delta H_{f,298}^0(\text{Si, s})]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [-20,344 + 2 \cdot 0] - [2 \cdot (-146,1) + 0] = -312,544 \text{ kcal}$$

3. Se dă ecuația termochimică:



și căldurile de formare pentru $\Delta H_f^0(\text{SO}_2, g) = -297 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, g) = -241,6 \text{ kJ/mol}$. Aflați căldura de formare pentru H_2S (în kcal/mol).

Rezolvare:

$$\Delta_R H_{298}^0 = \left(\sum_{j=1}^m \nu_j \cdot \Delta H_{f,298,j}^0 \right)_{\text{produși finali de reacție}} - \left(\sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{reactanți inițiali}}$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [\Delta H_{f,298}^0(\text{SO}_2, g) + \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, g)] - [\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S}, g) + 3/2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2, g)]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [(-297) + (-241,6)] - [\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S}, g) + 3/2 \cdot 0] = -558,60 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S}, g) = 20 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = 4,77 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

$$1 \text{ kcal} = 4,186 \text{ kJ} = 4186 \text{ J}$$

a) 8,21 kcal/mol	b) 4,77 kcal/mol	c) 7,28 kcal/mol	d) 2,11 kcal/mol	e) 2,88 kcal/mol
------------------	-------------------------	------------------	------------------	------------------

1.2. Calculul entalpiei standard de reacție din entalpiile standard de combustie ale participanților la reacție

Entalpia standard de reacție este egală cu diferența dintre suma entalpiilor standard de combustie ale reactanților inițiali înmulțite cu coeficienții stoichiometrici ai reactanților inițiali și suma entalpiilor standard de combustie ale produșilor finali de reacție înmulțite cu coeficienții stoichiometrici ai produșilor finali de reacție:

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum_{j=1}^m \nu_i \cdot \Delta H_{c,298,i}^0 - \sum_{i=1}^n \nu_j \cdot \Delta H_{c,298,j}^0 \quad (2)$$

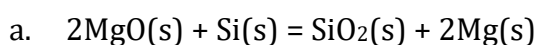
unde v_i este coeficientul stoichiometric al reactantului inițial „i”; v_j este coeficientul stoichiometric al produsului final de reacție „j”; $\Delta H_{c,298,i}^0$ este entalpia standard de combustie a reactantului inițial „i”; $\Delta H_{c,298,j}^0$ este entalpia standard de combustie a produsului final de reacție „j”.

4. Să se determine efectul termic standard pentru reacțiile:

- a. $2\text{MgO}(s) + \text{Si}(s) = \text{SiO}_2(s) + 2\text{Mg}(s)$
 b. $\text{CH}_3\text{COOH}(\ell) + \text{CH}_3\text{OH}(\ell) = \text{CH}_3\text{COOCH}_3(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
 cunoscând valorile căldurilor standard de combustie:

$\Delta H_{c,298}^0(\text{Mg}, s) = -146,1 \text{ kcal/mol}$	$\Delta H_{c,298}^0(\text{CH}_3\text{OH}, l) = -173,64 \text{ kcal/mol}$
$\Delta H_{c,298}^0(\text{Si}, s) = -20,344 \text{ kcal/mol}$	$\Delta H_{c,298}^0(\text{CH}_3\text{COOH}, l) = -209,02 \text{ kcal/mol}$
	$\Delta H_{c,298}^0(\text{CH}_3\text{COOCH}_3, l) = -380,7 \text{ kcal/mol}$

Rezolvare:

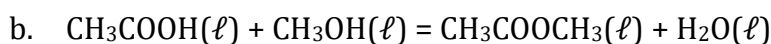


$$\Delta_R H_{298}^0 = \left(\sum_{j=1}^m v_i \cdot \Delta H_{c,298,i}^0 \right)_{\text{reactanți}} - \left(\sum_{i=1}^n v_j \cdot \Delta H_{c,298,j}^0 \right)_{\text{produsi finali de reacție}}$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [2 \cdot \Delta H_{c,298}^0(\text{MgO}, s) + \Delta H_{c,298}^0(\text{Si}, s)] - [\Delta H_{c,298}^0(\text{SiO}_2, s) + 2 \cdot \Delta H_{c,298}^0(\text{Mg}, s)]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [2 \cdot 0 + (-20,344)] - [0 + 2 \cdot (-146,1)] = -312,544 \text{ kcal}$$

a) -57,78 kcal	b) -312,544 kcal	c) -48,66 kcal	d) -28,16 kcal	e) -18,26 kcal
----------------	------------------	----------------	----------------	----------------



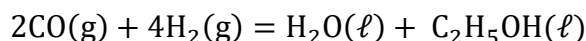
$$\Delta_R H_{298}^0 = \left(\sum_{j=1}^m v_i \cdot \Delta H_{c,298,i}^0 \right)_{\text{reactanți}} - \left(\sum_{i=1}^n v_j \cdot \Delta H_{c,298,j}^0 \right)_{\text{produsi finali de reacție}}$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [\Delta H_{c,298}^0(\text{CH}_3\text{COOH}, \ell) + \Delta H_{c,298}^0(\text{CH}_3\text{OH}, \ell)] - [\Delta H_{c,298}^0(\text{CH}_3\text{COOCH}_3, \ell) + \Delta H_{c,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell)]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [(-209,02) + (-173,64)] - [(-380,7) + 0] = -1,96 \text{ kcal} = -8,19 \text{ kJ}$$

a) -7,78 kcal	b) -12,544 kcal	c) -8,66 kcal	d) -1,96 kcal	e) -18,26 kcal
---------------	-----------------	---------------	---------------	----------------

5. Valorile căldurilor standard de combustie ale CO , H_2 și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sunt: $\Delta H_{c(\text{CO})}^0 = -67,64 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H_{c(\text{H}_2)}^0 = -68,37 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H_{c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell))}^0 = -326,87 \text{ kcal/mol}$. Să se calculeze efectul termic al reacției:



Rezolvare:

$$\Delta_R H_{298}^0 = \left(\sum_{j=1}^m v_i \cdot \Delta H_{c,298,i}^0 \right)_{\text{reactanți}} - \left(\sum_{i=1}^n v_j \cdot \Delta H_{c,298,j}^0 \right)_{\text{produsi finali de reacție}}$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [2 \cdot \Delta H_{c,298}^0(\text{CO}, \text{g}) + 4 \cdot \Delta H_{c,298}^0(\text{H}_2, \text{g})] - [\Delta H_{c,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) + \Delta H_{c,298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \ell)]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [2 \cdot (-67,64) + 4 \cdot (-68,37)] - [0 + (-326,87)] = -1,96 \text{ kcal} = -81,89 \text{ kcal}$$

a) -57,78 kcal	b) -81,89 kcal	c) -48,66 kcal	d) -28,16 kcal	e) -18,26 kcal
----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

I.3. Calculul entalpiei de reacție din energii de legătură

Efectul termic al unei reacții în fază gazoasă este egal cu diferența dintre suma energiilor tuturor legăturilor care se rup și suma energiilor tuturor legăturilor care se formează:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \cdot \epsilon_{\text{leg.desfăcute},i} - \sum m_j \cdot \epsilon_{\text{leg.formate},j} \quad (3)$$

sau

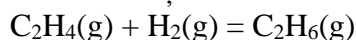
$$\Delta H_{298}^0 = \sum \epsilon_{\text{reactanți}} - \sum \epsilon_{\text{produși de reacție}} \quad (4)$$

în care: n_i – reprezintă numărul de legături de tipul „i” care se desfac; m_j – numărul de legături de tipul „j” care se formează; $\epsilon_{\text{leg.desfăcute},i}$ – energia legăturii de tipul „i” care se rupe; $\epsilon_{\text{leg.formate},j}$ – energia legăturii de tipul „j” care se formează.

La calcularea efectului termic al unei reacții în fază gazoasă prin metoda energiilor de legătură se consideră că reacția decurge în două etape:

- ruperea legăturilor chimice dintre atomii reactanților cu obținerea elementelor constituente în stare monoatomică, gazoasă;
- obținerea produșilor de reacție din atomii în stare gazoasă prin formarea legăturilor caracteristice noilor compuși.

6. Calculați efectul caloric al reacției:



considerând că valorile energiilor de legătură sunt următoarele:

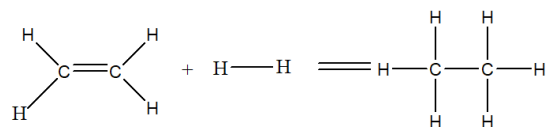
$$\epsilon_{\text{C}=\text{C}} = 145 \text{ kcal/mol}$$

$$\epsilon_{\text{C}-\text{C}} = 80 \text{ kcal/mol}$$

$$\epsilon_{\text{H}-\text{H}} = 103 \text{ kcal/mol}$$

$$\epsilon_{\text{C}-\text{H}} = 98 \text{ kcal/mol}$$

Rezolvare:



$$\Delta_R H_{298}^0 = [\epsilon_{\text{C}=\text{C}} + 4 \cdot \epsilon_{\text{C}-\text{H}} + \epsilon_{\text{H}-\text{H}}] - [\epsilon_{\text{C}-\text{C}} + 6 \cdot \epsilon_{\text{C}-\text{H}}] = [145 + 4 \cdot 98] - [80 + 6 \cdot 98]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = -28 \text{ kcal}$$

I.4. Determinarea experimentală a entalpiei de reacție prin metode calorimetrice

7. În bomba calorimetrică se arde o cantitate de 3,9 g benzen. Masa vasului calorimetric din cupru în care este introdusă bomba calorimetrică propriu-zisă cântărește 1,5 kg și acesta conține o cantitate de 3 kg apă. Creșterea de temperatură a apei, după arderea cantității indicate de benzen, este $\Delta t = 12,5^\circ\text{C}$. Să se calculeze căldura de ardere a benzenului în condițiile de lucru. Se dau căldura specifică a cuprului ($c_{\text{Cu}} = 0,09 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$) și căldura specifică a apei ($c_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$). Se neglijează capacitățile calorice ale termometrului Beckmann și agitatorului.

Rezolvare:

$$Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{primit}}$$

Căldura cedată Q_{cedat} este egală cu căldura $Q_{\text{reacție}}$ generată prin arderea cantității de benzen introdusă în bomba calorimetrică

$$Q_{\text{cedat}} = Q_{\text{reacție}}$$

$$n_{\text{benzen}} = \frac{m_{\text{benzen}}}{M_{\text{benzen}}} = \frac{3,9 \text{ [g]}}{78 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]} = 0,05 \text{ moli benzen}$$

Deoarece combustia în bomba calorimetrică are loc la volum constant rezultă că:

$$Q_{\text{reacție}} = Q_V(\text{comb}) = n_{\text{benzen}} \cdot (-\Delta U_{\text{combustie}})$$

$$Q_{\text{reacție}} = n_{\text{benzen}} \cdot (-\Delta U_{\text{combustie}}) = \frac{m_{\text{benzen}}}{M_{\text{benzen}}} \cdot (-\Delta U_{\text{combustie}}) = \frac{3,9}{78} \cdot (-\Delta U_{\text{combustie}})$$

$$Q_{\text{reacție}} = Q_V(\text{comb}) = 0,05 \cdot (-\Delta U_{\text{combustie}})$$

Căldura degajată din reacție este preluată de calorimetru (de pereții vasului calorimetric și de apa pe care o conține vasul calorimetric); căldura preluată de termometru se neglijează conform datelor problemei.

$$Q_{\text{primit}} = Q_{\text{vas calorimetric}} + Q_{\text{apă}} = 39187,5 \text{ cal} = 39,1875 \text{ kcal}$$

Căldura preluată de vasul calorimetric $Q_{\text{vas calorimetric}}$ este egală cu:

$$Q_{\text{vas calorimetric}} = m_{\text{vas calorimetric}} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot \Delta t = 1500 \text{ [g]} \cdot 0,09 \left[\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}\right] \cdot 12,5 \text{ [}^\circ\text{C]} = 1687,5 \text{ [cal]}$$

Căldura preluată de apa din vasul calorimetric $Q_{\text{apă}}$ este egală cu:

$$Q_{\text{apă}} = m_{\text{apă}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta t = 3000 \text{ [g]} \cdot 1 \left[\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}\right] \cdot 12,5 \text{ [}^\circ\text{C]} = 37500 \text{ cal} = 37,5 \text{ kcal}$$

Cantitatea de căldură degajată la arderea unui mol de benzen va fi egală cu:

$$\Delta U_{\text{comb}} = -\frac{Q_{\text{reacție}}}{n_{\text{benzen}}} = -\frac{39,1875 \text{ [kcal]}}{0,05 \text{ [mol]}} = -783,75 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right]$$

a) 720,48 kcal/mol	b) 680,25 kcal/mol	c) 783,75 kcal/mol	d) 800,50 kcal/mol	e) 680 kcal/mol
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	-----------------

8) Într-un calorimetru izolat adiabatic de volum constant se ard în atmosferă de oxigen comprimat, la 25°C și volum constant, 0,5207 g acid benzoic, determinând o creștere de temperatură de 1,316°C. Pentru a afla capacitatea calorică a calorimetrului, se trece un curent electric, timp de 61,03 s, printr-o rezistență imersată în calorimetru, la o putere de 150 W, ceea ce determină o creștere de temperatură de 0,876°C. Să se calculeze $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \ell)$. Se presupune că în urma combustiei apa care se obține este în stare lichidă. Se cunosc: $\Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285,83 \text{ kJ/mol}$.

Rezolvare:

Căldura degajată la trecerea curentului electric prin rezistență este:

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t = U \cdot I \cdot t = P \cdot t = 150 \cdot 61,03 = 9154,5 \text{ [J]}$$

Această căldură este preluată de calorimetru care se încălzește cu $\Delta t = 0,876^\circ\text{C}$.

$$Q = C \cdot \Delta t = C \cdot 0,876$$

Capacitatea calorică a calorimetrului este egală cu:

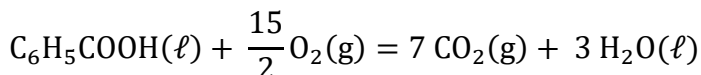
$$C = 10450,34 \text{ [J/grad]}$$

Căldura degajată la arderea celor 0,5207 g de acid benzoic va fi egală cu:

$$Q = \frac{m}{M} \cdot (-\Delta_R U_{298}^0) = \frac{0,5207 \text{ (g)}}{122 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \cdot (-\Delta_R U_{298}^0) = C \cdot \Delta t = 10450,34 \left[\frac{\text{J}}{\text{grad}}\right] \cdot 1,316 \text{ grade} = 13752,65 \text{ J}$$

$$\Delta_R U_{298}^0 = -3222245.63 = -3222,245 \text{ [kJ/mol]}$$

Reacția care are loc la arderea acidului benzoic este:



Variația numărului de moli pentru substanțele în fază gazoasă în reacția de ardere a benzenului este:

$$\Delta v_{\text{gaze}} = 7 - \frac{15}{2} = -0,5 \text{ [moli]}$$

Între variația de entalpie $\Delta_R H_{298}^0$ și variația energiei interne $\Delta_R U_{298}^0$ există relația:

$$\Delta_R H_{298}^0 = \Delta_R U_{298}^0 + \Delta v_{\text{gaze}} \cdot R \cdot T = -3222245.63 - 0,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = -3221006,845 \text{ J/mol} = \Delta_R H_{298}^0 = -3221,0068 \text{ [kJ/mol]}$$

Entalpia standard de reacție este egală cu diferența dintre suma *entalpiilor standard de formare* ale produșilor de reacție înmulțite cu coeficienții stoechiometrici ai produșilor finali de reacție și suma *entalpiilor standard de formare* ale reactanților inițiali înmulțite cu coeficienții stoechiometrici ai reactanților inițiali

$$\Delta_R H_{298}^0 = [7 \cdot \Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \ell)] - \left[\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \ell) + \frac{15}{2} \cdot \Delta H_f^0(\text{O}_2, \text{g}) \right]$$

$$-3221,0068 = [7 \cdot (-393.51) + 3 \cdot (-285,83)] - \left[\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \ell) + \frac{15}{2} \cdot 0 \right]$$

$$\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \ell) = -391,05 \text{ [kJ/mol]}$$

II. Calculul căldurii de formare a unei substanțe din căldura sa de combustie

Căldura de ardere permite calcularea entalpiilor de formare a substanțelor, deoarece *entalpia de formare* a unui compus chimic este egală cu *diferența* dintre *suma entalpiilor de ardere ale elementelor componente* înmulțite cu coeficienții lor stoechiometrici (corespunzători reacției de formare a unui mol din acea substanță) și *entalpia de ardere a compusului* respectiv.

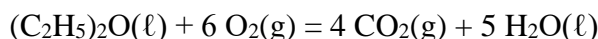
$$\Delta H_{f,i} = \sum_{j=1}^n v_j \cdot \Delta H_{c,j} - \Delta H_{c,i} \quad (56)$$

unde v_j este coeficientul stoechiometric al elementului „j” din reacția de formare a unui mol de substanță compusă „i”; $\Delta H_{c,j}^0$ este entalpia de ardere a elementului „j”, $\Delta H_{c,i}^0$ este entalpia de ardere a substanței compuse „i”; $\Delta H_{f,i}^0$ este entalpia de formare a substanței compuse „i”. Căldura de ardere a produșilor de oxidare totală (H_2O , CO_2 , SO_2 , N_2 , MgO , Al_2O_3 , Na_2O etc.) este nulă.

9. Calculați căldura standard de formare a eterului dietilic ($(C_2H_5)_2O(l)$) știind căldura sa standard de combustie, egală cu -652 kcal/mol, căldura standard de formare a $CO_2(g)$ egală cu -94 kcal/mol și căldura standard de formare a $H_2O(l)$, egală cu $-68,3$ kcal/mol.

Rezolvare:

Reacția de combustie a eterului dietilic este:



Efectul termic standard pentru reacția de ardere poate fi calculat:

(1) fie folosind căldurile de formare standard ale reactanților și produșilor de reacție

$$\Delta_R H_{298}^0 = [4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(CO_2, g) + 5 \cdot \Delta H_{f,298}^0(H_2O, l)] - [\Delta H_{f,298}^0((C_2H_5)_2O(l)) + 6 \cdot \Delta H_{f,298}^0(O_2, g)]$$

(2) fie utilizând căldurile de combustie ale participanților la reacție.

$$\Delta_R H_{298}^0 = [\Delta H_{c,298}^0((C_2H_5)_2O(l)) + 6 \cdot \Delta H_{c,298}^0(O_2, g)] - [4 \cdot \Delta H_{c,298}^0(CO_2, g) + 5 \cdot \Delta H_{c,298}^0(H_2O, l)]$$

Prin egalarea celor două relații și eliminarea termenilor egali cu zero

$$\Delta H_{f,298}^0(O_2, g) = 0 \text{ [kcal/mol]} \qquad \Delta H_{c,298}^0(O_2, g) = 0 \text{ [kcal/mol]}$$

$$\Delta H_{c,298}^0(CO_2, g) = 0 \text{ [kcal/mol]} \qquad \Delta H_{c,298}^0(H_2O, l) = 0 \text{ [kcal/mol]}$$

se obține entalpia standard de formare a dietileterului:

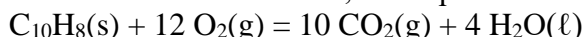
$$\Delta H_{f,298}^0((C_2H_5)_2O(l)) = 4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(CO_2, g) + 5 \cdot \Delta H_{f,298}^0(H_2O, l) - \Delta H_{c,298}^0((C_2H_5)_2O(l))$$

Înlocuind cu valorile numerice corespunzătoare se obține:

$$\Delta H_{f,298}^0((C_2H_5)_2O(l)) = 4 \cdot (-94) + 5 \cdot (-68,3) + 652 = -65,5 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right] = -274,183 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

a) -48,23 kcal/mol	b) -65,5 kcal/mol	c) -39,13 kcal/mol	d) -17,13 kcal/mol	e) -15,17 kcal/mol
--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------

La arderea unui mol de naftalină în bomba calorimetrică, la temperatura de $25^\circ C$, conform relației:



se degajă o cantitate de căldură de 1227 kcal. Calculați căldura standard de formare a naftalinei la $25^\circ C$, știind că $\Delta H_{f,298}^0(H_2O(l)) = -68,32$ kcal/mol și $\Delta H_{f,298}^0(CO_2(g)) = -94,05$ kcal/mol

Rezolvare:

Reacția de combustie în bomba calorimetrică are loc la volum constant:

$$Q_{\text{reactie}} = Q_V(\text{comb}) = n_{\text{naftalină}} \cdot (-\Delta U_{\text{combustie}}) = 1 \text{ mol} \cdot (-\Delta U_{\text{combustie}}) = 1227 \text{ kcal}$$

$$\Delta U_{\text{comb}} = -1227 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

Deoarece în cursul reacției de combustie intervin și *substanțe în fază gazoasă*, trebuie să se țină cont și de variația de volum. Astfel, dacă se notează cu $(\sum v_i^{(g)})_{\text{reactanți}}$ – numărul de moli de reactanți în stare gazoasă și cu $(\sum v_j^{(g)})_{\text{produși de reacție}}$ – numărul de moli de produși de reacție în stare gazoasă, rezultă că

variația numărului de moli pentru participanții la reacție care se găsesc în stare gazoasă este

$$\Delta v^{(g)} = (\sum v_j^{(g)})_{\text{produși de reacție}} - (\sum v_i^{(g)})_{\text{reactanți}} = 10 - 12 = -2 \text{ moli}$$

Entalpia de combustie va fi egală cu:

$$\Delta H_{\text{comb}} = \Delta U_{\text{comb}} + \Delta v^{(g)} \cdot R \cdot T$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = -1227 - [2 \cdot 8,314 \cdot 298,15] / 4,186 = -1228,2 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

Din entalpia de combustie a naftalinei se poate afla entalpia standard de formare a naftalinei.

În acest scop se exprimă efectul termic standard al reacției de combustie a naftalinei în două moduri:

(1) în funcție de căldurile de formare standard ale reactanților și produșilor de reacție,

$$\Delta_R H_{298}^0 = [10 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell)] - [\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})) + 12 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2, \text{g})]$$

(2) în funcție de căldurile de combustie ale participanților la reacție.

$$\Delta_R H_{298}^0 = [\Delta H_{c,298}^0(\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})) + 12 \cdot \Delta H_{c,298}^0(\text{O}_2, \text{g})] - [10 \cdot \Delta H_{c,298}^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 4 \cdot \Delta H_{c,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell)]$$

Se egalează cele două relații și se determină valoarea căldurii standard de formare a naftalinei:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})) = 10 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) - \Delta H_{c,298}^0(\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}))$$

Prin înlocuirea numerică a mărimilor implicate în ecuația precedentă rezultă:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})) = 10 \cdot (-94) + 4 \cdot (-68,3) - (-1228,2) = 14,8 \text{ kcal/mol}$$

10. Căldura de combustie a acidului benzoic $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$ este egală cu $-3227,5 \text{ kJ/mol}$. Căldurile de formare ale apei și bioxidului de carbon în aceleași condiții sunt egale cu $-285,8 \text{ kJ/mol}$ și respectiv $-393,5 \text{ kJ/mol}$. Calculați căldura de formare a $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$.

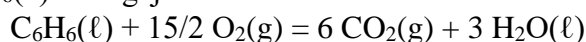
a) $-296,2 \text{ kJ/mol}$	b) $-384,4 \text{ kJ/mol}$	c) $-419,8 \text{ kJ/mol}$	d) $-126,2 \text{ kJ/mole}$	e) $-96,2 \text{ kJ/mol}$
----------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	---------------------------

11. Să se calculeze căldura de formare a alcoolului metilic lichid (CH_3OH) cunoscând următoarele călduri de ardere:

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\Delta H_1 = -68,3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H_2 = -94,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
$\text{CH}_3\text{OH}(\ell) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\Delta H_1 = -173,9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

a) $-27,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	b) nici un răspuns corect	c) $-57,1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	d) $28,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	e) $12,24 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
---	---------------------------	---	--	---

12. Prin arderea a $19,5 \text{ g}$ $\text{C}_6\text{H}_6(\ell)$ se degajă o cantitate de căldură echivalentă cu $783,225 \text{ kJ}$.



Determinați căldura de formare a C_6H_6 cunoscând entalpiile de formare ale următoarelor substanțe

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393, 2 \text{ kJ/mol} \text{ și } \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -241,6 \text{ kJ/mol.}$$

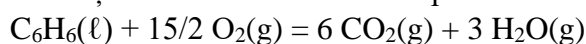
a) $30,6 \text{ kJ/mol}$	b) $54,3 \text{ kJ/mol}$	c) $34,2 \text{ kJ/mol}$	d) $48,9 \text{ kJ/mol}$	e) $57,1 \text{ kJ/mol}$
--------------------------	--------------------------	--------------------------	--	--------------------------

Rezolvare:

$$Q_{\text{reactie}} = n_{\text{benzen}} \cdot (-\Delta H_{\text{combustie}}) = \frac{m_{\text{benzen}}}{M_{\text{benzen}}} \cdot (-\Delta H_{\text{combustie}}) = \frac{19,50}{78} \cdot (-\Delta H_{\text{combustie}}) = 783,225 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{combustie}} = -3132,90 \text{ [kJ/mol]}$$

Variația de entalpie $\Delta_R H_{298}^0$ în reacția de ardere a benzenului poate fi calculată:



(1) fie folosind căldurile de formare standard ale reactanților și produșilor de reacție

$$\Delta_R H_{298}^0 = [6 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] - [\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_6\text{H}_6(\ell)) + 15/2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2, \text{g})]$$

(2) fie utilizând căldurile de combustie ale participanților la reacție.

$$\Delta_R H_{298}^0 = [\Delta H_{c,298}^0((C_6H_6(\ell))) + 15/2 \cdot \Delta H_{c,298}^0(O_2, g)] - [6 \cdot \Delta H_{c,298}^0(CO_2, g) + 5 \cdot \Delta H_{c,298}^0(H_2O, \ell)]$$

Prin egalarea celor două relații și eliminarea termenilor egali cu zero

$$\Delta H_{f,298}^0(O_2, g) = 0 \text{ [kcal/mol]} \qquad \Delta H_{c,298}^0(O_2, g) = 0 \text{ [kcal/mol]}$$

$$\Delta H_{c,298}^0(CO_2, g) = 0 \text{ [kcal/mol]} \qquad \Delta H_{c,298}^0(H_2O, \ell) = 0 \text{ [kcal/mol]}$$

se obține entalpia standard de formare a benzenului:

$$\Delta H_{f,298}^0(C_6H_6, \ell) = 6 \cdot \Delta H_{f,298}^0(CO_2, g) + 5 \cdot \Delta H_{f,298}^0(H_2O, \ell) - \Delta H_{c,298}^0((C_2H_5)_2O(\ell))$$

Înlocuind cu valorile numerice corespunzătoare se obține:

$$\Delta H_{f,298}^0((C_2H_5)_2O(\ell)) = 4 \cdot (-94) + 5 \cdot (-68,3) + 652 = -65,5 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right] = -274,183 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

13. Să se calculeze căldura de formare a metanului, dacă prin arderea a 4 g CH₄ se dezvoltă 53 kcal. Se cunosc $\Delta H_{f,298}^0(H_2O, \ell) = -68,30 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$; $\Delta H_{f,298}^0(CO_2, g) = -94,05 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$.

Rezolvare:

Numărul de moli de metan care au ars este:

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} = \frac{4}{16} = 0,25 \text{ moli de metan}$$

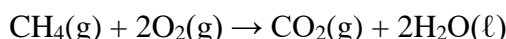
Căldura degajată la arderea celor 0,25 moli (4 g de metan) este egală cu 53 kcal.

$$Q_{\text{combustie}} = n_{CH_4} \cdot (-\Delta H_{\text{combustie}}) = 0,25 \text{ moli} \cdot (-\Delta H_{\text{combustie}}) = 53 \text{ kcal}$$

Variația de entalpie în reacția de ardere a metanului este:

$$\Delta H_{\text{combustie}} = \Delta_R H_{298}^0(\text{reacție de ardere metan}) = -212 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

Ecuția reacției de ardere a metanului este:



Conform legii lui Hess efectul termic al reacției de ardere a metanului este:

$$\Delta_R H_{298}^0 = [\Delta H_f^0(CO_2(g)) + 2 \cdot \Delta H_f^0(H_2O(\ell))] - [\Delta H_f^0(CH_4(g)) + 2 \cdot \Delta H_f^0(O_2(g))]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [(-94,05) + 2 \cdot (-68,30)] - [\Delta H_f^0(CH_4(g)) + 2 \cdot 0] = -212 \text{ kcal}$$

Entalpia de formare standard a metanului este:

$$\Delta H_f^0(CH_4(g)) = -18,65 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

a) -28,20 kcal/mol	b) -18,65 kcal/mol	c) -14 kcal/mol	d) -32 kcal/mol	e) -23 kcal/mol
--------------------	---------------------------	-----------------	-----------------	-----------------

14. Să se calculeze variația de entalpie corespunzătoare arderii unui mol de benzen lichid la 298 K, știind că valoarea căldurii degajate la combustia sa în bomba calorimetrică este de 3275,5 kJ/mol (combustia în bomba calorimetrică are loc la volum constant).

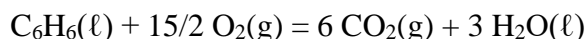
Rezolvare:

Deoarece combustia în bomba calorimetrică are loc la volum constant rezultă că:

$$Q_V(\text{comb}) = n_{\text{benzen}} \cdot (-\Delta U_{\text{combustie}}) = 1 \cdot (-\Delta U_{\text{combustie}}) = 3275,5 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta U_{\text{comb}} = -3275,5 \text{ [kJ/mol]}$$

Ecuția reacției chimice de ardere a benzenului este:



Deoarece în cursul reacției de combustie intervin și *substanțe în fază gazoasă*, trebuie să se țină cont și de variația de volum. Astfel, dacă se notează cu $(\sum \nu_i^{(g)})_{\text{reactanți}}$ – numărul de moli de reactanți în stare

gazoasă și cu $(\sum v_j^{(g)})_{\text{produși de reacție}}$ – numărul de moli de produși de reacție în stare gazoasă, rezultă că variația numărului de moli pentru participanții la reacție care se găsesc în stare gazoasă este

$$\Delta v^{(g)} = (\sum v_j^{(g)})_{\text{produși de reacție}} - (\sum v_i^{(g)})_{\text{reactanți}} = 6 - 15/2 = -1,50 \text{ moli}$$

Conform principiului I al termodinamicii variația de entalpie în reacția de ardere este:

$$\Delta H_{\text{comb}} = \Delta U_{\text{comb}} + \Delta v^{(g)} \cdot R \cdot T$$

Rezultă că: $\Delta H_{\text{comb}} = -3271,78 - 1,5 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -3271,78 \text{ kJ/mol}$

a) 3275,50 kJ/mol	b) 3260 kJ/mol	c) 3271,78 kJ/mol	d) 3278,80 kJ/mol	e) 3780 kJ/mol
-------------------	----------------	-------------------	-------------------	----------------

15. Să se calculeze căldura standard de formare a zaharozii $\Delta H_{\text{f}(C_{12}H_{22}O_{11},s)}^0$ știind că la arderea în bomba calorimetrică a 0,9515 g de zaharoză solidă $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$, la temperatura de 298°K, are loc o creștere a temperaturii egală cu 1,42 grade. Constanta calorimetrului utilizat este egală cu 11,130 J/grd, entalpia standard de formarea a dioxidului de carbon $\Delta H_{\text{f}(CO_2,g)}^0 = -3.963 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ și entalpia standard de formare a apei în fază lichidă $\Delta H_{\text{f}(H_2O,l)}^0 = -2,859 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$.

a) -1548 kJ/mol	b) -1854,2 kJ/mol	c) -2219,8 kJ/mol	d) -1878,2 kJ/mol	e) -854,7 kJ/mol
-----------------	-------------------	-------------------	-------------------	------------------

III. Legea lui Hess (legea aditivității căldurilor de reacție). Aplicații ale legii lui Hess.

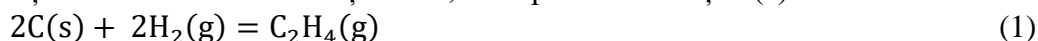
Legea lui Hess (legea însumării constante a căldurilor de reacție sau legea stării inițiale și a stării finale) se enunță astfel: *cantitatea de căldură degajată sau absorbită în cursul unei transformări chimice este aceeași* (dacă se mențin neschimbate condițiile de reacție), *indiferent dacă transformarea are loc într-un singur stadiu* (reactanții se transformă direct în produșii finali de reacție) *sau dacă transformarea are loc în mai multe stadii* (reacția decurge în mai multe etape succesive cu formarea unor produși intermediari de reacție). Căldura de reacție *depinde numai de starea inițială și de starea finală a sistemului* care se transformă și *nu depinde de stările intermediare* prin care trece eventual sistemul (adică nu depinde de drumul parcurs de sistem). *Efectul termic al procesului direct este egal cu suma efectelor termice ale proceselor intermediare.*

Legea lui Hess are numeroase aplicații practice, întrucât permite:

- calcularea căldurilor de formare ale unor substanțe care nu se pot obține direct din elemente;
- determinarea efectelor termice ale unor reacții care au loc în condiții dificile și care nu se pot măsura calorimetric;
- calculul efectelor termice ale transformărilor de fază și ale transformărilor polimorfe sau alotropice.

O consecință cu importanță practică a legii lui Hess este că asupra ecuațiilor termochimice se pot efectua aceleași operații ca și asupra ecuațiilor algebrice obișnuite, adică ecuațiile termochimice se pot aduna, scădea, înmulți cu anumite numere, se pot trece termenii dintr-un membru al ecuației în altul cu schimbare de semn etc.

16. Calculați efectul termic la 25°C și 1 atm, corespunzător reacției (a)



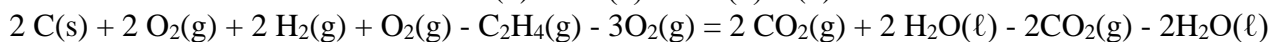
știind căldurile de reacție la 25°C și 1 atm ale următoarelor reacții:



Rezolvare:

Se observă că ecuația reacției (1) se poate obține prin combinarea ecuațiilor reacțiilor (2), (3) și (4):

$$(1) = 2 \cdot (2) + 2 \cdot (3) - (4)$$



Conform legii lui Hess efectul caloric al reacției (1) se va obține prin combinarea efectelor calorice ale reacțiilor (2), (3) și (4) în același mod ca pentru ecuațiile algebrice. Rezultă că:

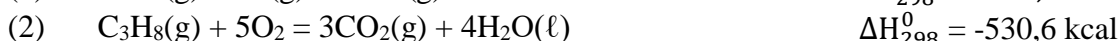
$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0(1) = 2 \cdot \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(2) + 2 \cdot \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(3) - \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(4)$$

adică:

$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0 = 2 \cdot (-94) + 2 \cdot (-68,3) - (-342) = + 17,4 \text{ kcal}$$

a) 16,80 kcal	b) 18,90 kcal	c) 17,40 kcal	d) 19,20 kcal	e) 10 kcal
---------------	---------------	---------------	---------------	------------

17. Variația de entalpie în condiții standard pentru reacția de hidrogenare a propenei la propan este egală cu -29,6 kcal/mol, iar căldura standard de combustie a propanului este egală cu -530,6 kcal/mol.



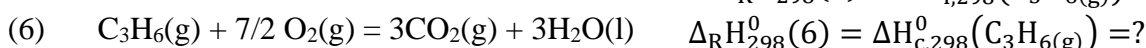
Cunoscând că entalpiile standard de formare pentru $\text{CO}_2(\text{g})$ și $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ care sunt egale cu -94 kcal/mol, respectiv -68,3 kcal/mol, determinați entalpia standard de formare și entalpia standard de combustie a propenei.

Rezolvare:

Se scriu ecuațiile termochimice, corespunzătoare reacțiilor date:



Reacțiile ale căror călduri de reacție trebuie să le calculăm sunt:



Ecuația reacției (5) se poate obține prin combinarea ecuațiilor reacțiilor (1), (2), (3) și (4):

$$(5) = 3 \cdot (3) + 4 \cdot (4) - (1) - (2)$$

Adică:

$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0(5) = 3 \cdot \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(3) + 4 \cdot \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(4) - \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(1) - \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(2)$$

$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0(5) = 3 \cdot (-94,0) + 4 \cdot (-68,3) - (-29,6) - (-530,6) = 5,0 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{\text{f},298}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(5) = 5 \text{ kcal}$$

Ecuația reacției (6) se poate obține prin combinarea ecuațiilor reacțiilor (1), (2) și (4):

$$(6) = (1) + (2) - (4)$$

Efectul termic al reacției de ardere a propenei (reacția 6) se obține combinând efectele termice ale reacțiilor (1), (2) și (4) în același mod:

$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0(6) = \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(1) + \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(2) - \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(4)$$

$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0(6) = (-29,6) + (-530,6) - (-68,3) = -491,9 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_{\text{R}}H_{\text{c}}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(6) = -491,9 \text{ kcal/mol}$$

a)

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = -291,8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}; \Delta H_{c,298}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = 5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

b)

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = -530,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}; \Delta H_{c,298}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = -5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

c)

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = 5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}; \Delta H_{c,298}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = -491,9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

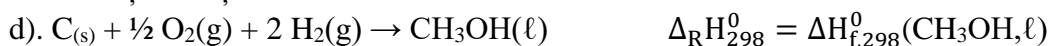
d)

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = -36 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}; \Delta H_{c,298}^0(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = -525,7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

18. Să se calculeze căldura de formare a alcoolului metilic la 298 K și 1 atm, din următoarele ecuații termochimice:



Se scrie ecuația reacției de formare a metanolului din elementele chimice constituente:



Rezolvare:

Se observă că ecuația (d) se poate obține prin combinarea ecuațiilor a, b și c:

$$2 \cdot (\text{c}) + (\text{b}) - (\text{a}) = (\text{d})$$

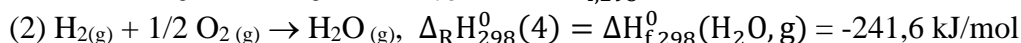
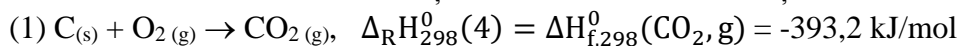
Aplicând *legea aditivității căldurilor de reacție* se calculează efectul termic al reacției (d).

$$\Delta_R H_{298}^0(\text{d}) = 2 \cdot \Delta_R H_{298}^0(\text{c}) + \Delta_R H_{298}^0(\text{b}) - \Delta_R H_{298}^0(\text{a}) = 2 \cdot (-68,30) + (-94,40) - (-170,90) \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) = \Delta H_{298}^0(\text{d}) = -60,1 \text{ kcal}$$

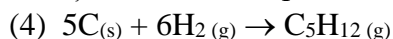
a). -120 kcal/mol	b) 80 kcal/mol	c) - 60,1 kcal/mol	d) 120 kcal/mol	e) - 40 kcal/mol
-------------------	----------------	--------------------	-----------------	------------------

19. Pe baza următoarelor ecuații termochimice determinați căldura de formare a $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g})$:



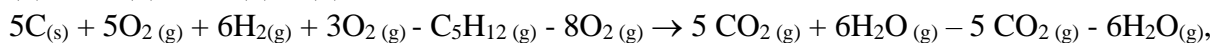
Rezolvare:

Reacția de formare a pentanului din elemente este:



Ecuația (4) se poate obține prin combinarea ecuațiilor (1), (2) și (3):

$$(4) = 5 \cdot (1) + 6 \cdot (2) - (3)$$



Între efectele termice ale acestor reacții există aceeași corelație:

$$\Delta_R H_{298}^0(4) = 5 \cdot \Delta_R H_{298}^0(1) + 6 \cdot \Delta_R H_{298}^0(2) - \Delta_R H_{298}^0(3)$$

$$\Delta_R H_{298}^0(4) = 5 \cdot (-393,2) + 6 \cdot (-241,6) - (-3269,3) = -146,3 \text{ kJ}$$

a) - 126 kJ	b) - 146,3 kJ	c) 126 kJ	d) 220 kJ	e) -100 kJ
-------------	---------------	-----------	-----------	------------

20. Căldura standard corespunzătoare reacției de hidrogenare a propenei la propan este egală cu -29,6 kcal/mol, iar căldura standard de combustie a propanului este de -530,6 kcal/mol. Utilizând căldurile standard de formare pentru $\text{CO}_2(\text{g})$ și $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ care sunt egale cu -94 kcal/mol, respectiv -68,3 kcal/mol, determinați căldura standard de formare și căldura standard de combustie a propenei gazoase.

Rezolvare:

Scriem ecuațiile termochimice, corespunzătoare reacțiilor date:

(1)	$C_3H_6(g) + H_2(g) = C_3H_8(g)$	$\Delta_R H_{298}^0(1) = -29,6 \text{ kcal}$
(2)	$C_3H_8(g) + 5O_2 = 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$	$\Delta_R H_{298}^0(2) = \Delta H_{c,298}^0(C_3H_8, g) = -530,6 \text{ kcal}$
(3)	$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$	$\Delta_R H_{298}^0(3) = \Delta H_{f,298}^0(CO_2, g) = -94 \text{ kcal}$
(4)	$H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l)$	$\Delta_R H_{298}^0(4) = \Delta H_{f,298}^0(H_2O, l) = -68,3 \text{ kcal}$

Trebuie calculate variațiile de entalpie pentru următoarele reacții:

(5)	$3C(s) + 3H_2(g) = C_3H_6(g)$	$\Delta_R H_{298}^0(5) = \Delta H_{f,298}^0(C_3H_6, g) = ?$
(6)	$C_3H_6(g) + 7/2 O_2(g) = 3CO_2(g) + 3H_2O(l)$	$\Delta_R H_{298}^0(6) = \Delta H_{c,298}^0(C_3H_6, g) = ?$

Ecuția reacției (5) se poate obține prin combinarea algebrică a ecuațiilor reacțiilor (1), (2), (3) și (4):

$$(5) = 3 \cdot (3) + 4 \cdot (4) - (1) - (2)$$

Între efectele termice ale acestor reacții există aceeași relație:

$$\Delta_R H_{298}^0(5) = 3 \cdot \Delta_R H_{298}^0(3) + 4 \cdot \Delta_R H_{298}^0(4) - \Delta_R H_{298}^0(1) - \Delta_R H_{298}^0(2)$$

$$\Delta_R H_{298}^0(5) = 3 \cdot (-94,0) + 4 \cdot (-68,3) - (-29,6) - (-530,6) = 5,0 \text{ kcal}$$

Ecuția reacției (6) se poate obține prin combinarea algebrică a ecuațiilor reacțiilor (1), (2) și (4):

$$(6) = (1) + (2) - (4)$$

Corespunzător, efectul termic al reacției de combustie a propenei este:

$$\Delta_R H_{298}^0(6) = \Delta_R H_{298}^0(1) + \Delta_R H_{298}^0(2) - \Delta_R H_{298}^0(4) = (-29,6) + (-530,6) - (-68,3) = -491,9 \text{ kcal}$$

a)	b)	a)
$\Delta H_{f,298}^0(C_3H_6, g) = 5 \text{ kcal}$	$\Delta H_{f,298}^0(C_3H_6, g) = 8 \text{ kcal}$	$\Delta H_{f,298}^0(C_3H_6, g) = -4 \text{ kcal}$
$\Delta H_{c,298}^0(C_3H_6, g) = -491,9 \text{ kcal}$	$\Delta H_{c,298}^0(C_3H_6, g) = -191,9 \text{ kcal}$	$\Delta H_{c,298}^0(C_3H_6, g) = 291,9 \text{ kcal}$

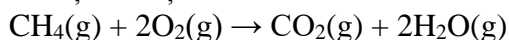
21. Să se calculeze puterea calorică inferioară (kcal/m³) a metanului cunoscând căldurile de formare ale următoarele substanțe: $\Delta H_f^0(CO_2(g)) = -94,05 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$; $\Delta H_f^0(H_2O(g)) = -57,80 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$;

$$\Delta H_f^0(CH_4(g)) = -17,89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

a) 8561 kcal/mol	b) 6210 kcal/mol	c) 10850 kcal/mol	d) 7021 kcal/mol	e) 6700 kcal/mol
------------------	------------------	-------------------	------------------	------------------

Rezolvare:

Ecuția reacției de ardere a metanului este:



Conform legii lui Hess efectul termic al reacției de ardere a metanului este:

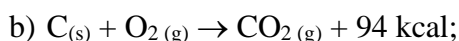
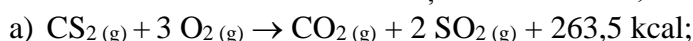
$$\Delta H_{298}^0 = [\Delta H_f^0(CO_2(g)) + 2 \cdot \Delta H_f^0(H_2O(g))] - [\Delta H_f^0(CH_4(g)) + 2 \cdot \Delta H_f^0(O_2(g))]$$

$$\Delta H_{298}^0 = [(-94,05) + 2 \cdot (-57,8)] - [(-17,89) + 2 \cdot 0] = -191,76 \text{ kcal}$$

Deoarece în condiții normale c.n. ($p = 1 \text{ atm}$ și $T = 273,15 \text{ K}$) un mol din orice gaz ocupă un volum egal cu $22,4 \text{ l} = 0,0224 \text{ m}^3$ rezultă că prin arderea a $0,0224 \text{ m}^3$ de metan se generează o cantitate de căldură egală cu $191,759 \text{ kcal}$.

Puterea calorică inferioară a metanului va fi: $191,759/0,0224 = 8560,71 \text{ kcal/m}^3 \approx 8561 \text{ kcal/m}^3$

22. Cunoscând următoarele ecuații termochimice, să se calculeze căldura de formare a $0,025 \text{ kmol}$ CS_2 :





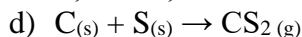
a) 1,566 kcal	b) 0,688 kcal	c) 0,823 kcal	d) 0,745 kcal	e) 0,921 kcal
---------------	----------------------	---------------	---------------	---------------

Rezolvare:

$$\Delta_R H_{298}^0(a) = -263,5 \text{ [kcal]}$$

$$\Delta_R H_{298}^0(b) = -94 \text{ [kcal]}$$

$$\Delta_R H_{298}^0(c) = -297,135 \text{ [kJ]} = -70,983 \text{ [kcal]}$$

Ecuția reacției de formare a $CS_2(g)$ este:

Ecuția reacției (d) se poate obține prin combinarea ecuațiilor reacțiilor (a), (b) și (c).

$$(d) = (b) + 2 \cdot (c) - (a)$$

Între efectele termice ale acestor reacții există aceeași corelație:

$$\Delta_R H_{298}^0(d) = \Delta_R H_{298}^0(b) + 2 \cdot \Delta_R H_{298}^0(c) - \Delta_R H_{298}^0(a)$$

$$\Delta_R H_{298}^0(d) = (-94) + 2 \cdot (-70,983) - (-263,5) = 27,534 \text{ [kcal]}$$

Căldura de formare a 0,025 kmoli CS_2 este:

$$0,025 \text{ [kmoli]} \cdot 27,534 \frac{\text{[kcal]}}{\text{[mol]}} = 0,6883 \text{ [kcal]}$$

23. Se consideră reacțiile de formare a dioxidului de seleniu:



Să se determine entalpia molară de formare a Se cristalin din Se amorf.

a) 0,46 kcal/mol;	b) 0,39 kcal/mol;	c) 0,56 kcal/mol	d) 0,25 kcal/mol	e) 0,72 kcal/mol
-------------------	-------------------	------------------	------------------	------------------

*Rezolvare:*Ecuția transformării alotrope $Se(\text{amorf}) \rightarrow Se(\text{cristalin})$ se obține scăzând ecuația (1) din ecuația (2)

$$(2) - (1) \Leftrightarrow Se(\text{amorf}) + O_{2(g)} - SeO_{2(s)} - Se(\text{cristalin}) - O_{2(g)} + SeO_{2(s)} = 0 \Leftrightarrow Se(\text{amorf}) \rightarrow Se(\text{cristalin})$$

Efectul termic ΔH_3 corespunzător transformării alotrope $Se(\text{amorf}) \rightarrow Se(\text{cristalin})$ este egal cu:

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = (-57,25) - (-57,71) = 0,46 \text{ kcal}$$

24. Știind căldura de ardere a grafitului (-393,05 kJ/mol) și căldura de ardere a diamantului (-394,94 kJ/mol), să se determine căldura reacției de transformare a diamantului în grafit.

a) -1,89 kJ/mol	b) 1,89 kJ/mol	c) 1,98 kJ/mol	d) -1,98 kJ/mol	e) 2,08 kJ/mol
-----------------	----------------	----------------	-----------------	----------------

Rezolvare:

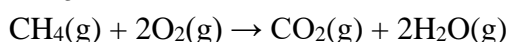
Se scriu reacțiile de ardere ale grafitului și diamantului:

Ecuția transformării alotrope $C(\text{diamant}) \rightarrow C(\text{grafit})$ se obține scăzând ecuația (1) din ecuația (2)

$$(2) - (1) \Leftrightarrow C(\text{diamant}) + O_{2(g)} - CO_{2(g)} - C(\text{grafit}) - O_{2(g)} + CO_{2(g)} = 0 \Leftrightarrow C(\text{diamant}) \rightarrow C(\text{grafit})$$

Efectul termic ΔH_3 corespunzător transformării alotrope $C(\text{diamant}) \rightarrow C(\text{grafit})$ este egal cu:

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = (-394,94) - (-393,05) = -1,89 \text{ [kJ/mol]}$$

25. Care este cantitatea de căldură degajată la arderea a 4 m³ de metan (c.n.)

știind că: $\Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) = -17,889 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$; $\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -94,052 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$; $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -57,798 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Rezolvare:

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \ell$$

În condiții normale c.n. ($p = 1 \text{ atm}$ și $T = 273,15 \text{ K}$) un mol de gaz ocupă un volum egal cu $22,4 \ell$.

4 m^3 (c.n.) de metan reprezintă $4000 [\ell \text{ c.n.}] / 22,4 [\ell \text{ c.n./mol}] = 178,571$ moli de metan

Conform legii lui Hess efectul termic al reacției de ardere a metanului este:

$$\Delta_R H_{298}^0 = [\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] - [\Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) + 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = [(-94,052) + 2 \cdot (-57,798)] - [(-17,889) + 2 \cdot 0] = -191,759 \text{ kcal}$$

Căldura degajată la arderea a 4 m^3 de metan (c.n.) va fi:

$$Q = n_{\text{metan}} \cdot (-\Delta_R H_{298}^0) = 178,571 \cdot (-191,759) = 34242,60 \text{ kcal}$$

a) 24400,50 kcal	b) 30000,80 kcal	c) 28043,60 kcal	d) 34242,60 kcal	e) 44024,80 kcal
------------------	------------------	------------------	-------------------------	------------------

26. Să se calculeze puterea calorică superioară și puterea calorică inferioară a unei huile care conține 74% C, 6% H, 1% S, 6% umiditate și restul substanțe minerale care nu ard. Se cunosc entalpia standard de formare a apei $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285,8$ (kJ/mol), entalpia standard de formare a dioxidului de carbon $\Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5$ (kJ/mol), entalpia standard de formare a dioxidului de sulf $\Delta H_f^0(\text{SO}_2, \text{g}) = -296,8$ (kJ/mol) și entalpia molară de vaporizare a apei $\Delta H_{\text{vap}}^0 = 44,3$ (kJ/mol).

a) $Q_S = -32,93$ (MJ/kg)	b) $Q_S = 24,53$ (MJ/kg)	c) $Q_S = 20,42$ (MJ/kg)
---------------------------	--------------------------	--------------------------

100 g de uilă conțin 74 g C 6 g H 1 g S 6 g H₂O

1 kg uilă conține 740 g C 60 g H 10 g S 60 g H₂O

Se scriu ecuațiile reacțiilor de ardere ale C, H și S:

(1)	$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_R H_{298}^0(1) = \Delta H_{\text{c},298}^0(\text{C}, \text{s}) = \Delta H_{\text{f},298}^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ}$
(2)	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\Delta_R H_{298}^0(2) = \Delta H_{\text{c},298}^0(\text{H}_2, \text{g}) = \Delta H_{\text{f},298}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285,8 \text{ kJ}$
(3)	$\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_R H_{298}^0(3) = \Delta H_{\text{c},298}^0(\text{S}, \text{s}) = \Delta H_{\text{f},298}^0(\text{SO}_2, \text{g}) = -296,8 \text{ kJ}$

Căldura degajată la arderea 740 g C este egală cu:

$$Q_C = n_C \cdot (-\Delta H_{\text{c},298}^0(\text{C}, \text{s})) = \frac{740}{12} \cdot 393,5 = 24265,8 \text{ [kJ]}$$

Căldura degajată la arderea 60 g H este egală cu:

$$Q_H = n_{\text{H}_2} \cdot (-\Delta H_{\text{c},298}^0(\text{H}_2, \text{g})) = \frac{60}{2} \cdot 285,8 = 8574 \text{ [kJ]}$$

Căldura degajată la arderea 10 g S este egală cu:

$$Q_S = n_S \cdot (-\Delta H_{\text{c},298}^0(\text{S}, \text{s})) = \frac{10}{32} \cdot 296,8 = 92,75 \text{ [kJ]}$$

$$Q = Q_C + Q_H + Q_S = 32932,58 \text{ [kJ]} = 32,932 \text{ [MJ]}$$

Puterea calorică superioară a huilei este $Q_S = 32,932$ [MJ/ kg uilă]

Ecuațiile stoichiometrice ale reacțiilor de ardere care au loc sunt:

(1)	$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_R H_{298}^0(1) = \Delta H_{\text{f},298}^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kcal}$
(2)	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\Delta_R H_{298}^0(2) = \Delta H_{\text{f},298}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285,8 \text{ kcal}$
(3)	$\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_R H_{298}^0(3) = \Delta H_{\text{f},298}^0(\text{SO}_2(\text{g})) = -296,8 \text{ kcal}$

Din 60 g de hidrogen rezultă prin ardere $\frac{60 \cdot 18}{2} = 540$ g apă

540 + 60 = 600 g apă care se găsește în producția de ardere a unui kilogram de ulei

Cantitatea de căldură consumată pentru vaporizarea a 600 g apă este:

$$Q_{H_2O} = n_{H_2O} \cdot \Delta H_{vap} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot \Delta H_{vap} = \frac{600 \text{ [g]}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 44,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 1476,66 \text{ [kJ]}$$

Puterea calorică inferioară a huilei este $Q_i = Q_s - Q_{H_2O} = 32,932 - 1,4766 = 31,455 \text{ [MJ/ kg ulei]}$

IV. Căldura de dizolvare

Căldura de dizolvare reprezintă variația de căldură (variația de entalpie) care însoțește dizolvarea unei substanțe. Dacă la dizolvare se formează un *hidrat*, *căldura de hidratare este inclusă în căldura de dizolvare*. De asemenea, dacă la dizolvare are loc o *ionizare a solvitului prin reacție cu solventul*, *căldura reacției de ionizare este inclusă în căldura de dizolvare*.

Căldura de dizolvare a unei *substanțe nedisociabile* este în general pozitivă deoarece se absoarbe energie pentru a învinge forțele de atracție dintre particulele fazei condensate, care dispăre prin dizolvare.

Procesele de dizolvare pot fi *exoterme* (entalpia de dizolvare este negativă $\Delta H_{diz} < 0$) și *endoterme* (entalpia de dizolvare este pozitivă $\Delta H_{diz} > 0$).

Căldurile de solvatare, mai ales în sisteme apoase, sunt în general negative și au valori relativ mari. De aceea, mai ales la dizolvarea în apă a unor substanțe nehidratate, se degajă căldură. Căldura de dizolvare variază cu natura substanței dizolvate, cu natura dizolvantului, cu concentrația inițială și finală a soluției și cu temperatura. La indicarea valorilor numerice ale căldurilor de dizolvare este necesar să se precizeze toate aceste condiții.

27. Care este temperatura pe care o atinge o soluție obținută prin dizolvarea a 11,20 g KOH în apă, la temperatura de 18°C, dacă se obține o soluție 20%, știind că $\Delta H_d = -12,91 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, iar căldura specifică a soluției c este de $1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}}$

Rezolvare:

Masa soluției este egală cu suma maselor substanțelor componente (masa de substanță dizolvată $m_d = 11,20$ g KOH și masa de solvent m_{H_2O}):

$$m_s = m_d + m_{H_2O} = 11,20 + m_{H_2O} \text{ [g soluție]}$$

$$c\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 = \frac{m_d}{m_d + m_{H_2O}} \cdot 100 \Rightarrow 20 = \frac{11,20}{m_s} \cdot 100 \Rightarrow m_s = 56 \text{ [g soluție]}$$

Numărul de moli n_d de KOH dizolvat în apă este:

$$n_d = \frac{m_d}{M} = \frac{11,20}{56} = 0,20 \text{ moli de KOH dizolvat}$$

Căldura degajată la dizolvarea celor 0,20 moli de KOH în apă este egală cu:

$$Q_d = n_d \cdot (-\Delta H_d) = \frac{m_d}{M} \cdot (-\Delta H_d) = \frac{11,20}{56} \cdot 12,91 = 2,582 \text{ [kcal]} = 2582 \text{ [cal]}$$

Căldura absorbită de soluție se calculează cu relația:

$$Q_d = m_s \cdot c \cdot \Delta t \Rightarrow Q_d = 56 \text{ [g]} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot \Delta t = 2582 \text{ [cal]}$$

Variația de temperatură Δt a soluției este:

$$\Delta t = 46,1 \text{ grade}$$

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inițial}} = t_f - 18 = 46,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

Temperatura finală t_{final} a soluției este:

$$t_{\text{final}} = t_{\text{inițial}} + \Delta t = 18 + 46,1 = 64,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

a) 72,1 °C	b) 46,1 °C	c) 54,2 °C	d) 48,67 °C	e) 70°C
------------	-------------------	------------	-------------	---------

28. Să se determine entalpia de dizolvare a carbonatului de potasiu anhidru (în kcal/mol) știind că prin dizolvarea la 18°C a 82,8 g K_2CO_3 în apă rezultă o soluție având concentrația 1,14%, temperatura de 18,55°C și căldura specifică a soluției 1 cal/g·grad.

Rezolvare:

Masa soluției este egală cu suma maselor substanțelor componente (masa de K_2CO_3 dizolvat $m_d = 82,20$ g K_2CO_3 și masa de solvent m_{H_2O}): $m_s = m_d + m_{H_2O} = 82,20 + m_{H_2O}$ [g soluție] și se calculează din definiția concentrației procentuale:

$$c\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \Rightarrow 1,14 = \frac{82,20}{m_s} \cdot 100 \Rightarrow m_s = 7210,52 \text{ [g soluție]}$$

Variația de temperatură Δt a soluției la dizolvarea carbonatului de potasiu anhidru în apă este:

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inițial}} = t_{\text{final}} - 18 = 18,55 - 18 = 0,55 \text{ }^\circ\text{C}$$

Căldura absorbită de soluție se calculează cu relația:

$$Q_d = m_s \cdot c \cdot \Delta t \Rightarrow Q_d = 7210,52 \text{ [g]} \cdot 1 \left[\frac{\text{cal}}{\text{g}} \right] \cdot 0,55 \text{ [}^\circ\text{C]} = 3965,789 \text{ [cal]} = 3,96578 \text{ kcal}$$

Masa molară a carbonatului de potasiu este:

$$M = 2 \cdot 39 + 12 + 3 \cdot 16 = 138 \text{ [g/mol]}$$

Numărul de moli n_d de K_2CO_3 dizolvat în apă este:

$$n_d = \frac{m_d}{M} = \frac{82,20}{138} = 0,595 \text{ moli de } K_2CO_3 \text{ dizolvat}$$

Căldura degajată la dizolvarea unui mol de K_2CO_3 în apă este egală cu entalpia molară de dizolvare ΔH_d .

La dizolvarea celor 0,595 moli de K_2CO_3 în apă se degajă o cantitate de căldură egală cu:

$$Q_d = n_d \cdot (-\Delta H_d) = \frac{m_d}{M} \cdot (-\Delta H_d) = \frac{82,20}{138} \cdot (-\Delta H_d) = 0,595 \text{ [moli]} \cdot (-\Delta H_d) \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

Entalpia molară de dizolvare ΔH_d este egală cu:

$$(-\Delta H_d) = \frac{Q_d}{n_d} = \frac{3,96578 \text{ kcal}}{0,595 \text{ moli}} = 6,6578 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

a) 7,4 kcal/mol	b) 5,88 kcal/mol	c) 6,65 kcal/mol	d) 2,21 kcal/mol	e) 3,11 kcal/mol
-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------

29. Determinați variația de temperatură care se obține la dizolvarea a 4 g NaOH în 200 g de apă dacă entalpia de dizolvare a hidroxidului este $\Delta H_{\text{diz}} = -40$ kJ/mol, iar căldura specifică a soluției obținute este 4,18 J/g·grad:

a) 3,12 grade	b) 4,69 grade	c) 5,35 grade	d) 3,41 grade	e) 5,74 grade
---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

V. Căldura de hidratare (entalpia de hidratare)

Entalpia de hidratare (căldura de hidratare) este egală cu diferența dintre entalpia de dizolvare a substanței anhidre și entalpia de dizolvare a substanței hidratate.

$$\Delta H_{\text{hidratare}} = \Delta H_{\text{diz, substanță anhidră}} - \Delta H_{\text{diz, substanță hidratată}}$$

Entalpia de hidratare (căldura de hidratare) este egală cu diferența dintre entalpia (căldura) de formare a hidratului (rezultat prin unirea unui mol de substanță anhidră cu n moli de apă) și suma căldurilor de formare ale substanței anhidre și apei de hidratare.

$$\Delta H_{\text{hidratare}} = \Delta H_{f, \text{substanță hidratată}} - (\Delta H_{f, \text{substanță anhidră}} + n \cdot \Delta H_{f, H_2O})$$

30. Entalpia de dizolvare a $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ are valoarea de 19,02 kcal/mol, în timp ce entalpia de dizolvare a sării anhidre $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ are valoarea -0,36 kcal/mol. Să se determine entalpia de hidratare a $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$.

Rezolvare:

Entalpia de hidratare (căldura de hidratare) este egală cu diferența dintre entalpia de dizolvare a sulfatului de sodiu anhidru Na_2SO_4 și entalpia de dizolvare a sulfatului de sodiu hidratat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

$$\Delta H_{\text{hidratare}} = \Delta H_{\text{diz, substanță anhidră}} - \Delta H_{\text{diz, substanță hidratată}}$$

$$\Delta H_{\text{hidratare}} = \Delta H_{\text{diz, Na}_2\text{SO}_4(\text{s})} - \Delta H_{\text{diz, Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})} = -0,36 - 19,02 = -19,38 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{\text{hidratare}} = -81,124 \text{ kJ}$$

a) -81 kJ/mol	b) -123 kJ/mol	c) + 63 kJ/mol	d) -24 kJ/mol	e) - 58 kJ/mol
---------------	----------------	----------------	---------------	----------------

31. La neutralizarea a 250 mL soluție NaOH 2M cu o soluție diluată de HBr se degajă o cantitate de căldură de 28,63 kJ. Calculați căldura degajată la neutralizarea a 2,5 moli NaOH.

a) 114,52 kJ	b) 143,15 kJ	c) 57,26 kJ	d) 171,78 kJ	e) 102,28 kJ
--------------	--------------	-------------	--------------	--------------

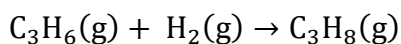
Rezolvare:

250 mL soluție NaOH 2M conțin $0,25 \cdot 2 = 0,50$ moli NaOH. Pentru neutralizarea a 2,5 moli NaOH se va degaja o cantitate de căldură de 5 ori mai mare: $5 \cdot 28,63 = 143,15$ kJ

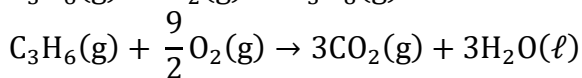
32. Cunoscând entalpia standard de formarea a clorurii de potasiu, $\Delta H_f^0(\text{KCl}(\text{s})) = -436,68 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, căldura latentă de sublimare a potasiului, $\Delta H_s^0(\text{K}(\text{s})) = 89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, energia de disociere a legăturii Cl-Cl, $E_{\text{Cl}_2} = 242,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; energia de ionizare a potasiului $I_{\text{K}} = 418,81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; afinitatea pentru electroni a clorului $A_{\text{Cl}} = -347 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ să se calculeze energia de rețea pentru KCl.

a) - 785,21 kJ/mol	b) - 718,69 kJ/mol	c) - 820,45 kJ/mol	d) - 689,11 kJ/mol	e) - 545 kJ/mol
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	-----------------

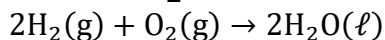
33. Se consideră următoarele ecuații termochimice:



$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0(1) = -126 \text{ kJ}$$



$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0(2) = -2058 \text{ kJ}$$



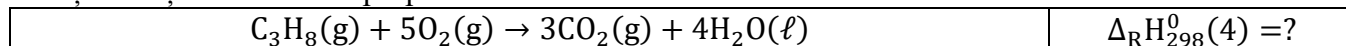
$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0(3) = -572 \text{ kJ}$$

Să se calculeze cantitatea de căldură degajată la arderea unui volum de 1 m^3 propan aflat în condiții normale.

a) $29,92 \cdot 10^3$ kJ	b) $66,92 \cdot 10^3$ kJ	c) $99,01 \cdot 10^3$ kJ	d) $19,92 \cdot 10^3$ kJ	e) $49,72 \cdot 10^3$ kJ
--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

Rezolvare:

Ecuația reacției de ardere a propanului este:



Ecuația reacției 4 se obține prin combinarea ecuațiilor reacțiilor (1), (2) și (3).

$$(4) = (1) - (2) - \frac{1}{2} \cdot (3)$$

Între entalpiile standard ale acestor reacții există aceeași corespondență:

$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0(4) = \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(1) - \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(2) - \frac{1}{2} \cdot \Delta_{\text{R}}H_{298}^0(3)$$

$$\Delta_R H_{298}^0(4) = (-126) - (-2058) - \frac{1}{2} \cdot (-572) = 2218 \text{ kJ}$$

În condiții normale c.n. ($p = 1 \text{ atm}$ și $T = 273,15 \text{ K}$) un mol de gaz ocupă un volum egal cu 22,4 l. 1 m³ (c.n.) de propan reprezintă $1000 \text{ [l c.n.]} / 22,4 \text{ [l c.n./mol]} = 44,64$ moli de metan ($1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ l}$).

Cantitatea de căldură degajată la arderea unui volum de 1 m³ propan (c.n.) este egală cu:

$Q_{\text{reacție}} = n_{\text{metan}} \cdot (-\Delta_R H_{298}^0) = 44,64 \text{ [moli]} \cdot (-191,759) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = -8560,12 \text{ [kJ]}$	
---	--

34. Etena se poate obține prin deshidratarea alcoolului etilic, la 170°C, în prezența H₂SO₄ concentrat. Să se calculeze valoarea entalpiei de deshidratare a etanolului lichid cunoscând valorile puterilor calorice superioare ale etanolului și etenei: $P_{\text{sup}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) = 29698,913 \text{ kJ/kg}$; $P_{\text{sup}} \text{C}_2\text{H}_4(g) = 62929,911 \text{ kJ/m}^3$. Se dau: $A_C = 12$; $A_H = 1$; $A_O = 16$.

a) 32,56 kJ/mol	b) 43,48 kJ/mol	c) 68,45 kJ/mol	d) 20 kJ/mol	e) 65 kJ/mol
-----------------	-----------------	-----------------	--------------	--------------

Rezolvare:

35. Să se calculeze căldura consumată pentru vaporizarea a 72 g apă, cunoscând:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -57,8 \text{ kcal/mol}; \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -68,3 \text{ kcal/mol}.$$

a) -126,1 kcal/mol	b) 10,5 kcal/mol	c) -42 kcal/mol	d) 36 kcal/mol	e) 42 kcal/mol
--------------------	------------------	-----------------	----------------	----------------

Rezolvare:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + \Delta H_{\text{vap}}$$

$$-57,8 = -68,3 + \Delta H_{\text{vaporizare}}$$

Entalpia molară de vaporizare a apei este:

$$\Delta H_{\text{vaporizare}} = 10,5 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

$$\text{Numărul de moli de apă: } n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{72 \text{ [g]}}{18 \text{ [g/mol]}} = 4 \text{ moli H}_2\text{O}$$

Cantitatea de căldură consumată pentru vaporizarea celor 4 moli de apă este:

$$Q = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_{\text{vaporizare}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \Delta H_{\text{vap}} = \frac{72}{18} \cdot 10,5 = 42 \text{ kcal}$$

36. Cunoscând entalpiile de formare (kJ/mol), arătați care dintre următoarele substanțe este cea mai stabilă.

Cu ₂ O _(s)	SO ₂ (s)	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)	NO ₂ (g)	CO(g)
-167	-297	-393,2	-285,49	33,86	-110,4

a) Cu ₂ O _(s)	b) SO ₂ (s)	c) CO ₂ (g)	d) H ₂ O(l)	e) CO(g)
-------------------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	----------

INDICATORI TEHNICO-ECONOMICI

Obținerea unui produs se realizează cu un consum de materii prime, materiale, combustibili și energie în cadrul unor instalații tehnologice specifice. Utilizarea judicioasă și valorificarea superioară a resurselor materiale, tehnice și umane se urmărește în special cu ajutorul indicatorilor economici: de consum, de utilizare și de calitate.

Indicatorii tehnico-economici sunt mărimi scalare (cu sau fără dimensiuni) cu ajutorul cărora se apreciază un proces tehnologic sub aspect tehnic și economic.

Indicatorii tehnico-economici sunt mărimi care se desprind din procesul tehnologic și ajută la compararea activității desfășurate în unitățile de același profil sau în secții cu același profil din unități diferite. Cunoașterea acestor indicatori permite compararea imediată a efortului depus și a efectului obținut, determinând astfel eficiența economică a activității respective. Principalii indicatori tehnico-economici de proces sunt: indicatori de consum, indicatori de utilizare, indicatori de tehnicitate, indicatori de calitate, indicatori de eficiență economică.

1. Indicatori tehnico-economici de consum (general și specifici)

Indicatorul de consum general (global) exprimă cantitatea de materii prime, materiale, combustibili și energie folosită în procesul tehnologic într-un anumit interval de timp (ora, zi, an etc). Acești indicatori au o aplicabilitate mai restrânsă în cadrul unei singure unități, pentru aprecieri generale privitoare la aprovizionare și stocuri.

Indicatorii de consum specific exprimă cantitatea de materii prime, materiale, combustibili și energie necesară pentru obținerea unei unități de produs finit, într-un anumit proces tehnologic. Se exprimă în unități de măsură corespunzătoare materiilor prime și energiei raportate la unități de măsură ale produsului finit ca de exemplu: kg materie primă/kg produs finit, kg materie primă/buc. produs finit, m³ abur/kg produs finit, kWh/kg produs finit

În funcție de modul de calcul consumul specific poate fi:

- a) consum specific teoretic (C_{sp}^t) sau consum net (c.n.);
- b) consum specific normat, planificat (C_{sp}^n) sau normă de consum (N.C.);
- c) consum specific practic (C_{sp}^p) sau consum practic (C.p.)

a) *Consumul specific teoretic* (C_{sp}^t) reprezintă limita minimă a necesarului de materii prime, materiale și energie pentru obținerea unității de produs finit. Consumul specific teoretic *nu ține cont de pierderile de fabricație, de toleranța mașinilor, de gradul de transformare al materiilor prime* și se determină prin calcule și pe baza desenului de execuție sau a reacțiilor chimice *considerând randamentul de folosire al materiei prime și energiei de 100%*.

b) *Consum specific normat* (C_{sp}^n): Normă de consum

Reprezintă *limita maximă admisă* a consumului de materii prime, material, combustibili și energie pentru obținerea unității de produs finit:

$$C_{sp}^t < C_{sp}^n < C_{sp}^p$$

- dacă $C_{sp}^n < C_{sp}^p$ atunci unitatea lucrează cu depășiri la consumul specific; consecințele sunt negative deoarece cresc cheltuielile materiale înregistrate pentru obținerea unui produs cu aceeași calitate și valoare,

-dacă $C_{sp}^n > C_{sp}^p$ atunci unitatea realizează economii la consumurile specifice, deci scad cheltuielile materiale și cresc beneficiile.

La stabilirea normei de consum *se au în vedere pierderile de materii prime, materiale, combustibili și energie* care sunt inerente procesului tehnologic respectiv. Aceste pierderi se mai numesc și *pierderi tehnologice* și depind de tehnologia și tehnica de lucru. Deci:

Norma de consum = Consum specific teoretic + pierderi tehnologice

$$N.C. = C_{sp}^t + P_t$$

Stabilirea normei de consum se face prin:

-*metoda de calcul tehnico-analitică*: se bazează pe un calcul tehnic executat pe baza desenului piesei, a fișei tehnologice sau a rețetei de fabricație (prin care se stabilește consumul net), completat apoi de o analiză profundă a condițiilor în care se realizează producția

-*metoda experimentală*: se bazează pe experimente executate în laborator în condiții asemănătoare procesului de producție

-*metoda statistică* se bazează pe datele statistice ale consumului realizat în perioadele anterioare la care se aplică o corecție pentru reducerea valorii

c) *Consum specific practic* (C_{sp}^p)

Reprezintă cantitatea reală de materii prime, materiale, combustibili și energie utilizată în practică pentru obținerea unității de produs finit. Se determină pe baza datelor obținute din procesul tehnologic, *raportând cantitatea de materie primă* (material, energie) prelucrată *la cantitatea de produs finit obținut* din aceasta într-o anumită perioadă de timp.

Acest indicator este influențat de:

- calitatea materiei prime;
- nivelul tehnic al instalațiilor;
- nivelul de specializare al forței de muncă.

În timpul desfășurării procesului de fabricație se înregistrează și pierderi datorită transportului uzinal, a manipulării, rebutării, opririlor accidentale etc. Aceste pierderi se numesc pierderi netehnologice, iar mărimea lor influențează consumul specific practic realizat.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Consum} & & \text{consum} & & \text{pierderi} & & \text{pierderi} \\ \text{specific} & = & \text{specific} & + & \text{tehnologice} & + & \text{netehnologice} \\ \text{practic} & & \text{teoretic} & & & & \end{array}$$

$$C_{sp}^p = C_{sp}^t + P_t + PN$$

Gradul de utilizare al materiilor prime se poate caracteriza cu ajutorul raportului

$$U = \frac{C_{sp}^t}{C_{sp}^p} \cdot 100$$

Exemplu de calcul:

Fabricarea azotatului de amoniu presupune folosirea ca materii prime a amoniacului gazos (NH_3) și a soluției de acid azotic (HNO_3) de concentrație 47 %.

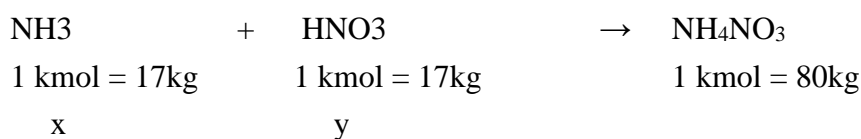
În decursul fabricației NH_4NO_3 se înregistrează următoarele pierderi:

1,5 kg NH_3 / t NH_4NO_3

3,5 kg HNO_3 pur / t NH_4NO_3

Să se calculeze consumurile specifice și gradul de utilizare al materiilor prime

Reacția care stă la baza obținerii azotatului de amoniu este.



a) *Calculul consumului specific teoretic* se face pe baza reacției chimice:

- pentru NH_3 : $C_{sp}^t = \frac{1000 \cdot 17}{80} = 212,5 \text{ kg } \text{NH}_3 / \text{t } \text{NH}_4\text{NO}_3$

- pentru HNO_3 : $C_{sp}^t = \frac{1000 \cdot 63}{80} = 787,5 \text{ kg } \text{HNO}_3 / \text{t } \text{NH}_4\text{NO}_3$

- pentru soluția de HNO_3 47%: $C_{sp}^t = \frac{787,5 \cdot 100}{47} = 1675,53 \text{ kg soluție } \text{HNO}_3 \text{ 47\% / t } \text{NH}_4\text{NO}_3$

b) *Calculul consumului specific practic*

- pentru NH_3 : $C_{sp}^p = C_{sp}^t + \text{pierderi} = 212,5 + 1,5214 \text{ kg } \text{NH}_3 / \text{t } \text{NH}_4\text{NO}_3$

- pentru HNO_3 : $C_{sp}^p = C_{sp}^t + \text{pierderi} = 787,5 + 3,5 = 791 \text{ kg } \text{HNO}_3 / \text{t } \text{NH}_4\text{NO}_3$

c) *Calculul consumului specific practic de soluție de HNO_3*

$$C_{sp}^p = \frac{791}{47} \cdot 100 = 1683 \text{ kg soluție } \text{HNO}_3 / \text{t } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

d) *Calculul gradului de utilizare al materiei prime*

$$U = \frac{C_{sp}^t}{C_{sp}^p} \cdot 100$$

$$U_{\text{NH}_3} = \frac{212,5}{214} \cdot 100 = 99,3\%$$

$$U_{\text{HNO}_3} = \frac{787,5}{791} \cdot 100 = 99,5\%$$

$$U_{\text{sol HNO}_3 47\%} = \frac{1675,53}{1683} = 99,5\%$$

Se poate calcula și un *coeficient al consumului de materiale*

$$\text{CCM} = \frac{1}{U}$$

- pentru NH_3 : $\text{CCM} = \frac{1}{U_{\text{NH}_3}} = \frac{1}{99,3} = 0,01007$ sau 1,007 %
- pentru soluția de HNO_3 : $\text{CCM} = \frac{1}{U_{\text{sol HNO}_3 47\%}} = \frac{1}{99,5} = 0,01005$ sau 1,005 %

2. Indicatori tehnico-economici de utilizare

Pentru exprimarea modului de exploatare a instalațiilor și utilajelor se face apel la indicatorii de utilizare, care pot fi *intensivi* sau *extensivi*. În fiecare utilaj se poate realiza o anumită cantitate de produse care depinde în mare măsură de mărimea utilajului și de timpul de folosire al acestuia.

Indicatorii de utilizare intensivă

Capacitatea de producție C_p se stabilește pe baza a trei elemente: numărul utilajelor principale N_u (care determină producția întregii secții, întreprinderii etc.), norma intensivă maximă N_i și norma extensivă maximă N_e . Capacitatea de producție C_p se calculează cu relația:

Indicatori de utilizare

Exprimă *modul* în care sunt *utilizate* capacitatea de producție construită (utilajul tehnologic), materiile prime, materialele, combustibilii și energia, precum, și modul în care sunt utilizate forța de muncă și timpul de lucru.

Pentru a aprecia utilizarea utilajelor se folosesc:

- indicatori de utilizare generali: - capacitatea de producție
- capacitatea de prelucrare
- indicatori de utilizare specifică - producția specifică

Capacitatea de producție (P) reprezintă cantitatea maximă de produs finit obținută cu ajutorul unui utilaj într-o secție sau într-o întreprindere într-o anumită perioadă de timp ținând cont de dotarea tehnică existentă :

- oră (capacitate orară)
- zi (capacitate zilnică)
- an (capacitate anuală)

Se exprimă în unități de măsură pentru produsul finit raportat la unitatea de timp corespunzător: t/h; t/zi; t/an etc.

Capacitatea de prelucrare (P_p) reprezintă cantitatea maximă de materie primă prelucrată de un utilaj, o secție sau o întreprindere într-o unitate de timp (h, zi, an).

Producția specifică (P_s) reprezintă producția realizată într-o unitate de timp raportată la caracteristica utilajului (suprafața sau volumul acestuia).

Exemplu: pentru un furnal producția se exprimă în t fontă / m³·24h

Indicatorii de utilizare specifică se pot stabili sub forma:

I.U._i – *indicatori de utilizare în condiții intensive*, adică în condiții de funcționare perfectă și continuă

I.U._e – *indicatori de utilizare în condiții extensive*, când intervin opriri accidentale, defecțiuni, greșeli de conducere și de supraveghere

- *gradul de utilizare a utilajului* într-un proces tehnologic se poate aprecia prin raportul:

$$U = \frac{IU_e}{IU_i} \cdot 100$$

- *indicatorul de utilizare a timpului* se calculează cu relația:

$$U = \frac{T_e}{T_c}$$

unde: T_e = timpul efectiv lucrat

T_c = timpul calendaristic

Exemplu de calcul

Un cuptor pentru obținerea varului are volumul util de 15 m³ și capacitatea de producție de 675 t/lună (30 zile). Dacă într-o lună de zile s-au lucrat 25 de zile și s-au produs 450 t de var, să se calculeze indicatorii de utilizare, gradul de utilizare al cuptorului și al timpului.

a) Calcularea capacității de producție

▪ *în condiții intensive:*

$$P_{\text{int}} = \frac{675}{30} = 22,5 \text{ [t/zi]} \quad - \text{capacitatea zilnică de producție}$$

$$P_{\text{sp}}^i = \frac{675}{30 \cdot 15} = 1,5 \text{ [t/m}^3\text{·zi]} \quad - \text{producția zilnică specifică}$$

▪ *în condiții extensive (reale)*

$$P_{\text{ext}} = \frac{450}{25} = 18 \text{ [t/zi]} \quad - \text{capacitatea zilnică de producție}$$

$$P_{\text{sp}}^e = \frac{450}{25 \cdot 15} = 1,2 \text{ [t/m}^3\text{·zi]} \quad - \text{producția zilnică specifică}$$

b) Calcularea gradului de utilizare a cuptorului

$$U = \frac{I_{u.e.}}{I_{u.i.}} \cdot 100 = \frac{P_{\text{sp}}^e}{P_{\text{sp}}^i} \cdot 100 = \frac{1,2}{1,5} \cdot 100 = 80\%$$

▪ *indicatori generali*

Capacitatea de producție

$$- P_i = \frac{675 \text{ t}}{\text{lună}} = \frac{675 \text{ t}}{30 \text{ zile}} = 22,5 \text{ t/zi} \quad - \text{capacitatea zilnică de producție în condiții de lucru intensive}$$

$$- P_e = \frac{450 \text{ t}}{25 \text{ zile}} = 18 \text{ t/zi} \quad - \text{capacitatea zilnică de producție în condiții de lucru extensive}$$

▪ *Indicatori specifici*

$$- P_{sp}^i = \frac{P_i}{c} = \frac{22,5}{15} = 1,5 \text{ t/zi} \cdot \text{m}^3 \quad \text{producție specifică în condiții de lucru intensive}$$

$$- P_{sp}^e = \frac{P_e}{c} = \frac{18}{15} = 1,2 \text{ t/zi} \cdot \text{m}^3 \quad \text{producție specifică în condiții de lucru extensive}$$

c) *Calcularea indicatorului de utilizare a timpului*

$$U = \frac{T_e}{T_c} \cdot 100 = \frac{25}{30} \cdot 100 = 83,33 \%$$