

IV. FORMAREA ȘI DESFACEREA LEGĂTURILOR CHIMICE.

REAȚIA CHIMICĂ¹⁻⁷

Procesul chimic reprezintă modalitatea prin care se schimbă calitativ un sistem. Calea de modificare calitativă a sistemului o reprezintă **reația chimică**. Această schimbare se realizează prin ruperea unor legături chimice și formarea altora noi, astfel încât noul sistem obținut în urma uneia sau a mai multor reacții chimice, diferă în mod fundamental de sistemul inițial.

IV. 1. Clasificarea reacțiilor chimice

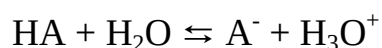
Există multe variante de clasificare a reacțiilor chimice, funcție de diverși parametri cum ar fi: starea de agregare (reacții în fază solidă, lichidă, gazoasă), mediu de reacție (reacții în mediu acid, bazic sau neutru), numărul de reactanți (reacții dimoleculare, trimoleculare, etc.), ș.a.m.d. O clasificare mai cuprinzătoare considerăm că poate fi făcută după tipul sarcinii care este implicată în reacția chimică și din acest punct de vedere deosebim:

- reacții cu transfer de protoni
- reacții cu transfer de electroni.

IV. 1.1. Reacții cu transfer de protoni

Acest tip de reacții au loc cu transfer de protoni, H^+ (ioni pozitivi de hidrogen), între reactanți, fără modificarea stărilor de oxidare ale atomilor. Transferul de protoni poate avea loc în procesele de disociere (ionizare) a unui acid, de neutralizare (a unui acid cu o bază sau invers), și de hidroliză a unei sări.

Reacțiile de ionizare a unui acid sunt reacțiile care au loc la solubilizarea unui acid în apă:



Reacția poate fi totală sau de echilibru în funcție de tăria acidului.

Reacțiile de neutralizare sunt reacțiile care au loc între un acid și o bază cu formare de sare și apă:

$HA + MOH \rightarrow MA + H_2O$. Datorită disocierii acidului și bazei, reacția are loc practic între ioni hidroxid HO^- și protoni, H^+ : $HO^- + H^+ \rightarrow H_2O$, reacție a cărei constantă de echilibru are o valoare de $\approx 10^{22}$ adică practic reacția este deplasată total spre dreapta.

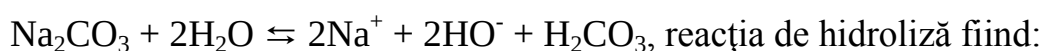
Reacția de hidroliză este definită ca fiind reacția dintre ionii unei sări și ionii apei. Din punct de vedere al tăriei acizii și bazele se împart în două categorii: acizi și baze tari și acizi și baze slabe. Prin combinarea celor patru categorii se obțin cele patru tipuri de săruri cunoscute:

a) săruri care provin de la acizi tari și baze tari.



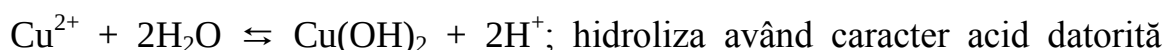
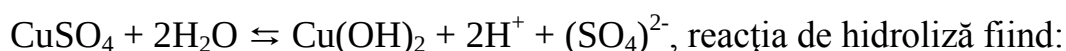
După cum se observă aceste săruri nu suferă reacție de hidroliză ci doar se dizolvă în apă. În cristalul de azotat de sodiu există ionii de Na^+ și $(NO_3)^-$ care, sub influența moleculelor polare de apă se dizolvă.

b) săruri care provin de la acizi slabi și baze tari.



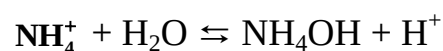
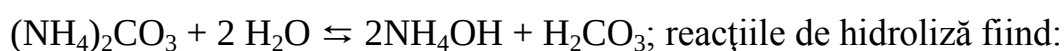
ionilor hidroxid care rămân în exces.

c) săruri care provin de la acizi tari și baze slabe.



protonilor care rămân în exces.

d) săruri care provin de la acizi slabi și baze slabe.



neutru.

O problemă foarte importantă o reprezintă pH-ul mediului în care are loc hidroliza, în condițiile în care aceasta nu are loc în apa pură. Deoarece hidroxizii amfoteri au un anumit domeniu de pH în care sunt insolubili, depășirea acestuia, spre pH-uri mai mici sau mai mari ducând la solubilizare.

IV.1.2. Reacții cu transfer de electroni

Aceste reacții mai poartă denumirea și de reacții redox și sunt reacții care implică modificarea stărilor de oxidare ale reactanților prin transfer de electroni.

Reamintim că prin stare de oxidare se înțelege o valoare numerică, pozitivă sau negativă, fixă sau, uneori, fracționară, atribuită unui element într-o combinație chimică dacă respectiva combinație ar fi strict ionică. Spre exemplu în acidul sulfuric, H_2SO_4 , hidrogenul are starea de oxidare +1, sulful +6 iar oxigenul -2. Pentru stabilirea stării de oxidare a unui element într-o combinație chimică trebuie să se respecte o serie de reguli dintre care cele mai importante sunt:

- Orice element chimic, în stare elementară, are starea de oxidare 0.
- Suma algebrică a produselor dintre stările de oxidare a elementelor chimice și indicii acestora, dintr-o moleculă este egală cu zero, orice moleculă fiind neutră din punct de vedere electric.
- Starea de oxidare maximă (pozitivă) este egală cu numărul grupei din care elementul face parte (în varianta sistemului periodic cu grupe principale și secundare) cu excepțiile menționate la capitolul II.
- Starea minimă de oxidare (negativă) este dată de diferența dintre 8 și numărul grupei din care elementul face parte pentru elementele din grupele IV – VII principală.
- Fluorul în toate combinațiile lui nu poate avea decât starea de oxidare -1.
- Oxigenul în toate combinațiile lui are starea de oxidare -2, cu excepția combinațiilor peroxidice în care are starea de oxidare -1, în ionul O_2^{2-} și în câțiva oxizi cu fluorul în care are stări de oxidare pozitive.
- Metalele alcaline și alcalino pământoase nu pot avea stări de oxidare diferite de numărul grupei din care fac parte.

Orice reacție redox poate este formată din două **semireacții**, una de reducere și una de oxidare. Acest mod de abordare este foarte util în înțelegerea deplină a fenomenului, chiar dacă, de cele mai multe ori cele două reacții au loc instantaneu și, mai ales ele însele sunt la rândul lor o succesiune de alte reacții.

Într-o semireacție de reducere o substanță sau un ion câștigă electroni, micșorându-și starea de oxidare:



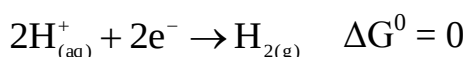
pierde electroni, mărindu-și starea de oxidare: $Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^{-}$

Specia redusă și cea oxidată formează un cuplu redox, reprezentat simbolic prin H^+/H_2 și Zn^{2+}/Zn .

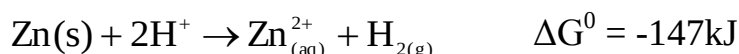
Potențiale standard⁸

Fiecare din cele două semireacții contribuie cu o anumită valoare ΔG^0 la energia liberă standard a reacției totale. Energia liberă standard de formare a reacției totale se poate deci calcula ca sumă a celor două semireacții, de reducere și de oxidare. Reacția globală decurge în direcția în care energia liberă totală, ΔG^0 , are valori negative.

În orice reacție redox reală, cele două semireacții se desfășoară simultan. Suma dintre energiile libere standard ale celor două reacții are o semnificație reală în sensul că determină direcția de desfășurare a reacției globale. Practic, valorile energiei libere standard ale diferitelor semireacții se raportează la o anumită semireacție pentru care, prin convenție, valoarea energiei libere $\Delta G^0 = 0$. Semireacția etalon aleasă ca referință este cea de reducere a ionilor de hidrogen:



De exemplu, în cazul oxidării zincului se determină experimental valoarea energiei libere de reacție:



și știind că semireacția de reducere a hidrogenului are energia liberă egală cu zero deducem că semireacția: $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ are $\Delta G^0 = -147kJ$.

Energia liberă standard corespunzătoare unei reacții globale se poate determina pe cale experimentală prin construirea unei celule galvanice în care apariția curentului electric în circuitul exterior este provocată de reacția în studiu. Practic se măsoară diferența de potențial dintre electrozi și apoi, prin relația $\Delta G^0 = -nFE$ se calculează energia liberă ce corespunde reacției respective. Energiile libere, exprimate în volți, pentru cele mai importante semireacții, se găsesc tabelate în diverse cărți de specialitate.

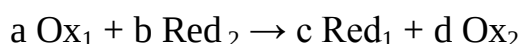
Energia liberă de formare, exprimată în volți se numește în mod obișnuit

potențial standard și se notează cu E^0 . Deoarece, în cazul reacției de reducere a hidrogenului $\Delta G^0 = 0$ și potențialul standard a hidrogenului este egal cu zero adică $E^0_{H^+/H_2} = 0$. Pentru cuplul Zn/Zn^{2+} se găsește valoarea de $E^0_{Zn/Zn^{2+}} = 0,76V$. Valoarea lui E^0 pentru o reacție totală se calculează ca fiind suma algebrică a potențialelor standard a celor două semireacții, de reducere și oxidare. În cazul nostru pentru reacția: $2H^+_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(aq)}$ $E^0 = 0,76V$. Se cunoaște faptul că o reacție chimică se desfășoară spontan dacă energia liberă de formare este negativă, iar din relația: $\Delta G^0 = -nFE$ se deduce o altă regulă și anume că o reacție redox se desfășoară în sensul în care $E^0 > 0$, ceea ce înseamnă că, în condiții normale zincul metalic este oxidat de ionii de hidrogen și solubilizat sub formă de ionii de zinc divalenți.

Pe baza valorilor E^0 a fost alcătuită seria electrochimică a elementelor și principalele informații ce rezultă din această serie sunt:

- elementele cu potențial standard pozitiv mare sunt agenți reducători puternici
- elementele cu potențial standard negativ mare sunt agenți oxidanți puternici
- elementele cu potențial standard mai mare dezlocuiesc din sărurile lor elementele cu potențial standard mai mic

Pentru a putea evalua tendința de evoluție a unei reacții chimice în condiții diferite de cele standard trebuie să cunoaștem valoarea și semnul energiei libere, și implicit a potențialului, în condiții reale. În aceste situații se folosește ecuația lui Nerst ce permite calculul potențialului și în alte condiții decât cele standard. Pentru o reacție redox:



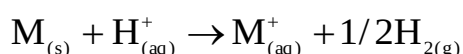
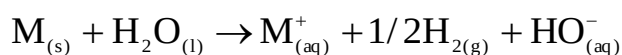
ecuația lui Nerst este de forma: $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$ în care :

- R = constanta universală a gazelor
- T = temperatura în grade Kelvin

- n = numărul de electroni cedați sau acceptați
- F = numărul lui Faraday
- $[...]$ = concentrația molară a speciei respective

Apa ca agent oxidant⁹

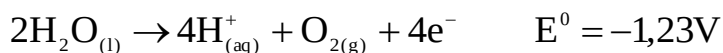
Reacțiile metalelor cu apa sau cu soluții apoase ale acizilor sunt reacții de oxidare a atomilor de metal de către moleculele de apă sau ionii de hidrogen. Pentru un metal monovalent, reacțiile sunt:



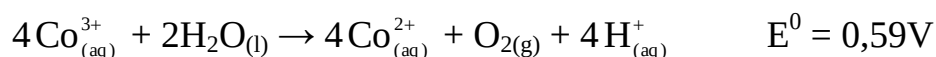
Pentru metalele alcaline, alcalino-pământoase cu excepția beriliului și pentru metalele tranzitionale din grupa 3 ca și pentru Ti, V, Cr, Mn, reacțiile de oxidare sunt posibile din punct de vedere termodinamic. Deși reacțiile cu apa ale Al și Mg sunt reacții spontane, ambele metale rezistă foarte bine în mediu apos. Acest fenomen numit **pasivare** se datorează protecției suprafeței metalice prin depunerea unui strat de oxid. Sunt și alte metale care prezintă fenomenul de pasivare cum ar fi Fe, Cu sau Zn. Depunerea stratului de oxid protector se realizează prin **anodizarea** metalului, proces prin care metalul devine anodul unei microcelule electrolitice.

Apa ca agent reducător

Semireacția redox în care apa acționează ca agent reducător este:



Valoarea negativă a potențialului de reducere arată că apa se comportă ca un agent reducător slab, cu excepția reacțiilor care au loc cu reducători puternici. Spre exemplu Ionul $Co_{(aq)}^{3+}$ are un potențial de +1,82V (la reducere la $Co_{(aq)}^{2+}$) ceea ce înseamnă că este redus de apa pură:



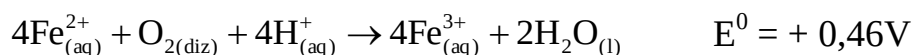
Deoarece reacția în care apa acționează ca agent reducător este cu generare

de protoni, scăderea concentrației acestora va duce la deplasarea echilibrului spre dreapta, deci reacția devine favorabilă în medii bazice sau, cel mult, neutre. Există un număr redus de agenți oxidanți care pot oxida apa spontan cu degajări apreciable de oxigen, cum ar fi: $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, bicromatul și permanganatul având această proprietate numai în mediu acid. Factorul determinat de viteză se pare a fi transferul a 4 electroni pentru realizarea legăturii duble $\text{O}=\text{O}$.

Catalizatorii pot determina mărirea vitezei de reacție de reducere a apei, viteza de degajare a oxigenului, produs de reacție, reprezentând un factor de control al rapidității reacției. Menționăm în acest context câțiva complecși ai ruteniului sau straturi subțiri depuse pe suprafața anozilor utilizați la electroliza apei. De asemenea unele sisteme enzimactice, care au la bază patru nivele de oxidare diferite ale manganului se crede că sunt implicate în procesele catalitice de sinteză a O_2 în centrele de fotosinteză din plante.

Oxigenul dizolvat ca agent de oxidare

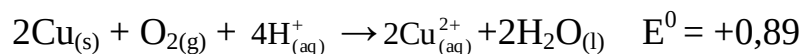
Dacă o soluție se află în contact direct cu aerul, trebuie să se aibă în vedere posibilitatea reacției dintre substanța dizolvată și oxigenul dizolvat în apă. Să considerăm, spre exemplu, o soluție care conține ioni de Fe^{2+} . Potențialele standard ale cuplurilor $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(-0,44\text{V})$ și $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}(+0,77\text{V})$ arată că ionii Fe^{2+} ar trebui să fie stabili în apă. Mai mult ionii $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ nu oxidează fierul metalic decât după oxidarea ionilor Fe^{2+} , deoarece transformarea $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ este nefavorabilă din punct de vedere termodinamic. În realitate ionii de Fe(II) sunt oxidați practic la ioni de Fe(III) de către oxigenul dizolvat deoarece potențialul reacției:



are valoare pozitivă mare. În absența unor catalizatori reacția decurge relativ lent, cunoscut fiind faptul că soluțiile care conțin ionii de Fe(II) sunt stabile câteva zile.

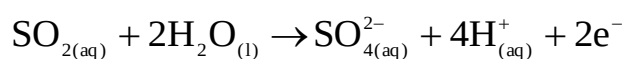
Cupru este stabil în apa pură. Umiditatea din aer în care se află și oxigen dizolvat determină acoperirea obiectelor de cupru cu un strat verde de carbonat

bazic de cupru, printr-un proces oxidativ deoarece potențialul $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = -0,34\text{V}$ și potențialul reacției:

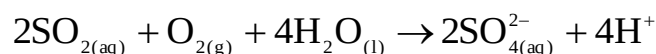


arată că reacția de oxidare este spontană. Stratul format este pasiv și impenetrabil și asigură protecție obiectelor de cupru. Dacă atmosfera conține și dioxid de sulf, se formează și sulfat bazic.

Un alt component al aerului atmosferic, în zonele industriale puternic industrializate, este SO_2 . Semireacția de transformare în ionii sulfat și implicit în acid sulfuric este:



al cărui potențial standard este $E^0 = -0,16\text{V}$. În consecință dioxidul de sulf poate fi oxidat la anion sulfat de către oxigenul dizolvat în apă:



cu un potențial standard $E^0 = 1,07\text{V}$.

Diagrame Frost¹

O diagramă Frost a unui element E descrie grafic variația termenilor nE^0 (ce corespund unor sisteme redox diferite notate în general $\text{E}(\text{N})/\text{E}(0)$), în funcție de numărul de oxidare al elementului respectiv. Deoarece nE^0 variază proporțional cu energia liberă de formare standard ce corespunde reacției de transformare a speciei $\text{E}(\text{N}) \rightarrow \text{E}(0)$, (deci în element), această diagramă poate fi considerată și ca o reprezentare grafică a variației energiei libere de formare standard în funcție de numărul de oxidare. În consecință specia cea mai stabilă va avea poziția cea mai joasă într-o diagramă Frost, iar panta unei drepte ce leagă două puncte este egală cu potențialul standard al sistemului redox format de cele două specii reprezentate în punctele respective. Să considerăm diagrama Frost a oxigenului, figura IV.1.

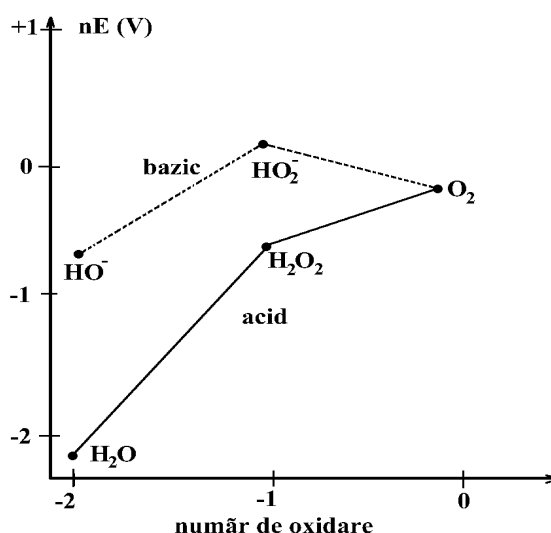


Figura IV.1. Diagrama Frost pentru compușii oxigenului.

În punctul ce corespunde stării de oxidare -1 (pentru H_2O_2 , $nE^0 = -0,70\text{V}$ și în punctul corespunzător numărului de oxidare -2 (pentru H_2O) $nE^0 = -2,46\text{V}$, iar diferența între cele două potențiale standard este de $-1,76\text{V}$. Transformarea chimică de la H_2O_2 la H_2O se desfășoară cu modificarea numărului de oxidare cu -1 și în consecință panta drepte este $(-1,76\text{V})/(-1) = +1,76\text{V}$. Cea mai importantă facilitare a diagramelor Frost este aceea că se pot face cu foarte multă rapiditate observații calitative cu privire la variația proprietăților chimice ale elementelor sau speciilor chimice. Pentru a putea interpreta informațiile calitative pe care le oferă o astfel de diagramă trebuie să cunoaștem o serie de aspecte importante: cu cât este mai abruptă panta drepte care unește două puncte dintr-o diagramă cu atât potențialul cuplului respectiv este mai mare. Spontaneitatea unei reacții dintre două specii chimice se poate aprecia după gradul de înclinare a drepte care unește partenerii cuplului respectiv.

Dacă se analizează o reacție redox între două cupluri posibile trebuie să știm că:

- agentul oxidant al cuplului cu panta mai abruptă (potențial standard pozitiv cu valori mari) va fi redus în reacție
- agentul oxidant al cuplului cu panta mai puțin abruptă (potențial standard pozitiv dar cu valori mai mici) va fi oxidat în reacție

În figura IV.2. este prezentată diagrama Frost a azotului. Gradul de înclinare

a pantei dreptei ce leagă acidul azotic de punctele ce corespund speciilor chimice în stări mai joase de oxidare este mare ceea ce dovedește că HNO_3 este bun agent oxidant în condiții standard. Dacă se compară diagrama azotului cu cea a cuplului Cu^{2+}/Cu se observă că cea corespunzătoare cuplului HNO_3/NO este mult mai abruptă decât prima și deci se poate aprecia că HNO_3 poate oxida Cu la ionii de Cu^{2+} cu formarea NO ca produs de reacție.

- într-o diagramă Frost o specie chimică, ion sau moleculă, este instabilă și disproporționează dacă se află deasupra liniei care unește cele două specii adiacente. Dacă o specie intermediară are energia liberă de formare situată deasupra mediei aritmetice a valorilor ce corespund la două specii terminale, ea este instabilă și se descompune în ceilalți doi compuși aflați în punctele terminale ale dreptei. Un exemplu caracteristic este hidroxilamina, NH_2OH , din diagrama azotului, care se descompune în NH_3 și N_2 . Reacția de descompunere este însă o reacție lentă și nu poate fi utilizată la producerea azotului.

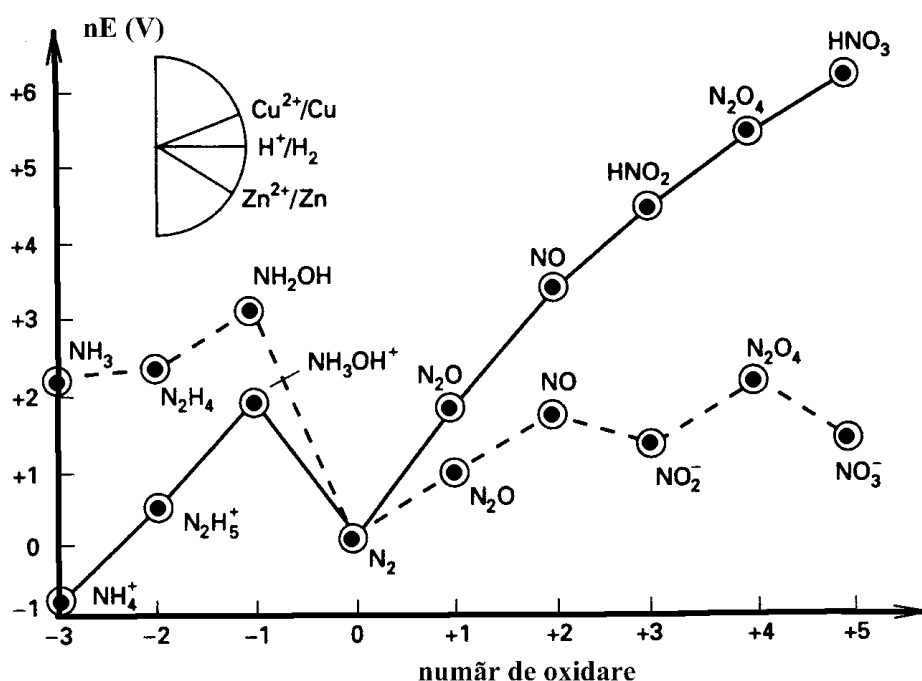
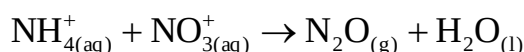


Figura IV.2. Diagrama Frost pentru azot și speciile sale.

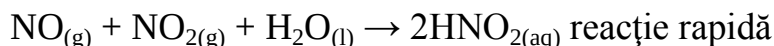
- două specii chimice au tendința de a coproporționa într-o specie intermediară dacă potențialul standard al acestora se află sub linia care unește

potențialele E^0 ale celor două specii terminale. O substanță a cărei potențial standard se află sub linia ce unește speciile învecinate în diagrama Frost este mult mai stabilă deoarece valoarea medie a energiei libere este mai mare și coproporționarea este un proces favorabil din punct de vedere termodinamic. De exemplu, în NH_4NO_3 , azotul se află în două stări diferite de oxidare, -3 în NH_4^+ , și +5 în NO_3^- . În N_2O azotul are starea de oxidare +1 egală cu media valorilor -3 și +5, iar potențialul standard al N_2O se află sub dreapta care unește valorile ce corespund speciilor NH_4^+ și NO_3^- . În consecință reacția de disproporționare a NH_4NO_3 la N_2O este spontană:



Din punct de vedere cinetic, în soluție reacția este inhibată și nu are loc; în stare solidă însă reacția se desfășoară cu viteză foarte mare și poate avea caracter exploziv.

- Dacă într-o diagramă Frost trei compuși au valorile potențialelor standard dispuse pe o dreaptă niciuna din specii nu va fi în mod exclusiv produs de reacție:



reacție determinabilă

Aceste reacții stau la baza procedurii industriale de obținere a acidului azotic prin oxidarea catalitică a amoniacului.

APLICAȚII .

IV.1. Se supun hidrolizei următoarele săruri: NH_4Cl , HCOOK , KNO_3 , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, CuCl_2 , CuCO_3 , MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_3PO_4 . Precizați, din punct de vedere calitativ (neutru, acid sau bazic), natura pH-ului și justificați; scrieți reacțiile de hidroliză.

IV.2. Stabiliți starea de oxidare pe elemente la următoarele specii chimice: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

IV.3. Stabiliți coeficienții prin cele două metode la reacția redox:
 $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 și arătați care sunt avantajele metodei iono-electronice.

IV. 4. Stabiliți produși de hidroliză ai KNO_2 , luând în considerare instabilitatea acidului azotos.

IV.5.Stabiliți produșii de reacție și coeficienții prin metoda iono-electronică la

următoarele reacții redox, care se desfășoară în topitură:
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow$
 $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$

IV.6. Stabiliți produșii de hidroliză ai cloritului de sodiu, luând în considerație instabilitatea acidului cloros.

1. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Chimie Anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1990.
2. C.D. Nenițescu, *"Chimie generală"*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.
3. I. Rusu, A. Căilean, D. Sutiman, *"Chimie anorganică la Leeds"*, Ed. MATRIX ROM, București, 2000.
4. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *"Advanced Inorganic Chemistry"*, Ed. John Wiley (ediția a III-a), 1988.
5. Gh. Marcu, *"Chimie Anorganică"*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
6. D. Negoiu, *"Tratat de Chimie Anorganică"*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1975.
7. J. Keeler, P. Wothers, *"Why chemical reaction happen"* Oxford University Press, 2009.
8. L. Oniciu, *"Chimie Fizică – Electrochimie"*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
9. L. Oniciu, C-tin Elena, *"Electrochimie și corозиune"*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.