

B. C. U.  
III 467.560

NICOLAE POPA

VASILICA CHIVU

# CHIMIE GENERALĂ

LUCRĂRI PRACTICE PENTRU STUDENȚII ANULUI I  
AI FACULTĂȚII DE FIZICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI  
1997



BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITARĂ  
București

Cota III 467560

Inventar c. 1881/97

# CHIMIE GENERALĂ

LUCRĂRI PRACTICE PENTRU STUDENȚII ANULUI I  
AI FACULTĂȚII DE FIZICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI  
1997

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

BUCUREȘTI

COTA III 167560

374/97

Referenți științifici : Prof. dr. Adriana ANTONIU

Conf. dr. I. ROȘU

B.C.U. București



C 01881 97

© Editura Universității din București  
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN 973-575-120-8

## CUPRINS

Norme de protecția muncii . . . . .	1
1. Tehnici de lucru . . . . .	7
1.1. Ustensile de laborator . . . . .	7
1.2. Operațiile principale necesare efectuării lucrărilor de laborator . . . . .	10
1.2.1. Cântărirea . . . . .	10
1.2.2. Incălzirea și răcirea . . . . .	10
1.2.3. Separarea amestecurilor eterogene . . . . .	13
1.2.4. Cristalizarea . . . . .	14
1.2.5. Uscarea . . . . .	15
2. Purificarea substanțelor . . . . .	16
2.1. Purificarea sulfatului de cupru(II) dintr-un amestec de sulfat de cupru(II) și sulfat de fier(II) . . . . .	16
2.2. Utilizarea schimbătorilor de ioni la purificarea substanțelor . . . . .	19
2.2.1. Îndepărtarea ionilor de clor dintr-o soluție . . . . .	20
2.2.2. Îndepărtarea ionilor de Fe(III) din acidul clorhidric tehnic . . . . .	21
3. Determinarea purității și a unor constante caracteristice substanțelor pure . . . . .	24
3.1. Determinarea punctului de topire . . . . .	24
3.2. Determinarea punctului de fierbere . . . . .	25
3.3. Determinarea purității unei substanțe după volumul de gaz format . . . . .	26
3.3.1. Determinarea purității zincului . . . . .	26

3.4.	Refracție specifică și refracție moleculară.	
	Determinarea indicelui de refracție al unui corp solid și a refracției specifice grupărilor funcționale . . .	27
3.4.1.	Determinarea indicelui de refracție . . . . .	31
3.4.2.	Determinarea durității . . . . .	32
3.5.	Determinarea electrochimică a gradului de ionizare și a constantei de ionizare a acidului acetic . . . . .	34
3.5.1.	Conductibilitatea electrolitică . . . . .	36
3.5.2.	Conductibilitatea electrică specifică a electroliților . . . . .	38
3.5.3.	Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită . . .	40
3.5.4.	Determinarea constantei celulei . . . . .	42
3.6.	Exponentul de activitate - pH-ul . . . . .	44
3.6.1.	Metode pentru determinarea pH-ului . . . . .	48
4.	Echivalentul chimic . . . . .	53
4.1.	Determinarea echivalentului magneziului . . . . .	54
4.2.	Determinarea echivalentului acidului sulfuric . . . . .	55
4.3.	Determinarea echivalentului acidului oxalic . . . . .	55
5.	Termochimie. Efecte termice . . . . .	57
5.1.	Constanta calorimetrului . . . . .	60
5.2.	Determinarea căldurii de dizolvare și hidratare . . . . .	61
5.3.	Determinarea căldurii de neutralizare . . . . .	63
6.	Cinetica chimică . . . . .	64
6.1.	Reacții de ordinul I . . . . .	66
6.2.	Reacții de ordinul II . . . . .	68
6.3.	Molecularitate și ordin de reacție . . . . .	68
7.	Soluții . . . . .	72
7.1.	Prepararea soluțiilor . . . . .	72
7.2.	Determinarea concentrației (titrului) unor soluții de acizi și baze . . . . .	76

8. Polarizația (polarizarea) ionilor . . . . .	79
8.1. Acțiunea cationilor asupra aceluiași anion ușor deformabil . . . . .	81
8.2. Acțiunea unor cationi cu efecte polarizante puternic asupra unor anioni cu deformabilitate dificilă . . . . .	82
9. Reacții cu modificarea stării de oxidare a elementelor . . . . .	84
9.1. Reacții inițiate de agenți reducători . . . . .	86
9.2. Reacții inițiate de agenți oxidanți . . . . .	93
9.3. Oxidări anodice . . . . .	98
9.4. Procese de oxido-reducere inițiate în câmp ultrasonic . . . . .	100
9.4.1. Ultrasonoliza soluției de iodură de potasiu 1% . . . . .	102
9.5. Titrare redox . . . . .	109
9.5.1. Stabilirea titrului soluției 0,1 n de permanganat de potasiu . . . . .	110
9.5.2. Determinarea fierului din sărurile de fier(II) . . . . .	112
10. Determinarea ultrasonică a concentrațiilor soluțiilor . . . . .	115
11. Amalgame . . . . .	119
12. Combinații complexe . . . . .	122
13. Obținerea unor compuși de cupru(I) . . . . .	129

## INTRODUCERE

Necesitatea continuă a modernizării lucrărilor practice aferente cursului de Chimie Generală predat studenților Facultății de Fizică, a determinat reorganizarea materialelor existente, prin introducerea unor noi tehnici de lucru.

S-a constatat că la baza experiențelor să se introducă, de câte ori este nevoie, considerațiile și explicațiile teoretice. În felul acesta o experiență capătă rolul de verificare și consolidare a unor cunoștințe despre proprietățile și legile care stau la baza evoluției unui proces chimic.

Condusă în acest fel, o practică de laborator devine un "curs experimental", dând posibilitatea experimentatorului să-și însușească legile și proprietățile materiei în același timp cu verificarea lor nemijlocită.

Experiențele executate în acest cadru trezesc la studenți un interes deosebit pentru studiul materiei, pentru că în primul rând înțeleg ce execută și în al doilea rând verifică singuri ceea ce cunosc.

Autorii presupun că în materialul prezentat pot să existe și lipsuri; ei vor fi recunoscători pentru toate indicațiile și observațiile care vor contribui la îmbunătățirea materialului.

Autorii



## NORME DE PROTECTIA MUNCII

Prezentarea normelor de protecția muncii face parte integrantă din procesul de muncă și are ca scop asigurarea celor mai bune condiții de muncă, prevenirea accidentelor de muncă și îmbolnăvirilor profesionale.

Nerespectarea normelor de protecția muncii se pedepsește conform legislației actuale.

Activitatea într-un laborator de chimie aduce pe experimentator în fața unor pericole. Astfel, alături de pericolul unor accidente de natură mecanică sau electrică, în laboratorul de chimie există pericolul de arsuri termice și chimice, intoxicații cronice și acute precum și pericolul de incendii și explozii.

Trebuie arătat că cea mai mare parte a accidentelor se datorează unei cunoașteri insuficiente a normelor de protecția muncii sau a aplicării incorecte sau incomplete a acestora.

La scară de laborator, dintre accidentele mecanice cele mai frecvente sunt tăieturile cu sticlă ca urmare a manipulărilor necorespunzătoare a aparaturii din sticlă (strângerea prea puternică în cleme, montarea nestentă a tuburilor de sticlă). În cazul acestor accidente se vor lua măsuri de eliminare a cioburilor sau murdăriilor din rană, de spălare și pansare cu un pansament cu dezinfectant. În cazul unor hemoragii arteriale se comprimă artera cu un garou, deasupra locului hemoragiei, urmând ca accidentatul să fie văzut de medic.

În laboratoarele în care se lucrează cu aparate electrice se va evita stingerea firelor electrice neizolate și manipularea aparatelor electrice cu mâinile ude. Conductorii aflați sub tensiune nu vor fi atinși niciodată simultan.

În cazul electrocutărilor, primul ajutor are în vedere întreruperea contactului victimei cu sursa de curent, urmată imediat de executarea respirației artificiale prelungite, timp în care este anunțată intervenția urgentă a medicului.

Având în vedere volatilitatea ridicată a unor compuși organici precum și faptul că în laborator se lucrează în mod obișnuit cu flacăra deschisă a becului de gaz, apare pericolul de aprindere.

Pentru preîntâmpinarea incendiilor se va acorda o atenție deosebită manipulării solvenților și compușilor inflamabili.

Lichidele inflamabile și volatile (sulfură de carbon, eter, benzen etc.) vor fi manipulate cu atenție deosebită, pe masa de lucru ținându-se cantități mici, iar vasele în care se păstrează nu se vor umple decât maximum 90% din volumul lor.

Nu se vor ține și nu se vor turna în apropierea focului iar operația de transvazare se va face deasupra unei tăvi cu marginile ridicată pentru a se evita împrăștierea accidentală în timpul manipulării. Nu se vor vărsa în chiuvete și se vor încălzi numai pe baie de aburi folosindu-se un condensator cu reflux. Este cu desăvârșire interzisă încălzirea la foc direct, în vase deschise. Pentru împiedicarea autoaprinderilor oxidative la rece prin suprafața mare de contact, nu se vor lăsa în timpul nopții și nu se vor arunca în coșuri pentru hârtii, materialele de șters îmbibate cu substanțe organice; acestea trebuie păstrate în outii ermetic închise, păstrate în afara laboratorului.

Dacă din întâmplare se versă o cantitate oarecare de lichid

ușor inflamabil, se procedează în felul următor:

- se sting imediat toate lămpile și se întrerupe încălzitul electric;
- se închid ușile și se deschid ferestrele;
- lichidul vărsat se va șterge cu o cârpă din care se stoarce lichidul într-un balon cu dop;
- se va întrerupe aerisirea numai după constatarea dispariției complete a vaporilor lichidului vărsat.

Sodiul metallic se va păstra sub petrol iar fosforul alb sub apă. Se va acorda atenție față de resturile rezultate în cursul experiențelor. Toate aceste resturi, care pot produce sprinderi, trebuie dezactivate înainte de aruncare sau recuperare.

Toate lucrările de laborator se vor executa cu mare atenție. Ne cunoașterea suficientă a aparaturii și acțiunii substanțelor cu care se lucrează, precum și a celor care rezultă din reacții (substanțe toxice, explozive) pot fi cauze de accidente.

La cea mai mică îndoielă asupra acțiunii nocive sau a posibilității de apariție a unui pericol, în una din fazele experienței, studenții au datoria de a se documenta sau a cere un instructaj suplimentar.

Experiențele chimice trebuie executate cu cantitățile și concentrațiile substanțelor, cu vasele, cu aparatele și în general cu respectarea condițiilor indicate în referatele lucrărilor și în lucrările de specialitate. Orice abateri de la condițiile indicate în referat putând deveni o cauză de accidente.

Lucrările vor fi executate numai în vase perfect curate, care se vor spăla imediat după finalizarea lucrărilor.

Lucrările cu mercur și amalgame se vor executa deasupra unui vas special, evitându-se răspândirea mercurului și amalgamelor. Mercurul răspândit accidental trebuie adunat cu cea mai mare

grijă cu o lopățică de cupru, apoi se va acoperi perimetrul cu floare de sulf.

La terminarea experienței trebuie să se verifice robinetele de gaz și apă, instalația electrică cât și starea instalației cu care s-a lucrat.

Operațiile fizice cât și cele chimice trebuiesc executate în vase adecvate, respectiv destinate scopului acestei operații. Astfel, de exemplu, operațiile de diluare, de dizolvare etc. (care pot fi însoțite de importante efecte chimice), nu se execută în cilindru gradat ci în pahare conice, Erlenmeyer, sau pahare Berzelius.

De asemenea, trebuie avut în vedere ca la prepararea soluțiilor de acid sulfuric, să nu se adauge apă peste acidul sulfuric ci numai invers.

La primirea și folosirea substanțelor pentru experiențe, etichetele trebuiesc citite cu multă atenție.

Pentru a mirosi o substanță, gazul sau vaporii trebuiesc îndreptați spre manipulant prin mișcarea mâinii, cu foarte mare precauție, neaplecând capul asupra vasului și fără a inspira adânc aerul în plămâni.

Nu se va gusta nici un fel de substanță din laborator și nu se vor folosi vasele de laborator pentru mâncare sau băut.

#### Măsuri de prim ajutor

În laboratoare se întâmplă ca să aibă loc ingerări de toxice ca urmare a nerespectării normelor elementare de igienă și protecția muncii (servitul mesei în laborator). În asemenea cazuri trebuie acordat un prim ajutor, diferențiat după natura toxicului.

- Acizii: azotic, acetic, clorhidric, sulfuric, fosforic, boric; se spală gura cu o soluție de bicarbonat de sodiu 5%. Se bea apoi lapte cu o suspensie de oxid de magneziu în apă (două

lingurițe la un pahar cu apă, bine amestecate). Accidentatul trebuie să stea în repaus, la căldură.

- Acid oxalic: se bea apă de var sau colorură de calciu, iar în lipsă, se poate bea o suspensie de cretă sau carbonat de magneziu în apă (10 g la 250 ml apă). Se provoacă vărsături. Se fac fricțiuni energice pe corp.

- Clorat de potasiu: spălături stomacale cu bicarbonat de sodiu (15-20 g).

- Săruri de cupru: spălături stomacale cu ferrocianură de potasiu 1%. Se dă albuș de ou sau lapte și cantități mari de lichide. Se provoacă vărsături.

- Fosfor: în cazul ingerării de fosfor alb se dă intoxicatului un pahar cu soluție 2% sulfat de cupru în apă și se provoacă vărsături. Este interzisă administrarea de lapte și grăsimi. În cazul intoxicației cu fosfor roșu se provoacă vărsături și se administrează apoi albușuri de ou.

- Iod: spălături stomacale sau vărsături repetate. Se dă accidentatului să bea o soluție de amidon (50 g amidon în 150 ml apă), câte o lingură la 5 minute. În lipsă, se dă hiposulfat de sodiu (6 g la 60 ml apă caldă) sau lapte și apă cu albuș de ou.

- Mercur: și săruri solubile de mercur: se provoacă vărsături sau se fac spălături stomacale. Se dă un albuș de ou în apă. Se administrează 100 g soluție 10% metilensulfoxilat și sirop de fructe.

#### Arsurile provocate de agenți chimici caustici

Este vorba de arsurile produse de baze și acizi tari concentrați, cu efect caustic. Măsurile de prim ajutor în aceste situații sunt:

- suprimarea imediată a contactului victimei cu agentul caustic prin spălare cu apă din abundență;

- spălarea se continuă cel puțin 15 minute, iar în cazul acidului fluorhidric, cel puțin 30 minute;

- se execută pentru siguranță neutralizarea eventualelor resturi de agenți caustici, după cum urmează: pentru scizii concentrați se folosește o soluție de bicarbonat de sodiu 2% (3-4 linguri la un litru de apă) sau cu apă de calciu, spălări repetate. În același scop se pot utiliza soluții de enolamină 5% pentru piele și 2% pentru ochi. În cazul acidului azotic neutralizarea se va prelungi prin aplicarea unei paste pe bază de magnezie calcinată. În cazul acidului clorhidric, în regiunea arsă se fac injecții cu gluconat de calciu. În arsurile de baze caustice (sodă caustică, potasă caustică, amoniac) se spală locul ars cu o soluție 1% de acid acetic în apă și apoi cu apă boricată.

În cazul în care agentul caustic a pătruns în ochi se spală locul ținând pleoapele îndepărtate, fie turnând apă dintr-un pahar fie cu jet de foarte mică presiune de la robinet. După spălarea cu apă se mai face o spălare cu soluție de bicarbonat 2% (pentru scizi) respectiv acid boric (pentru baze).

În caz de electrocutare, accidentatul se va scoate de sub tensiune prin întreruperea curentului electric, dacă este posibil sau trăgându-l de haine. După scoaterea de sub tensiune, accidentatul se așează în poziție culcat pe spate și dacă este conștient i se dă să bea un pahar cu apă alcalinizată cu bicarbonat de sodiu. Dacă și-a pierdut cunoștința dar respirația nu este oprită și inima mai bate, i se împinge maxilarul inferior înainte pentru a se evita înghițirea limbii. În cazul cel mai grav, când respirația este oprită și inima nu mai funcționează, se trece imediat la reanimare prin respirație artificială și masaj cardiac, timp în care se anunță medicul.

## 1. TEHNICI DE LUCRU

### 1.1. Ustensile de laborator

Pentru efectuarea lucrărilor de laborator sunt necesare, în afară de o serie de substanțe, diferite ustensile de laborator. Ustensilele sunt confecționate din materiale rezistente la acțiunea agenților chimici și la variații de temperatură.

Materialul cel mai larg utilizat pentru fabricarea vaselor și aparatelor de laborator, este sticla. Avantajul sticlei, față de alte materiale, este legat de faptul că permite urmărirea vizuală a reacțiilor prezentând totodată rezistență la majoritatea reactivilor utilizați în mod curent.

Sticla se obține din silice, acid boric, borex, alumină, caolin, feldspat, carbonat de sodiu, carbonat de litiu, carbonat de potasiu, sulfat de sodiu, sulfat de bariu, dolomit, magnezit, oxid de zinc etc., care topite la temperaturi înalte, împreună cu alte substanțe auxiliare și apoi prin solidificare, trec într-un smestec complex de silicoși. Calitățile sticlei variază foarte mult cu compoziția.

În tabelul 1 sunt date compozițiile unor sticle de laborator mai cunoscute.

Cele mai cunoscute ca rezistente din punct de vedere chimic (în special la acizi) și termic sunt sticlele borosilicate (Pyrom, Turdsterm, Jena, Pyrex, Duran). Deosebit de rezistentă la acizi și la șocuri termice este sticla de cuarț.

Tabelul 1. Compoziția (oxidică) a unor sticle de laborator

Compoziția sticlei (%)	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO
Pyrom	80	12,9	2	-	-	-	4	1,4	0,05	-
Turdaterm	75,5	7,2	5	1,5	-	-	6,5	-	0,05	4,2
Medieș	60	2	5	4,9	3,1	-	17	-	0,05	-
Jena	76	16	1,7	0,2	-	-	5,4	0,6	-	-
Pyrex	81	12	2	0,5	-	-	4,5	-	-	-
Turingia	66	-	7,5	8	4,5	-	11	3	-	-
Duran	80	12	2,3	0,3	-	-	4,4	-	-	-
Pentru termometre	67,5	2	2,5	7	-	7,1	14	-	-	-

Aparatele folosite în laborator sunt confecționate din diferite tipuri de sticlă în funcție de întrebuințări. Cele mai simple și mai utilizate sunt:

- paharele cilindrice (Berzelius) și conice (Erlenmeyer) folosite într-o serie de operații de dizolvare, amestecare, decantare cât și într-o serie de sinteze simple;

- pâlnii de sticlă folosite ca suport pentru masa filtrantă (hârtie de filtru) în operația de filtrare. Unghiul conului pâlniei este necesar să fie de 60° iar tubul de scurgere al pâlniei (tăiet oblic) trebuie să aibă o lungime mai mare decât înălțimea conului pâlniei;

- baloane de sticlă (cu fund plat, cu fund rotund, Würtz, Kjeldhal, cotate) folosite pentru distilări, sinteze, analize, prepararea soluțiilor etc.);

- stropitorul (piseta) este un balon de sticlă cu fund plat, închis cu un dop de cauciuc prin care trec două tuburi de sticlă. Prin tubul care nu intră în lichid (apă distilată) se suflă aer,



iar prin cel care intră în lichid (apa distilată), aceasta este trimisă sub acțiunea presiunii create la suprafață, în exterior. Este folosit, în special, pentru spălarea precipitatelor, a pereților vaselor, pentru aducerea substanțelor de pe sticlucțe de ceas în balonul cotelat etc.;

- exicatorul este un vas cu pereți de sticlă groși, prevăzut în interior cu o placă de porțelan. Se închide cu un capac de sticlă plată, cu marginile șlefuite. În interiorul exicatorului se introduc diverse substanțe avide de apă (clorură de calciu anhidră, acid sulfuric concentrat, silicagel, pentaoxid de difosfor etc.). Pentru ca exicatorul să fie închis ermetic, marginea capacului se unge cu o unsoare specială. Este folosit pentru păstrarea substanțelor în absența umidității atmosferice;

- biuretele sunt ustensile de laborator folosite pentru măsurarea foarte exactă a volumelor de lichide. Ele sunt confecționate din tuburi de sticlă gradate în mililitri și zecimi de mililitru. La partea inferioară au un dispozitiv pentru reglarea curgerii, fie robinet, fie tub de cauciuc opturat de o clemă Mohr și un tub de sticlă cu un vârf efilat.

Pentru întrebuințare biureta se fixează vertical în stativ, se umple cu soluția respectivă peste diviziunea zero și cu ajutorul robinetului sau clemei se aduce partea inferioară a meniscului (dacă soluția este incoloră) sau partea lui superioară (dacă soluția este colorată) tangentă la planul orizontal al diviziunii zero. Pentru o citire corectă, ochiul observatorului trebuie să fie la același nivel cu meniscul lichidului.

Unele biurete au în partea opusă gradațiilor o dungă albastră pe un fond opalescent. Din cauza reflexiei, meniscul apare gătit într-un punct la suprafața lichidului, față de care se reperesează diviziunea. Acestea se numesc biurete Schellbach.

Pentru soluțiile acide se întrebuițează biurete cu robinet, iar pentru soluțiile alcaline, cele cu clemă.

## 1.2. Operațiile principale necesare efectuării lucrărilor de laborator

### 1.2.1. Cântărirea

Pentru determinarea masei, în laborator se folosesc balanțe tehnico-chimice (cu precizie de 0,01 g) și balanțe analitice (cu precizie de 0,0001 g). În operația de cântărire se respectă următoarele:

- balanța se menține în perfectă curățenie;
- înainte de a începe și după ce se face orice cântărire, se controlează punctul zero al balanței;
- în cazul cântăririlor la balanță analitică, nu se lucrează decât prin ușile laterale ale balanței și nu se schimbă masele marcate decât cu balanța complet oprită;
- cântăririle succesive ale aceluiași obiect se fac la aceeași temperatură, motiv pentru care creuzetele caldinate, după ce s-au răcit puțin în aer, se introduc în exicator și se lasă să se răcească până la temperatura ambiantă a balanței;
- pe talerul balanței, masele marcate se așează succesiv, în ordine descrescândă. Acestea se manipulează numai cu penseta. Când se recântărește un obiect, se folosește aceeași balanță și aceeași cutie de greutate.

### 1.2.2. Încălzirea și răcirea

Intr-o serie de reacții chimice au loc importante fenomene de transfer termic ce constau fie în preluarea căldurii degajate în timpul reacției (operația de răcire) fie în cedarea de căldură altora (operația de încălzire).

### 1.2.2.1. Încălzirea

Cea mai utilizată sursă de încălzire la scară de laborator are la bază căldura ce se degajă la arderea gazelor combustibile (în particular e metanului), cu ajutorul "becurilor" de gaz. Cele mai cunoscute tipuri de becuri de gaz sunt becul Bunsen, becul Teclu, becul Mecker, precum și diferite variante ale acestora. Indiferent de tipul de bec, principiul de funcționare este același. Gazul combustibil cere ieșire cu viteză mare printr-o duză determină creșterea presiunii dinamice și respectiv o scădere a presiunii statice, antrenându-se aerul din exterior prin orificiile destinate acestui efect. Debitul aerului poate fi reglat cu ajutorul unui cilindru perforat în cazul becului Bunsen sau printr-un disc rotativ în cazul becului Teclu. Temperatura cea mai mare se obține deasupra vârfului conului interior. Această temperatură (care poate ajunge până la circa  $1500^{\circ}\text{C}$ ) depinde evident de debitul de gaz și de aer care formează amestecul combustibil.

Încălzirea, cu ajutorul becurilor de gaz, a vaselor de laborator confecționate din sticlă, se face prin intermediul unei site metalice cu rânje de azbest (încălzire pe baie de aer).

O altă sursă de încălzire răspândită în laboratoare sunt băile de încălzire cu lichide. Aceste băi de încălzire, de diferite forme și dimensiuni, cu încălzire electrică sau cu flacără, folosesc ca agent termic uzual, apa. Apa folosită în acest caz, ca agent termic, prezintă o serie de calități cum ar fi: căldură specifică mare, vâscozitate mică, nu este corozivă și nici toxică. Dezavantajul acestui agent termic îl constituie punctul de fierbere scăzut. Pentru încălzirea la temperaturi mai mari de  $100^{\circ}\text{C}$  se folosesc soluții saturate de azotat de sodiu (până la  $120^{\circ}\text{C}$ ), clorură de calciu (până la  $180^{\circ}\text{C}$  sau alți compuși cu punct de

fierbere mai ridicat (uleiuri vegetale, de siliconi, glicerină etc.).

Pe scară largă se utilizează și încălzirea cu "radiații calde" (radiații din domeniul infraroșu). Se utilizează în acest sens becuri cu incandescență "radiante IR ceramic" sau rezistențe electrice montate în blocuri ceramice.

O altă sursă de încălzire importantă o prezintă băile de încălzire cu solide (nisip, grafit, granule de aluminiu). Se construiesc în diferite forme, cu încălzire electrică sau cu flacără directă.

Încălzirea unor spații închise se face cu ajutorul etuveilor și respectiv cuptoarelor electrice sau cu flacără.

#### 1.2.2.2. Răcirea

În afara operației de răcire a vaselor de laborator în băi cu apă rece, această operație se aplică și în scopul condensării vaporilor diferitelor substanțe. În laborator această operație se realizează cu ajutorul refrigerentelor de reflux, confecționate din sticlă. Formate din două spații concentrice în care se asigură transferul de căldură de la spațiul interior destinat condensării vaporilor, la cel exterior, prin care circulă apa de răcire, refrigerentele de reflux se etajează prin șlifuri sau prin intermediul unui dop la balonul în care se formează vaporii.

Interiorul refrigerentului de reflux poate fi delimitat de un tub de sticlă drept sau de diferite alte forme, care să asigure un transfer termic cât mai eficient.

La capătul superior al acestor refrigerente se poate monta, în cazul în care este necesar, un tub de sticlă cu agent de uscure.

Refrigerentul cu spațiul interior de condensare delimitat de un tub de sticlă drept, poate fi folosit în poziție înclinată drept refrigerent de distilare (refrigerent Liebig).

În cazul folosirii acestui tip de refrigerent de distilare, la unul din capete se atașează balonul în care se introduce substanța ce urmează să fie distilată, iar la celălalt capăt, vasul în care se adună distilatul.

### 1.2.3. Separarea amestecurilor eterogene

Separarea amestecurilor eterogene se face prin trei tehnici fundamentale: decantarea, centrifugarea și filtrarea.

#### 1.2.3.1. Decantarea

Decantarea este operația de îndepărtare a fazei lichide (decentat) separată de fază solidă, în urma fenomenului de sedimentare. Prin sedimentare se înțelege fenomenul de separare a componentelor unui amestec eterogen lichid-lichid, în funcție de densitățile acestora, sub acțiunea forței gravitaționale.

#### 1.2.3.2. Centrifugarea

Este operația de separare a unui amestec eterogen, în funcție de densitățile componentelor, în câmp centrifugal. Această operație se realizează cu centrifuge de diferite tipuri și turații.

#### 1.2.3.3. Filtrarea

Este operația de separare a fazei solide de cea lichidă (filtret) în urma trecerii suspensiei printr-un material filtrant. Procesul de filtrare, simplu în aparență, este în realitate un proces complex datorită modificării permanente a condițiilor de lucru (creșterea continuă a stratului fazei solide în timpul filtrării, cu modificarea corespunzătoare a calității materialului filtrant ca urmare a modificării porozității acestuia.

Cea mai simplă operație de filtrare se realizează la pre-

siunea obișnuită. În acest caz separarea fazelor are loc pe baza presiunii hidrostatice a stratului de suspensie. Operația se realizează folosind ca material filtrant hârtie de filtru fixată pe pereții conici ai pâlniei de filtrare, pe care se repartizează presiunea straturilor suspensiei supuse operației de filtrare.

Filtrul se execută prin decuparea din hârtie de filtru a unei suprafețe sub formă de pătrat. Această suprafață se împătură în patru, se taie după un arc de cerc și se desface sub formă de con, după care se introduce în pâlnie de filtrare.

Pentru a se mări viteza de filtrare, s-a recurs la o tehnică de scădere a presiunii sub stratul filtrant (filtrare la "vid") când presiunea de la suprafața suspensiei rămâne mai mare decât cea de sub stratul filtrant (filtrare la presiune). Această operație de filtrare se execută cu o pâlnie de filtrare specială (cele mai cunoscute sunt pâlniile Büchner și pâlniile Hirsch) și un vas pentru colectarea filtratului (vas de trompă), care îndeplinește în același timp și rolul de vas în care se reduce presiunea cu ajutorul unei trompe de apă.

#### 1.2.4. Cristalizarea

Fenomenul de formare a fazei solide în urma aranjării într-o rețea spațială a particulelor (ionilor și moleculelor) unei substanțe, se numește cristalizare. Cristalizarea și recristalizarea sunt folosite pe scară largă în scopul purificării substanțelor. Geometria bine definită a rețelelor spațiale, nu permite integrarea în rețea a impurităților, fapt care face posibilă obținerea substanței la un grad mai înalt de puritate. Fenomenul de cristalizare se realizează în două etape. În prima etapă are loc formarea germenilor de cristalizare, iar în cea de a doua etapă, creșterea acestora. Centrii de cristalizare pot

apare spontan în soluții suprasaturate prin asocierea ionilor sau moleculelor (nucleogeneză omogenă) sau prin contactul lichid-perete, lichid-particule străine (nucleogeneză heterogenă).

Centrii de cristalizare se pot și induce prin introducerea în soluțiile suprasaturate a cristalelor substanței existente în soluție (metoda însămânțării). Cristalizarea poate avea loc, în acest caz, la suprasaturări mai mici.

Centrii de cristalizare pot apărea prin frecarea cu bagheta a pereților vaselor (de sticlă) în care se află soluție suprasaturată (când are loc o nucleogeneză heterogenă de tip lichid-particule străine) cât și prin formarea unui câmp electric sau ultrasonic în aceste soluții suprasaturate.

#### 1.2.5. Uscarea

Uscarea este operația ce are drept scop îndepărtarea "umidității" (apa sau oricare alt lichid volatil) dintr-o substanță.

Această operație se realizează prin procedeul simplu de uscare a substanțelor solide în aer sau prin folosirea exicatorilor simple și la presiune scăzută, etuvele, cuptoarelor.

Procesului de uscare îi sunt supuse nu numai substanțele solide ci și substanțele gazoase și lichide.

## 2. PURIFICAREA SUBSTANTELOR

Pentru a putea fi cercetate, substanțele trebuie întâi separate sau izolate din amestecurile găsite în natură sau obținute artificial. Ele trebuie apoi purificate, pentru îndepărtarea cantităților mici de substanțe străine, așa numite impurități, pe care le mai conțin.

Noțiunea de puritate a unei substanțe este relativă, ea depinde de mijloacele și metodele puse în joc pentru determinarea impurităților și pentru îndepărtarea lor.

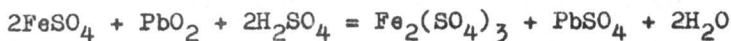
Principalele metode pentru purificarea substanțelor pot fi atât fizice cât și chimice. Printre metodele fizice, cel mai des folosite sunt: cristalizarea, distilarea și cromatografia. Alte metode, întrebuințate mai rar, sunt centrifugarea (la suspensii sau substanțe cu molecule foarte mari), separarea magnetică (aplicată atunci când una din componentele amestecului este feromagnetică), difuziunea prin pereți poroși (în cazul unui amestec de substanțe posedând viteze de difuziune diferite), electroforeza (adică deplasarea într-un câmp electric a unei substanțe dizolvate, posedând sarcini electrice pozitive sau negative) cât și purificarea prin schimb ionic.

### 2.1. Purificarea sulfatului de cupru(II) dintr-un amestec de sulfat de cupru(II) și sulfat de fier(II)

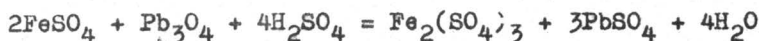
Sărurile de cupru(II) și de fier(II) cristalizează izomorf așa încât separarea lor prin simplă recristalizare este imposibilă. Este necesară o separare chimică, ce constă în oxidarea ionului fier(II) la fier(III) și separarea acestuia, în urma precipitării, sub formă de hidroxid de fier(III):



Pentru a realiza acest proces, într-un pahar Berzelius de circa 150-200 ml în care se află 50 ml apă distilată, se introduc 3 g amestec de sulfat de cupru și sulfat de fier(II), 1 g dioxid de plumb (sau 2,5 g  $Pb_3O_4$ ) și 5-6 ml de acid sulfuric 20%. La încălzire are loc reacția:



respectiv:

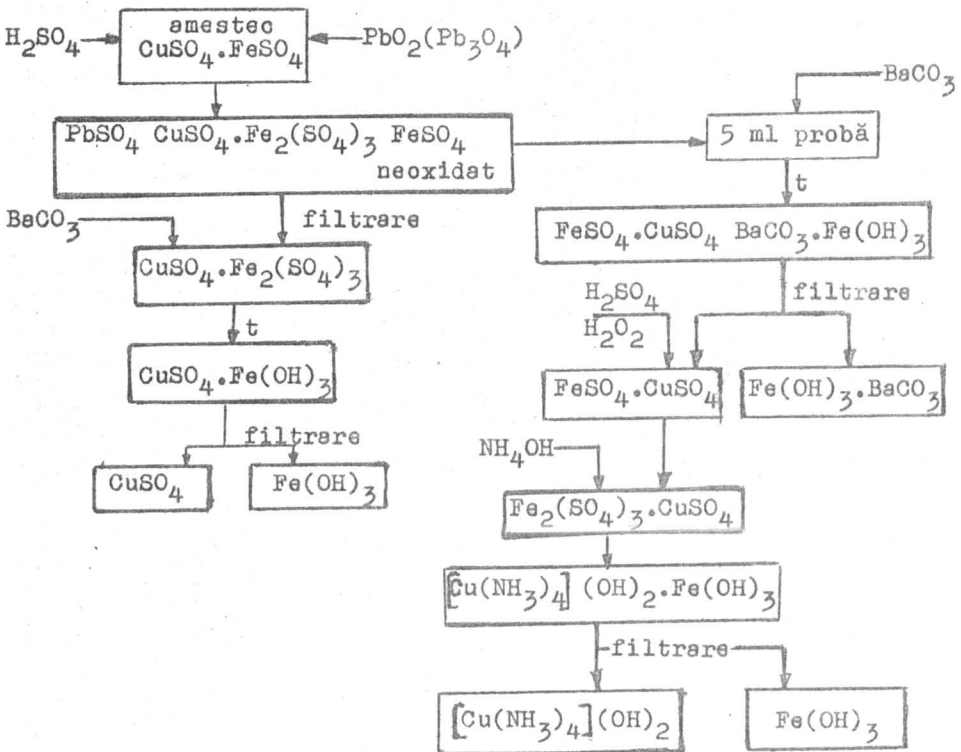


După un timp de circa o oră, se ia o probă de circa 5 ml, care se filtrează, iar filtratul se tratează cu circa 5 ml suspensie de carbonat de bariu. Se încălzește la fierbere. Fierul(III), rezultat în urma oxidării, prin fierbere, precipită sub formă de hidroxid de fier(III). Concentrația ionilor de hidroxil, formați în urma hidrolizei carbonatului de bariu, nu este suficient de mare pentru a atinge și produsul de solubilitate al hidroxidului de cupru(II) și hidroxidului de fier(II), astfel că ionii  $Cu^{2+}$  și  $Fe^{2+}$  rămân în soluție. Hidroxidul de fier(III) format se filtrează, iar în filtrat se adaugă 2-3 ml acid sulfuric 20% și 4-5 ml apă oxigenată 5%, necesară oxidării eventualelor cantități de fier(II) rămas neoxidat. Se încălzește soluția pentru a îndepărta, prin descompunere, excesul de apă oxigenată (până nu se mai observă degajarea de bule de oxigen). Se adaugă în continuare, așa cum se evidențiază din schema de operații, hidroxid de amoniu conc. până la solubilizarea hidroxidului de cupru(II) cu formarea tetraaminei de cupru solubile. Sub acțiunea hidroxidului de amoniu, fierul(III) precipită ca hidroxid, care rămâne ca o pată brună pe hârtia de filtru. Prezența petei brune indică faptul că procesul de oxidare al fierului(II), existent inițial, nu s-a terminat și prin urmare

se continuă încălzirea, adăugându-se o nouă cantitate de dioxid de plumb (sau  $Pb_3O_4$ ), până la probe negativă pentru fier(II).

Dacă probe s indicat absența fierului, întreage cantitate de amestec, supusă inițial procesului de oxidare, se tratează cu 5-10 ml de suspensie de carbonat de bariu. La încălzire fierul(III) rezultat în urma oxidării, precipită sub formă de hidroxid de fier(III). Prin filtrare se îndepărtează fierul(III) în filtrat trecând sulfatul de cupru.

În timpul încălzirii amestecului se menține volumul de soluție constant. Se lucrează numai cu soluții concentrate, urmărindu-se schema de operații:



## 2.2. Utilizarea schimbătorilor de ioni la purificarea substanțelor

Schimbătorii de ioni sunt substanțe solide, insolubile, care datorită particularităților lor structurale de a prezenta în constituție ioni sau grupe funcționale mobile, au proprietatea de a schimba ușor aceste grupe de ioni, cu ioni de aceeași sarcină. Schimbul ionic se realizează prin contactul dintre schimbătorul de ioni și soluția ce conține ioni respectivi (eluantul).

Schimbătorii de ioni pot fi naturali, de origine anorganică (zeoliți, permutiți etc.) sau organică (cărbuni fosili sau sulfonați, schimbători pe bază de celuloză sau lignină etc.) cât și sintetici (rășini schimbătoare de ioni) care conțin un schelet macromolecular (rezultat de exemplu prin condensarea fenolului cu formaldehide) pe care sunt grefate o serie de grupări funcționale (formate de exemplu în urma sulfonării nucleelor aromatice).

Schimbul ionic se produce la interfața dintre schimbătorul de ioni solid și soluția de electrolit.

În funcție de natura grupărilor pe care le schimbă, schimbătorii de ioni se împart în cationiți (care schimbă cationul) și anioniți (care schimbă anionul).

Cationiții, conțin legat de scheletul macromolecular (R) un cation ( $H^+$ , cationi ai diferitelor metale,  $-NR_3^+$  etc.) notându-se prescurtat cu R-C, unde C este cationul care se leagă de scheletul macromolecular R.

Anioniții, conțin legat de scheletul macromolecular R, un anion ( $NO_2^-$ , grupare sulfonică, carboxilică etc.) notându-se prescurtat cu R-A, unde A este anionul care se leagă de scheletul macromolecular R.

Schimbătorii de ioni sunt supuși inițial (înainte de folosire) operației de activare, operație ce are ca scop schimbul

ionic dintre cationul sau anionul schimbătorului de ioni și ioni noi mobili (cum ar fi  $H^+$ ,  $HO^-$ ,  $Cl^-$ ) ioni ce participă cu ușurință mai mare la alte procese de schimb.

Schimbătorii de ion<sup>+</sup> au numeroase aplicații ca de exemplu demineralizarea apei, purificarea reactivilor chimici, prelucrarea unor ape reziduale, analiza minereurilor și aliajelor, separarea unor metale etc.

### 2.2.1. Indepărtarea ionilor de clor dintr-o soluție

Ionii  $Cl^-$  și  $Br^-$  pot fi reținuți ușor pe un anionit de tipul  $R-NO_3$ , cum este Vionitul  $AT_1$ , în urma schimbului ionic:



Astfel, pe o coloană activată inițial, se fixează ionul de clor prin trecerea soluției ce conține ionul de clor.

Pentru o nouă operație, coloana este supusă operației de regenerare. Etaps de regenerare cât și etaps inițială de activare constau în introducerea în coloană cu schimbători de ioni a unei soluții de azotat de sodiu 5%. După ce soluția de azotat de sodiu este lăsată în contact cu schimbătorul de ioni câteva minute, se evacuează din coloană cu o viteză redusă (circa o picătură/secundă). În coloană are loc schimbul ionic:



Trecerea, prin coloană, a soluției de azotat de sodiu 5% se face până când în eluent nu se mai determină prezența ionului  $Cl^-$  (probă negativă față de azotatul de argint - nu mai apare precipitatul alb de colorură de argint).

Proba pentru ionii de clor se ia la anumite intervale de timp, din eluentul care părăsește coloana și se face cu ajutorul soluției de azotat de argint 1%.

Coloana astfel activată, se spală în continuare cu o soluție de azotat de sodiu 1%.

După această operație coloana este pregătită pentru operația de schimb a ionului de clor din soluție cu ionul azotat legat de scheletul macromolecular (R) al anionitului:



Eluarea se realizează printr-o trecere lentă (circa 1-2 picături pe secundă) a soluției de cloruri prin coloană. Pentru fixarea totală a ionilor de clor pe coloană, soluția de cloruri se recirculă de câteva ori prin coloană, eluarea fiind considerată terminată când soluția care părăsește coloana nu mai conține ioni de clor (prbă negativă față de soluția de azotat de argint 1%).

Regenerarea coloanei, respectiv activarea ei, se face pe aceeași cale, prin tratarea acesteia cu soluțiile de azotat de sodiu 5% și respectiv 1%, când are loc schimbul ionic:



### 2.2.2. Indepărtarea ionilor de Fe(III) din acidul clorhidric tehnic

Acidul clorhidric tehnic conține ca principală impuritate clorura de fier(III). La concentrații de peste 10-12% clorura de fier(III) trece în ionul complex  $[FeCl_4]^-$ . Acest ion existent în acidul clorhidric tehnic (de concentrație 37%) poate fi reținut pe un anionit R-Cl prin schimbul ionic:



Pentru a realiza acest schimb ionic se aduce anionitul R-A în forma R-Cl. Această activare a coloanei se realizează prin trecerea cu o viteză mică de scurgere (câte o picătură pe secundă) a 200 cm<sup>3</sup> soluție decinormală de acid clorhidric pur, când are loc schimbul ionic:



respectiv în cazul Vionitului AT<sub>1</sub>:

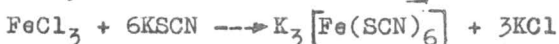


Operația de activare este urmată de trecerea prin coloană a 35-40 cm<sup>3</sup> acid clorhidric concentrat (37%) p.a.

În această operație apa rămasă în coloană în urma activării cu acid clorhidric 0,1 n este preluată prin trecerea soluției de acid clorhidric concentrat prin coloană. În absența acestei operații apa rămasă pe coloană poate modifica concentrația acidului clorhidric tehnic ce se introduce în etape de eluare, sub limita formării ionului  $[FeCl_4]^-$ .

Etapa (următoare) de eluare, în care se produce schimbul ionic între ionul de clor și ionul  $[FeCl_4]^-$  cu fixarea acestuia din urmă de scheletul macromolecular al radicalului (R), se realizează prin trecerea soluției de acid clorhidric concentrat tehnic prin coloană cu o viteză de scurgere redusă (circa o picătură pe secundă).

Soluția de acid clorhidric tehnic se recirculă prin coloană până în momentul în care în soluția de acid clorhidric care părăsește coloana nu se mai identifică prezența ionului de fier(III) (probă negativă față de sulfocianură de amoniu sau de potasiu), ionul de fier(III) în prezența ionului de sulfocianură dă colorație roșie specifică, datorită interacțiilor:



Proba prezenței fierului(III) se realizează astfel prin adăugarea de câteva picături de sulfocianură de potasiu sau de amoniu într-o porțiune mică de eluent.

Regenerarea coloanei se face prin simpla spălare cu apă când are loc procesul de trecere al clorurii de fier(III) în apa de spălare ca urmare a scindării ionului complex  $[FeCl_4]^-$  fixat

in etapa de eluere de scheletul macromolecular:



Regenerarea colosnei la R-Cl, prin spălare, face ca etapa de activare să nu mai fie necesară pentru o nouă operație de purificare, procesul continuându-se cu trecerea de acid clorhidric concentrat p.a.

### 3. DETERMINAREA PURITATII SI A UNOR CONSTANTE

#### CARACTERISTICE SUBSTANTELOR PURE

Pentru a cerceta puritatea unor substanțe de compoziție cunoscută se pot utiliza atât metode fizice (determinarea densității, determinarea punctului de topire, de fierbere etc.) cât și metode chimice de analiză (tratarea unei anumite cantități de substanță cu un reactiv oarecare). În acest caz compoziția substanței de cercetat se determină din cantitatea (masă sau volum) de substanță nouă rezultată în urma reacției sau după consumul de reactiv (analize cantitativă).

Determinarea impurităților se poate limita uneori numai la analiza calitativă, adică la folosirea unei reacții caracteristice pentru impuritatea dată, cu formarea unei substanțe care poate fi pusă ușor în evidență (aparitia unui precipitat, schimbarea culorii etc.) fără determinarea cantitativă a impurității.

O serie de alte constante, cum ar fi: refracția specifică, refracția moleculară, constanta de aciditate sau bazicitate, pH-ul etc., definesc o serie de proprietăți ale substanțelor.

#### 3.1. Determinarea punctului de topire

Punctul de topire este una dintre constantele cu ajutorul căreia se poate determina puritatea unei substanțe solide cristalizate.

Punctul de topire este temperatura la care substanța solidă trece, în condiții de echilibru, în stare lichidă. Pentru o substanță pură cristalizată, intervalul de temperatură din momentul începerii topirii (aparitia fezei lichide) până la topirea totală nu depășește de obicei  $0,5^{\circ}\text{C}$ . Substanțele care conțin impurități



nu au un punct de topire precis, ele se topesc de obicei într-un interval de câteva grade.

Pentru determinarea punctului de topire substanța mojarată fin se tasează în tubul capilar, formând un strat de 2-3 mm înălțime. Se fixează de termometru cu ajutorul unui inel de cauciuc iar termometrul se introduce într-o eprubetă uscată care servește drept "manta de aer" ce împiedică supraîncălzirea substanței. Eprubeta se cufundă în peharul Berzelius (sau într-un vas special) umplut cu apă, ulei de parafină sau acid sulfuric concentrat, în funcție de punctul de topire al substanței. Încălzirea se face cu multă precauție, în așa fel încât viteza de urcare a mercurului în termometru să fie cât mai uniformă.

Prima capilară se folosește pentru o încercare de orientare, iar a doua capilară pentru o determinare exactă. Astfel, înainte cu aproximativ  $10^{\circ}\text{C}$  de punctul de topire, se micșorează flecărea astfel ca viteza de încălzire să nu depășească  $1^{\circ}\text{C}$  pe minut.

### 3.2. Determinarea punctului de fierbere

Punctul de fierbere reprezintă temperatura la care presiunea de vapori a lichidului atinge valoarea normă a presiunii atmosferice (760 mm col.Hg).

Intr-o eprubetă bine uscată se introduc 3-4 ml de substanță și se adaugă piatră ponce pentru ca fierberea lichidului să fie uniformă. Se fixează termometrul, prin intermediul unui dop cu tăietură, în așa fel încât ospătul inferior să fie cu 3 cm deasupra nivelului lichidului. Lichidul din eprubetă se încălzește la flecără mică până ce din ospătul termometrului începe să se scurgă lichidul, care se condensează. Se notează această temperatură. Se răcește eprubeta și se repetă determinarea.

### 3.3. Determinarea purității unei substanțe după volumul de gaz format

Pentru a determina puritatea după această metodă, se tratează substanța respectivă cu un reactiv sub acțiunea cărui are loc o reacție cu degajare de gaz. Gazul degajat se culege sub apă și se măsoară volumul său. Din volumul găsit, redus la condiții normale și, din ecuația reacției, se determină puritatea substanței inițiale.

#### 3.3.1. Determinarea purității zincului

Pentru determinarea purității zincului se folosește aparatura din figura alăturată. În balonul (1) se introduc 10 ml soluție de  $H_2SO_4$  30% și câteva picături de soluție diluată de  $CuSO_4$ .

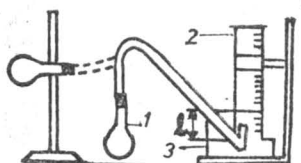


Fig 1

Se cântărește cu precizie o cantitate de circa 0,2 g zinc și se introduce în gâtul balonului aflat în poziție orizontală (vezi partea punctată din figură). Se umple vasul (3) și cilindrul gradat (2) cu apă. Se acoperă cilindrul cu o placă de sticlă și se răstoarnă în vas. Se verifică etanșeitarea aparatului. Se aduce balonul în poziție verticală, zincul cade în balon iar hidrogenul degajat se culege în cilindru.

După terminarea reacției se scoate tubul de ieșire a gazului din vas, se notează volumul gazului din cilindru și se măsoară cu ajutorul riglei distanța dintre nivelul lichidului din vas și nivelul lui din cilindru (înălțimea  $l$ ). Se notează temperatura și presiunea.

Cu ajutorul ecuației de stare a gazelor:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

se reduce volumul hidrogenului la condiții normale, având în

vedere că presiunea  $p$  a hidrogenului este egală cu:

$$p = p_{\text{bar}} - \left( h + \frac{h}{13,6} \right)$$

unde:  $h$  = presiunea de vapori a apei;  $13,6 = d_{\text{Hg}}$

Valorile presiunii de vapori a apei ( $h$ , mm col.Hg) la temperatura  $t$  (în  $^{\circ}\text{C}$ ) sunt date în tabelul de mai jos:

$t^{\circ}\text{C}$	$h$	$t^{\circ}\text{C}$	$h$	$t^{\circ}\text{C}$	$h$	$t^{\circ}\text{C}$	$h$
10	9,2	16	13,6	22	19,8	28	28,3
11	9,8	17	14,5	23	21,1	29	30,0
12	10,5	18	15,5	24	22,2	30	31,8
13	11,2	19	16,5	25	23,8	40	55,3
14	12,0	20	17,5	26	25,2	50	92,5
15	12,8	21	18,6	27	26,7	100	760

Din ecuația reacției se calculează volumul de hidrogen care se degajă în urma interacției dintre acidul sulfuric și cantitatea de zinc, existent în zincul impur supus analizei. Din datele obținute se va calcula puritatea zincului.

#### 3.4. Refracția specifică și refracția moleculară. Determinarea indicelui de refracție al unui corp solid și a refracției specifice grupărilor funcționale

La pătrunderea luminii dintr-un mediu mai puțin dens (vid sau aer) într-un mediu mai dens are loc o schimbare a vitezei de propagare de la " $C_0$ " la  $C$ . Cu excepția cazului în care incidența este normală, în general se produce și o schimbare în direcția de propagare.

Raportul dintre sinusul unghiului de incidență și sinusul unghiului de refracție, în cazul în care lumina pătrunde din vid (sau aer, al cărui indice de refracție față de vid este aproximativ 1) în mediul considerat este denumit indice de refracție

(n, cu valori cuprinse între 1,3 și 2,0)

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{C_0}{C} \quad (1)$$

Indicele de refracție este o constantă caracteristică a substanțelor care se utilizează pentru identificarea și controlul purității acestora, la calcularea concentrației și la determinarea momentului de dipol al moleculelor.

Indicele de refracție variază cu lungimea de undă a luminii și cu temperatura, motiv pentru care se lucrează cu lumină monocromatică (de obicei cu radiația D a sodiului cu  $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ , la  $25^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25}$ ).

Pe baza teoriei electromagnetice a luminii a fost dedusă o mărime dependentă de indicele de refracție n și densitatea d, refracția specifică r, mărime a cărei valoare nu depinde de temperatură (H.A.Lorentz și L.Lorentz):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \quad \left[ \text{cm}^3 \right] \quad (2)$$

Produsul dintre refracția specifică și masa moleculară, numit refracția moleculară  $R_M$ ,

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad \left[ \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \right] \quad (3)$$

s-a stabilit că este ea și refracția specifică practic independentă de temperatură, presiune și de starea de agregare.

Refracția specifică are un caracter aditiv. Rezultă deci că, produsul dintre refracția specifică r a unui amestec omogen (format din mai multe componente de masă  $m_1, m_2, \dots$ ) și masa m a acestuia este egal cu suma produselor dintre refracțiile specifice ale componentilor și masele lor din amestec, respectiv:

$$rm = r_1 m_1 + r_2 m_2 \quad (4)$$

Tinând cont de relația (2) se obține:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{m_1+m_2}{d} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \frac{m_1}{d_1} + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \frac{m_2}{d_2} \quad (5)$$

unde  $n_1$  și  $n_2$  sunt indicii de refracție ai celor doi componenți în stare pură iar  $d_1$  și  $d_2$  densitățile corespunzătoare.

Exprimând compoziția amestecului prin concentrația procentuală  $p$ , se obțin pentru cele două mase relațiile:

$$m_2 = \frac{p}{100} \cdot m \quad \text{și} \quad m_1 = \frac{100-p}{100} \cdot m \quad (6,7)$$

care înlocuite în relația (5) conduc la expresia (8):

$$100r = pr_2 + (100-p)r_1 \quad (8)$$

Pe baza compoziției procentuale a soluțiilor și a valorilor  $n_1$  și  $d_1$  pentru solvent, se poate calcula din relațiile de mai sus (2, 8), refracția specifică  $r_2$  a substanței dizolvate prin măsurarea valorilor  $n$  și  $d$  ale soluțiilor.

Refracția moleculară este și ea o proprietate aditivă. Printr-un calcul asemănător se obține pentru refracția moleculară  $R_{12}$  a unei soluții binare expresia:

$$R_{12} = x_1 R_1 + x_2 R_2$$

unde  $x_1$  și  $x_2$  reprezintă fracțiile molare ale componenților.

Vastul material experimental a scos în evidență faptul că valoarea refracției moleculare depinde de numărul, de natura atomilor și de natura legăturilor dintre atomi; deci refracția moleculară caracterizează structura moleculară a substanțelor.

Refracția luminii fiind determinată de electronii din moleculă, deci de legăturile dintre atomi, se poate justifica faptul că refracția moleculară este suma contribuțiilor tuturor legăturilor din molecule sau a tuturor atomilor care compun molecula.

De altfel, din rezultatele unor determinări experimentale s-au stabilit, pe baza unor calcule statistice, valorile refracțiilor atomice și refracțiile atribuite diferitelor legături

covalente (tabelul 1).

Tabelul 1. Refracțiile atomice (pentru linia D a sodiului)

Legătura	$R_D$ (cm <sup>3</sup> )
C - H	1,676
C - C	1,296
C = C	4,17
C ≡ C (terminal)	5,87
C ≡ C (neterminal)	6,24
C - C (ciclohexan)	1,27
C - C (aromatic)	2,68
C - Cl	6,51
C - Br	9,39
C - O (alcool, eter)	1,54
C - O (ester)	1,46
C = O	3,32
O - N	1,66
N - H	1,76
N = N	4,12
N - N	1,99
N = O	4,0
C	2,42
H	1,10
O (în grupări C=O)	2,21
O (în O-H)	1,53
O (în eter)	1,64
Cl	5,97
Br	8,87
I	13,9

În cazul unor molecule în care apar conjugări ale electronilor, apar diferențe între valorile calculate aditive și cele determinate experimental. În felul acesta refracția moleculară s-a utilizat alături de alte metode pentru decelarea acestor structuri conjugate.

În cele ce urmează se va arăta, pe un exemplu, modul de determinare a valorilor refracției atomice.

Astfel, de exemplu, n heptanul are refracția moleculară 34,537 iar n hexanul 29,917.

Din diferența celor două refracții moleculare se calculează refracția moleculară specifică grupei  $\text{CH}_2$  ( $34,537 - 29,917 = 4,620 \text{ cm}^3$ ) iar din diferența dintre  $R_M$  a n heptanului și suma refracțiilor corespunzătoare celor 7 grupe  $\text{CH}_2$  ( $34,54 - 7 \cdot 4,62 = 2,1,10$ ) se stabilește refracția atomică a hidrogenului de 1,10.

Refracția atomică a carbonului se stabilește pe baza diferenței dintre refracția grupei  $\text{CH}_2$  și suma refracțiilor atomice a doi atomi de hidrogen ( $4,62 - 2 \cdot 1,10 = 2,42 \text{ cm}^3$ ).

#### 3.4.1. Determinarea experimentală a indicelui de refracție

Pentru determinarea indicelui de refracție se va folosi refractometrul ABBE, procedându-se în felul următor:

- se modifică poziția celor două prisme, până ce planul dintre ele devine orizontal;
- se deschid prismele prin rotirea sistemului de fixare și se pun câteva picături din lichidul de cercetat pe suprafața prisme inferioare (se va evita atingerea cu pipeta a prisme, deoarece sticla de Flint din care este construită are o densitate foarte mică și se zgârie ușor). Lichidul trebuie să acopere toată suprafața prisme pentru a se putea asigura umplerea totală a spațiului dintre cele două prisme. Prin rotirea pârghiei refractometrului se așează pârghia superioară peste cea inferioară, care se

menține la orizontală și se fixează prismele prin sistemul de închidere;

- se stabilește temperatura de termostatare și se dă drumul agentului de termostatare în prismele refractometrului;

- se reglează oglinde încât câmpul reperat din lunetă să fie cât mai luminos;

- se reglează ocularul astfel ca firele reticulare încrucișate să fie vizibile și se rotește sistemul de prisme cu ajutorul pârghiei până când limita de separare dintre câmpul întunecat și cel luminos se suprapune peste punctul de încrucișare al firelor reticulare;

- se citește pe scală indicele de refracție;

- după efectuarea măsurătorii se deschid prismele, se tamponează cu o hârtie de filtru și se curăță suprafața cu vetă imbibată în alcool;

- etalonarea scalei refractometrului s-a făcut cu ajutorul unui lichid etalon al cărui indice de refracție este cunoscut.

#### 3.4.2. Determinarea experimentală a densității

Cea mai folosită metodă pentru determinarea densității lichidelor sau a soluțiilor este metoda piconometrului. În esență, această metodă constă în determinarea experimentală a masei unui volum măsurat exact din lichidul de cercetat.

În practică se folosesc mai multe tipuri de piconometre. Tipul cel mai simplu și mai utilizat se prezintă sub forma unui balonaș cotat, cu gât rodat, nu prea îngust, prevăzut cu un dop șlefuit, în care se găsește o deschidere capilară. Acest tip de piconometru este folosit în mod obișnuit pentru determinarea densității la temperatura camerei.

Alte tipuri au dopuri șlefuite prevăzute cu un termometru care permite și citirea temperaturii lichidului. Unele din aceste



tipuri prezintă și un capilar lateral care permite stabilirea exactă a volumului lichidului, în porțiunea capilară existând un reper care indică volumul conținut în piconometru.

Piconometrul, înainte de folosire, trebuie bine spălat și uscat (se spală cu alcool și eter și se usucă în exicator cu vid). Nu se usucă prin încălzire deoarece aceasta ar putea duce la deca-librarea piconometrului.

Pentru determinarea densității unui lichid se va proceda în felul următor:

- se cântărește piconometrul gol, la balanță analitică, cu o precizie la 4 patre zecimală (înainte de cântărire, piconometrul gol se lasă în exicator 20-30 minute);

- după cântărirea piconometrului gol, acesta se umple cu apă distilată cu ajutorul unei pipete și se închide cu dopul șlefuit sau cu termometrul cu dop șlefuit;

- se cântărește și prin diferența dintre masa piconometrului umplut cu apă ( $m_a$ ) și masa piconometrului gol ( $m_g$ ) se stabilește masa apei la temperatura respectivă;

- ținând cont de densitatea apei la temperatura respectivă și de masa apei stabilite, se determină volumul  $V_p$  al piconometru-lui din relația:

$$V_p = \frac{m_a - m_g}{d_{H_2O}}$$

- piconometrul folosit se usucă, se umple și se cântărește cu substanța a cărei densitate urmează să o determinăm;

- cunoscând volumul piconometrului determinat anterior ( $V_p$ ), masa piconometrului cu lichid ( $m_x$ ) și masa piconometrului gol ( $m_g$ ) se determină densitatea lichidului din relația:

$$d = \frac{m_x - m_g}{V_p} = \frac{m_x - m_g}{m_a - m_g} \cdot d_{H_2O}$$

Mod de lucru

1. Luând în considerare aspectele teoretice prezentate în referat (relațiile 2 și 8) se va determina indicele de refracție al unei substanțe solide, dată sub formă de probă.

În acest sens se va analiza proba, care va fi primită, pentru care se va indica solventul în care se vor efectua determinările.

2. Se va stabili pe baza măsurării indicelui de refracție și densității, refracția moleculară  $R_M$  pentru acetona ( $M = 58,08$ ).

Pe baza mărimii calculate ( $a R_M$  pentru acetona) și luând în considerare valoarea refracțiilor corespunzătoare grupei metilene ( $-\text{CH}_2-$ ) și a atomului de hidrogen (calculate în exemplul anterior) se va stabili refracția specifică grupei carbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Se va compara această valoare cu valoarea dată în tabel și se va interpreta.

### 3.5. Determinarea electrochimică a gradului de ionizare și a constantei de aciditate a acidului acetic

Din punct de vedere al conductibilității electrice corpurile se clasifică în corpuri bune conducătoare de electricitate sau conductori și corpuri rele conducătoare de electricitate sau izolatori (dielectrici).

După modul cum se transportă curentul electric prin corpurile conducătoare, se deosebesc conductori metalici (conductori de ordinul I sau conductori electronici) și conductori electrolitici (conductori de ordinul II sau ionici).

Din conductorii de ordinul I fac parte metalele și aliajele atât în stare solidă cât și în stare lichidă. În această grupă se includ de asemenea și o serie de substanțe cu caracter metalic cum ar fi grafitul, unii oxizi solizi, unele sulfuri, carburi etc.

Trecerea curentului prin conductorii de ordinul I se face pe seama electronilor "cvasiliberi" și este însoțită de numeroase

fenomene fizice (încălzire, magnetizare etc.) fără a produce însă transformări chimice. Majoritatea conductorilor de ordinul I prezintă o conductibilitate mare care scade cu creșterea temperaturii.

În conductorii de ordinul II transportul curentului electric se face cu transport de masă, prin intermediul ionilor mobili care se deplasează spre anod (anioni) respectiv spre catod (cationi). În cazul acestor conductori, la electrozi se produc transformări chimice cunoscute sub denumirea de fenomene de electroliză. Conductorii de ordinul II prezintă o conductibilitate considerabil mai mică decât conductorii de ordinul I și aceasta, cu mici excepții, crește cu temperatura. În această grupă intră topiturile și soluțiile de electroliți.

O poziție intermediară o ocupă conductorii mixti, mai puțin numeroși (dar nu mai puțin importanți) care conduc curentul electric atât prin migrarea ionilor cât și a electronilor. Astfel de situații se întâlnesc în cazul soluțiilor concentrate ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase în amoniac lichid sau la o serie de compuși cum este modificoștia B a sulfurii de argint (stabilă peste temperatura de  $170^{\circ}\text{C}$ ), oxidul de cupru etc.

Semiconductorii sunt corpuri solide care au conductibilitate electrică cuprinsă între cea a metalelor și a izolatoarelor. Transportul electricității este asemănător conductorilor de ordinul întâi dar proprietățile electrice sunt semnificativ influențate de factori externi cum sunt: temperatura, presiunea, câmpurile electrice și magnetice, fluxurile radiațiilor electromagnetice, introducerea controlată a unor "impurități" (dopaj).

Transportul electricității prin semiconductori este datorat unor "defecte din rețeaua cristalină" (existente sau provocate). În această categorie se pot grupa elemente ca: siliciu, germaniu, seleniu, precum și o serie de compuși din clasa oxizilor, sulfurilor etc.

### 3.5.1. Conductibilitatea electroliică

După comportarea la trecerea curentului electric prin soluțiile lor se deosebesc substanțe prin a căror soluții trece curentul electric, adică electroliții și substanțe prin a căror soluții nu trece curentul electric, adică neelectroliții.

Soluțiile diluate de neelectroliți manifestă proprietăți care depind de numărul moleculelor din sistem. Soluțiile diluate de neelectroliți care respectă legile lui Raoult și legea lui van't Hoff, au fost denumite soluții ideale iar soluțiile care prezintă abateri față de aceste legi, soluții reale.

Corelând existența acestor abateri, cu faptul că soluțiile respective (care nu mai respectă legile soluțiilor ideale) conduc bine curentul electric, S. Arrhenius (1887) a elaborat teoria disociației electroliitice.

În esență, se consideră că la dizolvare în apă, scizii, bazele și sărurile disociază, total sau parțial, în ioni cu sarcini opuse ca urmare a interacției dintre solvent și substanța dizolvată.

În funcție de mecanismul formării ionilor în soluție, electroliții se împart în:

- electroliți reali sau ionofori, substanțe cristalizate în rețele ionice, din care ionii existenți în rețea, în urma interacției ion-dipol, trec în soluție, se solvatează și difuzează liber în masa soluției;

- electroliți potențiali, substanțe a căror legături covalent-polare permit ionizarea în momentul dizolvării în solvent.

Disocierea unei substanțe prin dizolvare într-un solvent sau prin topire se exprimă cantitativ prin gradul de disociere, care reprezintă fracțiunea de molecule disociate în ioni raportată la numărul total de molecule din soluție sau topitură:

$$\alpha = \frac{\text{număr de molecule dissociate}}{\text{număr total de molecule din soluție}} = \frac{N_{\text{dis}}}{N_{\text{iniț}}} \quad (1)$$

Valorile lui  $\alpha$  variază între 0 și 1. De obicei  $\alpha$  se exprimă în procente:

$$\alpha = \frac{N_{\text{dis}}}{N_{\text{iniț}}} \cdot 100 \quad (2)$$

Gradul de disociere depinde de natură electrolitului, natură solventului și concentrației soluției. Această mărime se stabilește prin măsurători de conductibilitate.

După valoarea gradului de disociere în soluție ( $\alpha$ ), electroliții au fost împărțiți, în electroliți tari, care disociază practic total (valoarea lui  $\alpha$  apropiată de 1) și electroliți slabi, care disociază într-o măsură redusă (valoarea lui  $\alpha$  apropiată de zero). Intre aceste două categorii nu există o limită de separare deoarece există electroliți cu o comportare intermediară.

### Mobilitatea ionilor

Sub acțiunea câmpului electric, creat prin aplicarea unei diferențe de potențial între doi electrozi, ionii migreză spre aceștia corespunzător sarcinii lor. Viteza de migrare a diferiților ioni (cationi sau anioni) nu este aceeași. Din această cauză apar diferențe de concentrație ale electrolitului în vecinătatea anodului și catodului.

Distanța, în cm, parcursă de ioni în timpul unei secunde, reprezintă viteza de migrare. Această mărime depinde, pentru o anumită temperatură, de distanța dintre electrozi și de diferența de potențial aplicată. Din acest motiv se utilizează în loc de noțiunea de viteză, o altă mărime, mobilitatea ionică,  $u$ , care reprezintă viteza de deplasare a ionilor imprimată de un câmp electric accelerator de 1 V/cm. Deci, mobilitatea  $u$  este dată de raportul dintre viteza de migrare  $v$  (cm/sec) și intensitatea

câmpului  $E$  (V/cm):

$$u = \frac{V}{E} \frac{\text{cm/s}}{V/\text{cm}} = \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (3)$$

Mobilitatea unui ion este deci egală cu viteza acestui ion, pentru o diferență de potențial de 1 V aplicată între doi electrozi aflați la distanța de 1 cm.

Cantitatea de electricitate transportată de fiecare ion este proporțională cu mobilitatea  $u_+$  sau  $u_-$  a ionului respectiv.

J.W.Hittorf a introdus noțiunea de număr de transport  $t$ . Acesta este definit de raportul dintre cantitatea de electricitate transportată de ionul respectiv și cantitatea de electricitate transportată de toți ionii din soluție:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\text{echivalenți dispăruți din spațiul catodic}}{\text{echivalenți dispăruți în ambele spații}} \quad (4)$$

Similar se definește și numărul de transport al anionului:

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (5)$$

Se vede că  $t_+ + t_- = 1$ .

### 3.5.2. Conductibilitatea electrică specifică a electroliților

Proprietatea unei substanțe de a conduce curentul electric poate fi caracterizată prin conductibilitatea ei electrică sau rezistența ei. Se numește rezistență specifică  $\rho$  sau rezistivitate, rezistența unei coloane de substanță cu lungimea de 1 cm și secțiune transversală de 1 cm<sup>2</sup>. Față de această mărime,  $\rho$ , rezistența  $R$  a unei substanțe este:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (6)$$

unde  $l$  este lungimea iar  $S$ , secțiunea conductorului.

În cazul soluțiilor de electroliți, rezistența specifică sau

rezistivitatea  $\rho$ , se definește ca rezistența pe care o opune soluție cuprinsă între doi electrozi, având fiecare suprafață de  $1 \text{ cm}^2$ , situați la distanța de  $1 \text{ cm}$ .

În electrochimie, în locul rezistivității se folosește de obicei conductibilitatea electrică specifică sau conductivitatea  $\gamma$ , care este definită ca mărimea inversă rezistivității:

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (7)$$

Conductibilitatea echivalentă a electroliților,  $\Lambda_e$

Conductibilitățile electrice specifice ale soluțiilor de electroliți variază cu concentrația. Valorile conductibilității electrice specifice scad astfel cu scăderea concentrațiilor acestora, soluțiile diluate conținând un număr mai mic de ioni capabili de a transporta curent decât soluțiile concentrate.

Comportarea conductibilităților soluțiilor unor electroliți diferiți a impus introducerea unei noi mărimi care să se refere la o anumită cantitate de electrolit. O asemenea mărime, introdusă de F.Kohlrausch (1876) a fost denumită conductibilitatea echivalentă,

$$\Lambda_e = \gamma \cdot v = \frac{\gamma}{\frac{1}{\text{cm}^3}} = \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{val}^{-1} \quad (8)$$

unde  $V$  este volumul, în  $\text{cm}^3$ , care conține un echivalent de electrolit iar  $c$  este concentrația soluției, exprimată în echivalenți conținuți de  $1 \text{ cm}^3$  soluție.

Decă conductibilitatea specifică,  $\gamma$ , ne dă conductibilitatea unei soluții plasate într-o celulă cu electrozi ce au suprafața de  $1 \text{ cm}^2$  situați la  $1 \text{ cm}$  unul față de celălalt, conductibilitatea echivalentă,  $\Lambda_e$ , reprezintă conductibilitatea soluției care conține un echivalent gram de substanță dizolvată cuprinsă între doi electrozi plini, cu suprafețe de  $1 \text{ cm}^2$ , aflați unul față de altul la  $1 \text{ cm}$ .

Altfel spus, conductibilitatea echivalentă este raportul dintre conductibilitatea specifică și concentrația soluției, exprimată în  $\text{vel. ml}^{-1}$ .

### 3.5.3. Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită,

Deși conductibilitatea echivalentă  $\Delta_e$  ar trebui să nu varieze cu concentrația (pentru o anumită temperatură), în realitate  $\Delta_e$  prezintă o creștere pe măsură ce scade concentrația soluției, tinzând către o valoare maximă la diluție infinită,  $\Delta_{\infty}$ , care este o constantă a fiecărui electrolit, denumită conductibilitate echivalentă la diluție infinită.

Pentru a se stabili această mărime se măsoară conductibilitățile echivalente la concentrații din ce în ce mai mici și se extrapolează valoarea pentru concentrația zero.

Raportul dintre conductibilitatea echivalentă și conductibilitatea echivalentă la diluție infinită permite calcularea gradului de disociere (gradul de ionizare)  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\Delta_e}{\Delta_{\infty}} \quad (9)$$

Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită a unui electrolit  $\Delta_{\infty}$ , este dată de suma conductibilității echivalente la diluție infinită  $\lambda_{+\infty}$  și  $\lambda_{-\infty}$  ale ionilor componenți, fiecare ion din soluție contribuind la conductibilitatea totală:

$$\Delta_{\infty} = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} \quad (10)$$

La diluții infinite conductibilitățile ionice sunt direct proporționale cu mobilitățile ionilor:

$$\lambda_{+\infty} = k u_+ \quad \lambda_{-\infty} = k u_{-\infty} \quad (11)$$

$$\Delta_{\infty} = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} = k(u_+ + u_-) \quad (12)$$

unde  $k$ , constanta de proporționalitate, este constanta lui Faraday



### 3.5.4. Parte experimentală

Rezistența  $R$  a celulei de conductibilitate este direct proporțională cu distanța  $l$  dintre electrozi, invers proporțională cu suprafața  $S$  a electrozilor și cu conductibilitatea electrică specifică:

$$R = \frac{l}{\gamma} \times \frac{l}{S}; \quad \gamma = \frac{l}{R} \times \frac{l}{S} = \frac{k}{R}$$

Raportul  $l/S$  poartă numele de constanta celulei și se notează cu  $k$ . Se determină la începutul măsurărilor când electrozii celulei au forme, dimensiuni și distanțe între ei neregulate, prin introducerea în celulă a unei soluții de electrolit de concentrație cunoscută și a cărei valoare a conductibilității specifice  $\gamma$  la temperatura de lucru este cunoscută. Se folosește în acest scop o soluție de KCl. În cadrul lucrării de față se va măsura conductibilitatea soluției cu ajutorul unui conductometru OK-102/1. Principiul de funcționare se bazează pe măsurarea căderii de tensiune ce apare în soluție prin intermediul unei perechi de electrozi indiferenți, bine caracterizați din punct de vedere geometric.

#### Mod de lucru

Se introduce stekerul aparatului în priză de 220 V. Se deschide butonul  $S_1$ . În acest moment

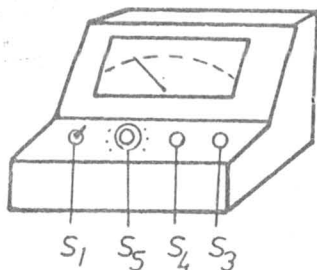


Fig. 2

se aprinde becul  $L_1$ . Se așteaptă 10-15 minute pentru încălzirea aparatului. După perioade de încălzire se rotește butonul  $S_5$  în poziția 500 mS. Prin rotirea potențiometrului  $S_4$  se aduce acul indicator al aparatului peste triunghiul roșu al scalei aflat în partea dreaptă a acesteia (ultima diviziune a scalei). Acul indicator deviază numai la apăsare pe butonul  $S_3$ . Se repetă această operație de calibrare rotind de data aceasta

butonul  $S_5$  în poziția 500  $\mu S$ . Prin apăsarea butonului  $S_3$  se urmărește poziția acului indicator. Dacă acesta nu se suprapune peste semnul roșu al scalei se aduce acul în poziția corespunzătoare cu ajutorul potențiometrului aflat în partea din spate a aparatului. Această operație se execută numai de către cadrul didactic.

Determinarea constantei celulei. Pentru aceasta se poate utiliza KCl de diferite diluții ale căror valori pentru conductibilitatea specifică sunt cunoscute.

Conductibilitatea electrică specifică a KCl ( $\kappa$ ) în  $\Omega^{-1}cm^{-1}$

c	T(°C)	0	18	20	25
1 n	0,06541	0,09820	0,10202	0,11777	
0,1 n	0,00715	0,01119	0,01167	0,01288	
0,01 n	0,000775	0,001224	0,001276	0,001411	

Pentru lucrarea de față se va utiliza KCl 0,1 n. Soluția se prepară utilizând apă distilată și KCl solidă.

Electrodul spălat cu apă distilată și alcool, apoi perfect uscat prin suflarea unui curent de aer, se introduce în vasul ce conține soluția de KCl 0,1 n.

Se fixează butonul  $S_5$  în poziția 500  $mS$  și apoi se rotește către valori din ce în ce mai mari până când se obține pe scala aparatului o valoare convenabil de citit. Se controlează apoi, din nou, calibrarea aparatului, se apasă pe butonul  $S_3$ . Dacă acul indicator nu se suprapune perfect peste semnul roșu, acesta va fi adus în această poziție cu ajutorul butonului  $S_4$ .

Nu mai după eliberarea butonului  $S_3$  se va citi valoarea exactă a conductibilității.

Pentru citirea conductibilității avem la dispoziție două scale, una gradată de la 0 la 5 și alta de la 0 la 15 diviziuni.

După citirea valorii corespunzătoare conductibilității speci-

fice a KCl, se folosește aceasta pentru determinarea constantei celulei:

$$\gamma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} \quad \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} = \frac{1}{R} k \quad (13)$$

unde: R = rezistența celulei;

1/R = inversul rezistenței  $\Omega^{-1}$  (conductanță), este chiar valoarea citită pe scala aparatului;

l = distanța dintre electrozi;

$\gamma$  = conductibilitatea electrică specifică a soluției de KCl 0,1 n;

l/S = constanta k a celulei.

Determinarea conductibilităților specifice ( $\gamma$ ), echivalente ( $\Lambda_g$ ), conductibilității echivalente la diluție infinită ( $\Lambda_\infty$ ) a gradului de disociere ( $\alpha$ ) și a constantei de aciditate ( $k_a$ ) pentru soluțiile de acid acetic

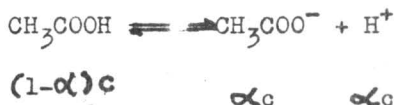
Plecând de la o soluție de acid acetic pur ( $\rho = 1,055 \text{ g/cm}^3$ ) se vor prepara 200 cm<sup>3</sup> soluție 1 n. Din soluția 1 n se vor prepara prin diluare încă câte 200 cm<sup>3</sup> soluție 0,1 n; 0,01 n, 0,001 n și respectiv, 0,0001 n. Acestor soluții lise se vor determina conductibilitățile specifice  $\gamma$  și se vor stabili conductibilitățile echivalente. Prin extropolare pentru concentrația zero se va stabili conductibilitatea echivalentă la diluție infinită  $\Lambda_\infty$ .

Cunoscând conductibilitatea echivalentă la diluție infinită  $\Lambda_\infty$  pentru acidul acetic și conductibilitatea echivalentă la diluție infinită pentru proton ( $315 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{vol}^{-1}$ ) se va stabili conductibilitatea echivalentă la diluție infinită pentru ionul acetat (relație 10).

Tinând cont de conductibilitatea echivalentă ( $\Lambda_g$ ) și de conductibilitatea echivalentă la diluție infinită ( $\Lambda_\infty$ ), determinate anterior, se stabilește valoarea gradului de disociere,  $\alpha$ , pentru

soluția de acid acetic 0,1 n (relația 9).

Pentru un acid slab, cum este acidul acetic, ionizarea acestuia se poate exprima în funcție de gradul de disociere :



unde  $c$  este concentrația inițială a acidului în moli/l.

Tinând cont de expresia constantei de aciditate:

$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (14)$$

și de concentrațiile la echilibru în funcție de gradul de disociere se obține expresia numită legea diluției lui Ostwald (1888)

$$k_a = \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c \quad (15)$$

Cum între gradul de disociere  $\alpha$  și conductibilitate există relația:

$$\alpha = \frac{\Lambda_e}{\Lambda_\infty}$$

legea diluției devine:

$$k_a = \frac{(\Lambda_e)^2 c}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_e)} \quad (16)$$

Cu ajutorul acestei relații din datele experimentale anterioare se va calcula valoarea constantei de aciditate a acidului acetic pentru fiecare concentrație în parte și se vor interpreta rezultatele, iar din relația (15) se va determina gradul de ionizare  $\alpha$ .

### 3.6. Exponentul de activitate, pH-ul

Apa se comportă atât ca acid cât și ca bază, deci este o substanță amfoteră sau amfiprotică. Datorită acestei proprietăți apa suferă o reacție de autoprotoliză (autoionizare):



Din legea acțiunii maselor stabilim condiția de echilibru:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (2)$$

Cum în apă pură activitățile ionilor pot fi considerate practic egale cu concentrațiile lor molare, se poate scrie:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (3)$$

Deoarece gradul de ionizare extrem de redus al apei (echilibrul 1 fiind deplasat puternic spre stânga), concentrația molară a apei (de la numitorul relației 3) rămâne practic constantă (55,5 moli  $\text{H}_2\text{O}$  la 1 litru apă) putând fi inclusă în constanta de echilibru (de ionizare). Ca urmare ecuația de mai sus (3) devine:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \quad (4)$$

De aici rezultă că în apă, produsul concentrațiilor molare ale ionilor de hidroniu și ionilor de hidroxil este constant. Constanta  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  este numită produsul ionic al apei și aceasta depinde într-o oarecare măsură de temperatură (crește slab cu creșterea temperaturii).

La temperatura obișnuită (aprox.  $25^\circ\text{C}$ ) produsul ionic al apei pure este practic  $1 \cdot 10^{-14}$ , iar cea a ionilor de hidroniu și hidroxil  $10^{-7}$  ioni g/l;

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ ioni g/l} \quad (5)$$

Aceste mărimi pot fi ușor determinate prin metoda conductometrică (vezi referatul de electrochimie). Stabilindu-se conductibilitatea specifică  $\chi$  a apei pure, la  $25^\circ\text{C}$  ( $5,54 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) și ținând cont de faptul că în reacția de autoprotoliză  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  și  $[\text{HO}^-]$

în apa pură sunt foarte mici, conductibilitățile echivalente ( $\Lambda_c$ ) pot fi asimilate cu conductibilități echivalente la diluție infinită ( $\Lambda_{\infty}$ ), cum  $\Lambda_{\infty}$  este dată de suma conductibilităților celor doi ioni la diluție infinită, obținem:

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} = 350 + 198,5 = 548,5 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \quad (6)$$

unde  $\lambda_{+\infty}$  este conductibilitatea la diluție infinită a ionului de hidroniu iar  $\lambda_{-\infty}$  a ionului de hidroxil.

Rezultă de aici că în  $1000 \text{ cm}^3$  apă (la  $25^\circ\text{C}$ ) concentrația ionilor de hidroniu este:

$$\left[ \text{H}_3\text{O}^+ \right] = \frac{1000}{\Lambda_{\infty}} = \frac{5,54 \cdot 10^{-5}}{548,5} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ moli ioni/l} \quad (7)$$

La introducerea în apă a unui acid crește activitatea (concentrația) ionilor de hidroniu (hidrogen) și scade activitatea (concentrația) ionilor de hidroxil, produsul ionic al apei fiind constant. Spunem că soluția are caracter acid.

La adăugarea în apă a unei baze se mărește activitatea ionilor de hidroxil și scade activitatea ionilor de hidroniu, produsul ionic al apei fiind constant. Spunem că soluția are caracter bazic.

În soluții diluate acizii tari și bazele tari pot fi considerate ionizate complet. Astfel, de exemplu, într-o soluție aposă  $0,1 \text{ m HCl}$  concentrația ionilor de hidroniu (în moli/l) este practic egală cu concentrația acidului:

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{H}^+} = C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ m/l} \quad (8)$$

La introducerea în apă a unui electrolit tare, "inert", care nu dă reacția de hidroliză, cum ar fi de exemplu  $\text{NaCl}$ , concentrația ionilor de hidroniu (de hidrogen) este aceeași ca și în absența acestui electrolit, deci ca în apa pură.

S.Röresen (1909) a propus, în vederea simplificării calculelor anevoioase cu valorile foarte mici ale concentrației ionilor

de hidroniu (hidrogen) o exprimare într-o scară logaritmică. S-a definit astfel ca exponent al concentrației ionilor de hidrogen (hidroniu) sau pH, logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidroniu din soluție:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg C_{\text{H}^+} = \lg \frac{1}{C_{\text{H}^+}} \quad (9)$$

În soluții concentrate, concentrația devine o mărime cu o rigurozitate limitată (datorită influențelor reciproce dintre ioni) fapt care a făcut să fie înlocuită cu activitatea "a" a ionilor (dată de produsul dintre concentrația c și un factor de activitate f = a.c. În acest sens relația (9) a fost modificată astfel:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (10)$$

Pentru soluții diluate, activitățile ionilor sunt practic egale cu concentrațiile. De aceea ecuația (9) este utilizată mai frecvent.

Se poate defini și o mărime pOH =  $-\lg C_{\text{HO}^-}$  pentru a caracteriza concentrațiile (activitățile) ionilor HO<sup>-</sup>. Practic, aciditatea și bazicitatea se exprimă însă în aceeași scară. În acest sens se poate scrie:

$$-\lg C_{\text{H}^+} - \lg C_{\text{HO}^-} = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (11)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{sau} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (12)$$

O soluție apoasă este neutră când concentrația ionilor de hidroniu este egală cu cea a ionilor de hidroxil și respectiv cu 10<sup>-7</sup> ion.g/l, ceea ce corespunde la pH = 7.

O soluție cu pH mai mic de 7 este o soluție acidă iar o soluție cu pH mai mare de 7 este o soluție bazică.

### 3.6.1. Metode pentru determinarea pH-ului

Concentrația ionilor de hidrogen, sau, mai riguros, a activității ionilor de hidroniu (hidrogen) este un factor important în desfășurarea unor procese chimice, biologice și biofizice.

Activitatea ionilor de hidrogen se calculează înmulțind concentrația lor  $c$  cu coeficientul (factorul)  $f$  de activitate determinat experimental sau calculat. Se poate deci scrie că:

$$a_{H^+} = f \cdot c_{H^+}$$

Coeficientul (factorul) de activitate are, în general, valori diferite. Așa cum s-a arătat mai sus, în cazul soluțiilor diluate de electroliți tari, valoarea acestui factor este apropiată de unitate. De aceea nu este o eroare prea mare dacă în raționamentele ulterioare se va folosi concentrația  $c_{H^+}$  a ionilor de hidrogen în locul activității lor  $a_{H^+}$ .

Determinarea pH-ului se efectuează de obicei fie prin metode colorimetrice fie prin metode potențimetrice.

#### Determinarea colorimetrică a pH-ului

Această metodă folosește pentru determinarea pH-ului indicatori. Indicatorii sunt substanțe a căror culoare depinde de pH-ul lichidului în care aceștia sunt dizolvați, ca urmare a transformărilor pe care le suferă aceste molecule în funcție de pH.

#### Determinarea potențimetrică a pH-ului

Măsurarea potențimetrică a pH-ului constă în determinarea potențialului unui electrod a cărui potențial este o funcție de pH-ul soluției cercetate (electrod de măsură). Potențialul acestui electrod se măsoară prin metoda compensației, în raport cu un electrod de referință. Ca electrod de referință se folosește de obicei electrodul normal de hidrogen sau electrodul de calomel.

Pentru efectuarea lucrărilor practice, cel mai indicat este electrodul saturat de calomel. Acest electrod se compune dintr-un



strat de mercur acoperit cu o pastă de calomel (clorură mercurică  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) amestecat cu puțin mercur în contact cu o soluție de KCl (saturată, 1 n). Potențialul electrodului saturat de calomel în raport cu electrodul normal de hidrogen, la  $20^\circ\text{C}$ , este de 0,2471 V.

Ca electrod de măsură se folosește de cele mai multe ori electrodul de chinhidronă (amestec echimolecular de hidrochinonă și chinonă), de antimoniu sau cel mai uzual de sticlă (indicațiile sunt independente de substanțele cu caracter oxidant sau reducător, fiind sensibil față de ionii  $\text{Na}^+$  și  $\text{K}^+$ ). Electrodul de sticlă este confecționat în principiu dintr-o bulă de sticlă cu pereții foarte subțiri, umplută cu o soluție tampon de pH determinat. Potențialul electrodului de sticlă depinde în primul rând de diferența de pH între pH-urile soluțiilor care se găsesc de cele două părți ale membranei de sticlă precum și de o serie de alți factori. Din acest motiv, înainte de măsurare, se efectuează etalonarea electrodului de sticlă cu ajutorul unor soluții tampon cu pH cunoscut.

### 3.6.2. Parte experimentală

Partea experimentală are ca scop stabilirea pH-ului unor soluții cu pH necunoscut, primite ca probe.

În acest sens se va determina și interpreta pH-ul pentru:

- apă distilată;
- apă potabilă;
- soluție 0,1 N NaOH;
- soluție 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(soluții preparate în ședința cu lucrarea "Soluții").

După stabilirea pH-ului se va calcula concentrația molară a ionilor de hidroniu din soluție și pentru electroliții tari.

În vederea realizării măsurătorilor, pH-metrul se va etalona conform instrucțiunilor de utilizare.

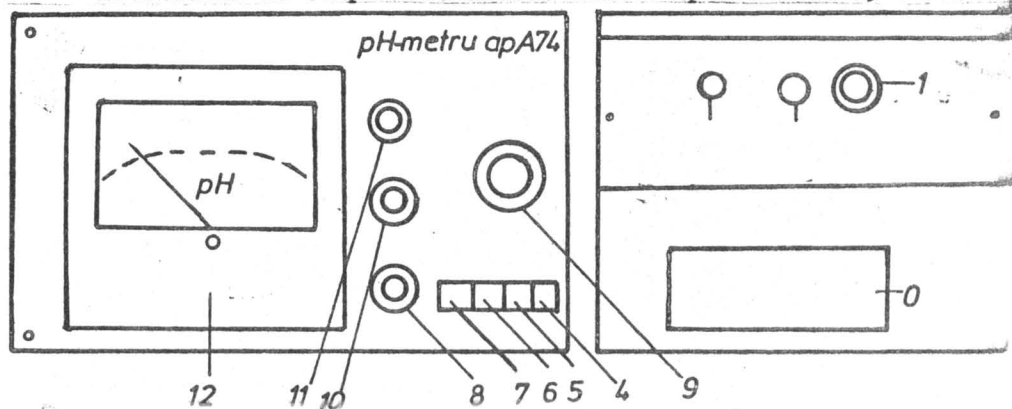
După etalonarea pH-metrului (conform instrucțiunilor de utilizare de mai jos), se va executa măsurătoarea propriu zisă prin introducerea celor doi electrozi (de referință și de măsură) în probele cărora se măsoară și se stabilește pH-ul.

Înainte de introducerea în soluție, electrozii se vor spăla cu apă distilată. După terminarea măsurătorii electrozii se vor spăla din nou și se vor introduce în soluțiile inițiale din care au fost scoși pentru executarea operației.

### Instrucțiuni de utilizare a pH-metrului A.74

Aparatul este alimentat cu baterii (3 x 4 V) sau de la o sursă exterioară și prezintă următoarele caracteristici:

- intervale de măsurare a pH-ului: 0...8; 6...14 pH;
- precizie:  $\pm 0,1$  pH;
- intervalul de compensare a efectului temperaturii: 15-40°C.



Panou frontal

Fig. 3

Pentru punerea în funcțiune a aparatului se execută următoarele operații:

- se conectează bateriile în incinta special prevăzută în spatele aparatului (o) sau se dă drumul sursei de alimentare exterioară. Atenție! Nu se va modifica tensiunea de alimentare de la sursa exterioară, care nu trebuie să depășească 12 V. Pornirea

sursei se va face în prezența cadrului didactic;

- se reglează, dacă este necesar, zero-ul mecanic al instrumentului (scul indicatoar trebuie să fie în dreptul diviziunii 7 de pe scală);

- se conectează aparatul la pământ prin borna (3);

- electrodul de măsurare (de sticlă) se conectează la borna screnată (1), iar cel de referință la borna (2);

- se verifică bateriile apăsând pe clapă (control baterie) (5).

Acul instrumentului trebuie să se găsească la dreapta reperului din dreptul diviziunii 12 pH. În caz contrar se înlocuiesc bateriile;

- se măsoară temperatura soluției și se pune butonul (9) pe poziția corespunzătoare;

- se apasă pe clapă "pornit" (4);

- se apasă pe clapă "zero electric" (7) și se reglează cu butonul (8) până când scul instrumentului indică 7,0 pH;

- cu electrozii imersați în soluție tampon etalon de pH 4,12 se apasă pe clapă "pornit" și cu ajutorul butonului (10) "calibrare" se aduce scul indicatoar în dreptul diviziunii 4,12 unități;

- se apasă pe clapă "zero electric" (7) și valoarea indicată, diferită de valoarea 4,12, reprezintă pH-ul corespunzător potențialului de asimetrie al electrodului de sticlă;

- pentru măsurători în domeniul acid, se imersează electrozii, spălați de fiecare dată cu apă distilată, într-o soluție tampon etalon de pH = 4,12; se aduce scul indicatoar la valoarea soluției pH cu ajutorul butonului "compensare" (11). Astfel, aparatul se consideră etalonat;

- pentru măsurători în domeniul bazic, se imersează electrozii într-o soluție tampon etalon de pH = 9,18; se aduce scul

indicator pe valoarea soluției pH cu ajutorul butonului "compensare" (11);

- în timpul măsurătorilor, dacă la apăsarea clapei (7) nu avem indicația inițială de pH corespunzător potențialului de asimetrie al electrodului de sticlă, aceasta se reglează din nou cu ajutorul butonului "calibrare" (10);

Făcând în acest mod etalonarea în două puncte, se poate măsura pH-ul oricărei soluții apoase, valoarea acestuia fiind indicația de pe scala aparatului.

Soluția etalon (standard) cu  $\text{pH} = 4,12$  se obține prin introducerea a 0,2034 g ftalat acid de potasiu într-un balon cotat de 100 ml și adăugând apă distilată până la cota balonului.

În mod asemănător, pentru obținerea soluției cu  $\text{pH} = 9,18$  se prepară la balon cotat de 100 ml o soluție prin adăugarea de apă distilată (până la cotă) peste 0,3814 g borax.

#### Observații

- În vederea măsurătorilor, electrozii de sticlă trebuie pregătiți prin menținerea lor timp de o oră în soluție de HCl 1 N sau 24 ore în soluție HCl 0,1 N, urmată de păstrarea lor în apă distilată.

- Asigurați-vă întotdeauna că există soluție în bulbul electrodului de sticlă.

- Asigurați-vă că există soluție de clorură de potasiu în electrodul de referință, când acesta prezintă posibilitatea de alimentare cu soluție de KCl.

#### 4. ECHIVALENTUL CHIMIC

Noțiunea de echivalent chimic, importantă consecință a legii proporțiilor definite (L.J.Proust, 1799) are la bază constatarea că elementele și substanțele, cu compoziție constantă (compusi proustidici), reacționează între ele în cantități echivalente.

Raportul dintre masele elementelor care se combină nu reprezintă întotdeauna raportul maselor atomice. Masa atomică este egală cu unul din echivalenții elementului respectiv sau cu un multiplu al acestuia.

Masele elementelor care se combină sau se substituie sunt proporționale cu echivalenții lor chimici, echivalenți care se află între ei în raporturi de numere întregi și mici (legea numerelor proporționale - Richter și Wenzel).

Echivalentul chimic se definește după cantitatea dintr-un element sau compus chimic care se poate combina cu, sau poate substitui într-o combinație, o parte în greutate hidrogen sau 8 părți în greutate oxigen.

Cantitatea de substanță, în grame, egală numeric cu echivalentul ei se numește echivalent gram (sau val).

Echivalentul  $E$  al unui element sau compus, așa cum rezultă din definiția acestuia, este dat de relațiile:

$$E_{\text{element}} = \frac{A}{v} ; \quad E_{\text{acid}} = \frac{M}{n_{H^+}} ;$$

$$E_{\text{hidroxid}} = \frac{M}{n_{HO^-}} ; \quad E_{\text{sare}} = \frac{M}{v \times n_{Me}}$$

- unde:  $A$  = masa atomică a elementului;  
 $M$  = masa moleculară a compusului;  
 $v$  = valența elementului;

- $n_{H^+}$  = numărul atomilor de hidrogen ionizabili;  
 $n_{HO^-}$  = numărul grupelor hidroxilice ionizabile;  
 $n_{Me}$  = numărul atomilor de metal din molecula de sare.

Echivalentul chimic al unei substanțe implicite într-un proces de oxido-reducere reprezintă cantitatea de substanță care interacționează cu un electron-gram. Echivalentul în acest caz va fi dat de raportul dintre masa moleculară a substanței și diferența dintre stările de oxidare ale elementului din substanța respectivă care își schimbă această stare în reacție sau cu alte cuvinte cu numărul de electroni acceptați sau cedați de moleculele respective.

#### 4.1. Determinarea echivalentului magneziului

Pentru determinarea echivalentului magneziului se aduce un creuzet la masă constantă  $m_1$ , prin calcinare circa 20 de minute, urmată de răcirea lui timp de 30 de minute în exicator. Se repetă operația de calcinare și răcire până când ajungem la masă constantă  $m_1$ . În acest creuzet se cântărește cu precizie, la balanța analitică, circa 0,2 g magneziu, creuzetul cu magneziul ajungând la masa  $m_2$ . Peste magneziul din creuzet se adaugă, în porțiuni (la nișă), acid azotic 30%, până la interacția totală a magneziului cu acidul azotic. Soluția de azotat de magneziu formată, se evaporă (la flacără mică), pe o sită de asbest, până la formarea cristalelor de azotat de magneziu. Creuzetul cu cristalele de azotat de magneziu se calcinează direct în flacără (pe un triunghi de porțelan). La calcinare, azotatul de magneziu trece în oxid de magneziu. Descompunerea se consideră terminată când nu se mai degajă dioxid de azot (gaz brun-roșcat). Creuzetului răcit circa 30 de minute în exicator, i se determină masa,  $m_3$ . Se repetă operația de calcinare, răcire și cântărire, până se ajunge la masa constantă  $m_3$ .

Cunoscând masa de magneziu lueată în lucru,  $m = m_2 - m_1$ , masa oxidului de magneziu format,  $m_4 = m_3 - m_1$ , masa oxigenului,  $m_5 = m_4 - m$  și cunoscând echivalentul oxigenului (a cărui valoare este 8), se determină echivalentul magneziului.

#### 4.2. Determinarea echivalentului acidului sulfuric

Pentru a determina echivalentul acidului sulfuric se are în vedere reacția de neutralizare a acestuia cu o bază al cărui echivalent se cunoaște, în cazul de față al hidroxidului de sodiu, al cărui echivalent este 40.

Pentru această determinare se introduce într-un pahar Erlenmeyer o probă de 20 cm<sup>3</sup> soluție de acid sulfuric 4% ( $d=1,027$  g/cm<sup>3</sup>). Volumul de acid sulfuric se măsoară cu biureta. Se spală pereții balonului conic cu apă distilată, aducându-se în final volumul soluției la circa 50 cm<sup>3</sup>. Se încălzește soluția la 60-70°C după care se titreză cu soluția de hidroxid de sodiu 6% ( $d=1,069$  g/cm<sup>3</sup>) în prezență de fenolftaleină până la apariția culorii slab roz.

Stabilindu-se masa de hidroxid de sodiu care a fost necesară pentru a neutraliza masa de acid sulfuric din cei 20 cm<sup>3</sup> soluție de acid sulfuric și cunoscând echivalentul chimic al hidroxidului de sodiu, se determină echivalentul acidului sulfuric.

#### 4.3. Determinarea echivalentului acidului oxalic

Ca și în cazul anterior, echivalentul acestui acid se stabilește față de hidroxidul de sodiu al cărui echivalent este cunoscut (40).

Se va introduce în acest sens, ca și în cazul anterior, 20 cm<sup>3</sup> soluție de acid oxalic 3% ( $d=1,023$  g/cm<sup>3</sup>) într-un Erlenmeyer. Volumul de acid oxalic se măsoară cu biureta. După diluarea soluției la un volum de circa 50 ml, spălând totodată pereții paharului, soluția se încălzește la 60-70°C și se titreză cu soluție

de hidroxid de sodiu 6% ( $d=1,069 \text{ g/cm}^3$ ) în prezență de fenolftaleină până la apariția culorii slab roz.

Determinându-se masa hidroxidului de sodiu folosită pentru neutralizarea masei de acid oxalic din cei  $20 \text{ cm}^3$  soluție, se calculează echivalentul acidului oxalic.



## 5. TERMOCHIMIE. EFECTE TERMICE

Variațiile energiei interne și ale entalpiei, variații care însoțesc procese chimice ireversibile (izocore sau izobare) au loc cu schimb de energie (căldură) cu exteriorul.

Astfel, la unele procese chimice, sistemul cedează căldură vecinătății cu formare de produși de reacție mai săraci în energie decât reactanții (cazul proceselor exoterme) iar în cazul altor sisteme acceptă căldură din vecinătate formându-se produși de reacție mai bogați în energie decât reactanții (cazul proceselor endoterme).

Cantitatea de căldură care se degajă sau se absoarbe în cursul unui proces se numește efect termic.

După natura procesului, efectul termic poate fi: căldură de formare, de reacție, de hidratare, de dizolvare, de evaporare, de topire.

Cantitatea de căldură eliberată sau consumată în timpul unei reacții chimice se numește căldură de reacție.

Conform principiului I al termodinamicii:

$$\Delta U = Q + L$$

Pentru o reacție care se produce la presiune constantă, lucrul mecanic  $L$  efectuat de sistem este:

$$L = -p\Delta V$$

deci:

$$U = Q - p\Delta V$$

Marea majoritate a reacțiilor chimice se efectuează la presiunea atmosferică (deci la presiune constantă). De aceea căldura  $Q$  degajată sau absorbită în esența reacției este identică cu variația entalpiei ( $\Delta H$ ) în cursul reacției denumită corect

entalpie de reacție sau căldură de reacție la presiune constantă.

Deci, în cazul substanțelor lichide sau solide, la care variația de volum este neglijabilă ( $\Delta V = 0$ ), energia de reacție ( $\Delta U$ ) se identifică cu entalpia de reacție ( $\Delta H$ ).

$$\Delta U = \Delta H$$

Decă în reacții intervin și substanțe în stare gazoasă, trebuie luate în considerare și eventualele variații de volum.

Astfel, pentru un sistem care evoluează de la  $n_1$  moli de reactanți în stare gazoasă, la  $n_2$  moli de produși de reacție în stare gazoasă, deci cu o variație a numărului de moli  $n = n_2 - n_1$ , pentru volumul  $V$  al unui mol de gaz:

$$\Delta U = \Delta H - pV \Delta n$$

La comportarea de gaz ideal:

$$\Delta U = \Delta H - RT \Delta n$$

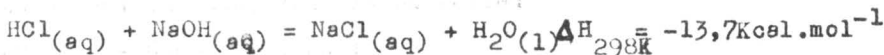
În cazul în care reacția decurge fără variație de volum ( $\Delta n = 0$ ) și  $\Delta U = \Delta H$ .

Entalpia de reacție  $\Delta H$  se raportează la o anumită reacție reprezentată printr-o ecuație termochimică decurgând într-un anumit sens, la o temperatură ce trebuie indicată, deoarece  $\Delta H$  variază cu temperatura. Convențional căldurile degajate, deci pierdute de sistem, se notează cu semnul minus, iar cele absorbite sau consumate de sistem, cu semnul plus.

Simbolurile: (g), (l) și (s) se referă la starea gazoasă, lichidă sau solidă în care se găsesc substanțele, iar simbolul (aq) exprimă faptul că substanțe respectivă se găsește în stare apoasă diluată (și anume, o diluție, la care adăugarea de apă să nu mai producă o absorbție sau degajare de căldură).

Indicii subscriși lângă  $\Delta H$  indică temperatura de reacție.

De exemplu, în cazul reacției de neutralizare a soluțiilor diluate de HCl și NaOH, ecuația se scrie:



Entalpia unei reacții,  $\Delta H$ , este dată de diferența dintre suma entalpiilor produșilor de reacție și suma entalpiilor reacțiilor (măsurate la aceeași temperatură și presiune):

$$\Delta H = \sum H_{\text{produși}} - \sum H_{\text{reacțanți}}$$

Cum valorile absolute ale entalpiilor diferitelor substanțe sunt mai greu de determinat, de obicei se recurge la determinarea experimentală a entalpiilor de reacție.

Reacțiile sunt exoterme în cazul în care entalpia totală a reactanților este mai mare decât entalpia totală a produșilor, deci când variația de entalpie este mai mică decât zero, deci  $\Delta H < 0$ , și invers,  $\Delta H > 0$ , în cazul proceselor endoterme.

Diferența de entalpie reprezintă căldura de reacție cedată mediului înconjurător sau absorbită din mediul înconjurător (în cazul proceselor endoterme).

Variația de entalpie a sistemului în reacția de sinteză a unui mol de substanță din elementele componente o reprezintă căldura de formare. Pentru a obține mărimi echivalente, compușii și elementele din care aceștia se formează sunt considerați în condiții standard (1 atm și 25°C), convențional entalpia unui element fiind considerată zero.

Entalpia de formare este o măsură a stabilității substanțelor (respectiv a interacțiilor din substanța respectivă, dintre atomi sau ioni).

Variațiile de energie care însoțesc reacțiile chimice se datoresc și ruperii legăturilor dintre atomii sau ionii reactanților și formării de noi legături chimice dintre aceștia.

În general scindarea legăturilor chimice este însoțită de absorbție de energie, deci un fenomen endoterm iar formarea de legături chimice un fenomen exoterm. În funcție de predominarea unuia sau altuia dintre efecte reacțiile vor fi exoterme sau endoterme.

Căldura de reacție la presiune constantă ( $\Delta H$ ) la care au loc cea mai mare parte a reacțiilor chimice, se măsoară cu un calorimetru deschis, pentru ca presiunea să fie menținută constantă.

Măsurătorile calorimetrice au la bază determinarea variațiilor de temperatură a sistemelor cercetate în calorimetre cu o manta care nu permite schimbul de căldură (calorimetre adiabactice).

### 5.1. Constanta calorimetrului

La introducerea unui corp cald în apă aflată într-un calorimetru căldura acestuia este preluată nu numai de apă ci și de vasul calorimetric, agitator și termometru.

Acest fapt necesită stabilirea capacității calorice a sistemului calorimetric, cunoscut sub denumirea de constanta calorimetrului ( $K$ ) sau echivalentul în apă al calorimetrului.

Constanta calorimetrului, care se determină în mod obișnuit experimental, corespunde sumei produselor dintre masele și căldurile specifice ale tuturor componentelor sistemului calorimetric.

#### 5.1.1. Determinarea constantei calorimetrului

În calorimetrul respectiv se introduc  $50 \text{ cm}^3$  de apă distilată, căreia i se măsoară temperatura ( $t_1$  °C) la circa 2-3 minute după ce a fost introdusă în calorimetru. Peste apa aflată la temperatura  $t_1$  în calorimetru se introduc brusc  $30 \text{ cm}^3$  apă distilată încălzită la temperatura  $t_2$  °C (de circa 90 °C). Se agită conținutul calorimetrului și se citește temperatura (cu același termometru) din minut în minut până ce se stabilește temperatura cea mai mare,  $t_3$ , la care a ajuns sistemul.

Căldura cedată de cei  $30 \text{ cm}^3$  de apă distilată,  $30(t_2 - t_1)$  a fost preluată de  $(50 + K)$  grame de apă ( $K$  este echivalentul în apă al calorimetrului, respectiv constanta calorimetrului) având loc o ridicare a temperaturii întregului sistem cu  $(t_3 - t_1)$  °C.

Considerând căldura specifică, exprimată în calorii și densitatea apei egală cu unitatea, se poate scrie:

$$30(t_2 - t_1) = (t_3 - t_1)(50 + K)$$

de unde se scoate valoarea lui K.

## 5.2. Determinarea căldurii de dizolvare și hidratare

Căldura de dizolvare reprezintă căldura care se degajă sau se absoarbe la dizolvarea unei substanțe.

Procesul de dizolvare este endoterm când energia consumată pentru desprinderea ionilor sau moleculelor din rețea este mai mare decât energia eliberată în interacțiunile moleculelor sau ionilor cu dizolventul și este exoterm când energia consumată pentru desprinderea ionilor sau moleculelor din rețea este mai mică decât energia eliberată la interacția ionilor sau moleculelor cu dizolventul.

În lucrarea de față se va determina căldura molară de dizolvare și de hidratare a sulfatului de cupru (căldura degajată la dizolvarea unui mol de substanță).

În acest scop se va determina inițial efectul termic al reacției de dizolvare al sulfatului de cupru anhidru care este dat de suma dintre căldura de hidratare a sulfatului de cupru și cea de dizolvare a sulfatului de cupru hidratat cu cinci molecule de apă. Determinarea ulterioară a efectului termic al reacției de dizolvare al sulfatului de cupru hidratat permite stabilirea căldurii de hidratare.

În calorimetrul cărui s-a determinat constanta calorimetrică, se introduc  $75 \text{ cm}^3$  apă distilată. Se notează temperatura rămasă constantă pentru apa distilată ( $t_1$  °C).

În apa din calorimetru se adaugă o cantitate determinată de circa 2,5 g sulfat de cupru anhidru (măsurată cu precizie la

balanța analitică). După agițarea conținutului calorimetrului (în vederea accelerării procesului de dizolvare) se citește temperatura acestuia (din 30 în 30 de secunde) până când rămâne constantă la  $t_2^{\circ}\text{C}$ .

Considerând căldura specifică a soluției obținute egală cu unitatea, exprimată în calorii, și ținând cont că masa  $m_1$  a soluției este dată de suma dintre masa apei (75 g) și masa sulfatului de cupru anhidru introdus cât și de constanta calorimetrului din relația calorimetrică:

$$q_1 = m_1 c (t_2 - t_1) + K(t_2 - t_1)$$

se determină suma căldurii de hidratare și dizolvare pentru cantitatea de sulfat de cupru anhidru introdusă. Raportând valoarea lui  $q_1$  la mol se obține suma căldurilor molare de hidratare a sulfatului de cupru anhidru și de dizolvare a sulfatului de cupru pentahidratat.

Determinând efectul termic al procesului de dizolvare al sulfatului de cupru pentahidratat și calculând căldura molară de dizolvare  $q_2$ , se determină căldura molară de hidratare ( $q_1 - q_2$ ).

În acest sens se repetă operația de mai sus cu o cantitate de circa 3 g de sulfat de cupru pentahidratat. Se notează asemănător temperatura (din 30 în 30 de secunde) până când aceasta rămâne constantă,  $t_2'$ . Ținând cont de temperatura inițială  $t_1'$  a celor 75 cm<sup>3</sup> apă distilată, de masa  $m_2$  a soluției și valoarea constantei calorimetrului, din relația calorimetrică:

$$q_2 = m_2 c (t_2' - t_1') + (t_2' - t_1')K$$

se determină căldura de dizolvare pentru cantitatea de sulfat de cupru pentahidratat luat în lucru. Valoarea lui  $q_2$  se raportează la un mol de sulfat de cupru pentahidratat, obținându-se căldura molară de dizolvare.

### 5.3. Determinarea căldurii de neutralizare

Intr-un vas calorimetric (cu constanta calorimetrică  $K$  cunoscută) se introduc  $50 \text{ cm}^3$  soluție  $\text{HCl}$   $0,5 \text{ n}$  și în alt calorimetru  $50 \text{ cm}^3$  soluție  $\text{NaOH}$   $0,5 \text{ n}$ . Se notează temperatura soluției de hidroxid de sodiu ( $t_1$ ) și a celei de acid clorhidric ( $t_2$ ).

Soluția de hidroxid de sodiu aflată la  $t_1$  °C se toarnă peste soluția de acid clorhidric aflată la  $t_2$  °C. Se agită, după care se determină temperatura maximă  $t_3$  obținută în urma reacției de neutralizare.

Cantitatea de căldură care se degajă în această reacție de neutralizare se calculează cu relația calorimetrică:

$$q = (t_3 - t_1)50 + (t_3 - t_2)(50 + K)$$

în care căldurile specifice ale celor două soluții sunt considerate egale cu unitatea.

Reportându-se valoarea lui  $q$  la un mol de acid (sau de bază) se va calcula căldura molară de neutralizare ( $\Delta H$ ).

## 6. CINETICA CHIMICA

Termodinamica chimică care studiază variația energiei sistemelor chimice în cursul transformărilor lor, nu dă informații despre viteza de reacție și nici asupra naturii transformărilor.

Cinetica chimică, în sensul restrâns al cuvântului, studiază viteza reacțiilor chimice. Cunoașterea vitezei reacțiilor chimice, în anumite condiții date, este esențială pentru descrierea lor. Sunt reacții termodinamic posibile care decurg cu viteze atât de mici încât își pierd din importanță. Multe substanțe sau amestecuri de substanțe sunt practic inerte chimic față de transformări posibile termodinamic. Această inerție chimică are în multe cazuri o importanță deosebită. Astfel numeroase substanțe cum ar fi combustibilii, elementele și multe alte substanțe organice, pot fi conservate în contact cu oxigenul din aer numai datorită inerției moleculelor lor. Dacă starea de echilibru a interacției multor din aceste substanțe cu oxigenul din aer s-ar stabili repede, viața pe planetă ar fi imposibilă.

Unele reacții au loc cu viteze foarte mari, practic fiind instantanee (reacțiile dintre ioni, reacțiile dintre acizii și bazele obișnuite și unele reacții la temperaturi foarte mari). Alte reacții decurg cu viteză mică, măsurabilă (reacții în care se desfac sau se refac covalențe). Inerția chimică a moleculelor este de fapt o inerție a legăturilor covalente care unesc atomii în moleculă și depinde de structura moleculelor.

Studiul vitezelor de reacție a arătat că multe reacții chimice nu sunt riguros reprezentate prin ecuațiile chimice obișnuite. Acestea din urmă, în multe cazuri, exprimă decât raportul stoichiometric între starea inițială și cea finală a moleculelor



oare reacționează. Cele mai multe reacții chimice sunt procese complicate, decurgând în mai multe etape consecutive, așa numitele reacții elementare, cu apariția unor intermediari. Cunoașterea etapelor intermediare pe care le parcurge un sistem într-o transformare chimică, constituie ceea ce se numește mecanism de reacție, ce se poate stabili și pe baza studiului vitezelor de reacție.

### Viteza de reacție

Se numește viteză de reacție,  $v$ , descreșterea concentrației molare,  $c$ , a reactanților în unitatea de timp,  $t$ , dată de valoarea limită a raportului: cantitatea de reactanți consumați/timp, derivată în raport cu timpul a concentrației desorescând:

$$v = - \frac{dc}{dt}$$

sau, ceea ce este același lucru, derivata concentrației crescând,  $x$ , a unuia dintre produși în raport cu timpul:

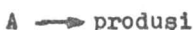
$$v = \frac{dx}{dt} = - \frac{dc}{dt}$$

Această definiția are la bază faptul că viteza de reacție este proporțională cu frecvența ciocnirilor dintre molecule, care la rândul ei este proporțională cu concentrația reactanților.

Viteza variind cu temperatura trebuie măsurată la o temperatură constantă.

### Ordin de reacție

- Reacții de ordinul I, sunt reacțiile cele mai simple la care participă un singur reactant:



În acest caz ecuația cinetică este:

$$v = - \frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A$$

- Reacții de ordinul II, adică reacțiile între două mole-

cule:



În aceste reacții descreșterea concentrației lui A fiind egală cu descreșterea concentrației lui B (la interacția unui mol din A cu un mol din B), ecuația cinetică este:

$$v = - \frac{dc_A}{dt} = - \frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot c_B$$

Pentru  $c_A = c_B = c$ , ecuația devine:

$$v = - \frac{dc}{dt} = k_2 c^2$$

- Ecuațiile cinetice pentru reacții de ordin superior se deduc în mod similar.

### Constante de viteză

Constanta de proporționalitate din ecuațiile cinetice de mai sus este numită viteză specifică sau constantă de viteză.

Constanta de viteză reprezintă viteza reacției pentru cazul în care concentrația fiecărui reactant este egală cu unitatea.

Fiind independentă de concentrație, constanta de viteză,  $k$ , este o proprietate constantă și o caracteristică a reacției servind la determinarea ordinului de reacție.

În acest sens se calculează expresia constantei, prin integrarea ecuațiilor cinetice. Se calculează apoi valorile constantei la diferite intervale de timp, pentru a stabili pentru care din ecuațiile integrate  $k$  este constant. Dacă obținem valori constante pentru  $k_1$  reacția este de ordinul I și de ordinul II pentru valori constante ale lui  $k_2$  etc.

### Reacții de ordinul I

Pentru a integra ecuația cinetică de ordinul I se notează cu  $a$  concentrația inițială în mol/litru a substanței A și cu  $x$  numărul de moli de substanță A care a reacționat, obținând concentrația reactantului A, rămas nereacționat la timpul  $t$ , de

a-x și ecuația cinetică:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)$$

sau 
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

Integrând obținem:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad [t^{-1}]$$

sau trecând la logaritmi zecimali:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad [t^{-1}]$$

unde t este timpul măsurat în secunde, minute sau ore.

Cum  $a/a-x$ , raportul concentrațiilor este un număr fără dimensiuni, este independent de unitățile în care sunt exprimate concentrațiile. Mai mult, în locul concentrațiilor se pot introduce orice mărimi determinate experimental care sunt proporționale cu concentrațiile, ca de exemplu: volumul de reagent folosit la titrare, intensitatea unei linii spectrale, indicele de refracție etc.

O proprietate caracteristică a reacțiilor de ordinul I este că timpul în care reacționează o anumită fracție din cantitatea inițială este o constantă a reacției independentă de concentrația inițială.

Uzual se determină timpul în care se consumă jumătate din cantitatea de reagent, constanta cunoscută sub numele de timp de înjumătățire ( $t_{1/2}$ ).

Valoarea acestuia se poate obține introducând în relația de mai sus  $x = a/2$  când se obține:

$$k_1 = \frac{2,303}{t_{1/2}} \log 2 = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

Cunoscând deci valoarea timpului de înjumătățire ( $t_{1/2}$ ) se poate calcula, în acest caz, ușor, valoarea lui  $k_1$ .

### Reacții de ordinul II

În mod similar, pentru a integra ecuația cinetică de ordinul II vom nota cu  $a$  și  $b$  concentrațiile inițiale, în mol/litru, de A și B și cu  $x$  concentrația de A sau B care a reacționat după timpul  $t$ , la care concentrația reactantului A devine  $a-x$  iar a reactantului B,  $b-x$ . În acest caz ecuația cinetică obținută, prin integrare conduce la expresia lui  $k_2$ :

$$k_2 = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad \left[ \text{conc.}^{-1} \cdot \text{timp}^{-1} \right]$$

sau trecând la logaritmi zecimali obținem:

$$k_2 = \frac{2,303}{t(b-a)} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad \left[ \text{conc.}^{-1} \cdot \text{timp}^{-1} \right]$$

În cazul în care cele două molecule sunt identice sau în cazul în care concentrațiile celor doi reactanți sunt egale ( $c_A = c_B = a$ ) obținem:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad \left[ \text{conc.}^{-1} \cdot \text{timp}^{-1} \right]$$

Valoarea constantei de viteză de ordinul II ( $k_2$ ) spre deosebire de valoarea constantei de viteză de ordinul I ( $k_1$ ) depinde de unitățile în care sunt exprimate concentrațiile.

### Reacții de ordin superior

În aceste cazuri se folosesc metode similare pentru determinarea constantelor de viteză.

### Molecularitate și ordin de reacție

Ecuațiile chimice (ecuațiile stoechiometrice) care descriu un proces chimic ne informează despre natura, cantitățile de reactanți și produși de reacție.

Studiul cinetic al reacțiilor chimice, în special determinarea ordinului de reacție, constituie un prim pas spre cunoașterea mecanismului de reacție, a intimității acestui proces.

Astfel, de exemplu, într-o reacție în care:



se poate presupune cu foarte mare probabilitate că această reacție considerată de ordinul II are loc prin ciocnirea bimoleculară a unei molecule A cu o moleculă B. În acest sens la începutul studiilor cinetice, s-a crezut că ordinul de reacție este egal cu molecularitatea reacției, adică cu numărul de molecule ce conduc la desfășurarea acestei reacții.

Intr-o reacție:



în care a și b sunt coeficienții stoechiometrici ai reactanților A și B, viteza de reacție va fi dată de relația:

$$v = k[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}$$

unde  $[A]$  și  $[B]$  sunt concentrațiile molare ale lui A și B,  $n_A$  și  $n_B$  puterile la care apar concentrațiile molare ale lui A și B definite ca ordine parțiale de reacție (față de componentul A sau B). Ordinul total de reacție se obține însumând ordinele parțiale  $n_A + n_B = n$ .

Ordinele parțiale de reacție  $n_A$  și  $n_B$  diferă uneori de coeficienții stoechiometrici a și b.

Suma coeficienților  $a+b = m$  reprezintă molecularitatea reacției.

Aceste două mărimi: ordin de reacție și molecularitate coincid numai în cazurile reacțiilor elementare foarte simple.

Multe reacții chimice nu sunt procese simple ci sunt o succesiune de mai multe reacții elementare consecutive, în care produsul primei reacții elementare este un reactant în cea de a doua etc. Între reactanți și produșii de reacție apar în cele mai multe cazuri intermediari, care uneori sunt izolebili, dar de cele mai multe ori sunt specii chimice instabile, presupuse, și chiar dovedite printr-o complexitate de metode.

Reacțiile elementare care definesc reacția finală, pot avea viteze diferite și pot fi de ordine diferite. Reacția elementară care va avea viteza cea mai mică și care va determina viteza globală a procesului este numită de aceea reacție determinantă de viteză.

Când un proces cuprinde o succesiune de mai multe reacții elementare, fiecare cu viteza sa și ordinul său de reacție, ecuația globală a întregului proces este rezultanta cineticilor particulare ale tuturor reacțiilor elementare. Se explică astfel faptul că ecuațiile cinetice ale mai multor procese chimice nu se încadrează în schema simplă a ecuațiilor de ordinul I, II, III ș.s.m.d. valabile numai pentru reacții elementare.

Studiul cinetic al reacțiilor chimice a permis elaborarea unor concluzii privitoare la natura intermediarilor instabili sau stabili care intervin în procesele chimice studiate, deci practic stabilirea unui foarte probabil mecanism de reacție.

Determinarea experimentală a ordinului de reacție pentru reacția de hidroliză a acetatului de metil (sau acetatului de etil) în mediu bazic, cu hidroxid de sodiu

Pentru a determina ordinul acestei reacții se va determina experimental valoarea numerică a constantei de viteză și se va stabili pentru ce ecuație cinetică integrală valorile rămân constante. Ecuația cinetică pentru care se menține aceeași valoare a constantei de viteză ne va da ordinul de reacție.

Metoda constă în esență în determinarea valorii  $x$  a numărului de moli care au reacționat, concentrațiile  $a$  și  $b$  fiind cunoscute, prin prepararea unor soluții de molaritate riguroasă.

În acest sens se vor prepara 500 ml soluție acetat de metil ( $d_4^{20} = 0,928$ ) de concentrație  $5 \cdot 10^{-3}$  M și 500 ml soluție de hidroxid de sodiu  $10 \cdot 10^{-3}$  M căreia i se stabilește, după preparare,

prin titrare cu acid sulfuric 0,01 n (cu titrul cunoscut) molaritatea exactă (vezi cap. soluții).

Cele două soluții termostatate la 25°C se amestecă într-un balon cotat de 1 litru socotind momentul amestecării ca timpul zero.

Din acest balon cotat se scot, cu pipeta, probe de 20 cm<sup>3</sup> la diferite intervale de timp și se titreză în prezență de indicator (metilorange sau fenolftaleină) hidroxidul de sodiu rămas nereacționat, cu o soluție de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 n cu titrul cunoscut.

Descreșterea concentrației molare a NaOH corespunde concentrației x, în moli, de acetat de metil reacționat. Se vor efectua mai multe determinări care vor fi trecute în tabelul următor:

t	b-x	x	a-x	k
timp	NaOH	ester	ester	calculat
minute	titrat	reacționat	nereacționat	după ecuația
	mol/l	la timpul t	la timpul t	reacției de
		mol/l		ordinul II
0				
5				
10				
20				
40				
60				
120				
150				

## 7. SOLUTII

Soluțiile sunt amestecuri omogene, formate din două sau mai multe substanțe ale căror proprietăți variază în mod continuu odată cu raportul dintre componenți.

Din punct de vedere al stării de agregare se disting amestecuri omogene lichide, solide și gazoase. Dintre amestecurile disperse, o importanță deosebită prezintă cele în care mediul de dispersie este lichid, deosebindu-se:

- soluție de gaz în lichid;
- soluție de lichid în lichid;
- soluție de solid în lichid.

În orice soluție se disting două componente principale: substanța dizolvată numită solvat sau dizolvat și dizolventul sau solventul în masa căruia este dispersat în mod uniform solvatul (cel mai uzual solvent este apa).

Raportul dintre cantitatea de solvent și solvat într-o soluție se exprimă prin concentrație. Concentrația soluțiilor ne indică cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate de soluție sau dizolvent.

Concentrația soluțiilor se exprimă prin mai multe moduri:

- Concentrație procentuală (%), ne indică cantitatea, în grame, de substanță dizolvată ce este conținută în 100 g soluție respectiv:

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

unde:  $m_d$  = masa substanței dizolvate;

$m_s$  = masa soluției.



- Concentrația molară (molaritatea -  $m$ ), ne indică numărul de moli de substanță dizolvată (solut) conținuți într-un litru de soluție, respectiv:

$$m = \frac{m_d}{Mv}$$

unde  $m_d$  este masa de solut de masă moleculară  $M$  dizolvată în  $v$  litri soluție.

- Concentrația normală (normalitatea -  $n$ ), ne indică numărul de echivalenți gram (vali) de solut conținuți într-un litru de soluție, respectiv:

$$n = \frac{m_d}{E \cdot v}$$

- Concentrația molară (molalitatea -  $m_1$ ), ne indică numărul de moli de substanță dizolvată în 1000 g solvent, respectiv:

$$m_1 = \frac{m_d \cdot 1000}{M \cdot m_s}$$

unde  $m_d$  este masa de solut cu masa moleculară  $M$  dizolvate în  $m_s$  grame de solvent.

În afară de aceste moduri de exprimare a concentrației, în practica de laborator se folosește, în același scop și noțiunea de titrul soluției. Titrul unei soluții reprezintă cantitatea de substanță (în grame) conținută în  $1 \text{ cm}^3$  de soluție.

### 7.1. Prepararea soluțiilor

Prepararea unei soluții se poate face în mai multe moduri:

- dintr-o probă cântărită de substanță și apă;
- dintr-o soluție de o anumită concentrație și apă;
- din două soluții de concentrații diferite.

Soluțiile obținute dintr-o probă cântărită de substanță solidă, pot fi soluții etalon și soluții aproximative. Soluțiile etalon sunt acelea pentru a căror preparare se folosesc substanțe

foarte pure și nesalterabile în contact cu aerul (de exemplu soluțiile de acid oxalic). Titrul lor corespunde valorii teoretice.

În cazul soluțiilor aproximative, titrul se determină experimental cu ajutorul soluțiilor etalon. Numărul care ne indică de câte ori o soluție este mai concentrată sau mai diluată decât soluția de concentrație exactă, se numește factorul (f) soluției

$$F = \frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{teor}}}$$

Din definiția factorului rezultă că în cazul soluțiilor etalon valoarea acestuia este 1.

Factorul unei soluții se determină fie prin raportul  $T_{\text{exp}}/T_{\text{teor}}$  fie din relația:

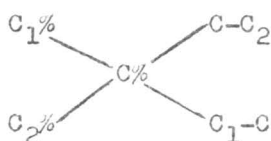
$$V_A \cdot F_A = V_B \cdot F_B$$

unde  $V_A$ ,  $F_A$  sunt numărul și factorul soluției aproximative iar  $V_B$  și  $F_B$  sunt volumul și factorul soluției etalon.

În cazul soluțiilor obținute prin diluare sau prin amestecarea soluțiilor de diverse concentrații, calculul cantităților de soluție necesare se face cu ajutorul regulii amestecurilor.

Presupunem că avem la dispoziție două soluții, 1 și 2, de concentrații  $C_1\%$  și  $C_2\%$  din care vrem să preparăm o anumită cantitate de soluție de concentrație intermediară  $C\%$  ( $C_1\% > C\% > C_2\%$ ).

Se aplică regula amestecurilor care pentru cazul luat în



discuție se reduce la o schemă simplă ce permite rezolvarea directă a calculului, determinându-se masa fiecărei so-

luții necesare obținerii soluției de concentrație  $C\%$ . Astfel,  $(C-C_2)$  reprezintă părți (în greutate) din soluția de concentrație  $C_1\%$  ce trebuie amestecate cu  $(C_1-C)$  părți în greutate din soluția de concentrație  $C_2\%$  pentru a obține o soluție de concentrație  $C\%$ . Pentru a stabili volumele soluțiilor de concentrație

$C_1\%$  și  $C_2\%$  necesare, se împart masele  $(C-C_2)$  și  $(C_1-C)$  la densitățile soluțiilor respective.

Această regulă se aplică și în cazul amestecării unei soluții cu apă (când în locul valorii lui  $C_2\%$  se pune zero) cât și în cazul amestecării soluțiilor a căror concentrație este exprimată ca normalitate sau molaritate cu condiția ca toate concentrațiile introduse în schemă să fie exprimate în același mod.

#### 7.1.1. Prepararea soluției de sulfat de cupru 4,1%

Se calculează cantitatea de sulfat de cupru cristalizat cu cinci molecule de apă necesară pentru a prepara 60 g soluție de sulfat de cupru 4,1%. Se cântărește sulfatul de cupru cristalizat cu cinci molecule de apă, la balanța analitică, iar apa distilată necesară se măsoară cu cilindrul gradat. Soluția se prepară într-un pahar Berzelius (se amestecă cu bagheta). Soluția preparată se introduce în sticla de reactivi.

#### 7.1.2. Prepararea soluției decinormale de hidroxid de sodiu

Se calculează cantitatea de hidroxid de sodiu necesară pentru a prepara  $200 \text{ cm}^3$  soluție 0,1 n hidroxid de sodiu (sau  $250 \text{ cm}^3$  - în funcție de volumul balonului cotat). Întrucât hidroxidul de sodiu nu este o titrosubstanță (se carbonatesază și absoarbe apa din aer), soluția care se va prepara va fi aproximativ 0,1 n. Normalitatea ei exactă se va determina ulterior prin stabilirea experimentală a titrului și factorului pentru această soluție.

Hidroxidul de sodiu necesar preparării soluției se cântărește pe sticlă de ceas, la balanța farmaceutică și se va introduce în balonul cotat respectiv.

### 7.1.3. Prepararea soluției decinormale de acid sulfuric

Pentru prepararea soluției decinormale de acid sulfuric se va calcula volumul de acid sulfuric de concentrație 96% ( $d=1,84 \text{ g/cm}^3$ ) necesar pentru a prepara  $20 \text{ cm}^3$  soluție  $0,1 \text{ n}$  acid sulfuric (sau  $250 \text{ cm}^3$ , în funcție de volumul balonului cotat).

Se introduce apă distilată în balonul cotat (jumătate din volum) și se adaugă cu picătura și agitând continuu volumul de acid sulfuric necesar, după care se aduce cu apă distilată până la cotă.

Intrucât acidul sulfuric nu este o titrosubstanță, soluției preparate (aproximativ  $0,1 \text{ n}$ ) urmează să i se determine normalitatea, respectiv titrul și factorul.

### 7.2. Determinarea concentrației (titrului) unor soluții de acizi și baze

Determinarea concentrației unei soluții se face comod și rapid cu ajutorul analizei volumetrică.

Prin analiză volumetrică se determină volumul de reactiv B consumat de substanța analizată A într-o reacție chimică dată (de neutralizare, oxido-reducere sau precipitare).

Reactivul, de concentrație exact cunoscută, este adăugat în cantitatea strict necesară pentru reacția care are loc. În acest mod, pe baza ecuației chimice, din volumul de reactiv B se determină cantitatea de substanță A.

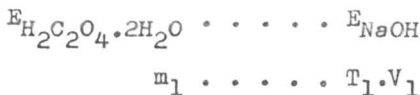
Stabilirea sfârșitului reacției (punctului de echivalență) se determină practic cu ajutorul indicatorilor. Indicatorii sunt substanțe care își modifică brusc culoarea la adăugarea în plus a celei mai mici cantități de reactiv.

7.2.1. Determinarea concentrației (titrului) soluției decinormale de hidroxid de sodiu

Stabilirea titrului soluției 0,1 n de hidroxid de sodiu se poate face folosind ca titrosubstanță acidul oxalic solid. Se cântărește cu precizie, la balanța analitică, circa 0,2 g acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă și se introduce într-un pahar conic (Erlenmeyer) de 250 cm<sup>3</sup>. Se dizolvă în 40-50 cm<sup>3</sup> apă distilată, proaspăt fiartă. După răcirea soluției se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină și se titrează cu soluția decinormală (preparată anterior) până la apariția colorației slab roz. Se repetă operația de titrare până când diferența între rezultate este de ordinul a 0,05 cm<sup>3</sup>.

Biureta cu care se măsoară volumul soluției de hidroxid de sodiu trebuie să prezinte un sistem de opturare cu clemă Mohr. Înaintea introducerii soluției de hidroxid de sodiu 0,1 n, ea trebuie spălată și clătită final cu soluția ce urmează a fi introdusă în ea.

Presupunând că pentru neutralizarea a m<sub>1</sub> grame de acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă (cântărit cu precizie la a 4-a zecimală) s-au folosit V<sub>1</sub> cm<sup>3</sup> soluție de NaOH 0,1 n și știind că:



se determină titrul T<sub>1</sub> al soluției de hidroxid de sodiu 0,1 n:

$$T_1 = \frac{m_1 \cdot E_{\text{NaOH}}}{E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot V_1} = \frac{40,005 \cdot m_1}{63,034 \cdot V_1}$$

Factorul (F) soluției se determină prin raportul:

$$F_1 = \frac{T_1}{T_{\text{teor}}}$$

unde T<sub>teor</sub> = 0,0040 g/cm<sup>3</sup>.

7.2.2. Determinarea concentrației (titrului) soluției decinormale de acid sulfuric

Se folosește soluția decinormală de hidroxid de sodiu căreia i s-a determinat titrul și factorul. În acest sens se măsoară, cu biureta, 20 cm<sup>3</sup> soluție de hidroxid de sodiu decinormală care se introduce într-un pahar cu pereți conici (Erlenmeyer). Se diluează cu apă distilată (spălând totodată pereții paherului conic). Se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină și se titrează cu soluția de acid sulfuric 0,1 n până la încolor.

Se repetă operația de titrare până când diferența între rezultate este de ordinul a 0,05 cm<sup>3</sup>.

Calcularea titrului și factorului soluției de acid sulfuric 0,1 n se face printr-un raționament analog:

$$E_{H_2SO_4} \cdot \dots \cdot E_{NaOH}$$

$$x \text{ g } H_2SO_4 \cdot \dots \cdot V_{NaOH} \cdot T_{NaOH}$$

de unde:

$$x = \frac{20 \cdot T_1 \cdot 49}{40,005}$$

Titrare a celor 20 cm<sup>3</sup> soluție decinormală de hidroxid de sodiu făcându-se cu V<sub>2</sub> cm<sup>3</sup> soluție 0,1 n de acid sulfuric, titrul T<sub>2</sub> al acidului sulfuric va fi:

$$T_2 = \sqrt{\frac{x}{V_2}} \quad \text{iar factorul } F_2 = \frac{T_2}{T_{teor}}$$

unde T<sub>teor</sub> = 0,0049 g/cm<sup>3</sup>.

Factorul și respectiv titrul se poate stabili și pe baza relației:

$$V_{NaOH} \cdot F_{NaOH} = V_{H_2SO_4} \cdot F_{H_2SO_4}$$

## 8. POLARIZATIA (POLARIZAREA) IONILOR

Din valoarea coeficientului de ionicitate  $i\%$  s-a stabilit că nu există compuși care să prezinte legături pur ionice. Astfel, pentru fluorura de cesiu (formată din elementul cel mai electropozitiv, cesiul și elementul cel mai electronegativ, fluorul), coeficientul de ionicitate atinge abia valoarea de 92,5% ceea ce ne indică că nici în acest caz interacția nu este exclusiv ionică.

Faptul că distanțele interionice, stabilite experimental, erau mai mici decât suma razelor cation-anion, practic la toți compușii ionici, a determinat să se ia în considerare existența unui fenomen de deformare reciprocă a învelișurilor electronice ale ionilor. Acest fenomen, numit polarizare (sau polarizație), are ca urmare o oarecare întrepătrundere a învelișurilor electronice ale anionilor cu cele ale cationilor. Apare astfel o suprapunere parțială a orbitalilor atomici ai ionilor aflați în interacție electronică și transformare parțială a legăturii ionilor în legătură covalentă. Fenomenul a permis explicarea unei serii de proprietăți luându-se în considerare următoarele aprecieri și regularități:

- deformarea <sup>an</sup>ionilor este cu atât mai pronunțată cu cât ionii sunt mai voluminoși și cu cât sarcina negativă este mai mare;
- acțiunea polarizantă (de deformare) este cu atât mai mare cu cât sarcina ionilor pozitivi este mai mare și raza mai mică;
- în condiții de sarcină și rază identică, acțiunea polarizantă este dependentă de natura stratului electronic exterior crescând în ordinea: ioni cu înveliș de 8 electroni ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ),

ioni cu înveliș incomplet, corespunzător trecerii de la 8 la 18 electroni ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  etc.), ioni cu înveliș exterior de 18 electroni ( $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ). O acțiune similară, cu ioni ce au configurație de 18 electroni, o prezintă și ioni cu configurație electronică exterioară de 2 electroni ( $Li^+$ ) și 18+2 electroni ( $Sn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ );

- în acțiunea reciprocă, a doi ioni cu sarcini cu semne contrare, aceștia se deformează în anumite limite reciproc. Cum acțiunea polarizantă a anionului este în general neînsemnată iar deformabilitatea cationilor este foarte mică, acțiunea polarizantă a anionului asupra cationului se neglijează, luându-se în considerare numai acțiunea polarizantă a cationului asupra anionului.

Combinarea unei acțiuni polarizante puternice a unui cation cu o deformare ușoară a anionului influențează în mare măsură proprietățile compușilor.

Rapoartele față de acest fenomen de polarizare au permis explicarea calitativă a unei game largi de proprietăți și fenomene.

#### Influența polarizăției ionilor asupra solubilității, stabilității și culorii compușilor

Pentru derivații cationilor cu înveliș de 18 și 18+2 electroni, cu acțiune de polarizare pronunțată, cu anioni ușor deformabili, existența culorii este o caracteristică alături de aceea de a fi compuși cu solubilitate redusă sau foarte redusă (în funcție de scăderea gradului de ionicitate al legăturilor).

Scăderea solubilității și intensificarea culorii compușilor se amplifică pentru o acțiune de polarizare identică, cu creșterea deformabilității anionului. Astfel, decă oxizii unor cationi, cu acțiune polarizantă, sunt colorați, sulfurile lor vor



vor fi colorete mai intens (de exemplu: dacă  $\text{HgO}$  prezintă o modificare galbenă și una roșie,  $\text{HgS}$  este neagră). Același efect se constată și în cazul hidroxizilor și oxizilor aceluiași element (al cărui cation are acțiune polarizantă semnificativă). Ionul de hidroxil ( $\text{HO}^-$ ) este mai puțin deformabil ca  $\text{O}^{2-}$  datorită acțiunii de contrapolarizare a  $\text{H}^+$  asupra  $\text{O}^{2-}$ , care (fără înveliș electronic) pătrunde practic în învelișul electronic al  $\text{O}^{2-}$  determinând o scădere a deformabilității acestui ion ( $\text{HO}^-$ ). Ca urmare, este de așteptat ca hidroxizii unor astfel de elemente să prezinte nuanțe ale culorii mai deschise decât oxizii lor (astfel, în timp ce  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  este roșu-brun,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  este negru,  $\text{AgOH}$  este alb, în timp ce  $\text{Ag}_2\text{O}$  este negru etc.).

Aprecierea culorii unei combinații nu se poate face în toate cazurile după culoarea ionilor individuali în soluție. La formarea unor combinații între ionii incolori sau colorați, pot apărea schimbări sub efectul noilor ioni cu care interacționează, așa cum se va observa și în experiențele ce vor fi efectuate în cadrul acestei lucrări.

### I. Acțiunea cationilor asupra aceluiași anion ușor deformabil

#### Experiența 1

Se introduc în patru eprubete câte 2 ml soluție de:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ . Peste aceste soluții se adaugă 2-3 ml soluție  $\text{KI}$ . În eprubetele care au conținut azotat de argint și clorură mercurică, se va observa apariția de compuși insolubili (sub formă de precipitate).

Pe baza ecuațiilor reacțiilor chimice cât și a configurației electronice a cationilor, se vor interpreta fenomenele observate.

#### Experiența 2

În două eprubete se introduc câte 2 ml cromat de sodiu ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ). Peste aceste soluții se vor adăuga 2 ml de soluție

KCl - în prima și 2 ml soluție  $\text{AgNO}_3$  - în a doua eprubetă.

Ținând cont de ecuațiile reacțiilor chimice și de configurația electronică a cationilor, se vor interpreta observațiile experimentale.

### Experiența 3

Intr-o eprubetă se introduc 3 ml soluție  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  iar în altă eprubetă 3 ml soluție KI. Se adaugă soluție de KI peste soluția de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Se vor scrie ecuațiile chimice ale reacției observate și se vor interpreta ținând cont de configurația electronică a acestor doi cationi.

### Experiența 4

Precipitatul obținut în experiența 3 se filtrează pe hârtie normală. Acest precipitat, după uscare, se introduce într-un pahar Berzelius de 150 ml peste care se adaugă circa 10 ml apă. Se încălzește paharul pe sită de asbest. Se va interpreta fenomenul observat.

### Experiența 5

Intr-o eprubetă se introduc 2 ml soluție de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  sau altă sare a Fe(II) iar în alta 2 ml soluție de  $\text{AgNO}_3$ . Se adaugă în fiecare eprubetă 3 ml soluție de NaOH. Pe baza ecuațiilor reacțiilor chimice și a configurațiilor electronice a celor doi cationi, se vor interpreta fenomenele observate.

## II. Acțiunea unor cationi cu efecte polarizante puternic asupra unor anioni cu deformabilitate dificilă

### Experiența 1

În trei eprubete se introduc câte 2 ml soluție de  $\text{AgNO}_3$  și se adaugă în fiecare câte 2-3 ml soluție de: NaCl (în prima eprubetă), KBr (în a doua eprubetă) și KI (în a treia eprubetă). Pe baza configurației electronice a  $\text{Ag}^+$  și a anionilor, ținând cont de variația razelor ionice în grupele principale și de

ecuațiile reacțiilor chimice, să se interpreteze fenomenul observat, legat de solubilitatea și culoarea compușilor obținuți.

### Experiența 2

Se introduce în două eprubete soluție de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  peste care se adaugă, în prima eprubetă o soluție de NaOH (până la  $\text{pH} = 7$ ) iar în a doua eprubetă apă de hidrogen sulfurat ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc în cele două eprubete și să se interpreteze solubilitatea și culoarea compușilor formați.

## 9. REACTIILE CU MODIFICAREA STĂRII DE OXIDARE A

### ELEMENTELOR

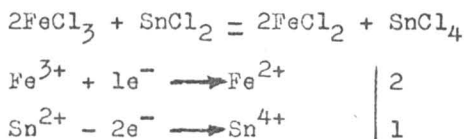
Termenul de oxidare a fost inițial folosit pentru a descrie reacțiile chimice în care oxigenul este captat la (sau hidrogenul îndepărtat de la) un element sau compus. Procesul invers, comportând îndepărtarea oxigenului (sau captarea hidrogenului) a fost numit reducere.

Recunoașterea prezenței ionilor în soluții apoase a reprezentat un prim pas în acceptarea concepției "ion-electron" asupra oxidării și reducerii. Această concepție consideră aceste procese ca implicând un transfer de electroni de la un ion la altul sau de la un atom la un ion și invers. În acest sens oxidarea corespunde unei cedări de electroni de către un atom sau ion iar reducerea o acceptare de electroni de către un atom sau ion. Procesele de oxidare și reducere sunt simultane. Astfel, într-o reacție chimică o substanță suferă un proces de oxidare pe seama altei substanțe care se reduce. Substanța care induce oxidarea este numită agent oxidant, ea reducându-se (acceptând electroni de la substanța care se oxidează), iar substanța care acționează ca un agent reducător, cedând electroni, deci care induce reducerea, se oxidează. Este important de menționat că denumirea de agent oxidant și reducător este relativă, respectiv acțiunea de oxidare sau reducere este în funcție de natura substanțelor implicate în aceste reacții.

O înțelegere satisfăcătoare a proceselor de oxido-reducere și o caracterizare amănunțită a acestor sisteme redox, implică cunoașterea potențialelor de electrod ale sistemelor respective în condiții standard. Potențialul standard al unui sistem indife-

rent de natura acestuia, poate defini complet proprietățile oxidante sau reducătoare ale unui sistem față de un alt sistem redox cărui, de asemenea, i se cunoaște potențialul de electrod în condiții standard. Cu cât un astfel de sistem redox prezintă un potențial de electrod mai mic (mai negativ), cu atât acesta prezintă un caracter reducător mai pronunțat și cu cât potențialul are valori mai mari (mai pozitive - prin convenție), cu atât caracterul oxidant este mai pronunțat.

Astfel, dacă considerăm interacția dintre o soluție de clorură de fier(III) și o soluție de clorură de staniu(II), putem conchide că în această interacție clorura de staniu(II) (cu o valoare a potențialului standard de electrod pentru sistemul de ioni  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  de numai 0,15 V, mai mic decât a sistemului de ioni  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de 0,76 V respectiv datorită tendinței mai mari a  $\text{Sn}^{2+}$  de a trece în  $\text{Sn}^{4+}$  decât a  $\text{Fe}^{2+}$  de a trece în  $\text{Fe}^{3+}$ ), va acționa ca agent reducător față de clorura de fier(III) sau, altfel spus, clorura de fier(III) (cu potențialul standard de electrod pentru sistemul de ioni  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de 0,76 V, deci mai mare față de valoarea potențialului standard de electrod a sistemului de ioni  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ ) va funcționa ca agent oxidant față de clorura de staniu(II). Reacțiile dintre cele două substanțe și schimbul electronic ce are loc, poate fi ilustrat de ecuațiile:



Dacă în acest caz clorura de fier(III) a acționat ca agent oxidant față de clorura de staniu(II), valoarea mai mică a potențialului de electrod pentru sistemul de ioni  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (0,76 v) față de valoarea potențialului de electrod pentru alte sisteme de ioni cum ar fi  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$  (de 1,52 V) cu  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (de 1,33 V)

indică acțiunea puternic reducătoare a sărurilor de fier(II), atât față de permanganatul de potasiu cât și față de bicromatul de potasiu în mediu acid. Diferența mare între potențialele de electrod standard ale sistemelor respective explică deplasarea echilibrului de reacție spre dreapta. Deplasarea fiind practic totală, reacțiile decurg cantitativ, fapt care a făcut ca ele să stea la baza dozării ionilor  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

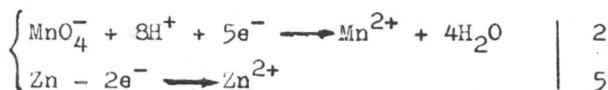
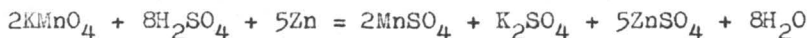
În cele ce urmează, pe baza potențialelor standard de oxido-reducere pentru ioni în soluții apoase (de concentrație 1 M la 25°C), date în anexa 1, se vor executa și interpreta o serie de procese de oxido-reducere.

### 9.1. Reacții inițiate de agenți reducători

#### 9.1.1. Reduceri cu hidrogen activ (hidrogen în stare născândă)

##### 9.1.1.1. Reducerea permanganatului de potasiu

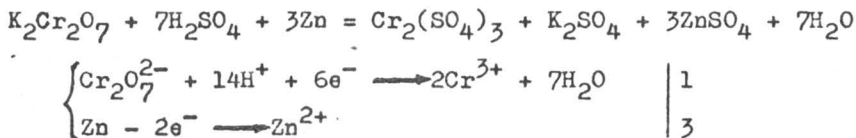
Introducând într-o eprubetă care conține circa 2-3 ml soluție de permanganat de potasiu n/200, o cantitate egală de acid sulfuric 20% și câteva granule de zinc, se observă trecerea de la culoarea violetă, caracteristică ionului permanganat, la incolor-roz, caracteristică ionului de mangan divalent. Soluția de acid sulfuric reacționează cu granulele de zinc punând în libertate hidrogen în stare născândă, care reduce în mediu acid permanganatul de potasiu:



##### 9.1.1.2. Reducerea dicromatului de potasiu

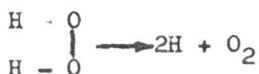
Prin introducerea zincului metalic într-o eprubetă care conține circa 3-4 ml soluție de dicromat de potasiu n/200 și o cantitate

tate egală de acid sulfuric (1:5), se observă trecerea de la culoarea portocalie, caracteristică ionului dicromat, la culoarea verde, caracteristică ionului de crom(III). În această reacție, hidrogenul activ rezultat în urma interacției dintre acidul sulfuric și zinc, reduce dicromatul de potasiu conform ecuației:

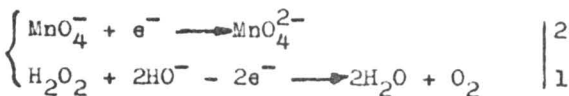
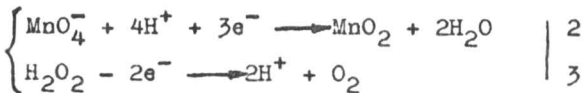
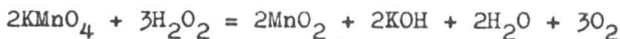
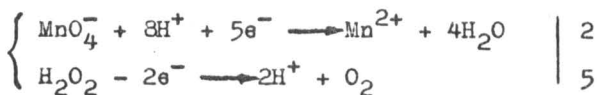


### 9.1.2. Reduceri inițiate de apa oxigenată

Față de agenții oxidanți puternici, apa oxigenată funcționează ca agent reducător, atât în mediu alcalin cât și în mediu acid. Ca reducător, apa oxigenată se descompune astfel:



Reducerea permanganatului de potasiu în mediu acid, neutru sau bazic. Reacțiile decurg conform ecuațiilor:

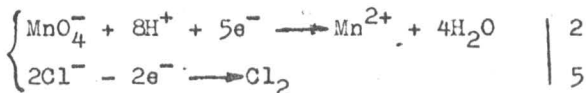
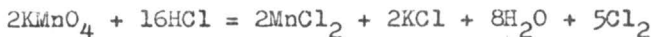


Aceste reacții se execută în eprubete prin adăugarea a circa 2-3 ml de apă oxigenată 3% peste circa 3-5 ml de permanganat de potasiu n/200 la care s-au adăugat 2-3 ml hidroxid de potasiu 5%

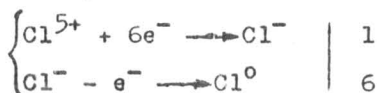
(sau de sodiu) respectiv acid sulfuric 20% (după caz).

### 9.1.3. Reduceri inițiate de hidracizi

Reducerea permanganatului de potasiu de către acidul clorhidric. Reacția decurge conform ecuației:



Este necesară o cantitate mai mare de acid clorhidric deoarece acidul clorhidric este atât reducătorul cât și furnizorul ionilor de hidrogen. În locul permanganatului de potasiu se poate folosi permanganatul de sodiu sau alți agenți oxidanți cum ar fi cloratul de potasiu sau de sodiu:



Această reacție de reducere se execută sub nișă folosind o instalație formată dintr-un balon Würtz în care se introduce agentul oxidant, permanganatul de potasiu sau cloratul de potasiu. Agentul reducător, acidul clorhidric concentrat 37% se introduce în balonul Würtz prin intermediul unei pâlnii picurătoare cu robinet. Aparatura se montează conform figurii alăturate.

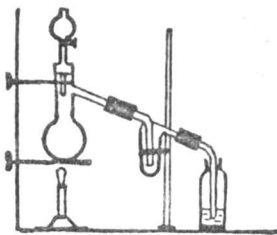


Fig. 4

Clorul gazos obținut în urma reacției este trecut printr-un vas spălător care conține apă, pentru a reține urmele de acid clorhidric gazos antrenat de clor. Clorul obținut pe această cale se barbotează într-un vas cu apă preparându-se

în felul acesta apă de clor. Apa de clor se folosește într-o experiență ulterioară în care se va scoate în evidență caracterul



oxidant al apei de clor. Acest procedeu permite obținerea unui curent de clor care se degajă lent și regulat la rece, iar la sfârșit, produșii care reacționează se supun unei încălziri ușoare.

Pentru a nu se produce o dezvoltare prea puternică de clor, permanganatul de potasiu se amestecă cu dioxid de mangan.

Pentru obținerea unor cantități mici de clor această exper-



riență se poate executa și într-o eprubetă prevăzută cu tub de degajare, așa cum se evidențiază în figură elăturată:

Fig. 5 9.1.4. Reduceri inițiate de acidul azotos

Acidul azotos se cunoaște numai în soluții apoase diluate și reci. Sărurile acestui acid, azotiții sau nitriții, sunt stabili și toxici.

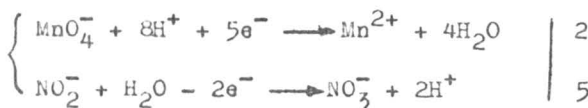
Azotiții nu sunt stabili în soluții apoase, ei oxidându-se în prezența oxigenului din aer la azotații corespunzători.

Acizii concentrați descompun azotiții cu degajare de vapori bruni.

Acidul azotos și azotiții manifestă atât proprietăți reducătoare cât și oxidante.

Reducerea permanganatului de potasiu.

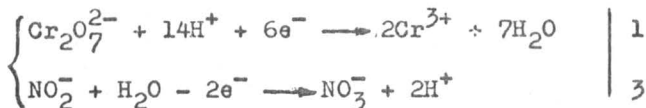
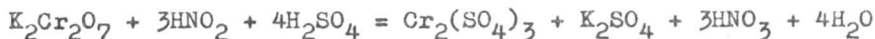
Reducerea permanganatului de potasiu cu acid azotos (sau azotiți în mediu acid) decurge conform ecuației:



Experiența se execută în eprubetă prin adăugarea unei soluții de azotit de sodiu sau potasiu peste o soluție de permanganat de potasiu n/200 acidulată cu acid sulfuric 20%.

Reducerea dicromatului de potasiu.

Reducerea dicromatului de potasiu în mediu acid de către acidul azotos decurge conform ecuației chimice:

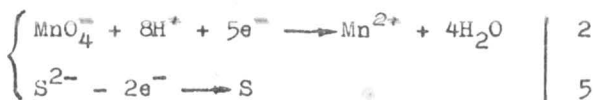


Prin încălzirea într-o eprubetă a unei soluții de dicromat de potasiu n/100, acidulată cu puțin acid sulfuric 20%, la care se adaugă azotit de sodiu sau de potasiu, se observă trecerea de la culoarea portocalie, specifică ionului dicromat, la culoarea verde, specifică sărurilor de crom trivalent.

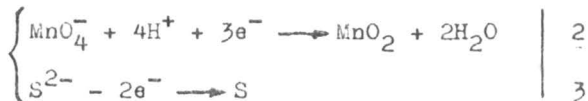
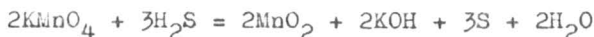
9.1.5. Reduceri inițiate de hidrogenul sulfurat (acid sulfhidric)

Reducerea permanganatului de potasiu.

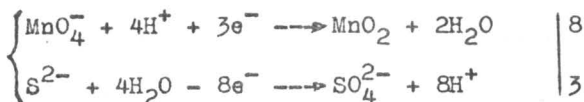
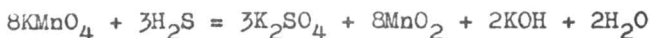
Prin barbotare de hidrogen sulfurat într-o soluție de permanganat de potasiu n/200, acidulată cu acid sulfuric 20%, sau prin adăugarea apei de hidrogen sulfurat la soluția diluată de permanganat de potasiu, acidulată, permanganatul de potasiu se reduce oxidând hidrogenul sulfurat la sulf coloidal, conform ecuației:



Hidrogenul sulfurat, având proprietăți acide, poate reacționa și în absența mediului acid creat de acidul sulfuric, conform ecuației:



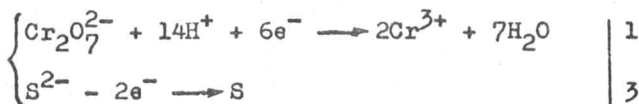
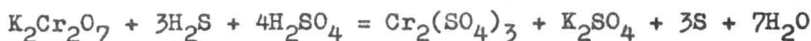
Permanganatul de potasiu poate oxide hidrogenul sulfurat și după ecuația:



La această experiență, în sferă de apariția sulfului coloidal se observă și trecerea de la culoarea violetă (caracteristică ionului permanganat) la incolor-roz (caracteristică manganului divalent) sau negru-brun (caracteristică dioxidului de mangan). Experiențele se execută în eprubete.

Reducerea dicromatului de potasiu.

Are loc în mediu acid, conform ecuației:

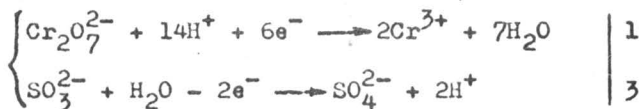


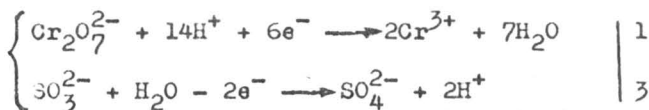
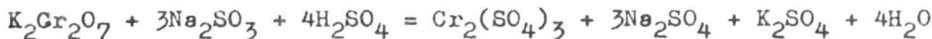
Treatând amestecul soluției de dicromat de potasiu n/loo și acid sulfuric 20% cu apă de hidrogen sulfurat (sau barbotând hidrogen sulfurat) se observă, în eprubeta în care are loc reacția, apariția sulfului coloidal sub formă de turbureală și trecerea de la culoarea portocalie (caracteristică ionului dicromic) la culoarea verde (caracteristică cromului trivalent).

9.1.6. Reduceri inițiate de dioxidul de sulf

9.1.6.1. Reducerea dicromatului de potasiu în mediu acid

Reducerea are loc după ecuația:

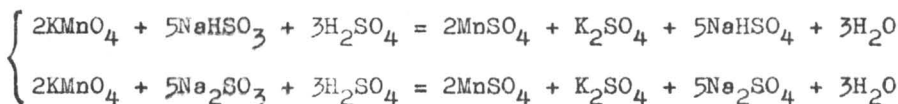




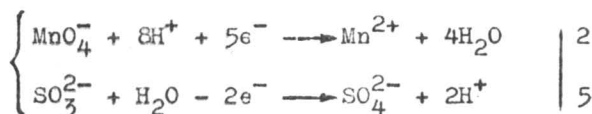
Reacția decurge prin adăugarea la o soluție de dicromat de potasiu n/100 acidulată cu acid sulfuric 20% a unei soluții apoase de dioxid de sulf sau de sulfid de sodiu cât și prin barbotarea de dioxid de sulf gazos. Se observă trecerea de la culoarea portocalie la culoarea verde. Experiența se execută în eprubetă.

### 9.1.6.2. Reducerea permanganatului de potasiu

Reducerea se face în mediu acid cu dioxid de sulf, sulfid de sodiu, sulfid acid de sodiu și decurge conform ecuațiilor:

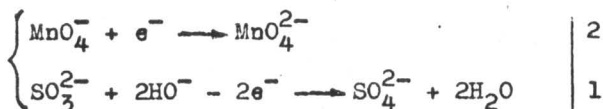
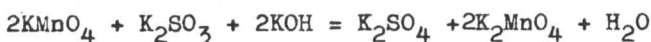
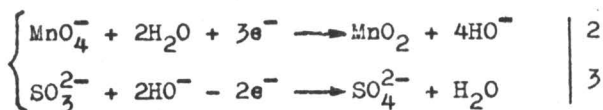
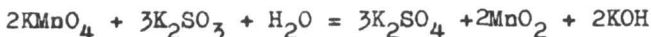


bilanțul electronic pentru fiecare din reacțiile enumerate fiind:



Prin barbotarea dioxidului de sulf gazos sau prin adăugarea unei soluții apoase de dioxid de sulf (ori a unuia dintre sulfii menționați) la o soluție de permanganat de potasiu n/200, se observă trecerea de la culoarea violetă, caracteristică ionului permanganic, la incolor, caracteristică combinațiilor manganului divalent.

Permanganatul de potasiu poate fi redus de sulfii neutri atât în mediu acid cât și în mediu neutru sau alcalin, conform ecuațiilor:



Reducerea permanganatului de potasiu in mediu alcalin de către dioxidul de sulf poate avea loc după ecuația:

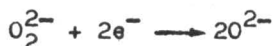


Experiențele se execută în eprubete.

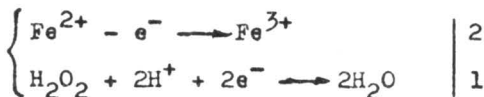
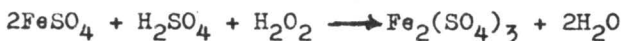
## 9.2. Reacții inițiate de agenți oxidanți chimici

### 9.2.1. Oxidări inițiate de ape oxigenată

Ape oxigenată, față de agenții reducători, acționează ca agent oxidant în urma descompunerii sale în oxigen în stare atomică și apă. Atomul de oxigen se combină trecând în oxigen divalent electronegativ:

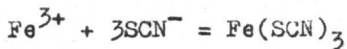


#### 9.2.1.1. Oxidarea sărurilor de fier(II) și fier(III) în mediu acid



Reacția se execută într-o eprubetă în care se prepară o soluție de sulfat de fier(II) peste care se adaugă acid sulfuric 20% și apă oxigenată. Se observă că la adăugarea apei oxigenate peste soluția de sulfat de fier(II) are loc o trecere spre o tentă galbuie a soluției datorită oxidării ionului de fier(II) la

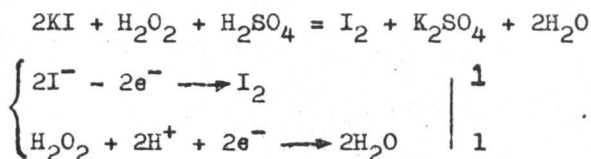
fier(III). Prezența ionului de fier(III) poate fi pusă ușor în evidență cu ajutorul ionului sulfocian ( $\text{SCN}^-$ ) cu care ionul trivalent al fierului dă sulfocianură de fier(III), care prezintă o colorație roșie intensă:



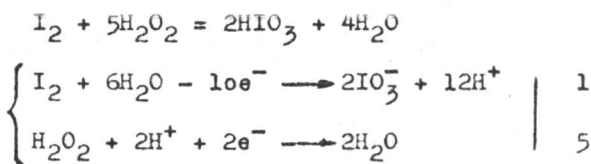
În acest sens, pentru determinarea prezenței  $\text{Fe}(\text{III})$ , în eprubetă se adaugă o soluție diluată de sulfocianură de amoniu sau de potasiu.

### 9.2.1.2. Oxidarea iodurii de potasiu în mediu acid

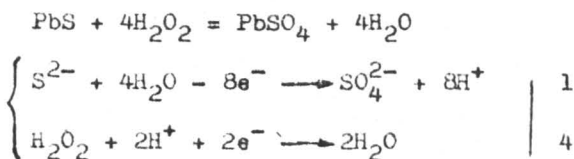
Reacția decurge conform ecuației chimice:



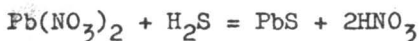
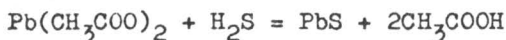
Într-o eprubetă se introduc 3-4 ml de iodură de potasiu, 2 ml apă oxigenată 3% și 2-3 ml soluție de acid sulfuric 1:5. Prezența iodului poate fi pusă în evidență prin nuanța brun-roșietică a soluției apoase sau prin nuanța albastră în prezența soluției de amidon. Dacă se lucrează în exces de apă oxigenată, iodul elementar rezultat se oxidează la iodet conform ecuației:



### 9.2.1.3. Oxidarea sulfurii de plumb



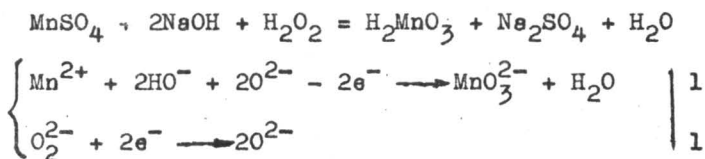
Adăugându-se unei soluții epoose de azotat sau acetat de plumb o soluție epoasă de hidrogen sulfurat (obținută prin barbotarea de hidrogen sulfurat în apă) se obține un precipitat negru de sulfură de plumb, conform ecuației:



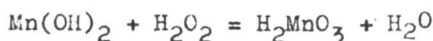
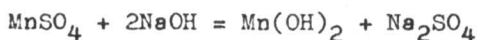
Decă la precipitatul negru de sulfură de plumb (spălat prin decantare cu apă) se adaugă o soluție de apă oxigenată 3%, se observă albirea precipitatului, sulfura fiind oxidată la sulfat.

#### 9.2.1.4. Oxidarea sărurilor de mangan divalent în mediu bazic

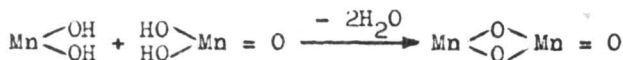
Oxidarea sărurilor de mangan divalent cu apă oxigenată decurge în mediu bazic conform ecuației:



Tratând soluția incoloră (sau slab roză) a unei combinații de manganul divalent cu hidroxizi alcalini, se obține un precipitat alb de hidroxid de mangan divalent, care este instabil și se oxidează în prezență de oxigen la acid manganos (cu obținerea unui precipitat brun). În prezența apei oxigenate reacția este mult mai rapidă:



Hidroxidul de mangan(II) în prezența acidului manganos conduce la manganiti manganosi:



La cald, oxidarea sărurilor de mangan divalent cu apă oxigenată conduce la dioxid de mangan conform ecuației:

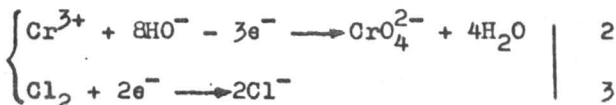
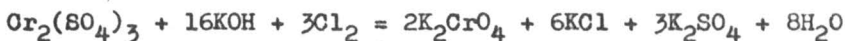


Reacția se execută în eprubetă.

9.2.2. Oxidări în soluții apoase cu ajutorul halogenilor

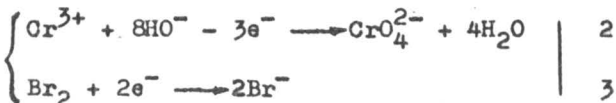
9.2.2.1. Oxidarea ionului de Cr(III) în mediu alcalin sub acțiunea apei de clor

Introducând într-o eprubetă soluție de sulfat de crom(III) și adăugând hidroxid de potasiu și un exces de apă de clor, se observă trecerea de la culoarea verde, specifică sărurilor de Cr(III), la culoarea galbenă, specifică ionului cromat. Reacția decurge conform ecuației:



9.2.2.2. Oxidarea ionului de Cr(III) în mediu alcalin, sub acțiunea apei de brom, la ion cromic

Introducând într-o eprubetă soluție de sulfat de crom(III) peste care se adaugă în exces hidroxid de sodiu și apă de brom, se observă trecerea de la culoarea verde, specifică sărurilor cromului(III), la cea galbenă, specifică cromatului:

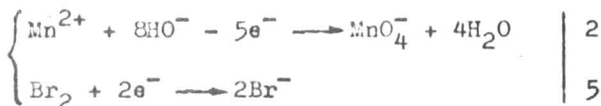


9.2.2.3. Oxidarea ionului de mangan(II) în mediu alcalin, sub acțiunea apei de brom, la ionul permanganic

Încălzind într-o eprubetă soluție de sulfat de mangan cu soluție de hidroxid de potasiu (în exces) la care se adaugă apă de brom și câteva picături de sulfat de cupru (care are rol de catalizator, în această reacție), se observă trecerea de la

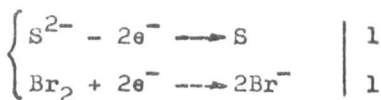


incolor-roz, culoare specifică sărurilor de mangan(II), la violet, culoare caracteristică ionului permanganio. Reacția decurge conform ecuației:



#### 9.2.2.4. Oxidarea hidrogenului sulfurat (acid sulfhidric) sub acțiunea apei de brom.

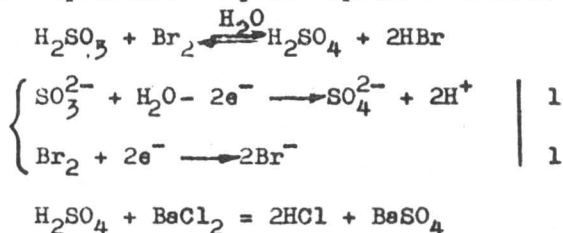
Adăugând, sub agitare, la o soluție apoasă de apă de brom, o soluție apoasă de hidrogen sulfurat, picătură cu picătură (adăugarea putându-se efectua și invers), se observă apariția unei opalescențe gălbuie, specifică sulfului coloidal, în timp ce dispăre colorația brună a apei de brom. Experiența se execută în eprubetă și decurge conform ecuației chimice:



#### 9.2.2.5. Oxidarea acidului sulfuros sub acțiunea apei de brom

În două eprubete se introduc câte 5 ml acid sulfuros (proaspăt preparat prin barbotarea dioxidului de sulf gazos în apă distilată), apoi într-o eprubetă se adaugă 2 ml apă de brom și se agită prin scuturare conținutul eprubetei. Adăugând în ambele eprubete 2-3 ml de clorură de bariu acidulată cu acid clorhidric diluat, se observă că în eprubeta în care s-a adăugat apă de brom, apare un precipitat alb corespunzător sulfatului de bariu, greu solubil în acizi minerali. În eprubeta a doua nu se observă formarea de precipitat deoarece sulfatul de bariu este solubil în prezența de acid clorhidric. Soluția învechită de acid sulfuros

fiind parțial oxidată, folosirea ei ar duce la formarea de precipitat în ambele eprubete. În prima eprubetă avem reacțiile:



Soluția de acid sulfuros se obține prin barbotarea dioxidului de sulf într-un vas cu apă. Dioxidul de sulf se obține prin tratarea sulfiților neutri și scizi cu acid sulfuric, într-o instalație formată dintr-un belon Würtz, pâlnie picurătoare și vas de spălare sau într-o eprubetă cu tub de degajare. În belonul Würtz se introduce sulfid de sodiu, iar în pâlnia picurătoare acid sulfuric concentrat. Introducerea acidului sulfuric se face treptat, după fiecare cantitate de acid sulfuric concentrat introdusă, se așteaptă degajarea dioxidului de sulf. Debitul de dioxid de sulf, în cazul acestei metode, poate fi reglat atât prin cantitatea de acid sulfuric cât și prin încălzire.

Pentru prepararea dioxidului de sulf se poate folosi în locul sulfidului de sodiu, sulfidul acid de sodiu soluție 40% și acid sulfuric 45%. Reacția se execută sub nișă.

### 9.3. Oxidări anodice

Oxidarea anodică a cromului la cromat și a manganului la permanganat

Cromul și manganul sunt metale tranziționale ce pot funcționa în mai multe stări de oxidare. Experiența de față ne arată posibilitatea trecerii directe de la crom(0) la crom(VI) și respectiv de la mangan(0) la mangan(VII). Metalele respective, funcționând drept anodi, în câmpul creșt de cei doi electrozi, se vor oxida la trepte superioare:

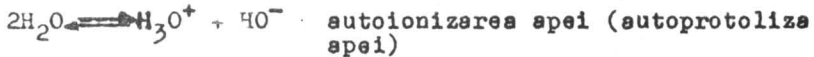
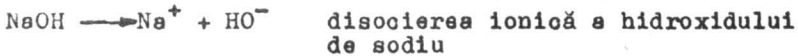


unde  $n = 6$  pentru crom și  $7$  pentru mangan.

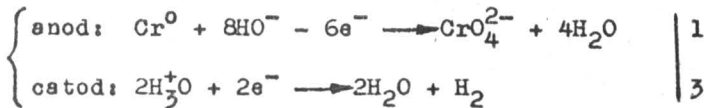
În treptele superioare  $Cr(VI)$  și  $Mn(VII)$  se stabilizează sub forma oxianionilor  $CrO_4^{2-}$  (în mediu alcalin) și respectiv  $MnO_4^-$  (în mediu acid).

Procesele electrochimice, la electrozi, au loc conform următoarelor reacții:

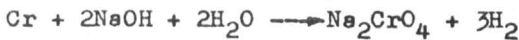
- în cazul electrolizei unei soluții de hidroxid de sodiu în care se folosește drept anod cromul metalic, au loc următoarele reacții:



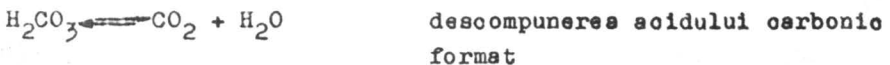
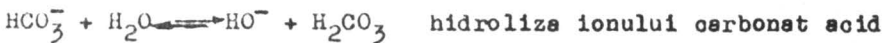
La anod, în prezența ionilor de hidroxil, cromul se oxidează la ionul cromat ( $CrO_4^{2-}$ ), în care cromul are starea de oxidare  $6+$ , iar la catod, ionii de hidroniu se vor reduce dat fiind potențialul de electrodă mai mic decât al ionilor de sodiu:



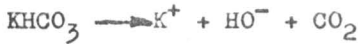
Reacția totală poate fi scrisă:



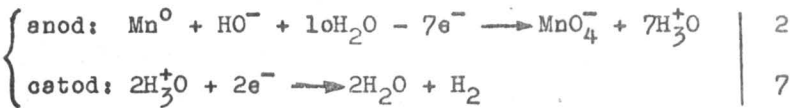
- în cazul electrolizei unei soluții de carbonat acid de potasiu, folosind ca anod manganul, va avea loc succesiunea de reacții:



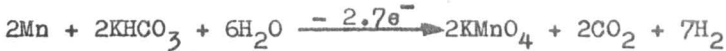
În soluția supusă electrolizei avem:



La anod, manganul de la mangan(zero) se va oxida la ionul permanganic ( $\text{MnO}_4^-$ ) în care manganul are starea de oxidare 7+. La catod, ionul de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , rezultat la autoionizarea apei, cât și din procesul anodic, se va reduce la  $\text{H}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ :



Reacția totală, ținând cont că 2 ioni de  $\text{HO}^-$  provin din  $2\text{KHCO}_3$ , va fi:



Ionii de cromat și respectiv permanganat formați la anod sunt puși ușor în evidență prin culorile lor caracteristice, galben, pentru ionii de cromat și violet, pentru ionii de permanganat.

Instalația de electroliză constă din două celule legate în paralel. Anozii sunt formați din metalele respective (crom sau mangan), iar catozii sunt de fier. Se lucrează la o tensiune de 5-10 V și o intensitate de 1-3 A. Se folosesc soluții de hidroxid de sodiu 10%, pentru crom și soluții de carbonat acid de potasiu 10%, pentru mangan.

#### 9.4. Procese de oxido-reducere inițiate în câmp ultrasonic

Prin câmp ultrasonic se înțelege regiunea mediului elastic devenită sediul unor unde ultrasonice.

Până la o anumită intensitate acustică, sub limita pragului de cavitație, perturbarea indusă în mediu elastic se reduce numai la comprimări și dilatări succesive ce iau naștere pe direcția de propagare, cu variații periodice a densității și indicelui de refracție.

Decă intensitatea acustică a undelor ultrasonice depășește o anumită limită, pragul cavității ultrasonice, perturbarea unui mediu elastic eșos capătă un caracter complex, fiind dominată de apariția în punctele de slabă rezistență ale mediului elastic a unor bule microscopice, numite cavități ultrasonice.

Acest fenomen, care implică anularea forțelor de coeziune între particulele lichidului în punctele de slabă rezistență, se produce în semiperioade de destindere, când presiunea acustică este negativă iar depresiunea antrenează și o scădere a solubilității gazului.

Producerea cavității ultrasonice nu este simultană în toată masa lichidului, ea apărând doar în punctele de slabă rezistență provocate de neomogenități ale mediului, numite germeni de cavităție. Un astfel de rol îl joacă, în general, gazul dizolvat în mediul lichid.

Urmărindu-se evoluția cavităților (prin fotografiere ultrarapidă) s-a constatat că acestea încep să pulseze și să-și mărească volumul. S-a admis că această creștere este datorată pătrunderii gazului din imediata vecinătate (cavităție gazoasă) sau a vaporilor care se formează prin evaporare la suprafața interioară a peretelui bulei (cavităție de vaporii sau cavităție pură).

După acest proces de dilatare, care are loc relativ lent, până la un anumit volum (pentru o anumită presiune hidrostatică, dependent de temperatura mediului și frecvența undelor ultrasonice), unele cavități suferă o comprimare bruscă. Are loc o închidere, însoțită de un zgomot, urmată de o distrugere a cavităților cu volum mai mic, din vecinătate, sub acțiunea unei de șoc ce s-a produs.

Alături de cavitățile, care după dilatare suferă implozie (cavități instabile) și care se caracterizează printr-o frecvență de rezonanță mai mare decât frecvența undelor ultrasonice, există

cavității a căror frecvență de rezonanță este mai mică decât frecvența undelor ultrasonice. Aceste cavității nu mai suferă implozie ci își măresc volumul, finalmente căpătând o mișcare pulsatorie. Volumul lor va crește continuu, ceea ce ar putea constitui una din explicațiile soționii de degazare a undelor ultrasonice.

Deși multiplele aspecte de cavitație ultrasonice nu sunt pe deplin clarificate nici în prezent, cercetătorii sunt unanim de acord că numeroasele efecte observate în apă și în soluțiile apoase, devenite mediul unui câmp ultrasonic, sunt legate de apariția cavitației ultrasonice, respectiv de efectele mecanice (unda de șoc), termice (creșterea locală a temperaturii la mii de grade) și optice (emisie de radiații luminoase cu lungimi de undă ce se întind din domeniul ultraviolet până la circa 7400-7500 Å), care însoțesc cavitația ultrasonică.

Studii numeroase au scos în evidență diversitatea proceselor ce se inițiază la formarea câmpului ultrasonic în apă și în soluții apoase (sinteze, oxidări, reduceri, polimerizări, depolimerizări etc.).

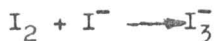
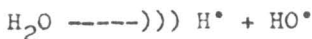
#### 9.4.1. Ultrasonoliza soluției de iodură de potasiu 0,1%

Producerea câmpului ultrasonic într-o celulă de reșoție, în care se află o soluție de iodură de potasiu, la intensități acustice ce depășesc pragul cavitației, are ca efect oxidarea ionului de iodură, la iod:



Decelarea prezenței apei oxigenate la ultrasonoliza iodurilor cât și anihilarea procesului de ultrasonoliză în prezență de captori ai radicalilor OH, a făcut să se admită, pentru acest proces, un mecanism de tip radicalic având ca intermediar specie OH, formată la nivelul cavitației ultrasonice în procesul de

ultrasonoliză al apei:

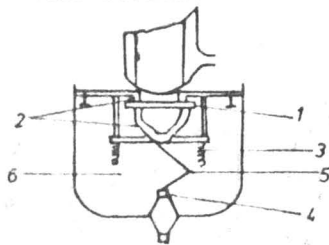


Formarea iodului prin oxidarea ionilor la iod de către apa oxigenată se consideră a fi cu mult mai lentă comparativ cu procesul radicalic de oxidare al ionului la iodură.

### Mod de lucru

În celula de reacție termostată la 20°C se introduc 150 ml soluție 0,1% de iodură de potasiu. Termostatarea celulei este esențială pentru a evita creșterea temperaturii soluției la propagarea undelor ultrasonice, creștere ce ar favoriza procesul de degazare al sistemului și implicit de reducere a numărului centrilor de nucleație.

În celula cu soluție de iodură de potasiu se barbotează aer timp de 3 minute, necesar pentru a se asigura prezența germinilor de cavitație. Celula cu soluția aerată se fixează cu atenție pe un suport deasupra piezocuarțului fixată în dispozitivul de oscilație. Întregul dispozitiv este introdus într-un mediu elastic cu impedanță acustică mică (ulei de transformator), mediu elastic care funcționează de altfel ca lichid de cuplaj între fereastra acustică a celulei și lamela de cuarț Q



Descrierea figurii:

1. cristal cuarț; 2. inele de strângere; 3. arcuri; 4. electrod;
5. lamelă de contact; 6. baie de ulei

Fig 6

Piezocuarțul generatorului este fixat între un suport fix și un suport devenit mobil prin intermediul unor resorturi, suportă prin intermediul cărora se și alimentează fețele metalizate ale piezocuarțului.

Excitarea electrică a piezocuarțului generatorului de ultrasunete ULA 250 se realizează cu ajutorul oscilațiilor neamortizate produse de un oscilator cu reacție inductivă (figura de mai jos). Transformatorul  $T_1$  asigură tensiunile de alimentare a filamentelor tuburilor electronice cât și a becurilor de panou. Transformatorul  $T_2$ , alimentat în primar cu o tensiune de 220 V, furnizează în secundar, la 0,5 A, o tensiune de 2,2 kV.

Fiecare înfășurare a secundarului are mai multe prize cu ajutorul cărora se reglează tensiunea anodică a oscilatorului și deci și puterea generatorului de ultrasunete. Tensiunea anodică se modifică astfel prin intermediul unui comutator de putere (1-5) aflat pe panoul aparatului. Tensiunea redresată se obține utilizând două lămpi redresoare cu gaz DC 64/1000 într-un montaj bialternanță cu priză comună la masă.

Tensiunea alternativă de excitație se aplică pe grile de comandă a lămpii RD 200 B prin intermediul condensatorului  $C_3$ ; curentul continuu de pe grilă trece prin rezistența  $R_1$  producând o scădere de tensiune, care servește ca tensiune de negativare a grilei. Porțiunea  $L_g$  a circuitului oscilant  $L_2C_1$  joacă rolul bobinei de grilă. Condensatorul  $C_2$  permite trecerea curenților de înaltă frecvență spre circuitul oscilatorului; bobine  $L_3$  și condensatorul  $C_5$  au împreună rol de filtraj.

Blocul de comandă conține întrerupătorul general  $I_1$  și două butoane  $B_1$  și  $B_2$  cu ajutorul cărora se cuplează ( $B_1$ ) și se decuplează ( $B_2$ ) înalta tensiune prin intermediul unor relee (Re).

Formarea câmpului ultrasonic în soluție de iodură de potasiu





aflată în celula de reacție se realizează introducând în circuit generatorul de oscilații electrice. Pentru aceasta:

- se fixează comutatorul de putere al generatorului pe poziția 2;
- se introduce generatorul în circuit prin deschiderea intreruptorului general;
- după câteva minute se apasă pe butonul de cuplare al generatorului ( $B_1$ );
- cu ajutorul butonului care manevrează condensatorul variabil  $C_1$  (al circuitului LC) se intră în rezonanță cu frecvența de oscilație a piezocuarțului de 1 MHz (curentul indicat de miliampermetrul de pe panoul aparatului indică un maxim) notându-se tensiunea și curentul de alimentare al plăcii.

Soluția este menținută 10 minute în câmp ultrasonic după care se scoate din celulă și se determină iodul format prin titrare cu o soluție centinormală de tiosulfat de sodiu.

Se repetă procesul de ultrasonoliză pentru alte trei probe de 150 ml soluție 0,1% iodură de potasiu, cu aceeași geometrie de amplasare a celulei de reacție, fixându-se însă comutatorul de putere pe pozițiile 3, 4, 5 și 6. De fiecare dată se notează tensiunea și curentul de excitație al piezocuarțului, determinându-se cantitățile de iod formate.

Se va trasa graficul variației cantității de iod în funcție de putere și se vor trage concluzii.

Pentru a se urmări acest proces de ultrasonoliză în timp se expun câmpului ultrasonic probe de 150 ml soluție 0,1% iodură de potasiu în aceeași celulă, cu aceeași geometrie de amplasare, pentru aceleași condiții de excitație a piezocuarțului (comutatorul de putere pe poziție 5) dar pentru timpul de 5, 8, 12 și 15 minute.

Ca și în cadrul experiențelor anterioare, inițial, în fiecare probă se barbotează trei minute ser, iar după finalizarea procesului

de ultrasonoliză se determină cantitatea de iod obținută în soluția de iodură de potasiu devenită mediul unui câmp ultrasonic.

Se va trasa graficul variației cantității de iod în funcție de timpul de ultrasonoliză și se vor trage concluzii.

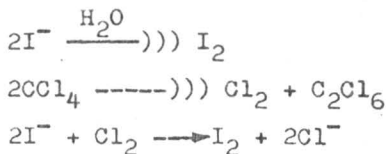
9.4.2. Ultrasonoliza sistemului iodură de potasiu - tetraclorură de carbon (sau cloroform)

În mod asemănător cu procesul de ultrasonoliză al iodurii de potasiu se va determina cantitatea de iod formată pentru 5, 8, 12 și 15 minute de ultrasonoliză a 150 ml soluție de iodură de potasiu 0,1% la care se adaugă 0,5 ml tetraclorură de carbon sau cloroform.

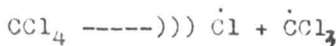
Se va trasa și în acest caz graficul variației cantității de iod în funcție de timpul de ultrasonoliză.

În cazul ultrasonolizei sistemului iodură de potasiu - tetraclorură de carbon (sau cloroform) cantitățile de iod obținute, așa cum se va vedea din cele două grafice, vor fi superioare față de cele obținute la ultrasonoliza soluției de iodură de potasiu.

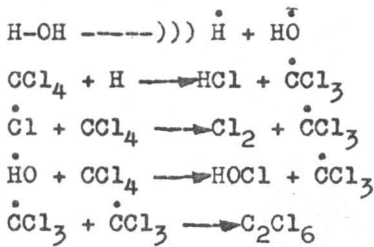
Fenomenul a fost pus pe seama descompunerii în câmp ultrasonic, în prezența apei, a tetraclorurii de carbon (sau a cloroformului) cu formarea de clor liber și, respectiv pe seama acțiunii oxidante a acestuia, procese ce se însumază cu procesul de oxidare în câmp ultrasonic al ionului de iodură:



În scindarea homolitică a legăturii C-Cl, în prezența apei, s-a atribuit un rol important nu numai scindării acestora la nivelul cavității



și radicalilor HO și atomilor de hidrogen formați la ultrasonoliza apei:



### 9.4.3. Determinarea iodului obținut la ultrasonoliză

Deoarece apa oxigenată rămasă în mediu după ultrasonoliză poate continua procesul de oxidare postultrasonolitică a ionului de iodură se impune (pentru o concordanță a datelor experimentale) ca titrarea iodului cu soluția de tiosulfat  $10^{-2}$  n să se execute la un interval de timp constant de la terminarea ultrasonolizei (5 minute) pentru toate probele luate în discuție.

Titrarea cu soluție se efectuează în prezență de 3-4 picături de amidon (care cu iodul formează o colorație albastră) până la decolorarea soluției, folosind o microbiuretă.

Cantitatea de iod se va calcula ținând cont de reacție care stă la baza reacției de titrare, reacția în care 248,2 g tiosulfat de sodiu cristalizat cu cinci molecule de apă (echivalentul tiosulfatului de sodiu) este oxidat la tetratationat de sodiu de către 126,9 g iod (echivalentul iodului):



Cunoscând titrul T (vezi capitolul soluții) al soluției de tiosulfat de sodiu și măsurând volumul V de tiosulfat de sodiu necesar dozării iodului, se poate calcula cantitatea de iod formată:

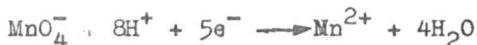
$$m_{\text{I}_2} = \frac{126,92 \cdot V \cdot T}{248,2}$$

### 9.5. Titrare redox

Reacțiile de oxido-reducere sau redox, cum se mai numesc, sunt extrem de numeroase și cu multiple aplicații în practică. Astfel, cunoscându-se cantitatea de reactiv standard necesară titrării unui element (v.cap.soluții) care trece de la o stare de oxidare la alta, se poate determina cantitatea de substanță din probă.

O astfel de metodă de analiză, în care agentul oxidant folosit este permanganatul de potasiu, este cunoscută sub denumirea de "manganometrie".

Permanganatul de potasiu intrând în reacție cu substanțele reducătoare, le oxidează, el reducându-se conform reacției:



(v.cap.reacții de oxido-reducere - noțiuni generale).

Conform reacției de mai sus, echivalentul gram al permanganatului de potasiu este de 31,606 respectiv  $E = 158,03/5$  unde 158,03 este masa moleculară a permanganatului de potasiu iar 5 reprezintă numărul de electroni implicați în procesul redox.

În această metodă se poate determina cât mai exact sfârșitul titrării datorită faptului că sărurile manganului divalent, la care se reduce permanganatul de potasiu, sunt practic incolori și la un mic exces de permanganat de potasiu peste cantitatea de permanganat de potasiu necesară titrării, soluția se colorează în slab roz.

Atâta timp cât în soluția supusă titrării există substanțe reducătoare ce se dozează, soluția de permanganat de potasiu, adăugată picătură cu picătură, este decolorată de acestea; însă, în momentul în care întreaga cantitate de substanță reducătoare este oxidată de permanganatul de potasiu, o singură picătură de soluție de permanganat de potasiu adăugată în exces, este suficientă pentru a colora lichidul în roz, culoare ce ne indică sfârșitul reacției. În mod obișnuit în "manganometrie" se folosesc soluții decinormale de permanganat de potasiu.

Permanganatul de potasiu, nefiind o titrosubstanță, în practică se prepară soluții aproximativ decinormale cărora li se stabilește titrul (v.cap.soluții) cu acid oxalic, care fiind o titrosubstanță, permite obținerea unor soluții de normalitate riguroasă.

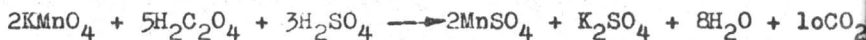
### 9.5.1. Stabilirea titrului soluției 0,1 n de permanganat de potasiu

Soluției de permanganat de potasiu 0,1 n, ce se prepară prin dizolvarea în 1000 ml apă distilată a 3,2-3,3 g de permanganat de potasiu, i se determină titrul după 2-3 zile de la prepararea sa, pentru a asigura timpul necesar oxidării substanțelor organice care se găsesc în apă și respectiv o stabilizare a titrului soluției de permanganat de potasiu.

Titrul soluției decinormale de permanganat de potasiu se determină cu ajutorul acidului oxalic, metoda având la bază acțiunea reductoare a acidului oxalic, așa cum evidențiază și ecuația reacției:



respectiv:



Pentru stabilirea titrului soluției de permanganat de potasiu se cântărește cu precizie la balanțe analitică o cantitate de circa 0,2 g acid oxalic, se introduce într-un pahar conic de 250 ml și se dizolvă în circa 50-60 ml apă distilată, se adaugă 20-30 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%, se spală pereții paharului cu apă distilată, iar după încălzirea paharului conic la 60-70°C se titreză cu soluția de permanganat de potasiu.

Reacția dintre permanganatul de potasiu și acidul oxalic la început decurge lent, apoi se desfășoară mai rapid, odată cu formarea în reacție a sulfatului de mangan, care are rol catalitic.

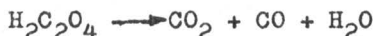
Din acest motiv, pentru a accelera procesul de oxidare, se ridică

temperatură sistemului până la 60-70°C.

Execuțarea titrării se face prin adăugarea soluției de permanganat de potasiu, picătură cu picătură, sub continuă agitare. Dacă se adaugă cantități prea mari de permanganat de potasiu, mai ales la începutul titrării, poate precipita dioxidul de mangan, care face ca soluția să se coloreze în brun.

Permanganatul de potasiu în soluții acide se descompune, lent, la fierbere, cu degajare de oxigen. Din acest motiv, soluția în care se adaugă permanganatul de potasiu nu trebuie să depășească 60-70°C, iar titrarea trebuie executată încet și sub agitare continuă.

De altfel, ridicarea temperaturii peste 70-80°C, poate conduce și la descompunerea acidului oxalic, conform ecuației:



Pentru calcularea titrului soluției de permanganat de potasiu se are în vedere faptul că un echivalent gram de acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă (63,034 g) reacționează cu un echivalent gram de permanganat de potasiu (31,606 g). Cantitatea "m" de acid oxalic cântărit pentru a stabili titrul soluției de permanganat de potasiu 0,1 n va reacționa cu "x" grame de  $\text{KMnO}_4$ :

$$x = \frac{31,606 \cdot m}{63,034}$$

Cum cele x g de permanganat de potasiu sunt cuprinse în  $V_1$  ml soluție de permanganat de potasiu 0,1 n cu care s-a titrat, titrul soluției va fi dat de:

$$T = \frac{x \text{ g } \text{KMnO}_4}{V_1 \text{ cm}^3}$$

### 9.5.2. Determinarea fierului din sărurile de fier(II)

Folosind drept agent oxidant soluție de permanganat de potasiu 0,1 n (cu titrul cunoscut din determinarea anterioară), se poate determina cantitatea de fier existentă într-o probă a unei sări de fier(II).

Probe ce urmează a fi supusă analizei se diluează inițial cu 50-60 ml apă distilată, spălând totodată pereții paharului conic, după care se acidulează cu 20-30 ml soluție de acid sulfuric 20%. Soluția astfel pregătită se titrează cu soluția decinormală de permanganat de potasiu (cu titrul cunoscut, T). Adăugarea soluției de permanganat de potasiu se face în ploătură și sub agitare continuă până la persistență a culorii roz. Dozarea executată are la bază reacția:



Din reacția de mai sus rezultă că un echivalent de permanganat de potasiu (31,606 g) reacționează cu un echivalent de fier. Cum fierul(II) se oxidează la fier(III), echivalentul acestuia va fi 55,84 ( $A_{\text{Fe}}/1$ ).

Cunoscând titrul soluției de permanganat de potasiu, T, și determinând volumul  $V_2$  al soluției de permanganat de potasiu 0,1 n folosit la titrare, se determină cantitatea de fier din probă:

$$\begin{array}{l} 31,606 \text{ g KMnO}_4 \dots\dots 55,84 \text{ g Fe} \\ V_2 \text{ ml T}_g/\text{ml} \dots\dots y \text{ g Fe} \end{array}$$

Deci:

$$\text{cantitatea de fier din probă} = \frac{V_2 \cdot T \cdot 55,84}{31,606}$$



Potențialele standard de oxido-reducere pentru ioni în soluții  
apose de concentrație 1 M la 25°C

Anexa 1

	(Volți) Potențial standard de reducere	Reacția redox	(Volți) Potențial standard de oxidare	
Agenti reducători foarte puternici	-3,00	$\text{Li} == e^- + \text{Li}^+$	3,00	Agenti oxidanți foarte slabi
	-2,92	$\text{K} == e^- + \text{K}^+$	2,92	
	-2,90	$\text{Ba} == 2e^- + \text{Ba}^{2+}$	2,90	
	-2,87	$\text{Ca} == 2e^- + \text{Ca}^{2+}$	2,87	
	-2,71	$\text{Na} == e^- + \text{Na}^+$	2,71	
	-2,37	$\text{Mg} == 2e^- + \text{Mg}^{2+}$	2,37	
	-1,66	$\text{Al} == 3e^- + \text{Al}^{3+}$	1,66	
	-1,18	$\text{Mn} == 2e^- + \text{Mn}^{2+}$	1,18	
	-0,83	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^- == 2e^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,83	
	-0,76	$\text{Zn} == 2e^- + \text{Zn}^{2+}$	0,76	
	-0,74	$\text{Cr} == 3e^- + \text{Cr}^{3+}$	0,74	
	-0,44	$\text{Fe} == 2e^- + \text{Fe}^{2+}$	0,44	
	-0,40	$\text{Cd} == 2e^- + \text{Cd}^{2+}$	0,40	
	-0,28	$\text{Co} == 2e^- + \text{Co}^{2+}$	0,28	
	-0,25	$\text{Ni} == 2e^- + \text{Ni}^{2+}$	0,25	
	-0,14	$\text{Sn} == 2e^- + \text{Sn}^{2+}$	0,14	
	-0,13	$\text{Pb} == 2e^- + \text{Pb}^{2+}$	0,13	
	0,00	$\text{H}_2(\text{g}) == 2e^- + 2\text{H}^+$	0,00	
	+0,15	$\text{Sn}^{2+} == 2e^- + \text{Sn}^{4+}$	-0,15	
0,15	$\text{Cu}^+ == e^- + \text{Cu}^{2+}$	-0,15		
0,17	$\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} == 2e^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-0,17		
0,34	$\text{Cu} == 2e^- + \text{Cu}^{2+}$	-0,34		
0,40	$2\text{HO}^- == 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,40		
0,52	$\text{Cu} == e^- + \text{Cu}^+$	-0,52		
0,53	$2\text{I}^- == 2e^- + \text{I}_2$	-0,53		

Crește caracterul reducător

Crește caracterul oxidant

0,68	$\text{H}_2\text{O}_2 == 2\text{e}^- + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+$	-0,68
0,77	$\text{Fe}^{2+} == \text{e}^- + \text{Fe}^{3+}$	-0,77
0,78	$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} == \text{e}^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	-0,78
0,79	$2\text{Hg} == \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,79
0,80	$\text{Ag} == \text{e}^- + \text{Ag}^+$	-0,80
0,815	$\text{H}_2\text{O} == 2\text{e}^- + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+$	-0,815
0,854	$\text{Hg} == 2\text{e}^- + \text{Hg}^{2+}$	-0,854
0,96	$\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} == 3\text{e}^- + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	-0,96
1,06	$2\text{Br} == 2\text{e}^- + \text{Br}_2(\text{l})$	-1,06
1,23	$2\text{H}_2\text{O} == 4\text{e}^- + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+$	-1,23
1,28	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} == 2\text{e}^- + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	-1,28
1,33	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} == 6\text{e}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	-1,33
1,36	$2\text{Cl}^- == 2\text{e}^- + \text{Cl}_2(\text{g})$	-1,36
1,52	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} == 5\text{e}^- + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	-1,52
1,61	$\text{Ce}^{3+} == \text{e}^- + \text{Ce}^{4+}$	-1,61
1,68	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- == \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,68
1,77	$2\text{H}_2\text{O} == 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	-1,77
2,87	$2\text{F} == 2\text{e}^- + \text{F}_2(\text{g})$	-2,87

Agenți  
reducători  
foarte  
slabi

Agenți  
oxidanți  
foarte  
puternici

## 10. DETERMINAREA ULTRASONICA A CONCENTRATIEI SOLUTIILOR

Accesibilitatea și precizia măsurării vitezei de propagare a undelor ultrasonice în diferite medii elastice au făcut din aceasta o metodă de cercetare a constituției lichidelor.

Măsurătorile efectuate pentru viteza de propagare a undelor ultrasonice în diferite medii elastice au scos în evidență că aceasta variază în limite destul de largi în funcție de natură chimică a mediului elastic respectiv.

Mai mult, o serie de studii au scos în evidență o serie de regularități care au permis stabilirea unor interdependențe între valoarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice și o serie de parametri specifici naturii combinației chimice care formează mediul elastic respectiv.

Lucrarea de față are la bază cercetările privind variația vitezei de propagare a undelor ultrasonice într-o serie de soluții de electroliți cât și de neelectroliți. S-au luat în considerare rezultatele care indică o anumită variație a vitezei de propagare a undelor ultrasonice cu concentrația acestor soluții ceea ce poate sta la baza stabilirii cu precizie și operativitate a concentrației unei soluții, cât și a naturii acesteia.

Pentru determinarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice s-a avut în vedere o metodă optică, metoda difracției.

O undă ultrasonoră longitudinală care se propagă într-un lichid provoacă comprimări și dilatări periodice ale lichidului. Densitatea lichidului variază și ea periodic, deci și indicele de refracție a luminii. Se formează astfel o rețea de difracție spațială, comprimările corespunzând regiunilor opace, iar dilatățile, regiunilor transparente dintr-o rețea de difracție obișnuită.

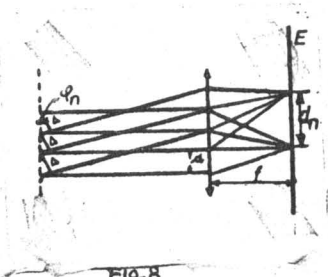


Fig. 8

Constanta acestei rețele este egală cu lungimea de undă  $\lambda$  a ultrasunetului.

Știind din optică că diferența de drum dintre două raze difracțate vecine este:

$$\Delta = a \cdot \sin \varphi_n$$

și că pentru:

$$\Delta = n \lambda = a \cdot \sin \varphi_n$$

se obțin maxime de difracție, putem scrie:

$$\Delta \cdot \sin \varphi_n = n \lambda$$

Deoarece  $d_n \ll f$  putem introduce aproximațiile:

$$\sin \varphi_n \quad \text{tg} \varphi_n = \frac{d_n}{f}$$

astfel putem scrie:

$$\Delta \cdot \frac{d_n}{f} = n \cdot \lambda$$

este dat de relația:

$$\Delta = \frac{c}{\nu}$$

în care:  $c$  este viteza ultrasunetului;

$\nu$  este frecvența ultrasunetului

$$c = \frac{n \cdot \lambda \cdot f \cdot \nu}{d_n}$$

Mărimile necesare determinării vitezei sunt:  $d_n$  care se măsoară pentru diferite ordine "n" de difracție, distanța focală  $f$ , lungimea de undă  $\lambda$  a luminii și frecvența ultrasunetului  $\nu$ , care se cunosc

(fiind prezentate în datele tehnice ale instalației existente la aparat). Schema de principiu a instalației este detă mai jos.

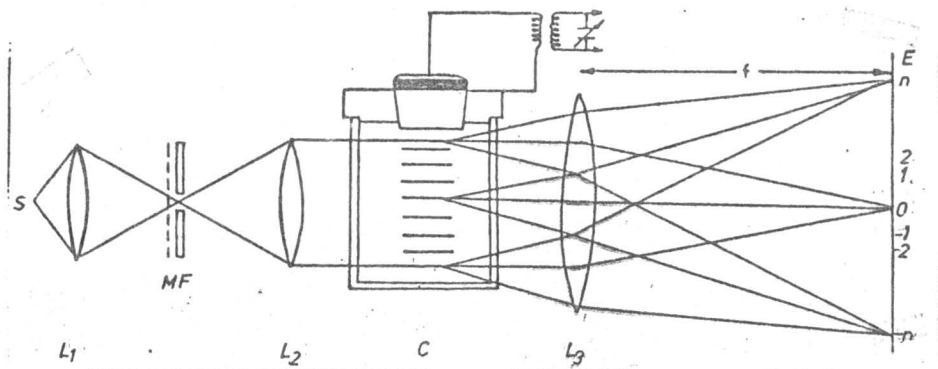


Fig 9

Lumine provenită de la sursa S (o lampă cu vapori de mercur) cade pe o lentilă condensor  $L_1$ . După ce trece prin filtrul F, lumina formează o imagine punctiformă a sursei. În locul în care se formează această imagine se pune o fentă  $F_1$  care se găsește în planul focal al lentilei convergente  $L_2$ . Se formează astfel un fascicul paralel de lumină monocromatică, ce străbate cuva cu lichidul de cercetat.

În aceasta se propagă (perpendicular pe fasciculul luminos) unde ultrasonore longitudinale, generate de un cristal de cuarț C, alimentat de un generator de înaltă frecvență.

Pe ecranul E, situat în planul focal al lentilei convergente  $L_3$ , se formează imaginea spectrului de difracție. Folosind metoda fotografică, în sensul că în planul focal se așează o peliculă sensibilă, se fotografiază imaginea de difracție și apoi, cu ajutorul unui microfotometru, se măsoară distanțele dintre maxime. O determinare mai operativă (care se aplică în lucrarea de față) folosește un ecran cu șurub micrometric.

Cunoscând distanța focală  $f$  a lentilei  $L_3$ , frecvența ultrasunetului  $\nu$ , lungimea de undă  $\lambda$  a radiației monocromatice și determinând  $d_n$ , se poate calcula viteza de propagare a undelor ultrasonice.

### Parte experimentală

Se vor prepara câte 200 g soluții de concentrație 3, 6, 9, 12, 15% clorură de potasiu. Acestor soluții cât și apei li se vor măsura vitezele de propagare a undelor ultrasonice (la aceeași temperatură, temperatura camerei).

Se va trasa graficul variației vitezei de propagare (m/s) în funcție de concentrație.

Pe baza acestor curbe etalon se va stabili concentrația unei alte soluții de clorură de potasiu de concentrație necunoscută și primită ca probă.

Pentru măsurarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice se vor respecta instrucțiunile de folosire ale acestui aparat complex, format din:

- instalație optică;
- alimentator de curent continuu stabilizat;
- oscilator cu cuplaj electronic care acoperă o gamă de frecvențe de la 1-48 MHz, cu ajutorul căruia se excită un piezocuarț cu frecvență fundamentală de 13,6 MHz. Cuplajul cu piezocuarțul se face inductiv, iar legătura dintre amplificatorul de putere și piezocristalul de cuarț se face printr-un cablu coaxial de înaltă frecvență cu impedență de 75 ohmi. Electroful central al acestuia se aplică pe fața argintată superioară a piezocristalului. Ghidul transmițător al undelor ultrasonice (rezultate prin excițarea cuarțului) în ouva de sticlă optică, un trunchi de con de cuarț, este argintat pe suprafața laterală și pe suprafața superioară permițând alimentarea feței inferioare a piezocuarțului de la electroful exterior al cablului coaxial.

## 11. AMALGAME

Aliajele sunt sisteme intermetalice cu multiple întrebuințări în practică. Se obțin, datorită unei proprietăți a metalelor de a se dizolve unele în altele. Procesul de dizolvare are loc prin topirea lor concomitentă. La răcire, în funcție de natură metalelor și respectiv de proprietățile acestora, pot rezulta sisteme omogene (materialele sunt complet miscibile unele în altele, cum sunt: soluțiile solide Cu-Ag, Cu-Ni, Na-K etc.), combinații intermetalice sau sisteme eterogene (metale parțial solubile unele în altele în stare solidă, ca de exemplu: eutecticele Bi-Cd, Sn-Pb etc.) și faze intermetalice - alamele Cu-Sn, bronzurile Cu-Pb.

Aliajele mercurului cu metale se numesc amalgame. Amalgamele se pot prepara prin mai multe metode:

- combinarea directă;
- reacția dintre o sare a metalului și amalgamul unui metal alcalin, respectiv un amalgam de sodiu;
- electroliza soluției sării metalului respectiv, folosind drept anod mercurul.

### 11.1. Prepararea amalgamului de sodiu prin combinarea directă a celor două metale

Se cântărește într-un creuzet, sub ulei de parafină, 0,1 g sodiu, curățat anterior de stratul de peroxid. Creuzetul se încălzește pe o sită de azbest, cu o flacăără mică, până când, cu bagheta perfect uscată constatăm topirea metalului. Se stinge flacăra și se adaugă treptat cantitatea de mercur necesară formării amalgamului solid (0,35 g). Amalgamul format se separă prin decantarea uleiului de parafină. Amalgamul separat se spală cu puțin petrosin și apoi se usucă pe hartie de filtru, după care se împarte în trei părți.

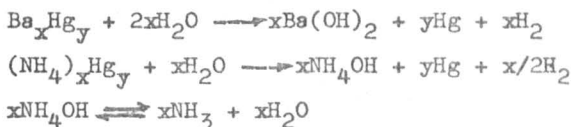
O parte se va folosi pentru determinarea procentului de sodiu din amalgam, iar celelalte două părți pentru obținerea amalgamului de bariu și amalgamului de amoniu.

### 11.2. Prepararea amalgamului de bariu și amoniu prin reacție de substituție

Pentru prepararea acestor amalgame se folosește amalgamul de sodiu preparat în experiența anterioară.

Formarea amalgamelor de bariu și amoniu se face prin adăugarea amalgamului de sodiu peste soluțiile concentrate de clorură de bariu și clorură de amoniu. Reacțiile se execută în eprubete, în urma reacțiilor de substituție obținându-se amalgamele respective, de bariu - de culoare cenușie și de amoniu - cu aspect buretos.

Din aceste amalgame mercurul se poate recupera prin hidroliza lor cu apă.



după care se adună mercurul într-un vas special pentru resturi.

### 11.3. Prepararea electrolitică a amalgamului de bariu

Se folosește o celulă electrolitică cu catod de mercur și anod de grafit. Drept electrolit se folosește în cazul de față soluție saturată de clorură de bariu. Se depune amalgamul de bariu buretos, care treptat, în contact cu soluția apoasă, suferă o reacție de hidroliză. Hidroxidul de bariu format este pus în evidență cu o soluție alcoolică de fenolftaleină.

### 11.4. Determinarea conținutului amalgamului

Cantitatea de sodiu prezentă în amalgam se poate determina, bazându-ne pe proprietatea amalgamului de sodiu de a reacționa cu apă, formând hidroxid de sodiu, mercur și hidrogen, conform ecuației:





Cantitatea de hidroxid de sodiu rezultată se determină prin titrarea soluției respective cu o soluție de acid clorhidric 0,1 n (al cărui titru este indicat pe sticla de reactiv), în prezență de fenolftaleină. Din cantitatea de acid clorhidric 0,1 n folosită pentru titrare, se calculează cantitatea de hidroxid de sodiu rezultată la hidroliză (v.cap.soluții).

Dacă se cunoaște cantitatea de hidroxid de sodiu rezultată și cantitatea de amalgam care este supusă hidrolizei, se poate determina procentul de sodiu din amalgamul preparat.

#### Mod de lucru

Intr-un pșher conic, Erlenmeyer, de 200 ml, se cãntãrește cu precizie (la balanța analiticã) o probã de amalgam (în jur de 0,1 g). Se adaugã apoi, spãlãnd pereții pșherului, circa 40-50 ml apã distilatã. La terminarea reacției de hidrolizã, soluția se titrezã cu acid clorhidric 0,1 n în prezență de fenolftaleinã. Titrarea se considerã terminatã cãnd culoarea soluției a virat de la roșu la incolor (v.cap.soluții).

Cantitatea de sodiu din amalgam se calculeazã știind cã:

36,5 g HCl neutralizatã . . . 40 g NaOH

$V_{\text{HCl}} \cdot T$  . . . x

40 g NaOH conțin . . . 23 g Na

x g NaOH conțin . . . y

$$y = \frac{x \cdot 23}{40} \quad \text{unde } x = 40 \cdot V_{\text{HCl}} \cdot T / 36,5$$

Se raporteazã cantitatea de sodiu la 100 g aliaj.

## 12. COMBINATII COMPLEXE

Combi-na-țiile complexe, cunoscu-te și sub denumirea de compuși de coordina-ție sau simplu complecși, sunt în general, combina-ții care conțin un atom sau un ion central, de obicei un metal, înconjurat de un număr mare de ioni sau molecule neutre, denumite liganzi. În funcție de suma sarcinilor ionului central și a grupărilor care-l înconjoară, combina-ția complexă poate fi un cation, un anion sau o moleculă neutră. Aceste combina-ții tind să-și mențină identitatea chiar în soluție, deși în unele cazuri pot apare disocieri ale acestora.

Combi-na-țiile complexe stau la baza unor procese biologice ca și a unor reacții catalitice având totodată un rol deosebit de important în dezvoltarea metodelor de analiză calitativă și cantitativă.

Complecșii metalelor tranziționale formează sisteme catalitice foarte utilizate în industria chimică de sinteză.

Formarea acestor combina-ții și proprietățile lor fundamentale s-au dezvoltat în cadrul teoriilor generale ale interacțiunii chimice.

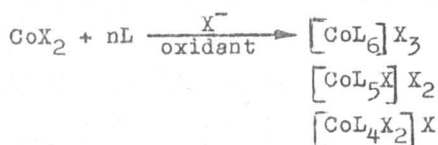
Structura unei combina-ții complexe este bine definită atunci când sunt cunoscute numărul de coordina-ție al ionului metalic central, stereo-chimia moleculei sau ionului complex, conformația ei și natura legăturii metal-ligand.

Obținerea combina-țiilor complexe poate fi făcută prin:

- reacția directă dintre sarea metalului și ligand;
- substituirea parțială sau totală a liganzilor din sfera de coordina-ție a unei combina-ții complexe;
- substituirea ionilor necoordina-ți (din sfera de ionizare).

În lucrarea de față se va utiliza pentru obținerea unor combina-ții complexe din clasa aminelor, prima metodă de obținere, deci reacția directă.

În urma interacției dintre o sare a cobaltului divalent și o amină, în prezența unui agent oxidant, se poate obține, în funcție de condițiile de reacție, o hexa-, penta-, tetra- și respectiv triamină:



Interacțiunile dintre ionul complex format și mediul de reacție sunt evitate prin folosirea soluțiilor concentrate de săruri ale metalelor, în sintezele respective.

Temperatura de reacție trebuie astfel aleasă încât să asigure atât deplasarea echilibrului de reacție în sensul formării combinației complexe cât și stabilitatea termică a combinației complexe formată.

În unele cazuri, deplasarea echilibrului de reacție, în sensul formării unei anumite combinații complexe, impune realizarea unui pH al mediului de reacție.

Realizarea și stabilizarea ionului metalic într-o anumită stare de oxidare, impune alegerea unui anumit mediu de reacție inert, oxidant sau reducător.

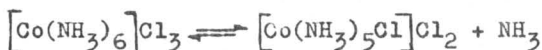
Obținerea hexaminelor, respectiv stabilizarea în sistemul ion metalic - amină a 6 legături metal-azot, este dependentă atât de natura ionului metalic, a ligandului, cât și de condițiile de reacție.

De menționat este faptul că în cazul în care ligandul este amoniacul, reacția nu conduce la produși puri. Pentru îndepărtarea produșilor secundari, reacția se efectuează în anumite condiții experimentale (prezență de catalizatori, exces de amoniac).

1. Clorura hexaminei de cobalt(III) -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

La soluția obținută prin dizolvarea a 2,5 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  în cantitatea minimă de apă, se adaugă o soluție tampon, obținută prin dizolvarea a 1,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  în 10 ml soluție de amoniac 25%. Peste amestecul astfel obținut se adaugă 0,5 g cărbune activ fin mojerat.

Amestecul de reacție de culoare brună se răcește la gheață și se tratează treptat (în picătură) cu 2 ml de perhidrol. Se menține în continuare la rece circa 15 minute pentru terminarea procesului de oxidare. Excesul de perhidrol se elimină printr-o încălzire ulterioară a soluției pe baia de apă (până când nu se mai degajă bule de oxigen). Soluția astfel obținută se neutralizează cu acid clorhidric diluat, până la  $\text{pH} = 7$ . Este necesar un control riguros al  $\text{pH}$ -ului mediului de reacție pentru a evita formarea pentaminei, conform ecuației:



care în mediu acid este deplasată spre dreapta.

După răcoirea masei de reacție, aceasta se filtrează pe o pâlnie obișnuită folosind hârtie de filtru cu pori mici. Pe filtru rămâne hexamina impurificată cu cărbune, iar în filtrat trec produșii secundari ai reacției (în general compuși polinucleari ai  $\text{Co}(\text{III})$ ).

Separarea hexaminei de pe cărbune se face prin tratarea rezidului de pe pâlnie cu 5 ml apă fierbinte acidulată cu o picătură de acid clorhidric 1:1. Spălarea se repetă de câteva ori cu cantități mici de apă pentru a nu dilua soluția prea mult. Soluția astfel obținută, conținând hexamina de cobalt, se răcește puternic (la gheață) până când începe cristalizarea hexaminei (apariția unei turbureli).

Se filtrează hexamina obținută pe pâlnie Büchner și se spală cu alcool. Hexamina astfel obținută este impurificată în special cu pentamină pentru îndepărtarea oăreia este necesară o recristalizare.

În acest sens se dizolvă cristalele obținute în cantitatea minimă de apă la 80°C (1 g sare se dizolvă în 20 ml apă). Soluția caldă se filtrează pentru a separa reziduiile insolubile. Filtratul se răcește până în momentul în care apar primele cristale. Prin răcirea soluției se formează precipitatul de culoare galben-orange de hexamină. Se filtrează pe pâlnie Büchner, pe care se și spală cu alcool.

### 2. Clorura hexaminei de nichel(II) - $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Se dizolvă 1 g clorură de nichel în cantitatea minimă de apă, apoi se adaugă peste această soluție o soluție tampon obținută prin dizolvarea a 2,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  în 15 ml soluție de amoniac 25%. Precipitatul de culoare violet deschis ce se formează, se spală de 2-3 ori prin decantare cu o soluție slab amoniacală după care se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu alcool.

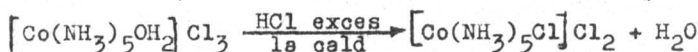
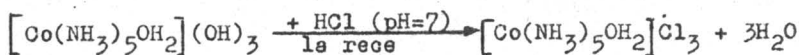
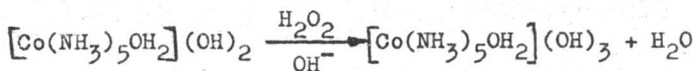
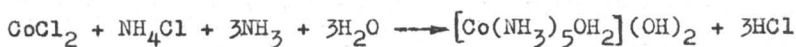
### 3. Clorura cloropentaminei de cobalt(III) - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

La o soluție conținând 2,5 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dizolvate în cantitatea minimă de apă se adaugă o soluție obținută prin dizolvarea a 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  în 20 ml soluție de amoniac 25%. Amestecul de reacție se răcește la gheață și se adaugă treptat 2 ml perhidrol lăsându-l 15-20 de minute la rece.

După ce oxidarea este completă (se formează o masă brună), se elimină excesul de perhidrol prin încălzirea soluției pe baie de apă până nu se mai degajă bule de oxigen. Se răcește și se neutralizează soluția cu acid clorhidric concentrat (se va controla pH-ul soluției) apoi se mai adaugă un exces de acid clorhidric concentrat până la  $\text{pH} = 5$ . Soluția acidulată, de culoare violetă, se încălzește pe baie de apă până la depunerea unui precipitat de culoare violetă. Pentru depunerea totală a pentaminei, masa de reacție se răcește la gheață. Se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu puțină apă rece. Se prezintă sub formă de cristale violet-purpuriu, cu solubilitate redusă în apă.

Recristalizarea sării se face din soluție apoasă amoniacală. În acest scop se dizolvă pentamina în amoniac 25% rece, apoi soluția se încălzește până la circa 40-50°C și se filtrează fierbinte. Filtratul cald se acidulează cu acid clorhidric concentrat, până la neutralizare, apoi se adaugă un mic exces de acid și se aduce la fierbere. Precipitarea și filtrarea cloropentaminei se face similar metodei arătate mai sus.

Se usucă în etuvă și se cântărește calculând randamentul de reacție. Formarea cloropentaminei de Co(III) se presupune că rezultă în urma reacțiilor:



În prezența amestecului tampon de  $\text{NH}_4\text{OH}$  și  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se formează în prima etapă hidroxidul acvopentaminei de Co(II) care în prezența perhidrolului este oxidat la produsul similar al Co(III) (de culoare brună). Hidroxidul este neutralizat cu acid clorhidric formându-se clorura acvopentaminei, iar în prezența excesului de acid și la cald, are loc intrarea clorului în sfera de coordonare, formându-se cloropentamina.

#### 4. Hexanitrocobaltistul(III) de sodiu - $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Alături de combinațiile complexe de tip cationic, din cadrul cărora au fost obținute aminele cobaltului (hexamina și pentamina) și a nichelului, un rol important îl au și combinațiile complexe de tip anionic.

Cele mai multe combinații complexe de acest tip conțin un ion metalic central: Co(III), Cr(III), Fe(III) și aparțin următoarelor tipuri generale:  $M_3^I[M^{III}X_6]$  respectiv  $M_3^I[M^{III}Y_3]$ , unde X este un

ligand anionic monodentat, iar Y un ligand anionic bidentat. Din acest tip de combinații complexe se va prepara hexanitrocobaltiatul (III) de sodiu -  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , complex folosit în chimie analitică pentru identificarea ionului de potasiu.

- Metode oxidării cu aer

Se dizolvă la cald 9 g azotit de sodiu în cantitatea minimă de apă și la soluția încălzită la  $40-50^\circ\text{C}$  se adaugă 3 g azotat de cobalt hexahidratat. Sub agitare continuă se adaugă 3 ml soluție 50% de acid acetic. Această ultimă operație se execută la nișă. După ce încetează degajarea de gaz (oxizi de azot), se trece prin soluție timp de 30 de minute un curent de aer.

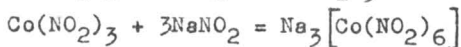
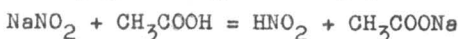
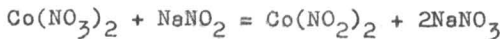
Soluția se răcește și se adaugă alcool etilic 96% până la precipitarea completă a complexului. Se filtrează pe pânză Büchner și se spală de 2-3 ori cu alcool etilic după care se usucă la aer.

- Metode oxidării cu perhidrol

Se dizolvă la cald 3 g de azotit de sodiu în cantitatea minimă de apă și la soluția încălzită la  $40-50^\circ\text{C}$  se adaugă 1 g de azotat de cobalt și 1 ml soluție de acid acetic 50%, sub agitare.

Soluția se răcește pe baie de gheață, după care se adaugă 1 ml de perhidrol. După 5 minute se elimină excesul de perhidrol încălzind soluția pe baie de apă. Din nou se răcește soluția pe baie de gheață, după care se adaugă alcool etilic pentru precipitarea hexanitrocobaltiatului(III) de sodiu.

Formarea hexanitrocobaltiatului se atribuie următoarelor reacții:



Perhidrolul și oxigenul din aer au rolul important în accelerarea procesului de oxidare al azotitului de cobalt(II). Oxidul de

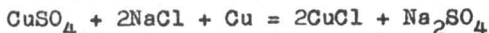
azot apărut în urma reducerii acidului azotos este oxidat de  $H_2O_2$  sau oxigenul din aer la dioxidul de azot care acționează în continuare ca agent oxidant. Evident, apa oxigenată acționează oxidant și direct asupra azotitului de cobalt(II).



### 13. OBTINEREA UNOR COMPUSI DE Cu(I)

#### 13.1. Obținerea clorurii de Cu(I)

Metoda are la bază reducerea Cu(II) din sulfatul de cupru de către cuprul metalic în prezență de clorură de sodiu, conform ecuației:



Reacția se execută într-un balon cu supapă Bunsen, în care se încălzesc 20-25 minute 2,5 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  cu 1 g de cupru span și 5 g clorură de sodiu în 25 ml apă. Masa de reacție obținută se filtrează rapid, filtratul fiind prins în 20-25 ml soluție de acid acetic 2-3%, în care apar cristalele albe de clorură de Cu(I).

Cristalele tetraedrice de CuCl, stabile în soluție de acid acetic, se filtrează pe pâlnie Büchner, pe care se spală cu alcool și eter după care se usucă la etuvă.

#### 13.2. Prepararea oxidului de Cu(I)

Metoda are la bază reducerea sărurilor de Cu(II) în mediu bazic cu reducători organici.

Astfel, într-un pahar Berzelius se amestecă 25 ml soluția I și 25 ml soluția II (din care se compune soluția Fehling) cu un volum de 40 ml glucoză 1% și se încălzește la fierbere.

Se formează un precipitat roșu de  $\text{Cu}_2\text{O}$  în urma reducerii Cu(II) la Cu(I) (de către glucoză) conform ecuației:



Oxidul de Cu(I) format se filtrează pe pâlnie Büchner, se spală cu apă, alcool și eter.

Soluția I : 3,46 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  în 50 ml apă;

Soluția II: 5,2 g NaOH și 17,3 g tartrat de Na și K în 50 ml apă

## BIBLIOGRAFIE

1. A. Antoniu, E. Cristurean, D. Marinescu, N. Vlădescu, M. Teodorescu - Caiet de lucrări practice de chimie anorganică (Metale) vol. I și II
2. M. Brezeanu, M. Teodorescu, D. Marinescu - Lucrări practice de combinații complexe, Centrul de Multiplicare al I.P.B., 1976
3. D. Negoiu - Tratat de chimie anorganică, vol. I și II, Ed. Tehnică, București, 1972
4. B. Nekrasov - Textbook of General Chemistry, Moscow, 1969
5. S. Pece - Tehnica securității muncii în laboratoarele de chimie, București, 1981
6. N. Popa - Lucrări practice de chimie, Centrul de Multiplicare al Universității București, 1986
7. N. Popa - Curs Chimie, Centrul de Multiplicare al Universității București, 1969
8. N. Popa - Teză de doctorat, București, 1980
9. R. Ripan, I. Ceteanu - Lucrări practice de chimie anorganică, E.D.P., București, 1967

---

Tiparul s-a executat sub nr. 290/1996 la  
Tipografia Editurii Universității din București

---

VERIFICAT  
2017

VERIFICAT  
2007





ISBN - 973 - 575 - 120 - 8

Lei 4300