

Materiale didactice suport
pentru pregătirea pentru examenul de bacalaureat
la disciplina

Chimie anorganică

Elaborat de
Conf. univ. dr. Vlad Chiriac

Material elaborat în cadrul proiectului CNFIS-FDI-2023-F-0395 „UVT – Suport pentru educație incluzivă”

LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI. STOECHIOMETRIE

Interacția chimică a substanțelor se desfășoară în concordanță cu anumite legi naturale, cunoscute ca „**Legi fundamentale ale chimiei**”. Să urmărim formularea și semnificația acestora.

1. Legea conservării masei (Lavoisier, 1775). În formularea autorului, legea enunță că: „În natură nimic nu se pierde, nimic nu se câștigă ci totul se transformă”. Ulterior, formularea a devenit concretă, intuitivă: „Suma maselor substanțelor care intră într-o reacție este egală cu suma maselor substanțelor care rezultă din reacție”. Acest lucru este valabil atât în cazul reacțiilor complete (când reactanții se transformă integral în produși de reacție) cât și în cazul reacțiilor incomplete (când alături de produșii de reacție rămâne unul sau mai mulți reactanți netransformați).

De exemplu, dacă se introduce o bucătică de fosfor alb într-un balon care se închide și apoi se încălzește, fosforul reacționează cu oxigenul din aer transformându-se în oxid. Dacă masa de fosfor este foarte mică, el se transformă integral în oxid, fără a consuma tot oxigenul. Produșii din vas, după încetarea reacției, vor fi oxidul de fosfor și aer sărăcit în oxigen. Dacă cantitatea de fosfor este mare, se va consuma tot oxigenul din aer fără transformarea integrală a fosforului în oxid: produșii de reacție vor fi fosfor, oxid de fosfor și aer lipsit de oxigen. Există și șansa ca oxigenul din aerul închis în vas să permită transformarea integrală a fosforului în oxid, el consumându-se complet. În acest caz, produșii de reacție vor fi oxidul de fosfor și aerul lipsit de oxigen. În toate trei cazurile dacă se cântărește vasul închis înainte de încălzire (înainte de desfășurarea reacției chimice) și după ce reacția chimică s-a încheiat și vasul s-a răcit, se obține aceeași masă.

2. Legea conservării elementelor. În formularea de la începutul secolului al XIX-lea, această lege enunță **constanța compoziției calitative a substanțelor**: „La descompunerea unei substanțe chimice rezultă întotdeauna aceleași elemente”. Legea are însă o semnificație mult mai adâncă: în reacțiile chimice atomii își păstrează individualitatea suportând doar „redistribuirii” (rearanjări). Prin urmare legea are și un aspect cantitativ - conservarea numărului de atomi ai fiecărui element: „deci suma numărului de atomi ai unui element în reactanți este egală cu suma numărului de atomi ai aceluiași element în produșii de reacție”.

În forma sa cantitativă, această lege stă la baza scrierii ecuațiilor reacțiilor chimice.

3. Legea proporțiilor definite sau **legea constanței compoziției cantitative a substanțelor** (Proust, 1805) afirmă că „într-o substanță chimică elementele se combină întotdeauna în același raport masic”.

De exemplu în apă (H₂O), alcătuită din elementele hidrogen (H) și oxigen (O), indiferent care este reacția care conduce la formarea sa ($H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ sau $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$) între masele de hidrogen (m_H) și oxigen (m_O) combinate, raportul este același:

$$\frac{m_H}{m_O} = \frac{2 \cdot A_H}{1 \cdot A_O} = \frac{1 \text{ g}}{8 \text{ g}}$$

(unde A_H - molul de hidrogen atomic iar A_O - molul de oxigen atomic).

La fel, în dioxidul de carbon (CO₂), raportul între masele elementelor carbon (m_C) și oxigen (m_O) este întotdeauna:

$$\frac{m_c}{m_o} = \frac{3}{8} = \frac{1 \cdot A_c}{2 \cdot A_o}$$

În ceea ce privește această lege apar dificultăți datorită existenței izotopilor. Dacă se lucrează însă cu elemente izotopic pure sau având aceeași compoziție izotopică, legea se verifică întotdeauna.

4. Legea proporțiilor multiple (Dalton, 1804) poate fi formulată astfel: „Când două elemente pot să formeze mai multe combinații diferite, între cantitățile unui element, care se combină cu o aceeași cantitate din cel de-al doilea element în diferiți compuși, există raporturi de numere întregi și mici”. Dalton a ajuns la această formulare pornind de la ipoteza că cea mai mică unitate de element care intră într-o reacție chimică este atomul.

Legea lui Dalton poate fi exemplificată pe numeroși compuși ai elementelor cu valență variabilă. Astfel, carbonul, cu oxigenul formează doi oxizi CO și CO₂. Primul se caracterizează prin proporția definită:

$$\frac{m_{1c}}{m_{1o}} = \frac{12}{16} = \frac{6}{8}$$

iar cel de-al doilea prin proporția definită:

$$\frac{m_{2c}}{m_{2o}} = \frac{12}{32} = \frac{3}{8}$$

Prin urmare între masele de carbon ($m_{1c} = 6\text{g}$ și $m_{2c} = 3\text{g}$) care se combină cu aceeași masă de oxigen ($m_{1o} = m_{2o} = 8\text{g}$) raportul este $\frac{m_{1c}}{m_{2c}} = \frac{6}{3} = \frac{2}{1}$. S-a constatat ulterior că acest raport este egal cu inversul raportului valențelor elementului în cei doi compuși (în CO₂, $v_2 = +4$ iar în CO, $v_1 = +2$ deci $\frac{m_{1c}}{m_{2c}} = \frac{v_2}{v_1}$).

5. Legile gazelor. Orice gaz este un compus chimic sau un amestec de compuși chimici având starea de agregare gazoasă. Prin urmare, toate legile fizicii cu privire la starea de agregare gazoasă se aplică și în chimie. O importanță deosebită pentru chimie o are însă **legea lui Avogadro**: „Un mol din orice substanță adusă în fază gazoasă, în condiții normale de temperatură și presiune ($T = 273\text{ K}$; $p = 1\text{ atm}$) ocupă același volum: $V_{0m} = 22,41\text{ L}$ deoarece conține același număr de particule $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ ”. În formulare echivalentă: „Volume egale de gaze diferite, în aceleași condiții de temperatură și presiune conțin același număr de molecule”.

Legea este valabilă pentru compușii moleculari constituiți din același număr de particule - molecule - în orice stare de agregare.

Comunicarea informațiilor în chimie necesită, în primul rând, precizarea compoziției calitative și cantitative a substanțelor iar în al doilea rând descrierea procesului chimic cu respectarea tuturor legilor fundamentale ale domeniului.

Primul deziderat se realizează prin atribuirea unui simbol fiecărui element (literă sau grup de litere ce provin din denumirea acceptată a acestuia) însoțit, în formula unei substanțe, de un indice. Indicii arată numărul de atomi ai fiecărui element ce se combină pentru a da „molecula” substanței. Cum în procesele chimice atomul își conservă identitatea, indicii nu pot avea decât

valori întregi.

La nivelul microcosmosului, simbolul reprezintă un atom al elementului respectiv iar formulele „o moleculă” sau o „unitate formulară” a substanței. În virtutea legii lui Avogadro, la nivelul macrocosmosului simbolul corespunde unei cantități de substanță elementară cu masa exprimată în grame, egală cu masa atomică relativă a elementului (raportată la 1 u.m.a. = 1/12 din masa izotopului carbonului ^{12}C ; 1 u.m.a. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ g) iar formula reprezintă un mol de substanță (cantitatea în grame de substanță ce corespunde numărului lui Avogadro de molecule).

Indicii ce însoțesc simbolurile atomice în formula unei substanțe chimice reflectă legea constanței cantitative a compoziției acesteia.

Un proces chimic aflat la „echivalență” poate fi descris printr-o ecuație chimică. Aceasta se alcătuieste scriind în stânga formulele reactanților iar în dreapta formulele produșilor de reacție. În ecuațiile chimice, formulele substanțelor sunt precedate de coeficienți care exprimă raportul lor cantitativ de combinare, determinarea acestora bazându-se pe legea conservării elementelor chimice.

Stabilirea formulei brute și a formulei moleculare ale unui compus

PROBLEME REZOLVATE

Problema 1

Un compus se caracterizează prin proporția definită $\text{Ca} : \text{C} : \text{O} = 10 : 3 : 12$. Care este formula sa brută?

Se dau: $A_{\text{Ca}} = 40$, $A_{\text{C}} = 12$ și $A_{\text{O}} = 16$.

Soluție:

Proporția definită indică alcătuirea calitativă a compusului: calciu, carbon și oxigen, precum și raportul masic al acestor elemente. Formula brută trebuie să redea acest raport masic ca raport al numărului minim, **întreg**, de atomi care intră în interacțiune. Deci formula brută va fi $\text{Ca}_x\text{C}_y\text{O}_z$, x, y, z fiind numere întregi și mici. Admițând ca unitate de măsură a masei gramul, cunoscând masele atomice relative ale elementelor și faptul că un mol de atomi conține întotdeauna același număr de particule: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$, raportul masic de combinare al elementelor poate fi convertit în raport atomic de combinare a acestora prin împărțirea masei elementului (g) la masa sa moleculară (g/mol):

$$\text{Ca: } \frac{m_{\text{Ca}}}{A_{\text{Ca}}} = \frac{10}{40} = \frac{1}{4} \text{ moli de atomi de Ca}$$

$$\text{C: } \frac{m_{\text{C}}}{A_{\text{C}}} = \frac{3}{12} = \frac{1}{4} \text{ moli de atomi de C}$$

$$\text{O: } \frac{m_{\text{O}}}{A_{\text{O}}} = \frac{12}{16} = \frac{3}{4} \text{ moli de atomi de O}$$

La scara microcosmosului, numărul de moli de atomi ai unui element se reduce la numărul de atomi ai elementului. Deci raportul de combinare al elementelor în compus este:

$$\frac{1}{4} \text{ atomi de Ca} \dots \frac{1}{4} \text{ atomi de C} \dots 3 \cdot \frac{1}{4} \text{ atomi de O adică } \text{Ca}_{1/4}\text{C}_{1/4}\text{O}_{3/4}.$$

În reacțiile chimice însă, **atomul se conservă!** Deci în nici un compus nu pot exista fracțiuni de atomi ci minimum un atom al unui element. Proporția de combinare atomică trebuie deci recalculată la numere întregi. Aceasta înseamnă că cea mai mică fracțiune de atom trebuie să devină egală cel puțin cu unitatea iar fracțiunile mai mari, ale celorlalți atomi să devină de asemenea numere întregi. Raționamentul ce se aplică este deci o regulă de trei simplă:

$$\text{dacă } \frac{1}{4} \text{ atomi de Ca} \dots\dots\dots \frac{1}{4} \text{ atomi de C} \dots\dots\dots 3 \cdot \frac{1}{4} \text{ atomi de O}$$

$$\text{atunci } x = 1 \text{ atom de Ca} \dots\dots\dots y \text{ atomi C} \dots\dots\dots z \text{ atomi O}$$

$$\Rightarrow y = 1 \text{ atom C}$$

$$z = 3 \text{ atomi O}$$

Deoarece x , y și z sunt numere întregi, formula brută a compusului este CaCO_3 .

Pe scurt, raționamentul anterior se reduce la a împărți toți „indicii fracționari” la cel mai mic dintre ei. Dacă valorile, astfel obținute, sunt numere întregi atunci ele reprezintă indicii x , y , z ,... în formula brută. Dacă în această operație nu se obțin doar valori întregi, atunci se caută cea mai mică multiplicare a numerelor obținute care conduce la valori întregi. De exemplu dacă pentru un compus $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$, s-au obținut în prima etapă $x = 1$, $y = 1$ și $z = 1,5$, amplificarea cea mai mică ce conduce la valori întregi ale indicilor este cu 2. Prin urmare $x = 2 \cdot 1 = 2$, $y = 2 \cdot 1 = 2$ și $z = 2 \cdot 1,5 = 3$. Formula brută a compusului este $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_3$.

Problema 2

Într-un compus alcătuit doar din carbon și hidrogen, conținutul de carbon este de 85,714%. Să se stabilească formula moleculară a compusului dacă densitatea sa în condiții normale are valoarea $\rho_0 = 2,5 \text{ g/L}$.

Soluție:

În timp ce formula brută oferă doar raportul atomic de combinare a elementelor, formula moleculară indică **numărul real de atomi** ai unui element ce intră în alcătuirea unei molecule, trebuind să păstreze raportul atomic (și deci și masic, evident) de combinare întreg al acesteia. Dacă formula brută a unui compus este A_xB_y , formula sa moleculară este $(\text{A}_x\text{B}_y)_n$ unde $n = 1, 2, 3, \dots$ Între masa moleculară $\mu_{(\text{A}_x\text{B}_y)_n}$ și masa formulară $\mu_{(\text{A}_x\text{B}_y)}^0$ a unei substanțe relația este evidentă: $\mu = n \cdot \mu^0$.

A stabili formula moleculară a unei substanțe înseamnă deci a determina pe „ n ” ceea ce implică și cunoașterea masei moleculare a compusului (μ) pe lângă cunoașterea compoziției sale calitative și cantitative.

În probleme, arareori se indică direct valoarea masei moleculare; cel mai frecvent se oferă valorile unei mărimi, determinate experimental, care permit calculul acesteia. Este vorba de densitatea substanței adusă în fază gazoasă, în anumite condiții de temperatură și presiune: $\rho[\text{g/L}]$ sau de densitatea, în raport cu un gaz de referință: d_r [adimensional].

Din legile gazelor se poate deduce că:

$$\rho_0 = \frac{\mu}{22,4} [\text{g/L}] \text{ și } \rho_{T,P} = \frac{\rho_0 \cdot P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} [\text{g/L}] \text{ iar } d_r = \frac{\mu}{\mu_r}$$

Să trecem acum la rezolvarea problemei. Raportul atomic de combinare a celor două

elemente este (particularizăm cantitatea de substanță la 100 g):

$$C: \frac{85,714}{12} = 7,14 \quad \text{și} \quad H: \frac{100 - 85,714}{1} = 14,29$$

deci

$$x = \frac{7,14}{7,14} = 1 \quad \text{și} \quad y = \frac{14,29}{7,14} = 2.$$

Formula brută a substanței este CH_2 având masa formulară $\mu^0 = 1A_C + 2A_H = 14$. Formula moleculară a compusului este $(CH_2)_n$.

Calculăm masa moleculară, μ , a acestuia:

$$T = 273 \text{ K}, \quad p = 1 \text{ atm} \Rightarrow$$

$$\rho_0 = \frac{\mu}{22,4} \Rightarrow \mu = \rho_0 \cdot 22,4 = 56 \text{ g/mol}$$

Calculăm factorul de multiplicare, n :

$$\frac{\mu}{\mu^0} = \frac{56}{14} = 4$$

Formula moleculară a compusului este $(CH_2)_4$ sau C_4H_8 .

Problema 3

Un compus gazos alcătuit doar din hidrogen și azot conține 12,5% hidrogen. Care este formula moleculară a compusului dacă densitatea sa relativă în raport cu hidrogenul are valoarea $d_{H_2} = 16$?

Soluție:

Se calculează formula brută ca și în problema precedentă:

$$H: \frac{12,5}{1} = 12,5 \quad \text{și} \quad N: \frac{100 - 12,5}{14} = 6,25$$

Deci în formula brută N_xH_y

$$x = \frac{6,25}{6,25} = 1 \quad \text{și} \quad y = \frac{12,5}{6,25} = 2$$

Prin urmare formula moleculară a compusului este $(NH_2)_n$, masa formulară având valoarea:

$$\mu^0 = 1A_N + 2A_H = 16 \text{ g/mol}.$$

Se calculează masa moleculară a compusului:

$$d_{H_2} = \frac{\mu}{\mu_{H_2}} = \frac{\mu}{2} \Rightarrow \mu = d_{H_2} \cdot 2 = 16 \cdot 2 = 32 \text{ g/mol}$$

Calculăm factorul de multiplicare, n :

$$n = \frac{\mu}{\mu^0} = \frac{32}{16} = 2$$

Formula moleculară a compusului este $(NH_2)_2$ sau N_2H_4 .

STABILIREA COEFICIENȚILOR ÎN ECUAȚIILE CHIMICE

PROBLEME REZOLVATE

Rolul pe care îl au indicii în formulele chimice (de a exprima raportul atomic, respectiv masic de combinare a elementelor) îl joacă în ecuațiile chimice coeficienții - cifrele întregi plasate în fața formulelor chimice. **Ei redau raportul molar** de combinare a substanțelor (legea proporțiilor definite) punând în evidență legea conservării elementelor chimice sub aspect calitativ și cantitativ (conservarea numărului de atomi). Tocmai acest ultim aspect, aplicat, permite determinarea coeficienților într-o ecuație chimică.

Problema 1

Să se stabilească coeficienții substanțelor care participă la procesul descris calitativ de următoarea expresie:



astfel încât aceasta să devină ecuația chimică a procesului.

Soluție:

Fără a analiza natura procesului de interacție, cu certitudine acesta, în desfășurarea sa, va respecta legile de combinare chimică deci și legea conservării elementelor (legea conservării numărului de atomi ai fiecărui element).

Admițând pentru fiecare dintre substanțele sistemului (reactanți și produși de reacție) câte un coeficient întreg: a, b, c, ... i (i - număr natural) putem scrie:



Aplicând pentru fiecare element legea conservării numărului de atomi obținem:

$$(1) I: 2a = 1c + 1d$$

$$(2) Na: 1b = 1c + 1d$$

$$(3) O: 1b = 3d + 1e$$

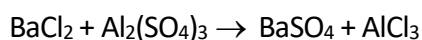
$$(4) H: 1b = 2e$$

În primul moment, cele patru ecuații cu cinci necunoscute constituie un sistem nerezolvabil univoc. Introducând condiția suplimentară ca a, b, c, d, e să fie numere naturale nenule obținem: $b = 2a$, $b = 2e$, $b = 6d$ iar pentru $d = 1$ rezultă $b = 6$, $a = 3$, $e = 3$ și $c = 5$. Deci ecuația procesului chimic este:



Problema 2

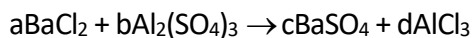
Care sunt coeficienții substanțelor în următoarea expresie pentru ca ea să descrie procesul chimic al interacțiunii acestora?



Soluție:

Analizând natura reactanților și a produșilor de reacție se constată că toate elementele își păstrează starea de oxidare (N.O. = numărul de electroni utilizați de element pentru a da naștere compusului. Este o valoare algebrică având semnul + sau - după cum atomul sau atomii parteneri

au o capacitate de atracție a electronului mai mare respectiv mai mică decât atomul considerat). Într-o astfel de situație nu este necesar să se aplice legea conservării numărului de atomi pentru fiecare element ci este suficient să se aplice legea conservării numărului de ioni stabili ai fiecărui element. În expresia dată, ionii stabili care intervin sunt: Ba^{2+} , Cl^- , Al^{3+} și SO_4^{2-} . Expresia ecuației va avea deci forma:



și nu este necesar să se scrie cinci ecuații de conservare a atomilor elementelor (Ba, Cl, Al, S, O) ci doar patru, care corespund conservării numărului de ioni:

$$(1) \text{Ba}^{2+}, a = c$$

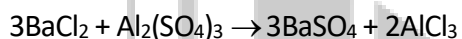
$$(2) \text{Cl}^-, 2a = 3d$$

$$(3) \text{Al}^{3+}, 2b = d$$

$$(4) \text{SO}_4^{2-}, 3b = c$$

Pentru ca a să fie întreg, din relația (2): $a = \frac{3d}{2} \Rightarrow d = 2$ și $a = 3$. Atunci $b = \frac{d}{2} = 1$ și

$c = 3b = 3$ deci ecuația procesului chimic este:



Problema 3

Care sunt coeficienții substanțelor în următoarea expresie:

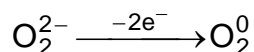
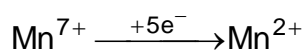


astfel încât aceasta să devină ecuația procesului chimic corespunzător?

☞ Soluție:

Analizând substanțele implicate în proces, se constată că Mn și O își modifică starea de oxidare. Este vorba deci de un proces de oxido-reducere, un proces cu transfer de electroni. În astfel de procese, pe lângă conservarea elementelor se respectă și **conservarea sarcinii electrice**, adică: numărul de electroni cedați de un element este egal cu numărul de electroni captați de un alt element. Coeficienții ecuației unui proces redox se stabilesc în două etape:

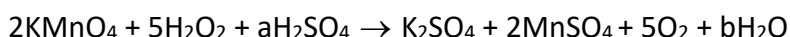
- Se stabilesc coeficienții partenerilor redox căutând cel mai mic multiplu comun al numerelor de electroni schimbați:



Cel mai mic multiplu comun al numerelor 5 și 2 este 10. Coeficientul pentru substanțele care conțin manganul este $\frac{\text{c.m.m.m.c.}}{5} = 2$ iar cel al substanțelor ce conțin peroxidul (O_2^{2-}) respectiv

oxigenul molecular este $\frac{\text{c.m.m.m.c.}}{2} = 5$.

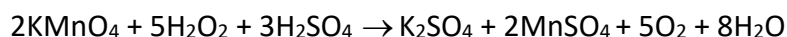
- Se înscriu în ecuație coeficienții partenerilor redox și apoi se aplică legea conservării numărului de atomi sau ioni ai substanțelor neimplicate în transferul de electroni:



(acid) SO_4^{2-} : $a = 1 + 2 = 3$

(apa) H : $2b = 5 \cdot 2 + a \cdot 2 \Rightarrow b = 8$

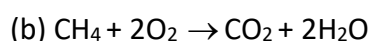
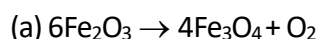
Deci ecuația procesului este:



STABILIREA RAPORTULUI STOECHIOMETRIC AL SUBSTANȚELOR IMPLICATE ÎNTR-UN PROCES CHIMIC

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

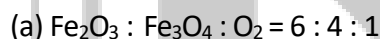
Cum se poate exprima raportul stoechiometric al substanțelor implicate în următoarele procese:



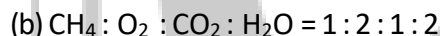
Soluție:

Raportul stoechiometric al substanțelor implicate într-un proces chimic reprezintă proporția definită a acestora corespunzătoare procesului. El poate fi exprimat molar, masic sau volumic.

Raportul stoechiometric molar este egal cu raportul coeficienților substanțelor din ecuația procesului:



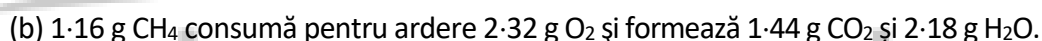
Deci din 6 moli de oxid feric se formează 4 moli de oxid ferroferic și un mol de oxigen. Evident, relația este valabilă și în multipli (kmoli) sau submultipli (mmoli) de mol.



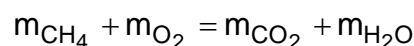
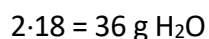
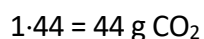
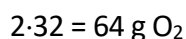
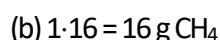
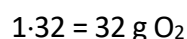
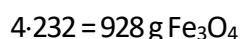
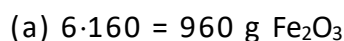
Deci pentru a arde un mol (kmol, mmol) de CH_4 , sunt necesari 2 moli (kmoli, mmoli) de O_2 , și se formează 1 mol (kmol, mmol) de CO_2 și 2 moli (kmoli, mmoli) de H_2O .

Raportul stoechiometric masic se obține convertind numărul de moli în masă de substanță:

$$m = \nu \cdot \mu \text{ (g) (} \nu \text{ - număr de moli; } \mu \text{ - masa molară (g/mol))}$$



Raportul stoechiometric masic permite punerea în evidență a respectării legii conservării masei în procesele chimice:



Raportul stoechiometric volumic se obține transformând numărul de moli de substanță

în volumul pe care aceasta îl ocupă **în condiții normale**, pe baza legii lui Avogadro:
 $V = \nu \cdot V_{0\mu} = \nu \cdot 22,4 \text{ L}$. Transformarea este valabilă numai pentru substanțele care au **starea de agregare gazoasă** în condiții normale.

(a) 6 moli Fe_2O_3 formează 4 moli Fe_3O_4 și $1 \cdot 22,4 \text{ L O}_2$.

(b) $1 \cdot 22,4 \text{ L CH}_4$ reacționează cu $2 \cdot 22,4 \text{ L O}_2$ și formează $1 \cdot 22,4 \text{ L CO}_2$ și 2 moli H_2O .

Trebuie să subliniem că în cazul în care mai multe substanțe implicate în proces sunt gaze, raportul lor stoichiometric volumic este egal cu cel molar. De exemplu, în procesul descris de ecuația (b):

$$\frac{V_{\text{CH}_4}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{1}{2} = \frac{\nu_{\text{CH}_4}}{\nu_{\text{O}_2}}$$

Rapoartele stoichiometrice ale substanțelor, deduse din ecuațiile proceselor chimice sunt valabile numai **pentru substanțe pure care reacționează integral** (randamentul de transformare este de 100%).

PROBLEME PROPUSE

1. Să se stabilească formula brută a compusului caracterizat de proporția definită H : O : S : Ca = 1 : 24 : 8 : 10. Știind că este vorba de un cristalohidrat, care este formula acestuia? ($A_{\text{H}} = 1$, $A_{\text{O}} = 16$, $A_{\text{S}} = 32$, $A_{\text{Ca}} = 40$).

2. Un oxid al fosforului conține 56,33% oxigen. Densitatea relativă a acestuia, în fază de vapori, în raport cu aerul are valoarea $d = 9,827$. Să se stabilească formula moleculară a oxidului. ($A_{\text{P}} = 31$; $A_{\text{O}} = 16$; iar $\mu_{\text{aer}} = 28,9 \text{ g/mol}$).

Soluții:

Problema 1

Compoziția calitativă a compusului fiind precizată, formula brută a acestuia va fi $\text{H}_x\text{O}_y\text{S}_z\text{Ca}_w$. Din compoziția cantitativă în părți masă calculăm indicii x, y, z și w:

$$\text{H: } \frac{1}{1} = 1; \quad \text{O: } \frac{24}{16} = \frac{3}{2}; \quad \text{S: } \frac{8}{32} = \frac{1}{4}; \quad \text{Ca: } \frac{10}{40} = \frac{1}{4}.$$

Din aceste rapoarte obținem: $\text{H}_1\text{O}_{1,5}\text{S}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}$. Amplificând cu 4, rezultă coeficienții întregi x, y, z și w. Formula brută a compusului este $\text{H}_4\text{O}_6\text{S}\text{Ca}$.

Dacă este vorba de un cristalohidrat, hidrogenul și oxigenul din formula brută trebuie să se separe sub forma unui multiplu al formulei apei: a (H_2O) astfel încât substanța anhidră din compoziția cristalohidratului să respecte legile de combinare chimică. Prin urmare, aplicând legea conservării numărului de atomi, obținem:

$$\text{(H)} \quad 2a = 4 \Rightarrow a = 2$$

Formula cristalohidratului este $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Problema 2

Formula brută a oxidului este P_xO_y .

❖ Determinăm indicii x și y:

$$P: \frac{100 - 56,33}{31} = 1,4; O: \frac{56,33}{16} = 3,50$$

$$\text{pentru } x = 1 = \frac{1,4}{1,4} \text{ rezultă } y = \frac{3,5}{1,4} = 2,5.$$

Deci indicii întregi, x și y , corespund unei amplificări cu 2 a indicilor stabiliți anterior:
 $x = 2 \cdot 1 = 2$ și $y = 2 \cdot 2,5 = 5$.

Formula brută a compusului este P_2O_5 .

❖ Determinăm masa moleculară a compusului $(P_2O_5)_n$:

$$d_{\text{aer}} = \frac{\mu}{\mu_{\text{aer}}} \Rightarrow \mu = d_{\text{aer}} \cdot \mu_{\text{aer}} = 9,827 \cdot 28,9 = 284.$$

Masa unității formulare este:

$$\mu^0 = 2A_P + 5A_O = 2 \cdot 31 + 5 \cdot 16 = 142.$$

Rezultă că factorul de multiplicare n are valoarea $n = \frac{\mu}{\mu^0} = \frac{284}{142} = 2$. Formula moleculară a acestui oxid al fosforului este $(P_2O_5)_2$ sau P_4O_{10} .

PURITATEA SUBSTANȚELOR. RANDAMENTUL ȘI CONVERSIA REACȚIILOR CHIMICE

ASPECTE TEORETICE

Încheiem paragraful de „Teorie” din numărul precedent subliniind faptul, care ar trebui să fie evident, dar din păcate nu este, că **stoechiometria proceselor chimice, adică raportul definit de combinare este valabil doar pentru substanțe pure care se consumă complet în reacție.**

În condițiile concrete de desfășurare a proceselor chimice, la scară industrială (atunci când în proces se introduc **tone** de reactanți, deci **Mmoli** de substanțe - 10^6 moli = 1 Mmol -) cele două deziderate impuse de stoechiometrie nu se respectă decât arareori: fie reactanții nu sunt puri, fie transformarea lor în produși de reacție nu este totală ca urmare a naturii procesului sau a compoziției amestecului de reacție.

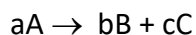
Legile fundamentale ale combinării chimice rămân însă valabile. Pentru a le putea aplica, noi, observatorii, am fost obligați să introducem conceptele de **puritate** și **randament**.

Un sistem care nu poate fi definit printr-o unică formulă chimică (printr-un anumit raport, definit, de combinare a elementelor) este **un amestec**. Proporția în care o anumită substanță este prezentă într-un amestec poate fi exprimată prin procent masic: grame substanță/100 g amestec; prin procent molar: număr de moli de substanță/100 moli amestec etc. și reprezintă **puritatea** acesteia.

Pornind de la o **substanță impură** (m_i) **cantitatea de substanță care intră într-o anumită interacțiune chimică** ($m_{\text{reacționat}} = m_r$) **este întotdeauna mai mică**, prin urmare în proporția

stoechiometrică a procesului va interveni masa $m_r = m_i \cdot \frac{\text{puritatea}}{100}$.

Masa de produs de reacție obținut atunci când se folosește o substanță impură este mai mică decât cea care ar corespunde masei de substanță impură (m_i), ea corespunzând doar masei de substanță pură care reacționează (m_r). Astfel într-o reacție:



dacă reactantul A are puritatea masică $p\%$ și se introduc în proces m_i (kg), cantitatea de produs B care se obține se calculează așa: $m_{rA} = \frac{m_i \cdot p}{100}$.

La $a \cdot \mu_A$ kg reactant A pur $b \cdot \mu_B$ kg produs B pur

$$m_{rA} \text{ } x$$

$$x = \frac{b \cdot \mu_B \cdot m_{rA}}{a \cdot \mu_A} = m_{rA} \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{\mu_B}{\mu_A} = m_i \cdot \frac{p}{100} \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{\mu_B}{\mu_A}$$

$$x < m_i \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{\mu_B}{\mu_A} \text{ deoarece } p < 100.$$

Dacă prin reacția unui reactant pur se obține un produs de reacție impur, un amestec (de exemplu, o soluție), **masa produsului de reacție impur este mai mare decât aceea a produsului pur.**

Luând în considerare procesul anterior, dacă $p_A = 100\%$, iar $p_B < 100\%$, din masa m_A de reactant se va obține:

$$m_{iB} = m_A \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{\mu_B}{\mu_A} \cdot \frac{100}{p_B}$$

$$m_{iB} > m_B \text{ deoarece } p_B < 100.$$

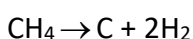
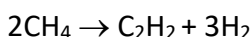
Randamentul ($\eta\%$) este mărimea fizică adimensională prin care luăm în considerare transformarea incompletă a substanțelor chimice. Astfel, dacă într-un proces chimic, un reactant, A, poate forma doar un singur set de produși de reacție (B și C), atunci randamentul de reacție reprezintă raportul dintre masa de reactant pur reacționat și masa de reactant pur introdus în proces, exprimat procentual:

$$\eta = \frac{100 \cdot m_{A \text{ reactionat}}}{m_{A \text{ utilizat}}}$$

sau, raportul dintre cantitatea practic formată a unui produs de reacție pur (din cantitatea de reactant reacționată) și cantitatea teoretică de produs care trebuie să rezulte prin transformarea integrală a reactantului pur (cantitatea de reactant pur utilizat), exprimată de asemenea procentual:

$$\eta = \frac{100 \cdot m_{B \text{ practic format}}}{m_{B \text{ teoretic realizabil}}}$$

Dacă un reactant, în anumite condiții de reacție, poate genera mai multe seturi de produși, cum este, de exemplu, cazul metanului:



pentru a caracteriza desfășurarea procesului se introduc noțiunile de: **conversie utilă** (C_u) și **conversie totală** (C_t) definite ca: $*C_u = (\text{masa de reactant transformat într-un anumit produs}/\text{masa de reactant pur utilizat}) \cdot 100$; $*C_t = (\text{masa de reactant transformat în produși}/\text{masa de reactant utilizat}) \cdot 100$.

În acest caz (randamentul devine $\eta = (C_u/C_t) \cdot 100 = (\text{masa de reactant transformat în produs util}/\text{masa de reactant transformat în produși}) \cdot 100$.

Să urmărim acum aplicarea stoechiometriei la procesele chimice reale.

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Trebuie să obținem var nestins (CaO) pornind de la piatra de var (CaCO_3).

a) Ce cantitate de CaCO_3 pur este necesară pentru a obține 28 kg CaO cu un randament de 100%?

b) Ce cantitate de CaCO_3 de puritate 80% este necesară pentru a obține 28 kg CaO cu un randament de 100%?

c) Ce cantitate de CaCO_3 de puritate 80% este necesară pentru a obține 28 kg CaO cu un randament de transformare de 75%?

d) Ce cantitate de CaO de puritate 90% se obține prin calcinarea a 83,33 kg CaCO_3 de puritate 80%, dacă randamentul transformării este 75%?

e) Dacă CO_2 format în condițiile de la punctul a) are o temperatură de 127°C și o presiune de 2 atm, care este volumul pe care-l ocupă?

Soluție:

Independent de condițiile concrete de desfășurare a procesului (puritate a reactanților sau produșilor de reacție, randament), ecuația reacției chimice este aceeași:



cu raport stoechiometric: 1 kmol ... 1 kmol ... 1 kmol

a) Substanțele implicate fiind pure și transformarea reactanților integrală, calculul se reduce la aplicarea stoechiometriei:

$$\mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_1 = 1A_{\text{Ca}} + 1A_{\text{C}} + 3A_{\text{O}} = 1 \cdot 40 + 1 \cdot 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ kg/kmol}$$

$$\mu_{\text{CaO}} = \mu_2 = 1A_{\text{Ca}} + 1A_{\text{O}} = 1 \cdot 40 + 1 \cdot 16 = 56 \text{ kg/kmol}$$

Din 100 kg CaCO_3 pur rezultă 56 kg CaO pur

x 28 kg CaO pur

$$x = \frac{28 \cdot 100}{56} = 50 \text{ kg CaCO}_3 \text{ pur}$$

b) Pentru a se forma 28 kg CaO pur, trebuie să reacționeze 50 kg CaCO_3 pur. Dacă piatra de var este impură, cantitatea care trebuie introdusă în reacție este mai mare, astfel încât conținutul de CaCO_3 pur să fie cel calculat la punctul precedent, transformarea fiind totală ($\eta = 100\%$). Deci:

în 100 kg substanță impură p = 80 kg CaCO_3 pur

x' x = 50 kg CaCO_3 pur

$$x' = \frac{100 \cdot 50}{80} = 62,5 \text{ kg CaCO}_3 \text{ impur}; \quad x' > x.$$

c) Dacă transformarea nu este completă, pentru a obține masa impusă de produs de reacție pur (28 kg CaO) cantitatea de CaCO₃ pur ce trebuie utilizată este mai mare decât cea stoechiometrică (calculată la punctul a). Astfel:

din 100 kg CaCO₃ pur reacționează = 75 kg CaCO₃
x'' x = 50 kg CaCO₃

$$x'' = \frac{100 \cdot 50}{75} = 66,66 \text{ kg CaCO}_3 \text{ pur.}$$

Cantitatea x'' de CaCO₃ pur se va găsi într-o cantitate x''' de carbonat impur:

100 kg CaCO₃ impur conțin p = 80 kg CaCO₃ pur
x''' x'' = 66,66 kg CaCO₃ pur

$$x''' = \frac{100 \cdot 66,66}{80} = 83,33 \text{ kg CaCO}_3 \text{ impur.}$$

d) Calculăm cantitatea de CaCO₃ pur din masa de piatră de var cu puritate 80%.

100 kg CaCO₃ impur p = 80 kg CaCO₃ pur

83,33 kg CaCO₃ impur y

$$y = \frac{80 \cdot 83,33}{100} = 66,66 \text{ kg CaCO}_3 \text{ pur.}$$

Calculăm cantitatea de CaCO₃ pur ce intră în reacția efectivă, dacă η = 75%.

100 kg CaCO₃ pur reacționează = 75 kg

66,66 kg CaCO₃ pur y'

$$y' = \frac{66,66 \cdot 75}{100} = 50 \text{ kg CaCO}_3 \text{ pur reacționat.}$$

Calculăm cantitatea de CaO pur ce se obține din cele 50 de kg CaCO₃ reacționat:

100 kg CaCO₃ pur 56 kg CaO pur

50 kg CaCO₃ pur z

$$z = \frac{50 \cdot 56}{100} = 28 \text{ kg CaO pur.}$$

Calculăm cantitatea de var nestins impur care conține cantitatea de CaO pur determinată anterior:

100 kg var nestins 90 kg CaO

z' 28 kg CaO

$$z' = \frac{100 \cdot 28}{90} = 31,11 \text{ kg var nestins.}$$

e) În condiții stoechiometrice, alături de 1 kmol de CaO (56 kg) se formează 1 kmol de CO₂ (22,4 m³ gaz măsurat în condiții normale). Deci, volumul de CO₂ măsurat în condiții normale este:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaO}} \cdot V_{0,\mu}}{\mu_{\text{CaO}}} = \frac{28 \cdot 22,4}{56} = 11,2 \text{ m}^3.$$

Condițiile de temperatură și presiune la care se face determinarea fiind diferite de cele normale, volumul gazului se determină din ecuația generală a gazelor:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} \Rightarrow V_{\text{CO}_2} = V_{0,\text{CO}_2} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}$$

$$V_{\text{CO}} = 11,2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{273 + 127}{273} = 8,2 \text{ m}^3.$$

PURITATEA SUBSTANȚELOR. RANDAMENTUL ȘI CONVERSIA REACȚIILOR CHIMICE

PROBLEME REZOLVATE

Am arătat cum trebuie aplicat conceptul de „randament” în cazul reacțiilor între compuși care conduc la un unic set de produși de reacție.

Să urmărim acum aplicarea acestui concept în cazul reacțiilor în care, reactanții conduc, în aceleași condiții de reacție, la formarea unor produși de reacție diferiți.

Problema 1

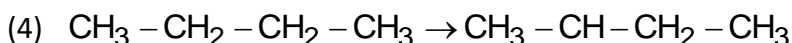
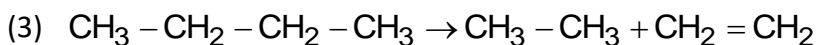
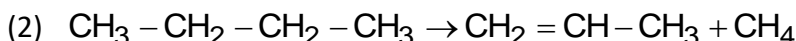
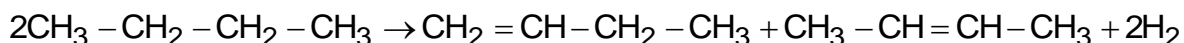
Procesul de dehidrogenare a butanului a condus la un amestec gazos în care metanul reprezintă 10%, etanul 5% iar butanul 10% (procente volumetrice):

- Să se calculeze conversia totală a butanului în proces.
- Ce conversie utilă s-a realizat pentru butan în acest proces?
- Care este randamentul de obținere a butenei în acest proces?
- De la ce volum de butan (c.n.) de puritate 95% trebuie să pornim pentru a obține 100 m³ butenă?

Soluție:

Dacă se depășește temperatura la care are loc doar ruperea legăturii C-H (dehidrogenarea $t \approx 500^\circ\text{C}$) are loc procesul de cracare. Adică ruperea legăturilor C-C ($t \approx 600^\circ\text{C}$). Prin urmare în timpul supraîncălzirii, butanul participă la următoarele reacții:

(1)



Amestecul de reacție va fi constituit din H₂, butena (1 sau 2), metan, propenă, etan și etenă, dar și din butan nereacționat.

Toți produșii de reacție sunt gaze în condiții normale de temperatură și presiune. Putem deci aplica stoechiometria în volume. Notând cu V_i ($i = 1, 2, 3, 4$) volumul de butan „reacționat”

În fiecare proces, obținem că:

$$\begin{aligned} V_1 C_4H_{10} &= V_{H_2} = V_{C_4H_8} \\ V_2 C_4H_{10} &= V_{CH_4} = V_{C_3H_6} \\ V_3 C_4H_{10} &= V_{C_2H_6} = V_{C_2H_4} \\ V_4 C_4H_{10} &= V_{C_4H_{10}} \end{aligned}$$

Volumul amestecului de reacție este:

$$\begin{aligned} V_{am} &= V_{H_2} + V_{C_4H_8} + V_{CH_4} + V_{C_3H_6} + V_{C_2H_6} + V_{C_2H_4} + V_{C_4H_{10}} \\ V_{am} &= 2V_1 + 2V_2 + 2V_3 + V_4 \end{aligned} \quad (1)$$

Proporția de CH_4 în amestecul final este:

$$\frac{V_{CH_4}}{V_{am}} = \frac{\%CH_4}{100} = \frac{10}{100} \Rightarrow V_2 = 0,1 \cdot V_{am}$$

Cea de etan este data de relația:

$$\frac{V_{C_2H_6}}{V_{am}} = \frac{\%C_2H_6}{100} = \frac{5}{100} \Rightarrow V_3 = 0,05 \cdot V_{am}$$

iar cea de butan corespunde relației:

$$\frac{V_{C_4H_{10}}}{V_{am}} = \frac{\%C_4H_{10}}{100} = \frac{10}{100} \Rightarrow V_4 = 0,1 \cdot V_{am}$$

Hydrogenul și butena se formează în cantități egale în proces. Volumul fiecăruia, dintre aceste două gaze, poate fi calculat pe baza bilanțului de materiale descris de ecuația (1):

$$\begin{aligned} V_1 = V_{H_2} = V_{C_4H_8} &= \frac{V_{am} - 2V_2 - 2V_3 - V_4}{2} = \frac{V_{am} - 2 \cdot 0,1 \cdot V_{am}}{2} \\ &= \frac{2 \cdot 0,05 \cdot V_{am} + 0,1 \cdot V_{am}}{2} = 0,3 \cdot V_{am} \end{aligned}$$

a) Conform definiției, conversia totală a bilanțului în proces este:

$$C_t = V_1 + V_2 + V_3 \cdot \frac{100}{V_1 + V_2 + V_3 + V_4} = 0,45 \cdot V_{am} \cdot \frac{100}{0,55 \cdot V_{am}} = 81,81\%$$

b) Conform definiției, conversia utilă a butanului în proces este:

$$C_u = V_1 \cdot \frac{100}{V_1 + V_2 + V_3 + V_4} = 0,3 \cdot V_{am} \cdot \frac{100}{0,55 \cdot V_{am}} = 54,54\%$$

c) Procesul de dehidrogenare a butanului se desfășoară, în condițiile concrete de reacție, cu un randament:

$$\eta = C_u \cdot \frac{100}{C_t} = V_1 \cdot \frac{100}{V_1 + V_2 + V_3} = 0,3 \cdot V_{am} \cdot \frac{100}{0,45 \cdot V_{am}} = 66,66\%$$

d) Cunoscând conversia utilă, putem calcula volumul de C_4H_{10} pur care trebuie introdus în proces ($V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = V_{utilizat}$)

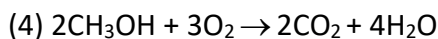
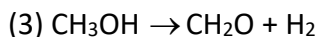
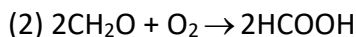
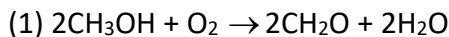
$$V_{util} = V_1 \cdot \frac{100}{C_u} = 100 \cdot \frac{100}{54,54} = 183,35 \text{ m}^3 \text{ butan pur.}$$

Se calculează apoi volumul de butan impur:

$$V_{\text{impur}} = V_{\text{util}} \cdot \frac{100}{p} = 183,35 \cdot \frac{100}{95} = 193 \text{ m}^3 \text{ butan impur.}$$

Problema 2

Prin oxidarea catalitică a metanolului cu aer, pe lângă aldehydă formică, se formează acid formic, dioxid de carbon și hidrogen, conform proceselor descrise de ecuațiile:



Considerând că în reactor se introduce un amestec format din 100 moli metanol și 150 moli aer (20% volume oxigen), dacă s-a stabilit că acidul formic și dioxidul de carbon s-au format într-un raport molar de 3:1, iar conversia utilă a metanolului este de 60% zi, în timp ce conversia totală are valoarea 80%, se cere să se calculeze:

- randamentul de formare a formaldehidei;
- cantitatea de metanol nereacționat (exprimată în moli);
- cantitatea (în moli) de acid formic format;
- masa de apă (în kg) rezultată în reacție;
- compoziția amestecului de reacție obținut (% molare).

 Soluție:

a) Randamentul se calculează direct din datele problemei:

$$\eta = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100 = \frac{60}{80} \cdot 100 = 75\%$$

b) Din definiția conversei totale:

$$C_u = (\text{masă de reactant transformat în produși} / \text{masă de reactant utilizat}) \cdot 100$$

$$C_u = (v_r / v_u) \cdot 100$$

unde v_r - număr de moli de alcool reacționat iar v_u - număr de moli de alcool introdus în reacție, obținem:

$$v_r = \frac{C_u \cdot v_u}{100} = \frac{80 \cdot 100}{100} = 80 \text{ moli}$$

de unde, numărul de moli de alcool nereacționat (v_n) este:

$$v_n = v_u - v_r = \frac{(100 - C_u) \cdot v_u}{100} = 20\%$$

c) Notăm numărul de moli de reactant care participă la fiecare proces v_i (i - numărul ecuației chimice). Atunci numărul de moli de alcool reacționat este egal cu:

$$v_r = 80 = v_1 + v_3 + v_4 \quad (1)$$

Numărul de moli de formaldehydă v_f - produsul util - este:

$$v_f = v_1 + v_3 - v_2 \quad (2)$$

Deoarece fiecare mol de formaldehidă se formează dintr-un mol de metanol, v_f este egal cu numărul de moli de metanol transformați în produs util și obținem:

$$v_f = \eta \cdot v_r = C_u \cdot v_u = 60 \quad (3)$$

Dintre cele patru procese, trei sunt consumatoare de oxigen. Numărul de moli de oxigen care intră în reacții (v_0) este:

$$v_0 = 0,5 \cdot v_1 + 0,5 \cdot v_2 + 1,5 \cdot v_4 \quad (4)$$

Cunoscând numărul de moli de aer introdus în reactor (150) și compoziția acestuia, obținem:

$$v_0 = \frac{v_{\text{aer}} \cdot p}{100} = \frac{150 \cdot 20}{100} = 30 \quad (5)$$

Numărul de moli de acid formic (v_{HCOOH}) format este egal cu numărul de moli de formaldehidă care intră în reacția (2) - (v_2) iar cel de dioxid de carbon (v_{CO_2}) este egal cu numărul de moli de metanol care intră în reacția (4): (v_4).

Prin urmare:

$$\frac{v_{\text{HCOOH}}}{v_{\text{CO}_2}} = \frac{v_2}{v_4} = 3 \quad (6)$$

Putem acum rezolva sistemul de patru ecuații cu patru necunoscute pe care l-am obținut:

$$v_1 + v_3 + v_4 = 80$$

$$v_1 + v_3 - v_2 = 60$$

$$0,5 \cdot v_1 + 0,5 \cdot v_2 + 1,5 \cdot v_4 = 30$$

$$v_2 = 3 \cdot v_4$$

$$\Rightarrow v_1 = 30 \text{ moli}; v_2 = 15 \text{ moli}; v_3 = 45 \text{ moli}; v_4 = 5 \text{ moli.}$$

d) Apa care se formează în procesele (1) și (4), deci:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = v_1 + 2 \cdot v_4 = 30 + 2 \cdot 5 = 40 \text{ moli}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \cdot 18 = 720 \text{ g} = 0,72 \text{ kg}$$

e) Amestecul de reacție conține:

- metanol nereacționat:	20 moli
- formaldehida:	60 moli
- acid formic:	15 moli
- dioxidul de carbon:	5 moli
- apa:	40 moli
- hidrogen:	45 moli
- azot din aer:	120 moli

Total: 305 moli

Compoziția amestecului în procente molare este:

Nr.	Compusul	% molare
1	CH ₃ OH	6,56
2	CH ₂ O	19,67
3	HCOOH	4,92
4	CO ₂	1,64
5	H ₂ O	13,12
6	H ₂	14,75
7	N ₂	39,34

ECHILIBRUL CHIMIC

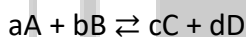
PROBLEME REZOLVATE SI COMENTATE

Problema 1

Care pot fi unitățile de măsură ale unei constante de echilibru? Poate fi ea adimensională?

Soluție:

Considerând o reacție generală de echilibru:



care se desfășoară în fază omogenă, starea de echilibru a sistemului se poate caracteriza prin:

◆ constanta de echilibru în raport cu concentrația:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

unitatea de măsură fiind $[K_c] = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{c+d-a-b} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{\Delta v}$.

◆ constanta de echilibru în raport cu presiunea:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b},$$

unitatea de măsură fiind $[K_p] = [P]^{\Delta v}$.

◆ constanta de echilibru în raport cu fracția molară:

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b},$$

x fiind mărime adimensională. K_x este și ea adimensională.

În sistemele în care $\Delta v \neq 0$:

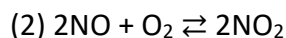
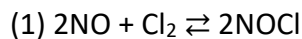
$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta v} = K_x \cdot \left(\frac{P}{RT}\right)^{\Delta v}$$

Deci valorile constantelor K_c, K_p și K_x sunt de valori diferite iar primele două au unitățile de măsură menționate. Dacă $\Delta v = 0$ (reacție fără variația numărului de moli) atunci K_c = K_p = K_x și

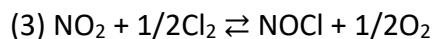
toate cele trei constante sunt adimensionale.

Problema 2

Constantele de echilibru pentru procesele descrise prin ecuațiile:



au valorile K_{C_1} și K_{C_2} . Ce valoare va avea constanta echilibru K_c , pentru procesul descris prin ecuația:



Soluție:

Ecuația (3) se obține prin însumarea ec. 1, amplificată cu factorul 1/2, cu ec. (2), amplificată cu factorul $-(1/2)$.

Dacă un proces, descris printr-o anumită ecuație, se caracterizează printr-o valoare a constantei de echilibru egală cu K , prin amplificarea ecuației cu un factor f constanta de echilibru devine $K' = K^f$.

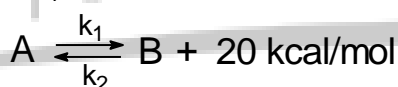
Dacă ecuația globală a unui proces de echilibru se obține prin însumarea algebrică a ecuațiilor unor procese de echilibru, amplificate cu factori numerici f_i , atunci constanta globală de echilibru este egală cu produsul constantelor echilibrelor individuale, amplificate cu aceiași factori:

$$K = K_1^{f_1} \cdot K_2^{f_2} \dots \text{de unde:}$$

$$K_3 = K_1^{1/2} \cdot K_2^{-1/2} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

Problema 3

Într-o reacție de izomerizare reversibilă:



constantele de viteză ale reacției directe (k_1) și inverse (k_2) au valorile: $k_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ și $k_2 = 10^2 \text{ s}^{-1}$ la temperatura $T_1 = 300 \text{ K}$.

a) Care este compoziția de echilibru a amestecului de reacție, exprimată prin fracția molară a compusului B (x_B) dacă, inițial, în sistem a existat doar compusul A pur?

b) Ce valoare are constanta de echilibru la temperatura $T_2 = 320 \text{ K}$ ($R = 2 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$)?

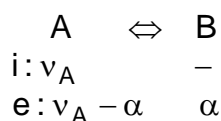
Soluție:

a) Deoarece reacția decurge cu $\Delta v = 0$, $K_c = K_p = K_x = K_v$ (K_v fiind constanta de echilibru în raport cu numărul de moli).

Pe baza relației existente între K_v , k_1 și k_2 obținem valoarea constantei de echilibru la temperatura T_1 :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = 2$$

Făcând „bilanțul de materiale” al procesului (în număr de moli) pentru starea inițială (când în sistem există doar A) și starea de echilibru (realizată după transformarea din A a unui număr α de moli):



Numărul total de moli ai componentelor din sistem la echilibru este:

$$\sum v = v_A - \alpha + \alpha = v_A;$$

fracția molară a lui B este:

$$x_B = \frac{\alpha}{v_A}.$$

$$\text{Deoarece } K_{v,T_1} = \frac{\alpha}{v_A - \alpha}, \quad K = \frac{x_B}{1 - x_B} \text{ și, deci: } x_B = \frac{2}{3}.$$

b) Pornind de la relația între K și constantele de viteză, luând în considerare că:

$$E_{a2} = E_{a1} + |\Delta H| = E_{a1} + Q; \quad k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

deoarece reacția este exotermă, putem scrie:

$$T_1 (K): K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT_1}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{Q}{RT_1}}$$

$$T_2 (K): K' = \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT_2}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{Q}{RT_2}}$$

$$\text{Deci } K' = K \cdot e^{\frac{Q}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}} = 8 \cdot 10^{-2}.$$

Într-o reacție exotermă, creșterea temperaturii determină scăderea constantei de echilibru.

ECHILIBRUL ACIDO-BAZIC

PROBLEME REZOLVATE ȘI COMENTATE

Problema 1

Ce pH are o soluție de HCl 10^{-8} M?

 Soluție:

Dacă se aplică „mecanic” relația de calcul a pH-ului pentru acizi foarte tari se obține:

$$\text{pH} = -\log C_{\text{HCl}} = -\log 10^{-8} = 8$$

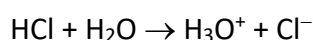
Într-o soluție de acid este imposibil ca $\text{pH} > 7$ la fel cum nu este posibil ca o soluție de bază

(tare sau slabă) să aibă $\text{pH} < 7$. Rezultatul fals se obține datorită aproximării $c_{\text{H}^+} = C_{\text{HCl}}$, care rămâne valabilă atâta timp cât concentrația acidului foarte tare (C_{HCl}) este mult mai mare decât concentrația ionilor hidroniu rezultați prin autoprotoliza apei ($c_{\text{H}^+} = 10^{-7} \text{ mol/L}$); deci $C_{\text{HCl}} \geq 10^{-6} \text{ M}$.

Dacă concentrația acidului foarte tare scade sub aceasta valoare ($C_{\text{HCl}} < 10^{-6} \text{ M}$) concentrația totală a ionilor hidroniu în soluție este dată de suma:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{apă}} \quad (1)$$

Deoarece în soluție apoasă se desfășoară procesele:



rezultă că: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} = C_a$ iar $\quad (2)$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{apă}} = [\text{HO}^-]$$

În soluție apoasă trebuie să se respecte relația:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}} \cdot [\text{HO}^-]$$

Prin urmare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}}} \quad (3)$$

Substituind ecuațiile (2) și (3) în ec. (1) obținem după prelucrare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}} = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

Pentru $C_a = 10^{-8} \text{ M}$ se obține:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}} = 1,05 \cdot 10^{-7} \Rightarrow$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}} = 7 - \log 1,051 = 6,98 < 7.$$

Problema 2

Care este concentrația ionilor de hidroniu și gradul de ionizare a unui acid monoprotic HA într-o soluție în care concentrația acidului este $C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ iar constanta sa de aciditate are valoarea $K_a = 2 \cdot 10^{-2}$?

Soluție:

Formula de calcul a concentrației ionilor de hidroniu în soluțiile acizilor slabi este:

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C_a}}{2}$$

(1)

Ea trebuie utilizată atunci când $\frac{C_a}{K_a} < 10^2$.

Formula aproximativă:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

(2)

este valabilă doar atunci când K_a poate fi neglijat în raport cu C_a deci $\frac{C_a}{K_a} > 10^2$.

Calculăm concentrația ionilor de hidroniu cu cele două formule:

$$[H^+]_1 = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ val/L;}$$

$$[H^+]_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ val/L.}$$

Cea de-a doua valoare, obținută cu formula aproximativă reprezintă o absurditate:

$[H^+] = C_a$, ceea ce ar însemna că acidul slab este total disociat (!?).

Cele expuse cu privire la calculul $[H^+]$ sunt valabile și pentru legea de diluție a lui Ostwald.

Când $\frac{C_a}{K_a} \leq 10^2$, gradul de ionizare al acidului, se calculează cu relația exactă:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C_a}{1 - \alpha} \quad (3)$$

iar relația aproximativă:

$$K_a = \alpha^2 \cdot C_a \quad (4)$$

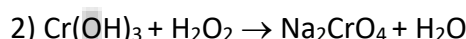
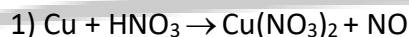
se poate utiliza doar dacă $C_a \cdot K_a > 10^2$. Deci gradul de ionizare al acidului HA trebuie calculat cu relația (3). Obținem $\alpha = 0,615$ sau $\alpha' = \alpha \cdot 100 = 61,5\%$.


PROCESE DE OXIDO-REDUCERE

PROBLEME REZOLVATE ȘI COMENTATE

Problema 1

Stabiliți reacții sau produșii de reacție absenți în următoarele ecuații iar apoi coeficienții corecți:



 Soluție:

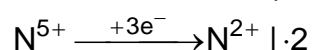
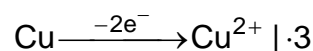
A. În reacțiile redox, coeficienții se stabilesc aplicând:

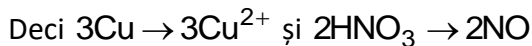
a) legea conservării sarcinii electrice (numărul de electroni cedați de reducător trebuie să fie egal cu cel captat de oxidant) și

b) legea conservării numărului de atomi ai fiecărui element.

Vom analiza fiecare ecuație în parte.

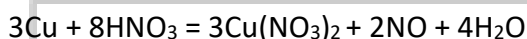
1) Cu își mărește starea de oxidare deci este **reducător** iar N își micșorează starea de oxidare deci este **oxidant**. Legea conservării sarcinii electrice ne permite să stabilim coeficienții partenerilor de reacție:



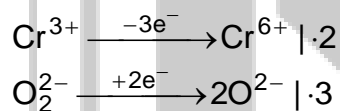


În membrul drept al ecuației (1) constatăm că există și N^{5+} în ionul de NO_3^- care neutralizează cationii Cu^{2+} . Pentru neutralizarea celor trei cationi de Cu^{2+} sunt necesari 6 anioni NO_3^- care sunt furnizați tot de acidul azotic. Prin urmare, în aceasta reacție, HNO_3 , are **un dublu rol**: partener redox și „mediu de reacție”; coeficientul său este suma celor două funcții pe care le îndeplinește: $2 + 6 = 8$.

În sfârșit, verificând respectarea celei de-a doua legi (b) constatăm că în membrul stâng al ecuației sunt prezenți atomii $\text{H}^{\delta+}$ care nu apar în membrul drept și, de asemenea, că NO conține doar un atom $\text{O}^{\delta-}$ față de NO_3^- , din care provine, în care sunt prezenți trei astfel de atomi. Surplusul de $\text{H}^{\delta+}$ și $\text{O}^{\delta-}$ din membrul stâng formează H_2O . Deci ecuația completă a acestui proces este:

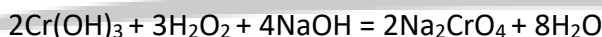


2) Nu vom mai argumenta identificarea partenerilor redox. Atragem doar atenția că în cazul ionului de peroxid este corect să-l scriem O_2^{2-} , și nu O^{1-} . Aplicarea legii conservării sarcinii electrice:



conduce pentru parteneri redox la coeficienții: 2 pentru $\text{Cr}(\text{OH})_3$ și 3 pentru H_2O_2 .

Prezența în membrul drept, doar, a atomilor de Na în plus față de atomii elementelor conținute în reactanți (sub forma de Na^+ care neutralizează anionul CrO_4^{2-} format prin oxidare) ne indică faptul că, în soluție apoasă (H_2O în membru drept) ionii de Na^+ nu pot fi furnizați decât de NaOH care joacă rolul de mediu de reacție. Știind că sunt necesari $2 \cdot 2 = 4$ ioni Na^+ deci patru unități formulare de NaOH , din atomii de hidrogen aflați în membrul stâng al ecuației, putem calcula numărul de molecule de apă din membrul drept. Prin urmare, ecuația (2) corectă este:



Problema 2

Se cunosc potențialele standard de reducere pentru următoarele procese redox ipotetice:



- Scrieți lanțul electrochimic al pilei ce poate fi alcătuită pe baza acestor procese, justificând răspunsul;
- Scrieți ecuația globală a reacției generatoare de curent;
- Calculați F.e.m a pilei, în condiții standard.

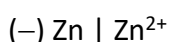
Soluție:

a) Un proces redox ipotetic corespunde unui „cuplu conjugat redox” - două specii chimice care derivă de la același element, având sau nu aceeași compoziție, dar care diferă prin stările de

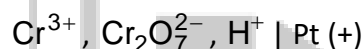
oxidare. Specia chimică a cuplului cu stare de oxidare inferioară se numește „formă redusă” și poate funcționa doar ca reducător. Specia chimică a cuplului cu stare de oxidare superioară poartă denumirea de „specie oxidată” și poate funcționa ca oxidant.

Cu cât E_{red} al unui cuplu este mai mic, forma sa redusă este un reducător mai energetic. Deci din speciile celor două cupluri reducătorul mai energetic este Zn și nu Cr^{3+} . Cu cât E_{red} al unui cuplu este mai mare, forma sa oxidată este un oxidant mai puternic; deci $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, în mediu acid, este un oxidant mai energetic decât Zn^{2+} .

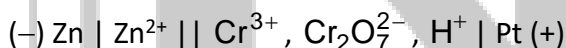
Anodul unei pile (electrodul încărcat negativ) este constituit din speciile cuplului reducătorului mai energetic. Dacă forma redusă a acestui cuplu este un metal, acesta constituie electrodul metalic al pilei. Dacă ea este un ion, electrodul metalic este constituit dintr-un metal inert. Prin urmare, lanțul anodic este:



Catodul unei pile (electrodul încărcat pozitiv) este constituit din speciile cuplului oxidantului. Dacă forma oxidată nu este un metal, așa cum este în acest caz, electrodul metalic al catodului se confecționează dintr-un metal inert. Deci lanțul este:

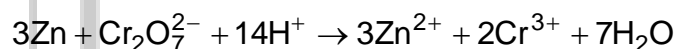


În electrolitul catodic se includ și ionii de hidroniu (simplificat H^+) care condiționează funcționarea cuplului. Lanțul electrochimic al pilei se obține reunind cei doi electrozi electrochimici prin intermediul punții de sare (figurată cu ||), având anodul în stânga:



Puntea de sare asigură electroneutralitatea soluțiilor de electroliți anodic și catodic, fără a permite amestecarea acestora.

b) Ecuația reacției generatoare de curent este reacția redox ce se desfășoară între reducătorul cel mai energetic și oxidantul cel mai puternic din sistem:



c) Tensiunea electromotoare a unei pile în condiții standard (E^0) se poate calcula cu relațiile:

$$E^0 = E_{\text{red (catod)}}^0 - E_{\text{red (anod)}}^0$$

În acest caz $E^0 = 2,12 \text{ V}$

E^0 se mai poate calcula:

$$E^0 = E_{\text{red (catod)}}^0 + E_{\text{ox (anod)}}^0 \text{ deoarece } E_{\text{ox (anod)}}^0 = -E_{\text{red (anod)}}^0$$

Problema 3

Ce asemănări și ce deosebiri există între electrozii unei pile și cei ai unei celule de electroliză?

Soluție:

Asemănări:

- Denumirea comună – anod și respectiv catod se datorează faptului că atât în pilă cât și în celula de electroliză procesul redox care se desfășoară la fiecare electrod este același adică

oxidare la anod și reducere la catod.

- În ambele cazuri spre catod migrează anioni, X^{n-} , iar spre catod cationii, X^{n+} .

Deosebiri:

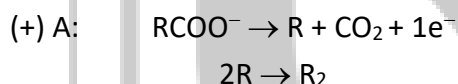
- În pila electrică, procesul redox decurge spontan ($\Delta G < 0$) și se generează energie electrică pe seama energiei chimice. Anodul se încarcă (-) iar catodul (+). În celula de electroliză se consumă energie electrică, procesele redox decurgând forțat. Anodul se încarcă (+), iar catodul (-).

Problema 4

La electroliza soluției apoase a sării de sodiu a unui acid monocarboxilic saturat, la anod se obține un amestec de gaze cu masa moleculară medie $\mu = 30$. Trecând amestecul gazos printr-o soluție de hidroxid de sodiu, masa acestuia crește cu 176 g. Care este natura și cantitatea de sare electrolizată ($A_{Na} = 23, A_C = 12, A_O = 16, A_H = 1$)?

Soluție:

Spre deosebire de anionii acizilor oxigenați minerali, care nu se descarcă la anod în cursul electrolizei (excepție HSO_4^- care formează $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ conform ecuației procesului de electrod $2\text{HSO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) anionii acizilor monocarboxilici se descarcă conform ecuațiilor:



Masa moleculară medie a unui amestec de gaze este dată de relația:

$$\mu_{\text{am}} = \sum x_i \cdot \mu_i$$

unde x_i reprezintă fracțiile molare ale componentelor gazoase iar μ_i masele moleculare ale acestora. Deoarece, la electroliza sărurilor alcaline ale acizilor monocarboxilici, amestecul de gaze rezultat la anod este constituit doar din două componente, CO_2 și un alcan, sau hidrogen (în cazul HCOONa), putem determina natura anionului în felul următor. Raportul molar $\text{CO}_2:\text{R}_2$ este

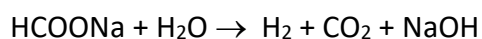
întotdeauna egal cu 2:1. Frațiile molare sunt deci: $x_1 = \frac{2}{3}$ pentru CO_2 și $x_2 = \frac{1}{3}$ pentru alcan

(formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) sau hidrogen. Deci masa moleculară a amestecului se determină ca:

$$30 = 2 \cdot \frac{44}{3} + \frac{14n+2}{3}, \text{ de unde } n = 0.$$

Deoarece $n = 0$, radicalul R este atomul de hidrogen iar sarea este formiatul de sodiu, HCOONa .

Ecuția globală a electrolizei fiind:



putem calcula cantitatea de sare electrolizată din stoechiometria ecuației globale, ținând cont de faptul că masa soluției de NaOH crește ca urmare a absorbției de CO_2 . Deci:

$$m_{\text{CO}_2} = 176 \text{ g}; \quad \mu_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}; \quad m_{\text{HCOONa}} = ?; \quad \mu_{\text{HCOONa}} = 68 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{HCOONa}} = m_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\mu_{\text{HCOONa}}}{\mu_{\text{CO}_2}} = 176 \cdot \frac{68}{44} = 272 \text{ g.}$$

STRUCTURA ATOMULUI

Aspecte teoretice

Vom oferi acum celor ce se inițiază în tainele chimiei, un mod amuzant de reținere a succesiunii substraturilor în învelișul electronic al atomilor (aplicarea regulii $(n + l)_{\text{minim}}$). El este cunoscut sub denumirea de „tabla de șah a lui Goldanski”.

→	1							
→	s							
→		2						
→		s						
→			3					
→	p		s					
→				4				
→		p		s				
→					5			
→	d		p		s			
→						6		
→		d		p		s		
→							7	
→	f		d		p		s	
→								8
→		f		d		p		s

Se așază tabla de șah astfel încât, în colțul din stânga sus, să fie un pătrat alb. Pe diagonala alcătuită din pătratele albe, de sus în jos, se înscriu substraturile de tip „s”, în ordinea crescătoare a numărului cuantic principal. Pe prima „paralelă albă” de sub diagonală, se înscriu substraturile de tip „p”, de asemenea în ordinea crescătoare a numărului cuantic principal, înscriind sus simbolul primului substrat de acest tip: 2p. Pe următoarea „paralelă albă”, inferioară, se înscriu substraturile de tip „d” începând cu 3d) iar pe ultima „paralelă albă” se înscriu substraturile 4f și 5f.

Parcurgând tabla de șah pe linii, de la stânga la dreapta, succesiv de sus în jos, regăsim succesiunea substraturilor din învelișul de electroni al atomilor.

În „tabla de șah a lui Goldanski”, cu excepția primei perioade care „se încheie” în colțul primului pătrat al diagonalei albe, toate celelalte perioade „se sfârșesc” în colțul pătratelor de pe prima „paralelă albă” (~).

„Tabla de șah a lui Goldanski” nu pune în evidență abaterea de la regula $(n + l)_{\text{minim}}$, adică

intercalarea substraturilor $(n-2)f$ în interiorul substraturilor $(n-1)d$, după ocuparea acestora cu un electron.

Citind, de sus în jos, simbolurile substraturilor de pe o perpendiculară la „diagonala albă”, aflăm alcătuirea unui strat electronic (\leftarrow). În reprezentare, sunt cuprinse structurile complete ale primelor 4 straturi, ce se ocupă cu electroni în învelișurile atomilor cunoscuți (în stratul cu $n = 5$ este posibil și substratul cu $l = 4$ având simbolul $5g$ însă acest strat nu este ocupat cu electroni la nici unul dintre atomii elementelor cunoscute în prezent).

PERIODICITATEA PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR

Aspecte teoretice

Precizăm, în primul rând că noțiunea de „element” se referă la specii de atomi **izolați**, având același număr de ordine (amestec de izotopi) și nu la forma de existență a acestora în condițiile obișnuite pe Terra.

Cu excepția atomilor elementelor din grupa VIII A, care, în orice condiții de temperatură și presiune, nu se leagă chimic, atomii celorlalte elemente se găsesc în condiții obișnuite în stare legată, sub formă de „agregate”. Deci starea normală de existență a elementelor este aceea de „**substanță elementară**” sau substanță simplă (alcătuită din atomi identici).

Fără a face distincția între „element” și „substanță elementară”, nu se poate înțelege faptul că există proprietăți care nu le sunt comune. Astfel: potențialul de ionizare, afinitatea pentru electron, raza atomică, sunt proprietăți ale atomului izolat dintr-un element; în schimb: culoarea, duritatea, temperatura de topire sunt proprietăți ale substanței elementare.

Substanța elementară cupru are culoarea arămie și nu atomii elementului cupru; diamantul are cea mai mare duritate între substanțe și nu atomii de carbon care îl alcătuiesc, etc.

Periodicitatea alcătuirii învelișului de electroni al atomului (adică existență într-un anumit strat a tuturor substraturilor prezente în stratul precedent și repetarea lor în stratul următor) este cauza variației periodice a proprietăților nu numai pentru elemente ci și pentru compușii de același tip ai elementelor.

Iată acum o proprietate pentru care vom încerca să stabilim dacă definește numai comportarea atomilor izolați sau și pe aceea a substanței elementare: „**caracterul metalic**”.

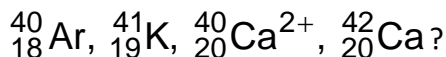
Un element are caracter metalic dacă potențialul său de ionizare este mic, adică are tendință mare de a se transforma în cation atunci când interacționează cu un element care are afinitate mare pentru electron, adică tendință mare de a forma un anion cu configurație electronică mai stabilă (deci dacă interacționează cu atomii unui nemetal). Elementele cu caracter metalic au afinități mici pentru electron.

Substanțele elementare „metale” se caracterizează prin stare de agregare solidă (excepție mercurul), luciu metalic și conductibilitate electrică de ordinul întâi. În reacțiile chimice ele se comportă ca **reducători**, adică donori de electroni, deci la fel ca și atomii izolați, iar oxizii lor la stări de oxidare pozitive inferioare au un caracter **bazic**. Deci „caracterul metalic” definește atât elementul cât și substanță elementară.

☞ PROBLEME REZOLVATE ȘI COMENTATE

Problema 1

Ce relații de înrudire puteți stabili între următoarele specii atomice:



☞ Soluție:

Pentru a răspunde întrebării se stabilește compoziția, în număr de particule elementare a fiecărei specii atomice:

${}_{18}^{40}\text{Ar}$: $Z = 18$ protoni în nucleu; $N = A - Z = 40 - 18 = 22$ neutroni în nucleu și 18 electroni în învelișul electronic.

${}_{19}^{41}\text{K}$: $Z = 19$ protoni în nucleu; $N = A - Z = 41 - 19 = 22$ neutroni în nucleu și 19 electroni în învelișul electronic.

${}_{20}^{40}\text{Ca}^{2+}$: $Z = 20$ protoni în nucleu; $N = A - Z = 40 - 20 = 20$ neutroni în nucleu și $Z - N.O. = 20 - (+2) = 18$ electroni în învelișul electronic.

${}_{20}^{42}\text{Ca}$: $Z = 20$ protoni în nucleu; $N = A - Z = 42 - 20 = 22$ neutroni în nucleu și 20 electroni în învelișul electronic.

Comparând compozițiile, în particule elementare, a ionului ${}_{20}^{42}\text{Ca}^{2+}$ și a atomului de ${}_{20}^{42}\text{Ca}$ se constată că aceste specii au același număr de protoni în nucleu ($Z = 20$). Ele derivă de la doi **izotopi** ai elementului calciu.

Atomul de ${}_{18}^{40}\text{Ar}$ și ionul de ${}_{20}^{40}\text{Ca}^{2+}$ au același număr de nucleoni în nucleu ($A = 40$). Astfel de specii se numesc **izobare**.

Atomii de ${}_{18}^{40}\text{Ar}$, ${}_{19}^{41}\text{K}$ și ${}_{20}^{42}\text{Ca}$ au același număr de neutroni în nucleu ($N = 22$). Astfel de specii se numesc **izotone**.

În sfârșit, atomul ${}_{18}^{40}\text{Ar}$ și ionul de ${}_{20}^{40}\text{Ca}^{2+}$ au același număr de electroni în înveliș. Astfel de specii se numesc **izoelectronice**.

Problema 2

Știind ca izotopii cu pondere majoră ai unor elemente sunt:

${}_{6}^{12}\text{C}$, ${}_{17}^{35}\text{Cl}$, ${}_{20}^{40}\text{Ca}$, ${}_{47}^{107}\text{Ag}$, ${}_{79}^{179}\text{Au}$, ce concluzie se poate trage cu privire la alcătuirea nucleelor? Există vreun atom al cărui nucleu nu respectă regula?

☞ Soluție:

Urmărind raportul dintre numerele de masă (numerele nucleonice, A) și numerele protonice (numerele de ordine, Z) ale speciilor atomice indicate, se constată că mereu $\frac{A}{Z} \geq 2$. Deoarece $A = Z + N$, unde N reprezintă numărul de neutroni din nucleul atomic, putem trage concluzia că $N \geq Z$ pentru ca un nucleu să fie stabil. Raportul $\frac{N}{Z}$ crește, deși neliniar cu creșterea

$$\text{lui } \left(\frac{107}{47} = 2,28 \text{ iar } \frac{197}{79} = 2,49 \right).$$

Există totuși o **unică excepție** de la această regulă. Este vorba de protiu, izotopul ${}^1_1\text{H}$ al hidrogenului. Nucleul atomilor acestui izotop conține un singur proton și nici un neutron. Deci $\frac{A}{Z} = 1$ și $\frac{N}{Z} = 0$.

Problema 3

Scrieți simbolul nuclidului care are 16 electroni în stratul al patrulea al învelișului de electroni al atomilor, iar în nucleul acestora 60 de neutroni.

Soluție:

Trebuie să se determine numărul protonic Z al atomului. În stratul cu $n = 4$ există substraturile 4s, 4p, 4d și 4f. Ocuparea acestui strat cu 16 electroni presupune ocuparea completă a substraturilor s și p ($4s^2 4p^6$) iar substratul de tip d, se ocupă parțial cu $16 - (2 + 6) = 8$ electroni. Completarea cu electroni a substratului de tip 4d are loc însă numai în perioada a 5-a (vezi „tabla de șah”). Prin urmare configurația electronică a acestui element este: $[_{36}\text{Kr}]5s^2 4d^8$ iar numărul său de ordine are valoarea $Z = 36 + 2 + 8 = 46$. Elementul cu acest număr de ordine se numește Paladiu și are simbolul Pd. Cum numărul de masă al unui nuclid este dat de relația $A = Z + N$, se obține $A = 46 + 60 = 106$. Simbolul nuclidului este deci: ${}^{106}_{46}\text{Pd}$.

Problema 4

În ce perioade sunt plasate elementele ale căror electroni exteriori sunt amplasați într-un substrat caracterizat prin $n + l = 6$?

Soluție:

Ținând cont de valorile posibile ale numerelor cuantice: principal (n) și secundar (l), suma acestora, cu valoarea 6 poate fi obținută din combinațiile:

$$n = 6 \text{ și } l = 0$$

$$n = 5 \text{ și } l = 1$$

$$n = 4 \text{ și } l = 2$$

ce corespund următoarelor simboluri ale substraturilor: 6s; 5p și 4d. Conform succesiunii substraturilor în învelișul de electroni al atomilor, substraturile 4d și 5p se completează la elementele din perioada a cincea iar substratul 6s se completează la elementele din perioada a șasea.

Problema 5

În ce grupe ale sistemului periodic se găsesc elementele care au doi electroni exteriori plasați într-un substrat caracterizat prin $n + l = 5$?

Soluție:

Conform celor prezentate în problema precedentă, valoarea 5 a sumei numărului cuantic principal (n) și a celui secundar (l) se poate obține dacă:

$n = 5$ și $l = 0$ - substrat 5s

$n = 4$ și $l = 1$ - substrat 4p

$n = 3$ și $l = 2$ - substrat 3d.

Configurațiile electronice ale atomilor care posedă 2 electroni în unul dintre aceste substraturi sunt:

$[_{18}\text{Ar}]4s^23d^2$ (1)

$[_{18}\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2$ (2)

$[_{36}\text{Kr}]5s^2$ (3)

Elementele corespunzătoare sunt:


(1) Perioada a patra, grupa IV B; deci titanul (Ti);

(2) Perioada a patra, grupa IV A; deci germaniul (Ge);

(3) Perioada a cincea, grupa II A; deci stronțitul (Sr).

Problema 6

Care este numărul de ordine al elementului plasat în grupa II B, în perioada a șasea?


 Soluție:

Se scrie configurația electronică a acestui element și se însumează „exponenții” substraturilor. Această sumă reprezintă numărul de ordine al elementului.

Configurația electronilor exteriori ai elementului este $6s^24f^{14}5d^{10}$, miezul său atomic corespunzând structurii electronice a Xe: $[_{54}\text{Xe}]$. Deci numărul de ordine al elementului cu configurația electronică $[_{54}\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}$ este $Z = 54 + 2 + 14 + 10 = 80$.

Problema 7

Este posibil ca numărul de electroni necuplați, din învelișul electronic al unui atom, să fie mai mare decât numărul de orbitali ai substratului în curs de ocupare?

 Soluție:

Răspunsul este DA! deși nu este evident la o privire superficială asupra completării cu electroni a învelișului electronic. Situația reală a distribuției electronilor periferici respectă, însă, regula a doua a lui Hund, conform căreia, un substrat complet ocupat cu electroni conferă o stabilitate sporită sistemului. Datorită acestui fapt, atomul de Cr, cu configurația electronică $[_{18}\text{Ar}]4s^23d^4$ își rearanjează electronii exteriori realizând configurația $[_{18}\text{Ar}]4s^13d^5$, configurație ce corespunde stării sale stabile. În această distribuție, stabilă, a electronilor exteriori, **există șase electroni necuplați** deci mai mulți decât orbitali substratului 3d, în curs de ocupare (5). Același lucru este valabil și pentru elementele din grupa VI B (Mo, W) dar și pentru celelalte elemente de „tranziție internă” care pot realiza prin rearanjare, semiocuparea substraturilor în curs de ocupare. Gadoliniul - lantanid cu $Z = 64$ - are 8 electroni necuplați ($8 > 7$ orbitali din substratul 4f) datorită abaterii de la regula $(n + l)_{\text{minim}}$ și același lucru este valabil și pentru curiu, cu configurația electronică $[_{86}\text{Rn}]7s^26d^15f^7$.

Problema 8

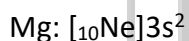
Se dau valorile energiilor de ionizare (eV) primară (E_1), secundară (E_2) și terțiară (E_3), pentru următoarele elemente:

Elementul Energia	Mg	Al	Si
E_1	7,6	6,0	8,2
E_2	15,0	18,8	16,3
E_3	80,1	28,4	33,5

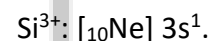
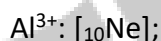
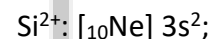
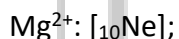
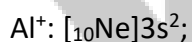
Se cere să se interpreteze variația energiilor de ionizare primare, secundare și terțiare.

Soluție:

Pentru a putea interpreta variația potențialului de ionizare, trebuie să cunoaștem configurația electronică a acestor elemente din perioada a treia:



precum și configurațiile ionilor ce rezultă prin ionizare:



Pentru fiecare element, potențialele cresc în seria (E_1) < (E_2) < (E_3). Acest lucru este firesc, deoarece al doilea și respectiv al treilea electron se extrag dintr-un sistem încărcat cu una și respectiv două sarcini pozitive ceea ce determină o legare mai puternică a electronului exterior și deci și un lucru de extracție sporit.

Pentru un același element, creșterea potențialelor nu este liniară. Astfel în cazul magneziului $E_2 \approx 2E_1$ iar $E_3 \approx 5E_2$. La ionizarea aluminiului $E_2 \approx 3E_1$ și $E_3 \approx 1,5E_2$ iar potențialele de ionizare ale siliciului sunt în relația: $E_2 \approx 2E_1$ și $E_3 \approx 2E_2$. Modificarea neliniară a potențialelor de ionizare succesivă a unui element se explică prin stabilitatea relativă a configurațiilor electronice ale atomului și cationilor formați în sensul regulii lui Hund. Se bucură de o stabilitate mai mare sistemele în care electronii exteriori realizează configurații cu substraturi complet ocupate și substraturi libere sau semiocupate. Stabilitate maximă au sistemele în care electronii exteriori ocupă complet substraturile s și p ale aceluiași strat realizând astfel configurația de gaz inert: ns^2np^6 .

În lumina acestei reguli, valoarea enormă a celui de-al treilea potențial de ionizare a magneziului este justificată prin faptul că cel de-al treilea electron se extrage din configurația de gaz inert a neonului, aflată sub acțiunea unei sarcini nucleare cu două unități mai mare decât în atomul de neon. Raportul $\frac{E_2}{E_1}$ mai mare în cazul aluminiului decât în cazul magneziului și siliciului

se datorează faptului că cel de-al doilea electron se îndepărtează la acest element din substratul $3s$ complet ocupat (se distruge o configurație stabilă). Aceeași explicație o are valoarea mai mare a raportului $\frac{E_3}{E_2}$ în cazul siliciului comparativ cu aluminiul.

În perioadă, ar fi de așteptat o creștere monotonă a unui anumit potențial de ionizare, paralel cu creșterea numărului de ordine al elementului, adică a sarcinii nucleare. Abaterea de la monotonie este evidentă și se datorează de asemenea existenței configurațiilor de stabilitate sporită.

La extragerea primului electron, cationul Al^{3+} realizează configurația $[_{10}Ne]3s^2$. Stabilitatea sporită a acestei configurații electronice compensează o parte din lucrul mecanic de extracție și astfel $E_{1(Al)} < E_{1(Mg)}$. Extragerea primului electron din atomul de siliciu nu conduce la o configurație electronică mai stabilă. În acest caz își spune cuvântul sarcina nucleară mai mare astfel că $E_{1(Si)} > E_{1(Mg)} > E_{1(Al)}$.

La îndepărtarea celui de-al doilea electron, magneziul realizează în Mg^{2+} configurația de maximă stabilitate a gazului rar, la formarea Al^{2+} se distruge configurația stabilă de substrat total ocupat iar în Si^{2+} se realizează configurația stabilă de substrat complet ocupat ($3s^2$). De aceea $E_{2(Si)} < E_{2(Al)}$.

În sfârșit, la ionizarea în cea de a treia etapă, distrugerea configurației de gaz rar în Mg^{3+} are drept consecință valoarea extrem de mare a $E_{3(Mg)}$ în comparație cu $E_{3(Si)}$ și $E_{3(Al)}$.

ECHILIBRUL CHIMIC

PROBLEME PROPUSE ȘI REZOLVATE

Problema 1

Un amestec format din 46 g de I_2 și 1 g H_2 a fost încălzit la $470^\circ C$ până la atingerea stării de echilibru. Amestecul de reacție mai conține 1,9 g de iod nereacționat.

Care sunt fracțiile molare ale componentelor în amestecul de reacție și ce valoare are constanta de echilibru K_p ? ($A_I = 127$, $A_H = 1$)

a) $x_{I_2} = 0,15$; $x_{H_2} = 0,5$; $x_{HI} = 0,35$; $K = 16,33$.

b) $x_{I_2} = 0,011$; $x_{H_2} = 0,479$; $x_{HI} = 0,510$; $K = 49$.

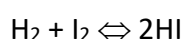
c) $x_{I_2} = 0,0075$; $x_{H_2} = 0,3525$; $x_{HI} = 0,64$; $K = 32,3$.

d) $x_{I_2} = 0,0075$; $x_{H_2} = 0,3525$; $x_{HI} = 0,64$; constanta de echilibru nu se poate calcula, deoarece nu se cunoaște presiunea în sistem.

e) $x_{I_2} = 0,15$; $x_{H_2} = 0,5$; $x_{HI} = 0,35$; constanta de echilibru nu se poate calcula, deoarece nu se cunoaște volumul vasului.

Rezolvare:

Procesul este descris de ecuația:



Deoarece este o reacție fără variație a numărului de moli, $K_p = K_c = K_v = K_x$, constanta de echilibru fiind o mărime adimensională.

Calculăm numărul de moli de reactanți introduși în reacție:

$$v_{I_2} = \frac{m_{I_2}}{\mu_{I_2}} = \frac{46}{254} = 0,181 \text{ moli}$$

$$v_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{\mu_{H_2}} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ moli}$$

Alcătuiți tabelul etapelor de desfășurare a procesului, în care:

i – amestec inițial;

r – etapă de reacție în care se respectă stoechiometria procesului;

e – stare de echilibru care decurge din starea inițială și etapa de reacție prin aplicarea legii conservării masei: concentrația de echilibru a reactanților este diferența dintre concentrația lor inițială și cea reacționată, iar concentrația de echilibru a produșilor de reacție este suma între concentrația lor inițială și cea formată în proces.

Componente	I_2	H_2	HI
i (moli)	0,181	0,5	0
r (moli)	x	x	2·x
e (moli)	0,181 – x	0,5 – x	2·x

Calculăm numărul de moli de iod nereacționat în amestecul de echilibru:

$$v'_{I_2} = \frac{m'_{I_2}}{\mu_{I_2}} = \frac{1,9}{254} = 0,0075 \text{ moli}$$

Calculăm numărul de moli de iod reacționat:

$$x = v_{I_2} - v'_{I_2} = 0,181 - 0,0075 = 0,1735 \text{ moli}$$

În amestecul de echilibru mai există:

$$v_{H_2} = v_{H_2} - x = 0,5 - 0,1735 = 0,3265 \text{ moli de hidrogen}$$

$$v_{HI} = 2 \cdot x = 2 \cdot 0,1735 = 0,347 \text{ moli de acid iodhidric}$$

Numărul total de moli la echilibru al componentelor din sistem este:

$$\sum v' = v'_{I_2} + v'_{H_2} + v'_{HI} = 0,0075 + 0,3265 + 0,347 = 0,681$$

iar fracțiunile molare corespunzătoare au valorile:

$$x_{I_2} = \frac{v'_{I_2}}{\sum v'} = \frac{0,0075}{0,681} = 0,011$$

$$x_{H_2} = \frac{v'_{H_2}}{\sum v'} = \frac{0,3265}{0,681} = 0,479$$

$$x_{HI} = \frac{v'_{HI}}{\sum v'} = \frac{0,347}{0,681} = 0,510$$

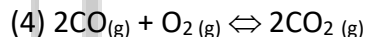
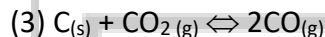
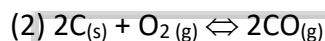
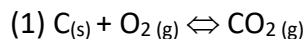
Constanta de echilibru are valoarea:

$$K = \frac{(v'_{HI})^2}{v'_{I_2} \cdot v'_{H_2}} = \frac{0,347^2}{0,0075 \cdot 0,3265} = 49$$

Deci răspunsul este **(b)**.

Problema 2

La temperatură înaltă, între carbon, oxigen și oxizii de carbon se stabilesc următoarele echilibre:



Cunoscând valorile constantelor de echilibru în raport cu concentrația pentru primele două procese (K_1 , respectiv K_2), cum se pot calcula constantele de echilibru pentru procesele (3) și (4)?

$$a) K_3 = \frac{K_1}{K_2} \text{ și } K_4 = \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^{1/2};$$

$$b) K_3 = \frac{K_1}{K_2} \text{ și } K_4 = \frac{K_1}{(K_2)^{1/2}};$$

$$c) K_3 = \frac{K_2}{K_1} \text{ și } K_4 = \frac{(K_1)^2}{K_2};$$

$$d) K_3 = \frac{K_2}{(K_1)^2} \text{ și } K_4 = K_1 \cdot K_2;$$

$$e) K_3 = \frac{K_1}{K_2} \text{ și } K_4 = K_1 \cdot K_2.$$

☞ Rezolvare:

Primele două echilibre se stabilesc în sisteme eterogene solid-gaz. În acest caz constanta de echilibru depinde numai de concentrația componentelor aflate în fază gazoasă. Astfel:

$$K_1 = \frac{[CO_2]}{[O_2]} \text{ iar } K_2 = \frac{[CO]^2}{[O_2]}$$

Cel de-al treilea echilibru se stabilește de asemenea într-un sistem eterogen, constanta de echilibru având expresia:

$$K_3 = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Înmulțind numărătorul și numitorul acestei fracții cu concentrația de echilibru a oxigenului în sistem ($[O_2]$) valoarea raportului nu se modifică dar, grupând convenabil factorii aceștia capătă semnificație:

$$K_3 = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \cdot \frac{[O_2]}{[O_2]} = \frac{[CO]^2}{[O_2]} \cdot \frac{[O_2]}{[CO_2]} = \frac{K_2}{K_1}$$

Să observăm că ecuația (3) poate fi obținută însumând algebric ecuația (1) amplificată cu factorul (-1) și ecuația (2) amplificată cu factorul $(+1)$.

Constanta echilibrului global (K_3) este egală cu produsul constantelor echilibrelor însumate algebric, fiecare la puterea factorului de amplificare necesar.

$$K_3 = (K_1)^{-1} \cdot (K_2)^1$$

Deoarece ecuația procesului (4) se poate obține însumând algebric ecuația (1) amplificată cu 2 cu ecuația (2) amplificată cu -1 , înseamnă că:

$$K_4 = (K_1)^2 \cdot (K_2)^{-1} = \frac{K_1^2}{K_2}$$

Deci răspunsul corect este **(c)**.

Problema 3

Pentru procesul în fază gazoasă, descris de ecuația:



la $600^\circ C$, constanta de echilibru $K_c = 0,50 \text{ mol/L}$.

S-a introdus într-un vas un amestec al celor trei componente ($HCHO$, H_2 și CO) la temperatura de $600^\circ C$ și după scurt timp s-a luat o probă și s-a analizat, stabilindu-se următoarele concentrații: $c_{HCHO} = 0,5 \text{ M}$; $c_{H_2} = 1,5 \text{ M}$ și $c_{CO} = 0,25 \text{ M}$.

Care dintre următoarele afirmații caracterizează starea sistemului în acest moment?

- Viteza de formare a formaldehidei este mai mare decât viteza de descompunere a acesteia;
- Sistemul se găsește în stare de echilibru;
- Entalpia liberă a sistemului are o valoare mai mică decât cea care caracterizează starea de echilibru;
- Concentrația mai mare a formaldehidei față de cele ale produșilor săi de descompunere determină desfășurarea reacției în sens direct;
- Fără valorile funcțiilor termodinamice (ΔH , ΔS și ΔG) starea sistemului nu poate fi definită.

 Rezolvare:

Indiferent de valoarea concentrațiilor absolute ale componentelor unui sistem, acestea se modifică prin reacție astfel încât, la echilibru să satisfacă legea acțiunii maselor. În acest caz:

$$K = \frac{[H_2] \cdot [CO]}{[HCHO]}$$

Dacă în expresia constantei de echilibru se introduc concentrațiile componentelor la un moment dat, înainte de stabilirea echilibrului, deci $c_X \neq [X]$ atunci valoarea numerică obținută, având în acest caz expresia:

$$Q = \frac{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{CO}}}{c_{\text{HCHO}}}$$

permite definirea stării sistemului. Pentru aceasta este suficientă compararea valorii Q cu valoarea K .

- Dacă $Q > K$, în sistem există un exces de produși de reacție și are loc procesul de reformare a reactanților.

- Dacă $Q < K$, în sistem există un exces de reactanți și se desfășoară procesul de formare a produșilor de reacție.

- Dacă $Q = K$, $c_X = [X]$ și sistemul se află în stare de echilibru. Procesul direct și cel invers decurg cu viteze egale iar entalpia liberă a sistemului are valoarea minimă posibilă și variația sa este nulă.

Calculăm valoarea expresiei analoage constantei de echilibru pentru concentrațiile determinate ale componentelor:

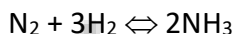
$$Q = \frac{1,5 \cdot 0,25}{0,5} = 0,75$$

Deoarece $Q = 0,75 > K = 0,5$, sistemul nu se află la echilibru. Prin urmare entalpia sa liberă (G) este mai mare decât valoarea minimă posibilă la temperatura respectivă iar pentru atingerea echilibrului trebuie să se consume produșii de descompunere ai formaldehidei. Deci viteza reacției inverse (de recombinare) este mai mare decât aceea a reacției directe (de descompunere), deoarece la echilibru ele sunt egale.

Răspunsul corect este **(a)**.

Problema 4

Pentru procesul în fază gazoasă descris prin ecuația:



la o anumită temperatură, $K_C = 1 (\text{mol/L})^{-2}$.

Care dintre următoarele relații între concentrațiile de echilibru ale componentelor sunt posibile:

a) $[\text{H}_2] = 3[\text{N}_2]$ și $[\text{NH}_3] = 2[\text{H}_2]$,

b) $[\text{N}_2] = 3[\text{H}_2]$ și $[\text{NH}_3] = 2[\text{H}_2]$

și ce relații trebuie să existe între concentrațiile lor în amestecul supus reacției?

Rezolvare:

a) Să notăm concentrația de echilibru a azotului $[\text{N}_2] = x$.

Atunci concentrația de echilibru a hidrogenului este $[\text{H}_2] = 3[\text{N}_2] = 3x$, iar cea a amoniacului $[\text{NH}_3] = 2[\text{H}_2] = 6[\text{N}_2] = 6x$.

Înlocuind aceste valori în expresia legii acțiunii maselor obținem:

$$K_c = 1 = \frac{(6x)^2}{x \cdot (3x)^3}$$

Rezultă că $x = \frac{2}{\sqrt{3}}$ (mol/L).

Deoarece $x \in \mathbb{R}$ și $x > 0$, situația aceasta este posibilă.

Între concentrațiile de echilibru ale reactanților existând raportul stoichiometric ($[H_2]/[N_2]=3/1$) starea de echilibru astfel definită se poate realiza pornind de la un amestec de reactanți în proporție stoichiometrică cu concentrații perfect definite, de la un amestec de reactanți cu raport stoichiometric și produs de reacție variabilă sau numai de la produs de reacție cu concentrație impusă.

Din tabelul de evoluție a concentrațiilor componentelor din sistem:

Componente	N ₂	H ₂	NH ₃
i (moli)	a	3a	b
r (moli)	∓ y	∓ 3y	± 2y
e (moli)	a ∓ y	3(a ∓ y)	b ± 2y

putem determina compoziția amestecului inițial:

$$a \mp y = x = \frac{2}{\sqrt{3}}; \text{ de unde } y = \pm \left(a - \frac{2}{\sqrt{3}} \right).$$

Deoarece $b \pm 2y = 6x$ obținem:

$$b = \frac{16}{\sqrt{3}} - 2a$$

În absența produsului de reacție în amestec ($b = 0$) concentrațiile inițiale ale reactanților trebuie să fie:

$$C_{N_2} = a = \frac{8}{\sqrt{3}} \text{ mol/L și } C_{H_2} = \frac{24}{\sqrt{3}} \text{ mol/L}$$

În absența reactanților în sistem ($a = 0$) concentrația amoniacului trebuie să fie:

$$b = \frac{16}{\sqrt{3}} \text{ mol/L}$$

b) Notând concentrația de echilibru a hidrogenului $[H_2] = x$ obținem $[N_2] = 3x$ și $[NH_3] = 2x$. Înlocuind în expresia constantei de echilibru:

$$K_c = 1 = \frac{(2x)^2}{3x \cdot x^3}$$

obținem pentru concentrația de echilibru a hidrogenului valoarea $x = \frac{2}{\sqrt{3}}$.

Deoarece $x \in \mathbb{R}$ și $x > 0$, o astfel de situație se poate realiza practic. Să urmărim care sunt condițiile necesare pentru aceasta, pe baza tabelului de evoluție a concentrațiilor componentelor din sistem.

Componente	N_2	H_2	NH_3
i (moli)	a	b	c
r (moli)	$\mp y$	$\mp 3y$	$\pm 2y$
e (moli)	$a \mp y$	$b \mp 3y$	$c \pm 2y$
	y	3y	

$$b \mp 3y = \frac{2}{\sqrt{3}}$$

$$a \mp y = \frac{6}{\sqrt{3}}$$

$$c \pm 2y = \frac{4}{\sqrt{3}}$$

Amestecul inițial se poate realiza din:

I. $N_2 + H_2$

$$a - y = 3 \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{6}{\sqrt{3}}$$

$$b - 3y = \frac{2}{\sqrt{3}}$$

$$c = 0, \text{ de unde } 2y = \frac{4}{\sqrt{3}}, \text{ respectiv } y = \frac{2}{\sqrt{3}}.$$

$$\text{Obținem că: } a = \frac{8}{\sqrt{3}} \text{ mol/L} = 4,62 \text{ mol/L}$$

$$b = \frac{8}{\sqrt{3}} \text{ mol/L}$$

II. $N_2 + NH_3$

$$a + y = \frac{6}{\sqrt{3}}$$

$$b = 0, \text{ de unde } 3y = \frac{2}{\sqrt{3}} \text{ și respectiv } y = \frac{2}{3\sqrt{3}}.$$

$$c - 2y = \frac{4}{\sqrt{3}}$$

Obținem că:

$$a = \frac{16}{3\sqrt{3}} \text{ mol/L} = 3,08 \text{ mol/L}$$

$$c = \frac{16}{3\sqrt{3}} \text{ mol/L}$$

III. $N_2 + H_2 + NH_3$ astfel încât echilibrul să se stabilească prin reacție în sens direct.

$$a - y = \frac{6}{\sqrt{3}}$$

$$b - 3y = \frac{2}{\sqrt{3}}$$

$$c - 2y = \frac{4}{\sqrt{3}}$$

Rezolvând sistemul, se cer respectate condițiile:

$$\text{din } y = a - \frac{6}{\sqrt{3}} \text{ rezultă că } a > \frac{6}{\sqrt{3}} = 3,46 \text{ mol/L}$$

$$b = \frac{2}{\sqrt{3}} + 3a - \frac{18}{\sqrt{3}} = 3a - \frac{16}{\sqrt{3}} \text{ și deci } a > \frac{16}{3\sqrt{3}} = 3,08 \text{ mol/L}$$

$$c = \frac{4}{\sqrt{3}} - 2a + \frac{12}{\sqrt{3}} = \frac{16}{\sqrt{3}} - 2a \text{ și deci } a < \frac{8}{\sqrt{3}} = 4,62 \text{ mol/L}$$

Din intersecția intervalelor de existență pentru a obținem condiția rezultantă:
 $4,62 > a > 3,46$.

IV. $N_2 + H_2 + NH_3$ astfel încât echilibrul să se stabilească prin reacția de descompunere a amoniacului.

$$a + y = \frac{6}{\sqrt{3}}$$

$$b + 3y = \frac{2}{\sqrt{3}}$$

$$c - 2y = \frac{4}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Din } y = \frac{6}{\sqrt{3}} - a \text{ rezultat că } a < \frac{6}{\sqrt{3}} = 3,46 \text{ mol/L}$$

$$b = \frac{2}{\sqrt{3}} - \frac{18}{\sqrt{3}} + 3a = 3a - \frac{16}{\sqrt{3}} \Rightarrow a > \frac{16}{3\sqrt{3}} = 3,08 \text{ mol/L}$$

$$c = \frac{4}{\sqrt{3}} + \frac{12}{\sqrt{3}} - 2a = \frac{16}{\sqrt{3}} - 2a \Rightarrow a < \frac{8}{\sqrt{3}} = 4,62 \text{ mol/L}$$

Din intersecția intervalelor de existență pentru a obținem condiția rezultantă:
 $3,08 < a < 3,46$.

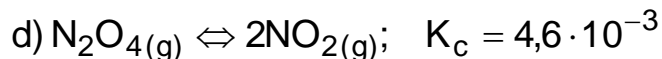
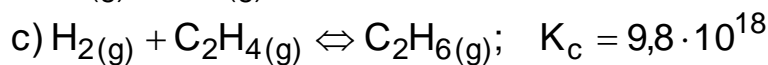
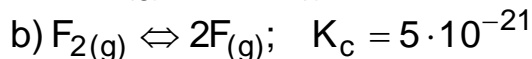
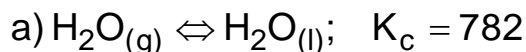
ECHILIBRUL CHIMIC

PROBLEME PROPUSE

1. Ce semnificație are o valoare foarte mare a constantei de echilibru? Dar una foarte mică?

2. Este posibil să existe valori egale pentru constanta de echilibru a unei reacții directe și pentru cea a reacției inverse?

3. Cunoscând valorile constantelor de echilibru K_c (298 K și 1 atm) pentru următoarele procese:



Ordonăți reacțiile în sensul creșterii tendinței de desfășurare completă.

4. Care dintre următoarele relații între constanta de echilibru în raport cu concentrația (mol/L) și cea în raport cu presiunea (atm) poate să existe pentru o reacție oarecare și în ce condiții:

a) $K_c < K_p$;

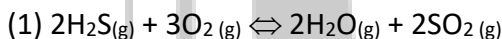
b) $K_c > K_p$;

c) $K_c = K_p$;

d) doar relațiile a și c;

e) toate sunt posibile.

5. Ce relație există între K_c și K_x pentru procesele:



a) (1) $K_c = K_x \cdot P \cdot (R \cdot T)^{-1}$ și (2) $K_c = K_x \cdot P^{-1} \cdot R \cdot T$;

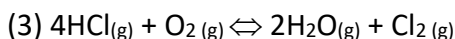
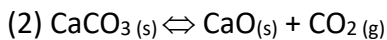
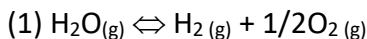
b) (1) $K_c = K_x \cdot P \cdot (R \cdot T)^{-1}$ și (2) $K_c = K_x \cdot P \cdot (R \cdot T)^{-1}$;

c) (1) $K_c = K_x \cdot P^{-1} \cdot R \cdot T$ și (2) $K_x = K_c \cdot P^{-1} \cdot R \cdot T$;

d) (1) $K_x = K_c \cdot P \cdot (R \cdot T)^{-1}$ și (2) $K_x = K_c \cdot P \cdot R \cdot T$;

e) (1) $K_x = K_c \cdot P^{-1} \cdot R \cdot T$ și (2) $K_x = K_c \cdot P \cdot (R \cdot T)^{-1}$.

6. Cum influențează creșterea temperaturii și a presiunii următoarele procese reversibile:



Răspunsurile la alegere corespund următoarelor notații:

A - dacă prin creșterea valorii parametrului termodinamic este favorizată reacția directă;

B - dacă prin creșterea valorii parametrului termodinamic este favorizată reacția inversă;

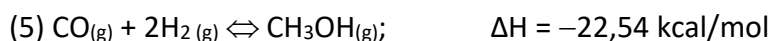
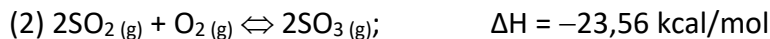
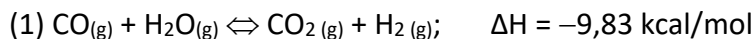
C - dacă modificarea valorii parametrului termodinamic nu provoacă deplasarea echilibrului.

Deci dacă, de exemplu, un proces este favorizat în evoluția în sens direct de creșterea temperaturii (primul parametru) și nu este influențat de creșterea presiunii (al doilea parametru) notarea răspunsului corect este: A,C.

a) 1 – B, A; 2 – A, C; 3 – B, A

- b) 1 – A, B; 2 – A, B; 3 – B, A;
c) 1 – A, B; 2 – A, B; 3 – A, B;
d) 1 – B, C; 2 – B, C; 3 – B, A;
e) 1 – C, C; 2 – A, B; 3 – B, C;

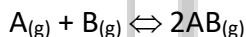
7. Ce influență are creșterea temperaturii și scăderea presiunii asupra proceselor descrise prin ecuațiile chimice:



dacă se respectă aceleași notații, cu privire la influența modificării parametrilor termodinamici asupra deplasării echilibrului, ca și în problema precedentă.

- (a) 1 – B, C; 2 – B, B; 3 – A, A; 4 – B, A; 5 – B, B;
(b) 1 – A, B; 2 – B, A; 3 – A, C; 4 – B, B; 5 – B, A;
(c) 1 – A, C; 2 – A, B; 3 – A, B; 4 – B, B; 5 – B, A;
(d) 1 – A, B; 2 – B, B; 3 – A, B; 4 – A, B; 5 – A, B;
(e) 1 – B, B; 2 – B, B; 3 – B, A; 4 – B, A; 5 – A, C.

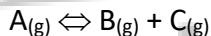
8. Pentru o reacție descrisă de ecuația:



la o anumită temperatură, constanta de echilibru are valoarea $K_C = 49$.

Care a fost raportul molar de amestecare a reactanților (C_B/C_A) dacă gradul de conversie a reactantului A are valoarea $\alpha = 0,9$?

9. Dacă pentru procesul de echilibru descris prin ecuația:



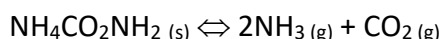
scăderea de patru ori a presiunii determină dublarea gradului de conversie (α), temperatura menținându-se constantă, ce relație există între constanta de echilibru K_p și presiunile de lucru?

10. Pentru reacția de echilibru:



constantă de echilibru are valoarea $K_C = 4,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm. Ce valoare trebuie să aibă presiunea totală în sistem pentru ca gradul de transformare a tetraoxidului de azot să se dubleze?

11. La temperatura camerei, dar mai ales prin încălzire, carbamatul de amoniu disociază conform ecuației:



Introducând substanța solidă într-un vas vidat, la 35°C, la stabilirea echilibrului, presiunea în vas este de 0,3 atm. Care este constanta de echilibru a procesului (K_p) la această temperatură?

✂ REZOLVAREA PROBLEMELOR PROPUSE

Problema 1

Constanta de echilibru în raport cu concentrația fiind raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților, prin valoarea sa exprimă tendința procesului de a se desfășura practic complet.

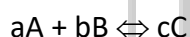
O valoare foarte mare a constantei de echilibru înseamnă concentrații foarte mici ale reactanților comparativ cu cele ale produșilor de reacție: deci tendință mare a procesului de a se desfășura complet.

O valoare foarte mică a constantei de echilibru semnifică tendința foarte mare a produșilor de reacție de a se transforma în reactanți.

Deci reacția directă decurge în proporție infimă, astfel încât concentrațiile de echilibru ale reactanților pot fi foarte bine aproximate cu concentrațiile lor inițiale, numite **concentrații analitice** (definite prin operațiile de preparare a amestecului: cântărire, măsurare de volume, titrare etc).

Problema 2

Considerând o reacție descrisă de ecuația:



constantă de echilibru a reacției directe are expresia:

$$K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

iar cea a reacției inverse este:

$$K'_c = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c}$$

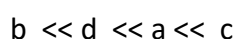
Deci:

$$K'_c = \frac{1}{K_c}$$

de unde rezultă că este posibil ca $K_c = K'_c$ doar dacă valoarea este 1.

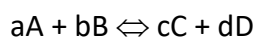
Problema 3

Cu cât K_c are valoare mai mare, gradul de transformare a reactanților în produși de reacție este mai mare, tendința de desfășurare „completă” a procesului este mai mare. Deci:



Problema 4

Pentru un proces în fază gazoasă descris prin ecuația:



$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

iar

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Din ecuația de stare a gazelor perfecte se poate stabili relația dintre presiunea parțială a unei componente și concentrația acesteia.

$$p_i \cdot V = \nu_i \cdot R \cdot T$$

$$p_i = \frac{\nu_i}{V} \cdot R \cdot T = [i] \cdot R \cdot T$$

Înlocuind presiunile parțiale ale componentelor în expresia K_p și grupând termenii obținem:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta v}; \quad \Delta v = (c + d) - (a + b).$$

Deoarece K_p se exprimă în atmosfere, $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$ și produsul $R \cdot T > 1$ la temperaturi mai mari de 12 K, deci practic în majoritatea covârșitoare a proceselor. Prin urmare dacă:

$$\Delta v > 0 \Rightarrow K_p < K_c$$

$$\Delta v < 0 \Rightarrow K_p > K_c$$

$$\Delta v = 0 \Rightarrow K_p = K_c$$

și răspunsul corect este **(e)**.

Problema 5

Dacă un proces de echilibru este descris prin ecuația:



$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{și} \quad K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

Într-un amestec, fracția molară a unei componente este definită ca:

$$x_i = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i} = \frac{[i]}{\sum [i]}$$

unde prin ν_i s-a notat numărul de moli ai componentei i la echilibru iar $\sum \nu_i$ reprezintă numărul total de moli ai componentelor în amestec.

Înlocuind concentrațiile de echilibru ale speciilor prin fracțiile lor molare:

$$[i] = x_i \cdot \sum [i]$$

obținem

$$K_c = K_x \cdot (\sum [i])^{\Delta v} \quad \text{unde} \quad \Delta v = (c + d) - (a + b)$$

Din ecuația de stare a gazelor perfecte:

$$p \cdot V = \sum \nu_i \cdot R \cdot T; \quad \sum [i] = \frac{P}{R \cdot T}$$

astfel că obținem dependența:

$$K_c = K_x \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T} \right)^{\Delta v}$$

Deci pentru primul proces ($\Delta v_1 = -1$) și

$$K_c = K_x \cdot P^{-1} \cdot (R \cdot T)$$

iar pentru cel de-al doilea proces ($\Delta v_2 = 1$) vom avea

$$K_c = K_x \cdot P \cdot (R \cdot T)^{-1}$$

Răspuns corect este **(c)**.

Problema 6

Deplasarea echilibrului chimic are loc conform principiului lui Le Châtelier, adică în sensul în care acțiunea factorului perturbator este anihilată.

Deci: creșterea temperaturii favorizează reacția endotermă iar creșterea presiunii favorizează reacția în care se formează un număr mai mic de moli de compuși în fază gazoasă.

Influența celui de al doilea parametru asupra celor trei procese rezultă din calcularea variației numărului de moli de componente în fază gazoasă:

$$\Delta v_1 = 1 + 0,5 - 1 = 0,5 > 0 \Rightarrow B$$

$$\Delta v_2 = 1 - 0 = 1 \Rightarrow B$$

$$\Delta v_3 = 2 + 2 - 4 - 1 = -1 < 0 \Rightarrow A$$

Pentru a stabili influența temperaturii asupra acestor echilibre, trebuie să estimăm variația de entalpie în reacțiile directe. Pentru aceasta trebuie să luăm în considerare următoarele aspecte:

➤ orice descompunere de substanță stabilă, în condiții standard, este un proces **endoterm**;

➤ orice oxidare de substanță stabilă în condiții standard este un proces **exoterm**.

Prin urmare:

$$\Delta H_1 > 0 \Rightarrow A$$

$$\Delta H_2 > 0 \Rightarrow A$$

$$\Delta H_3 < 0 \Rightarrow B$$

Răspunsul corect este **(b)**.

Problema 7

Deoarece se dau entalpiile de reacție, rezolvarea nu necesită comentarii suplimentare:

(1) reacție exotermă; $\Delta v = 0 \Rightarrow B, C$;

(2) reacție exotermă; $\Delta v = -1 \Rightarrow B, B$;

(3) reacție endotermă; $\Delta v = 1 \Rightarrow A, A$;

(4) reacție exotermă; $\Delta v = 1 \Rightarrow B, A$;

(5) reacție exotermă; $\Delta v = -2 \Rightarrow B, B$.

Răspunsul corect este **(a)**.

Problema 8

Gradul de conversie (α) al unui reactant reprezintă raportul dintre concentrația de reactant transformat în produși de reacție (x) și concentrația inițială a acestuia (C_i). Completând tabelul de evoluție a concentrațiilor componentelor din sistem:

	A	B	C
i	C_A	C_B	–
r	x	x	$2x$
e	$C_A - x$	$C_B - x$	$2x$

știind că $\alpha = \frac{x}{C_A} = 0,9$ obținem:

$$[A] = C_A - x = C_A - (1 - \alpha)$$

$$[B] = C_B - x = C_A \cdot \left(\frac{C_B}{C_A} - \alpha \right) = C_A \cdot (r - \alpha)$$

$$[AB] = 2x = 2 \cdot \alpha \cdot C_A$$

Înlocuind concentrațiile de echilibru exprimate ca funcții de (α , r) în constanta de echilibru, obținem:

$$K = 49 = \frac{(2 \cdot \alpha \cdot C_A)^2}{C_A \cdot (1 - \alpha) \cdot C_A \cdot (r - \alpha)} = \frac{4 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot (r - \alpha)} = \frac{4 \cdot 0,81}{0,1 \cdot (r - 0,9)}$$

De unde:

$$r = 0,9 + 0,66 = 1,56$$

Problema 9

Stabilim corelația între gradul de conversie (α), constanta de echilibru (K_p) și presiunea în sistem apelând la tabelul de evoluție a concentrațiilor

	A	C
i	C_A	–
r	x	x
e	$C_A - x$	x

Concentrațiile sunt exprimate în mol/L.

Deoarece gradul de conversie este $\alpha = \frac{x}{C_A}$ putem exprima concentrațiile de echilibru ale componentelor ca funcții de α .

$$[A] = C_A \cdot (1 - \alpha) \text{ și } [B] = [C] = \alpha \cdot C_A$$

Concentrația totală a componentelor în sistem este:

$$[I] = [A] + [B] + [C] = C_A \cdot (1 + \alpha)$$

fracțiile molare ale componentelor sunt:

$$x_A = \frac{[A]}{\sum [I]} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$x_B = \frac{[B]}{\sum [I]} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

$$x_C = \frac{[C]}{\sum [I]} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

Între presiunile parțiale (p_i) ale componentelor, fracțiile lor molare (x_i) și presiunea totală din sistem (P) există relația: $p_i = x_i \cdot P$.

Prin urmare, constanta de echilibru în raport cu presiunea, are expresia:

$$K_p = \frac{x_B \cdot P \cdot x_C \cdot P}{x_A \cdot P} = \frac{\alpha^2 \cdot P}{1-\alpha^2}$$

Rezultă că: $\alpha^2 = \frac{K_p}{K_p + P}$

Deoarece, la temperatură constantă, constanta de echilibru își menține gradul de conversie, își modifică valoarea odată cu modificarea presiunii. Prin urmare:

$$\alpha_1^2 = \frac{K_p}{K_p + P_1} \quad \text{și} \quad \alpha_2^2 = \frac{K_p}{K_p + P_2}$$

$$\frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2} = \frac{1}{2^2} = \frac{K_p + P_2}{K_p + P_1}$$

$$\frac{1}{4} = \frac{K_p + P_2}{K_p + 4P_2}$$

Pentru ca egalitatea sa fie adevărată trebuie ca $K_p \ll P_2$ cel puțin $\frac{P_2}{K_p} = 10^3$.

Problema 10

Stoichiometria reacției este identică cu aceea din problema precedentă. Prin urmare, relația dintre gradul de conversie (α), presiunea totală din sistem (P) și constanta de echilibru în raport cu presiunea (K_p) va fi aceeași și de asemenea:

$$\frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2} = \frac{1}{2^2} = \frac{K_p + P_2}{K_p + P_1}$$

Pentru a obține valoarea lui P_2 trebuie să calculăm valoarea lui K_p :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^1 = 4,66 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 298 = 0,114 \text{ atm}$$

iar din egalitatea $\frac{1}{4} = \frac{0,114 + P_2}{0,114 + 1}$ obținem $P_2 = 0,164 \text{ atm}$.

Problema 11

În fază gazoasă se găsesc produșii de reacție în raport molar $\frac{\text{NH}_3}{\text{CO}_2} = \frac{2}{1}$. Acesta este și raportul fracțiilor lor moleculare $\frac{x_{\text{NH}_3}}{x_{\text{CO}_2}} = \frac{2}{1}$ și $x_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3}$. Presiunile parțiale ale celor două componente au deci valorile:

$$p_{\text{NH}_3} = x_{\text{NH}_3} \cdot P = \frac{2}{3} \cdot 0,3 = 0,2 \text{ atm};$$

$$p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot P = \frac{1}{3} \cdot 0,3 = 0,1 \text{ atm};$$

$$K_p = p_{\text{NH}_3}^2 \cdot p_{\text{CO}_2} = 0,2^2 \cdot 0,1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^3.$$

ACIZI, BAZE, SĂRURI ÎN SOLUȚII APOASE

ASPECTE TEORETICE

Pentru a defini comportarea acido-bazică a substanțelor în soluție apoasă, teoria Brønsted introduce concepte în concordanță cu realitatea.

Acidul este substanța capabilă să cedeze protoni apei, măbind concentrația ionilor de hidroniu (H_3O^+) față de aceea corespunzând stării de echilibru a solventului pur în procesul de autoprotoliză:



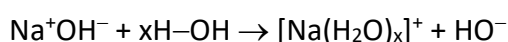
($[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ în condiții termodinamice standard: $t = 25^\circ\text{C}$ și $p = 1 \text{ atm}$).

Prin urmare, **condiția necesară** pentru ca o substanță să poată funcționa ca acid în soluție apoasă este ca ea să conțină hidrogen. Condiția **nu este însă și suficientă**, deoarece hidrogenul trebuie să fie astfel legat în compus încât să fie **polarizat pozitiv** iar formarea legăturii O–H la constituirea ionului hidroniu trebuie să compenseze ruperea legăturii E–H. Deci aciditatea compușilor conținând hidrogen precum și a oxohidroxizilor crește în perioadă paralel cu creșterea numărului de ordine al elementului; în schimb, în grupă aciditatea hidracizilor crește ca urmare a creșterii razelor elementelor în timp ce în cazul oxoacizilor factorul hotărâtor rămâne electronegativitatea atomului central. Deci aciditatea oxoacizilor scade în grupă odată cu creșterea numărului de ordine a elementului central. În realitate, fenomenul este și mai complex ca urmare a tipului de legături ce se pot stabili între atomul elementului central și oxigen.

Baza este substanța capabilă să accepte protoni de la apă, măbind astfel concentrația ionilor de hidroxil (HO^-) față de concentrația stării de echilibru a solventului pur.

Condiția necesară pentru ca o substanță să funcționeze ca bază este aceea de a poseda cel puțin o pereche de electroni neparticipanți la unul dintre atomi. Condiția devine și suficientă dacă energia de legare a protonului depășește pe aceea a legării oxigenului la atomul partener. Hidroxidul de sodiu este bază pentru că poate lega protonul prin perechile de electroni ale ionului hidroxil, localizate la atomul de oxigen.

Putem descrie procesul de dizolvare, corect, numai prin ecuația:



Protonul se fixează la ionul HO^- în care atomul de oxigen este posesor de perechi de electroni.

Atunci când amoniacul funcționează ca bază, protonul este captat de perechea de electroni a atomului central (N).

Ionii de HO^- sunt în acest caz cu adevărat „generați” și nu eliberați din rețeaua cristalină în care erau „captivi”.

Cuplul conjugat acido-bazic. În soluții apoase două specii chimice a căror compoziție diferă printr-un singur atom de hidrogen astfel încât și sarcina formală diferă cu o unitate, constituie un cuplu conjugat acido-bazic. Exemple:

Acid	H_2O	H_3O^+	H_3PO_4	H_2PO_4^-	NH_4^+	$[\text{Na}(\text{OH})_2]^+$	$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OH})_2]^+$
Bază	HO^-	H_2O	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	NH_3	NaOH	$\text{Al}(\text{OH})_3$

Specii tari și specii slabe ca acizi și baze în apă.

Acizii, bazele și sărurile sunt electroliți, adică în soluție apoasă conduc curentul electric mai mult sau mai puțin eficient, în funcție de modul în care are loc procesul de disociere și/sau dizolvare.

Astfel dacă procesele descrise prin ecuațiile:



sunt practic totale (în sens termodinamic), constantele acestor „echilibre” nu au sens. Este totuși posibil ca gradul de transformare a electrolitului să fie: $\alpha < 1$ ca urmare a interacțiunilor ce se exercită între ionii formați. În acest caz, nu se respectă legea de diluție a lui Ostwald care corelează mărimile K_{dis} , α_{dis} și C (mol/L) și demonstrează că constanta de disociere este cu adevărat constantă numai dacă procesul pe care îl caracterizează este independent de concentrația electrolitului.

Prin urmare avem de-a face cu specii tari (electroliți tari) atunci când K_{dis} calculat pentru diferite concentrații analitice (C) are valori diferite. În acest caz constanta de disociere își pierde semnificația.

Dacă nu se constată o dependență de concentrație a constantei de disociere, avem de-a face cu electroliți slabi; pentru ei este valabilă relația lui Ostwald:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

care atunci când $\alpha < 0,01$ se reduce la forma:

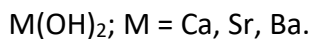
$$K = \alpha^2 \cdot C.$$

Prin urmare există acizi și baze cu caracter de electrolit tare și specii cu caracter de electrolit slab.

Dintre compușii uzuali, au caracter de electroliți tari:

➤ acizii: HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 ;

➤ bazele: MOH; M = Na, K, Rb, Cs și



Toate celelalte substanțe, în soluție apoasă, sunt electroliți slabi.

Acizi și baze slabe

Concentrația ionilor generați de un electrolit în soluție apoasă se poate determina aplicând legile conservării masei și, dacă este necesar, a conservării sarcinii:

$$[I] = \frac{-K_{dis} + \sqrt{K_{dis}^2 + 4 \cdot K_{dis} \cdot C}}{2}$$

este valabilă pentru toate situațiile practice în care $C > 10^{-6}$ mol/L.

Cu această condiție:

- $[I] = [H_3O^+]$ în soluție de acizi, respectiv
- $[I] = [HO^-]$ în soluțiile de baze;
- K_{dis} reprezintă constanta de aciditate respectiv de bazicitate a speciei I ($K_{dis} = K_a$ când specia I este acid iar $K_{dis} = K_b$ când specia I este bază).

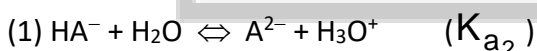
Amfoliți acido-bazici

O specie chimică ce poate, fie să genereze, fie să capteze protonul în soluție apoasă, este un amfolit acido-bazic. Toți anionii acizilor poliprotici (H_nA) care mai conțin hidrogen în moleculă ($H_{n-i}A^{i-}$) au acest comportament.

Pentru existența vieții este esențială funcționarea ca amfolit a apei și aminoacizilor.

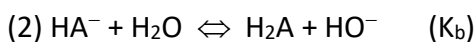
Cum se caracterizează comportarea unei specii cu caracter de amfolit în soluție apoasă? Trebuie să se țină cont atât de caracterul acid cât și de caracterul bazic, relevând care dintre aceste comportări este predominantă. Astfel, dacă de la un acid diprotic (H_2A) având constantele de aciditate K_{a1} și K_{a2} , sarea sa acidă se dizolvă în apă, pH-ul soluției depinde de caracterul predominant al comportării speciei HA^- în apă.

Comportarea acidă a acestei specii este redată prin ecuația:



și se caracterizează cantitativ prin constanta de aciditate K_{a2} a acidului.

Comportarea bazică a speciei HA^- este descrisă prin ecuația:



și se caracterizează cantitativ prin constanta sa de bazicitate. Valoarea acesteia este:

$$K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_{a1}}$$

astfel încât pH-ul soluției unui amfolit se poate calcula cu relația:

$$pH = 0,5 \cdot (pK_{a1} + pK_{a2})$$

fiind independent de concentrația sa atâta timp cât $C > 10^{-6}$ mol/L.

Rețineți! Notația p se numește „exponent” al mărimii I și reprezintă valoarea cu semn schimbat a logaritmului zecimal al acelei mărimi.

De exemplu: $p 10^2 = -2$ sau $p 2 \cdot 10^{-1} = 1 - \log 2 = 0,7$.

În cazul echilibrilor acido-bazice mărimea I poate fi $[H_3O^+]$, K_a sau K_b .

PROBLEME PROPUSE

1. Identificați acizii și bazele Brønsted în fiecare dintre următoarele seturi de compuși chimici:

- 1) (a) HNO_3 ; (b) CH_3NH_2 ; (c) H_2S ; (d) H_2O ;
- 2) (a) fenol; (b) anilina; (c) benzen; (d) HCN ;
- 3) (a) $HCOOH$; (b) H_3PO_4 ; (c) $Al(OH)_3$; (d) H_2CO_3 .

2. Scrieți echilibrele pe care le realizează în apă, conform concepției acido-bazice a lui Brønsted, fiecare dintre următoarele substanțe:

- 1) (a) $HCOOH$; (b) CH_3NH_2 ; (c) PO_4^{3-} ; (d) CN^- ;
- 2) (a) NH_2CH_2COOH ; (b) Br^- ; (c) H_3PO_2 ; (d) H_3PO_4 ;
- 3) (a) H_3O^+ ; (b) H_2O ; (c) NH_4^+ ; (d) HSO_4^- ;
- 4) (a) HO^- ; (b) S^{2-} ; (c) NH_3 ; (d) $H_2PO_4^-$.

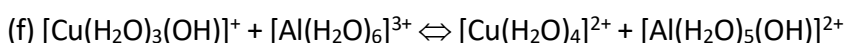
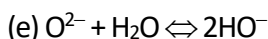
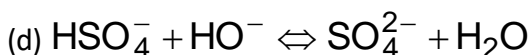
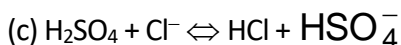
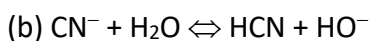
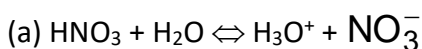
3. Scrieți formulele bazelor conjugate pentru următorii acizi:

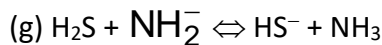
- 1) (a) HCN ; (b) HCO_3^- ; (c) $N_2H_5^+$; (d) C_2H_5OH ;
- 2) (a) H_2O ; (b) HCO_3^- ; (c) HBr ; (d) HSO_4^- ;
- 3) (a) NH_3 ; (b) HS^- ; (c) H_2S ; (d) PH_3 .

4. Scrieți formulele acizilor conjugați pentru următoarele baze:

- 1) (a) $HC_2H_3O_2$; (b) HCO_3^- ; (c) C_5H_5N ; (d) $N_2H_5^+$;
- 2) (a) HO^- ; (b) F^- ; (c) H_2O ; (d) HSO_4^- ;
- 3) (a) HCO_3^- ; (b) NH_3 ; (c) NH_2^- ; (d) H^- ;

5. Identificați, în fiecare dintre reacțiile ale căror ecuații sunt scrise în continuare, acizii Brønsted și bazele lor conjugate, bazele Brønsted și acizii lor conjugați:





6. Care dintre următoarele substanțe: CH_4 , CH_3OH , NH_3 , H_2O_2 , H_2O nu poate funcționa ca acid în soluție apoasă?

- (a) nici una dintre substanțe nu funcționează ca acid;
- (b) CH_4 și NH_3 ;
- (c) CH_4 , NH_3 și H_2O_2 ;
- (d) CH_4 și CH_3OH ;
- (e) CH_4 , NH_3 și CH_3OH .

7. Sodiul metallic se „dizolvă” în amoniac lichid. Procesul este descris de ecuația:



În acest proces:

- (a) amoniacul se comportă ca o bază;
- (b) amoniacul se comportă ca un acid;
- (c) amoniacul este oxidant pe seama azotului;
- (d) amoniacul este oxidant pe seama hidrogenului;
- (e) este corect atât (b) cât și (d).

8. Indicați pentru fiecare dintre următorii oxizi ce caracter au: acid, bazic sau amfoter

- 1) CaO ; NO ; ClO_2 ; K_2O ;
- 2) Rb_2O ; SeO_3 ; BeO ; B_2O_3 ;
- 3) Cl_2O_7 ; GeO_2 ; Ga_2O_3 ;
- 4) As_2O_5 ; TeO_3 ; Tl_2O_3 .

9. Care compus chimic din fiecare pereche de compuși indicată este, în soluție apoasă, acidul mai tare? Motivați răspunsul.

- (a) H_2O sau H_2Te ;
- (b) NH_3 sau PH_3 ;
- (c) HSO_4^- sau HSeO_4^- ;
- (d) HSO_3^- sau HSO_4^- .

10. Ordonați fiecare grupă de compuși în sensul creșterii acidității și explicați pe ce bază ați stabilit ordonările respective:

- (a) HOCl , HOBr , HOI ;
- (b) HCl , HBr , HI ;
- (c) HOCl , HOClO , HOClO_2 , HOClO_3 ;
- (d) HF , H_2O , NH_3 , CH_4 ;
- (e) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{ClO}_3(\text{OH})$;
- (f) NaHSO_3 , NaHSeO_3 , NaHSO_4 .

11. Ordonăți fiecare grupă de compuși în sensul creșterii bazicității și explicați pe ce bază ați stabilit ordonările respective.

- (a) H_2O , HO^- , H^- , Cl^- ;
 (b) ClO_4^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- ;
 (c) NH_2^- , HS^- , HTe^- , PH_2^- ;
 (d) BrO_2^- , ClO_2^- , IO_2^- ;
 (e) N_3^- , HSe^- , HPO_4^{2-} .

12. Identificați acizii și bazele Lewis printre următorii compuși:

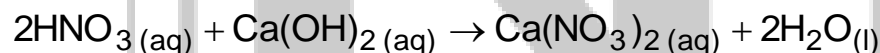
- (a) NH_3 , Na^+ , Cl^- , CO ;
 (b) H_2O , Al^{3+} , CN^- , NO_2^- .

13. Identificați care dintre următoarele reacții sunt reacții între acizi și baze Lewis:

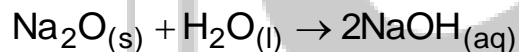
(a) Reacția de identificare a clorurilor:



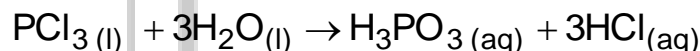
(b) Reacția de neutralizare:



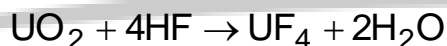
(c) Reacția unui oxid metalic cu apa:



(d) Reacția de preparare în laborator a acidului clorhidric:



(e) Reacția de obținere a hexafluorurii de uraniu, în procesul de extracție a uraniului:



14. Care dintre următoarele substanțe: NaCl , NaOH , NaH_2PO_4 , NaHCO_3 , formează prin dizolvare în apă soluții cu caracter bazic? Constantele de aciditate ale acidului fosforic au valorile aproximative: $K_{a1} = 10^{-2}$, $K_{a2} = 10^{-7}$, $K_{a3} = 10^{-12}$, iar cele ale acidului carbonic sunt $K_{a1} = 3 \cdot 10^{-7}$ și $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$.

- (a) NaOH , NaCl ;
 (b) NaCl , NaOH , NaH_2PO_4 ;
 (c) NaOH , NaHCO_3 ;
 (d) NaOH , NaH_2PO_4 , NaHCO_3 ;
 (e) NaOH , NaH_2PO_4 .

15. Într-o soluție a unui acid HA cu concentrația 0,1 M, gradul de disociere a acidului este de

80%. Ce valoare are constanta de disociere a acidului?

- (a) $3,2 \cdot 10^{-1}$;
- (b) $6,4 \cdot 10^{-2}$;
- (c) $1,6 \cdot 10^{-3}$;
- (d) $6,4 \cdot 10^{-1}$;
- (e) $3,2 \cdot 10^{-2}$.

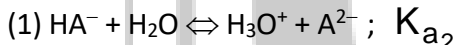
16. Ce grad de disociere are amoniacul într-o soluție 0,1 M cunoscând valoarea $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$?

- (a) $1,4 \cdot 10^{-2}$;
- (b) $1,4 \cdot 10^{-3}$;
- (c) 1,4%;
- (d) atât (a) cât și (c);
- (e) nici un răspuns nu este corect.

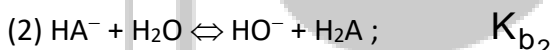
ECHILIBRUL ACIDO-BAZIC

ASPECTE TEORETICE

Prezentăm mai jos deducerea relației de calcul a pH-ului în soluțiile de amfoliți acido-bazici. Specia parțial deprotonată a unui acid poliprotic (de exemplu HA^- provenind de la acidul H_2A) poate participa în soluție apoasă la echilibrul:



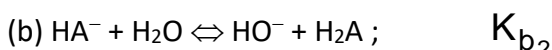
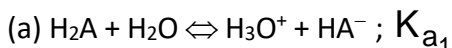
caracterizat de-a doua constantă de aciditate a acidului H_2A (K_{a_2}) dar și la echilibrul:



caracterizat de constanta de bazicitate a speciei HA^- (K_b) care este în același timp și constantă de bazicitate în treapta a doua a bazei A^{2-} , fiind definită prin relația:

$$K_{b_2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_1}}$$

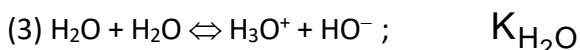
Această relație se deduce prin însumarea ecuațiilor celor două procese ce corespund formării (prin deprotonare) și consumării (prin protonare) a speciei HA^- :



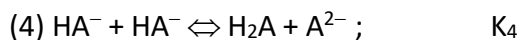
$$K_{H_2O} = K_{a_1} \cdot K_{b_2}$$

(vezi relația dintre constantele echilibrelor parțiale și cea a unui echilibru global, obținut prin însumarea algebrică a ecuațiilor echilibrelor parțiale).

Dacă însumând ecuațiile echilibrelor (1) și (2) precum și ecuația echilibrului de disociere a apei (3):



Conform ecuației algebrice $1 \cdot (1) + 1 \cdot (2) - 1 \cdot (3) = (4)$ obținem:



a cărei constantă de echilibru (K_4) este dată de relația:

$$K_4 = \frac{K_{a_2} \cdot K_{b_2}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Substituind K_{b_2} în această relație, putem calcula valoarea constantei echilibrului global:

$$K_4 = K_{a_2} \cdot \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{a_1}} = \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}}$$

Din considerente stoichiometrice, în procesul descris de ecuația (4), concentrațiile de echilibru ale produșilor de reacție se află în relația $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$. Ca urmare, valoarea constantei de echilibru (K_4) corespunde următoarelor egalități:

$$K_4 = \frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]^2}{[\text{HA}^-]^2} = \frac{[\text{A}^{2-}]^2}{[\text{HA}^-]^2}$$

Prelucrând oricare dintre egalități, ținând cont de echilibrul (1) avem:

$$\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

sau, ținând cont de echilibrul (a) obținem:

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1}}$$

astfel încât rezultă:

$$K_4 = \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = \left(\frac{K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^2 = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1}} \right)^2$$

adică

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a_1} \cdot K_{a_2}$$

Prin urmare exponentul concentrației ionilor de hidroniu într-o soluție de amfolit acido-bazic cu concentrația $C > 10^{-6}\text{M}$, este independent de concentrația substanței (sare) depinzând doar de tăria acidului generator al sării (condiția este ca să fie vorba de o sare cu acvocation acid foarte slab):

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2})$$

După deducerea relației în cazul unui acid diprotic, care nu impune restricții cu privire la bazicitatea acidului (număr de hidrogeni ce pot fi cedați în soluție apoasă), credem că putem extrapola, fără a crea dificultăți de înțelegere.

Dacă avem un acid H_nA care în treapta „i” de ionizare acidă formează anionul $\text{H}_{n-i}\text{A}^{i-}$, a cărui

comportare acidă este caracterizată de constanta de aciditate $K_{a(i+1)}$ a acidului, comportarea sa bazică (acceptarea protonului în soluție apoasă) se caracterizează prin constanta de bazicitate

$$K_{b(n-i)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_i}}$$

astfel încât, relația de calcul a pH-ului este:

$$pH = 0,5 \cdot (pK_{a(i)} + pK_{a(i+1)})$$

Relația este valabilă și pentru calculul pH-ului în soluțiile sărurilor care provin de la acizi slabi și baze slabe. De exemplu NH_4CN . Baza slabă, amoniacul are $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ iar acidul slab, HCN are K_a

$= 6 \cdot 10^{-10}$. Constanta de aciditate a ionului de amoniu $K'_a = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$ iar exponentul său are valoarea

$$pK'_a = 14 - 4,75 = 9,25.$$

Exponentul constantei de aciditate a acidului cianhidric are valoarea $pK_a = 9,4$.

Atâta timp cât concentrația cianurii de amoniu are valoarea $C > 10^{-6} M$, pH-ul soluției este:

$$pH = 0,5 \cdot (9,25 + 9,4) = 9,3$$

✂ REZOLVAREA PROBLEMELOR

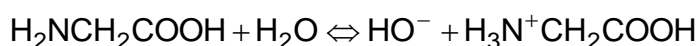
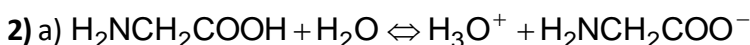
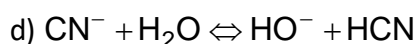
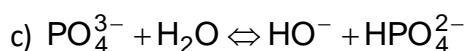
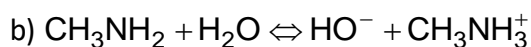
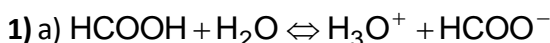
Problema 1

Respectând definițiile, răspunsurile sunt:

- 1) a, c și d – acizi;
b și d – baze;
deci d (H_2O) este un amfolit acido-bazic.
- 2) a și d – acizi;
b – bază;
c nu se dizolvă în apă; nu este electrolit.
- 3) a, b, c și d – acizi;
c – bază;
deci c este amfolit.

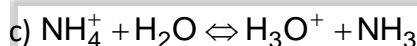
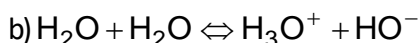
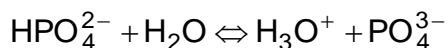
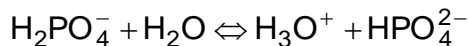
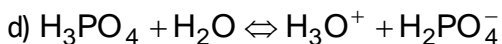
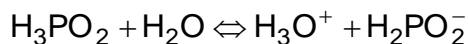
Problema 2

În scrierea ecuațiilor ținem cont doar de prima etapă a interacțiunii acido-bazice a speciilor cu apa:

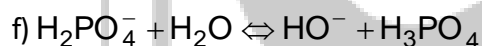
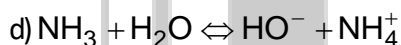
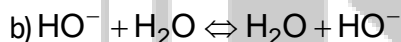
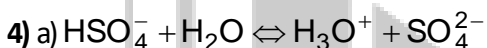


b) anionul de bromură nu se protonează în soluție apoasă. Acidul bromhidric este un electrolit tare.

c) Deși formula stoichiometrică a substanței indică un acid triprotic, H_3A , datorită structurii, acidul hipofosforos (în care cifra de oxidare a fosforului este +1) este un acid monoprotic:

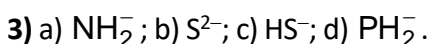
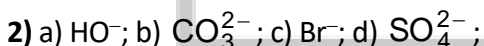
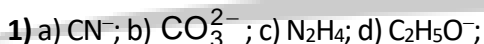


d) Funcționarea ca bază a anionului de monohidrogenosulfat în soluție apoasă nu este posibilă deoarece H_2SO_4 este un acid cu ionizare totală în prima treaptă.



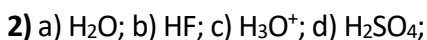
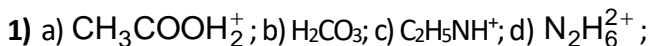
Problema 3

Formulele bazelor conjugate sunt:



Problema 4

Formulele acizilor conjugați sunt:



Problema 5

Cuplurile conjugate sunt:

	ACID	BAZĂ
a)	HNO ₃	NO ₃ ⁻
	H ₃ O ⁺	H ₂ O
b)	HCN	CN ⁻
	H ₂ O	HO ⁻
c)	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻
	HCl	Cl ⁻
d)	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
	H ₂ O	HO ⁻
e)	HO ⁻	O ²⁻
	H ₂ O	HO ⁻
f)	[Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺	[Cu(H ₂ O) ₃ (OH)] ⁺
	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺
g)	H ₂ S	HS ⁻
	NH ₃	NH ₂ ⁻

Problema 6

Metanul (CH₄), metanolul (CH₃OH) și amoniacul (NH₃) nu se pot deprotona față de apă. Deci răspunsul corect este **(e)**.

Problema 7

Deoarece în proces amoniacul pierde un proton, interacția poate fi considerată ca acido-bazică, ilustrând comportarea de acid a amoniacului. Ionul de amidură (NH₂⁻) este baza sa conjugată.

Deoarece hidrogenul din amoniac (H⁺) își modifică starea de oxidare prin captură de electron (H⁺ + 1e⁻ → H•) procesul ilustrează proprietățile oxidante ale amoniacului pe seama hidrogenului din moleculă (azotul nu-și modifică starea de oxidare). Deci răspunsul corect este **(e)**.

Problema 8

Oxizii nemetalelor au proprietăți acide. Oxizii metalelor din grupele I-A și II-A au proprietăți bazice cu excepția BeO care are comportare amfoteră. În grupa III-A B₂O₃ este oxid acid, Al₂O₃ și Ga₂O₃ sunt oxizi amfoteri iar In₂O₃ și Tl₂O₃ sunt oxizi cu caracter bazic. În grupa IV-A, CO₂ și SiO₂ sunt oxizi acizi iar dioxizii celorlalte elemente din grupă au caracter amfoter. În cazul metalelor

tranziționale, oxizii la stările de oxidare inferioare (+2, +3) pot fi bazici sau amfoteri (MnO - bazic dar ZnO amfoter; CrO - bazic dar Cr₂O₃ amfoter) iar la stări de oxidare mai mari decât +4 sunt oxizi acizi.

Prin urmare:

- 1) CaO (bazic); NO (acid); Cl₂O (acid); K₂O (bazic);
- 2) Rb₂O (bazic); SeO₃ (acid); BeO (amfoter); B₂O₃ (acid);
- 3) Cl₂O₇ (acid); GeO₂, (amfoter); Ga₂O₃ (amfoter);
- 4) As₂O₅ (acid); TeO₃ (acid); Tl₂O₃, (bazic).

Problema 9

Clasificând acizii, în funcție de compoziția lor, în hidracizi cu formula EH_n și oxiacizi cu formula H_xEO_y se pot formula următoarele reguli:

- în perioadă, tăria hidracizilor crește paralel cu creșterea numărului de ordine al elementului, datorită creșterii diferenței de electronegativitate dintre element și hidrogen;
- în grupă, tăria hidracizilor crește paralel cu creșterea numărului de ordine al elementului, deși diferența de electronegativitate scade în acest sens, datorită creșterii razei atomice a elementului și ca urmare a scăderii energiei de legătură element-hidrogen;
- în perioadă, tăria oxiacizilor crește paralel cu creșterea numărului de ordine al elementului, la fel ca și în cazul hidracizilor și din aceleași motive;
- în grupă, tăria oxiacizilor scade paralel cu creșterea numărului de ordine al elementului (deci variație inversă față de hidracizi) datorită scăderii energiei de legătură E–O și ca urmare a scăderii polarizării legăturii O–H;
- pentru un același element, tăria oxiacizilor crește paralel cu creșterea stării de oxidare, atunci când elementul are doar legături E–O;
- tăria acidă a anionilor provenind de la un acid poliprotic scade paralel cu creșterea gradului de deprotonare.

Prin urmare:

- a) Oxigenul și telurul fiind elemente ale aceleiași grupe a sistemului periodic (VI A), H₂O este un acid mai slab decât H₂Te;
- b) Azotul și fosforul sunt elemente ale grupei V A: amoniacul este un acid mai slab decât fosfina;
- c) Sulfur și seleniul fac parte din grupa VI A. În cei doi anioni elementele au aceeași stare de oxidare (+6) și același grad de deprotonare. Ca atare monohidrogeno-sulfatul este un acid mai tare decât monohidrogeno-seleniatul;
- d) Cei doi oxiacizi anionici provin de la același element cu stări de oxidare diferite: HSO₃⁻ (S⁴⁺) și HSO₄⁻ (S⁶⁺). Este mai tare acidul care provine de la elementul în stare de oxidare mai înaltă; deci HSO₄⁻.

PROBLEME PROPUSE

17. Ce volum de apă trebuie să se adauge la 100 mL soluție de acid cu concentrație de 0,1 M și constanta de aciditate K_a = 2 · 10⁻² pentru ca gradul său de disociere să crească cu 10%?

- a) 21 mL;

- b) 156 mL;
- c) 10 mL;
- d) 100 mL;
- e) 42 mL.

18. Ce valoare are constanta de bazicitate a Na_2HPO_4 dacă se cunosc valorile constantelor de aciditate ale acidului fosforic: $K_{a_1} = 10^{-2}$; $K_{a_2} = 10^{-7}$; $K_{a_3} = 10^{-12}$?

- a) 10^{-7} ;
- b) 10^{-9} ;
- c) 10^{-5} ;
- d) 10^{-2} ;
- e) $10^{-4,5}$.

19. În 100 mL de soluție NaOH cu concentrația 0,3 M se barbotează CO_2 . La încetarea procesului s-a constatat că s-au absorbit 448 cm^3 de gaz. Cunoscând constantele de aciditate ale acidului carbonic ($K_{a_1} = 3 \cdot 10^{-7}$ și $K_{a_2} = 5 \cdot 10^{-11}$) și neglijând variația de volum a soluției să se calculeze pH-ul acesteia. ($\log 2 = 0,3$; $\log 3 = 0,5$; $\log 5 = 0,7$).

- a) 8,4;
- b) 5,4;
- c) 7;
- d) 10,3;
- e) 11,28.

20. Se amestecă volume egale de acid clorhidric 0,1 M și acid acetic 0,1 M ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$). Ce pH are soluția obținută?

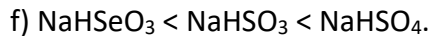
- a) 1;
- b) 2,875;
- c) 1,93;
- d) 2;
- e) 1,3.

REZOLVAREA PROBLEMELOR PROPUSE

Problema 10

Argumentele ordonării în sensul creșterii acidității diferitelor specii chimice au fost prezentate în problema precedentă. Ca urmare ne permitem să prezentăm doar ordonările:

- a) $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$;
- b) $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$;
- c) $\text{HOCl} < \text{HOClO} < \text{HOClO}_2 < \text{HOClO}_3$;
- d) $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CH}_4$;
- e) $\text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Si}(\text{OH})_4 < \text{O}_3\text{ClOH}$;



Problema 11

Pentru realizarea ordonărilor, vă propunem două criterii care sunt doar formal diferite:

➤ o specie chimică este o bază cu atât mai puternică, cu cât acidul de la care provine este mai slab (vezi relația între constanta de aciditate și constanta de bazicitate ale speciilor cuplului conjugat);

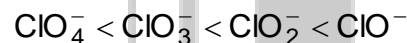
➤ o specie chimică este o bază cu atât mai tare cu cât are un caracter reducător mai puternic, deci o tendință mai mare de a ceda electroni.

a) Acizii conjugăți ai speciilor sunt în ordine: H_3O^+ , H_2O , H_2 și HCl . Deoarece acidul clorhidric protonează apa formând H_3O^+ care nu poate protona clorura, acidul clorhidric este un acid mai tare decât H_3O^+ , iar clorura este o bază mai slabă decât apa. Ionul de hidroxil (HO^-) posedând sarcină negativă, este un donor de electroni mai bun decât apa, care are moleculă neutră. Deci, hidroxilul este o bază mai tare decât apa.

Cel mai slab dintre cei patru acizi conjugăți este H_2 . Prin urmare ionul hidruură este baza cea mai tare. Obținem deci:



b) Fiind vorba de bazele conjugate ale oxiacizilor clorului a căror tărie s-a analizat în problema precedentă, putem scrie:



c) Azotul și fosforul fiind elemente succesive ale grupei V A, fosfina este un acid mai tare decât amoniacul și prin urmare PH_2^- este o bază mai slabă decât NH_2^- .

În grupa VI A, H_2S este un acid mai slab decât H_2Te și prin urmare HS^- este o bază mai tare decât HTe^- .

Hidracizii elementelor din grupa VI A sunt mai tari decât cei ai elementelor din grupa V A atunci când elementele se plasează în aceeași perioadă (P și S). Prin urmare, cel mai tare acid conjugat este H_2Te (telurul este plasat în perioada a patra). Ordonarea speciilor, în sensul creșterii bazicității lor este:



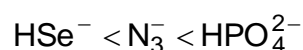
d) Anionii din această serie reprezintă bazele conjugate ale oxiacizilor halogenilor la starea de oxidare 3+. Bazicitatea lor crește paralel cu numărul de ordine al halogenului (sensul de scădere a tăriei oxiacizilor). Deci:



e) Acidul azothidric este un acid monoprotic având $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (aceeași tărie cu acidul acetic). Monohidrogenoselenina este baza conjugată a acidului H_2Se ($K_{a1} = 10^{-4}$).

Monohidrogenofosfatul este baza conjugată a acidului H_2PO_4^- ($K_{a2} = 10^{-7}$).

Prin urmare tăria bazică a speciilor crește în ordinea:



La acizii conjugăți având compoziții diferite, ordonarea este posibilă numai pe baza

criteriului cantitativ $\left(K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \right)$. Criteriile calitative expuse nu pot fi aplicate în astfel de cazuri.

Problema 12

Teoria Lewis extrapolează conceptul de acid și bază dincolo de soluția apoasă, asupra oricărui sistem reactant.

Acidul este specia chimică capabilă să accepte electroni.

Baza este specia chimică ce poate ceda electroni.

Cedarea sau captura de electroni poate avea loc cu sau fără modificarea stării de oxidare a elementului. Astfel:

a) $:NH_3$ – bază prin perechea de electroni de la atomul de azot;

– acid prin deficitul electronic al atomului de hidrogen polarizat pozitiv.

Na^+ – stratul de valență vacant al cationului impune funcționarea acestuia doar ca acid Lewis.

Cl^- – stratul de valență complet ocupat al anionului clorurii impune funcționarea acestuia doar ca bază Lewis.

CO – monoxidul de carbon cu structura sa reală $:C \equiv O:$, în care cea de-a doua legătură π se formează prin mecanism donor-acceptor, poate funcționa ca bază Lewis prin perechea de electroni de la atomul de carbon. Așa se formează combinațiile complexe numite carbonili (De ex.: $Ni(CO)_4$).

b) H_2O – poate funcționa ca bază Lewis prin perechile de electroni neparticipanți de la oxigen și ca acid Lewis prin hidrogenul pozitiv polarizat.

Al^{3+} – cationul cu stratul de valență total vacant poate fi doar acceptor de electroni, deci acid Lewis.

CN^- – anionul de cianură cu structura $:C \equiv N:^-$ funcționează ca bază Lewis fie prin perechea de electroni de la carbon fie prin aceea de la azot.

NO_2^- – din punct de vedere a teoriei Lewis azotitul este bază datorită perechii de electroni de la azot sau a perechilor de electroni de la atomii de oxigen. Atunci când reacționează cu un acid Lewis prin intermediul oxigenului el formează nitritocomplecși. Dacă coordinarea se realizează prin perechea de electroni de la azot se formează nitrocomplecși.

Azotitul poate funcționa și ca acid Lewis (acceptor de electroni) datorită caracterului nesaturat al legăturii π cu cei doi atomi de oxigen.

Problema 13

Toate reacțiile pot fi considerate ca interacțiuni între acizi și baze Lewis.

➤ în reacțiile de dublu schimb, în care se transferă ioni între partenerii de reacție, fără a se modifica starea de oxidare a vreunui element (reacții de precipitare sau complexare) cationii sunt acceptori de perechi de electroni - acizi Lewis, iar anionii sunt donori de perechi de electroni - baze Lewis.

➤ în reacțiile de neutralizare sau hidroliză, acidul Brønsted este și acid Lewis iar baza

Brönsted este și baza Lewis. (Reacțiile au loc fără modificarea stării de oxidare a vreunui element).

➤ în reacțiile redox (cel puțin un element își modifică starea de oxidare) oxidantul este acid Lewis iar reducătorul este bază Lewis.

Prin urmare:

a) Ba^{2+} și Ag^+ sunt acizi Lewis;

Cl^- și NO_3^- sunt baze Lewis.

b) H^+ și Ca^{2+} sunt acizi;

NO_3^- și HO^- sunt baze.

c) În acest proces:

H^+ și Na^+ din apă sunt acizi Lewis;

O^{2-} și HO^- sunt baze Lewis.

d) P^{3+} și H^+ din apă sunt acizi;

Cl^- , O^{2-} și HO^- din apă sunt baze;

e) U^{4+} și H^+ sunt acizi;

F^- , O^{2-} – sunt baze;

H_2O – amfolit.

Problema 14

Clorura de sodiu, fiind o sare care provine de la un acid (HCl) și o bază (NaOH) cu caracter de electroliti tari, nu hidrolizează. Indiferent de concentrație pH-ul soluțiilor de sare de bucătărie este, teoretic, egal cu cel al apei pure (pH = 7).

Hidroxidul de sodiu este o bază cu caracter de electrolit tare. În soluțiile sale $\text{pOH} = -\log C_b$ și $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log C_b > 7$.

Dihidrogenofosfatul de sodiu este o sare cu hidroliză amfolitică a anionului. Prin urmare, pH-ul soluției este independent de concentrația sării, având valoarea $\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 0,5 \cdot (2 + 7) = 4,5 > 7$.

Monohidrogenocarbonatul este de asemenea un amfolit acido-bazic. pH-ul soluțiilor sale are valoarea: $\text{pH} = 0,5 \cdot (6,5 + 10,3) = 8,4 > 7$.

Răspunsul este deci (c).

Problema 15

În cazul electrolitelor slabi, constanta de disociere (K) se corelează cu gradul de disociere (α) și concentrația molară a electrolitului prin relația cunoscută sub denumirea „legea lui Ostwald”:

$$K_{\text{dis}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Deoarece $\frac{\alpha\%}{100}$ este comparabil cu unitatea, legea lui Ostwald trebuie utilizată ca atare și

nu ca relație simplificată ($K_{\text{dis}} = \alpha^2 \cdot C$).

$$\text{Obținem: } K_a = \frac{0,8^2 \cdot 0,1}{1-0,8} = 3,2 \cdot 10^{-1}$$

Deci răspunsul este **(a)**.

Problema 16

Deoarece $K_b \ll C$, se poate aplica relația redusă a legii lui Ostwald: $K_b = \alpha^2 \cdot C_b$.

Înlocuind valorile lui K_b și C_b obținem:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_b}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha\% = 1,4$$

Răspuns corect **(d)**.

Problema 17

Deoarece $\frac{C_a}{K_a} < 10^2$, legea lui Ostwald trebuie utilizată în forma sa completă. Prin urmare avem informațiile:

$$K_a = \frac{\alpha_1^2 \cdot C_1}{1-\alpha_1} = \frac{\alpha_2^2 \cdot C_2}{1-\alpha_2}$$

$$\alpha_2 = 1,1 \cdot \alpha_1$$

$$K_a = 2 \cdot 10^{-2}$$

$$V_1 = 100 \text{ mL}$$

$$C_1 = 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Rezolvând sistemul de ecuații:

$$2 \cdot 10^{-2} = \frac{\alpha_1^2 \cdot 10^{-1}}{1-\alpha_1}$$

$$2 \cdot 10^{-2} = \frac{\alpha_2^2 \cdot 10^{-1}}{1-\alpha_2}$$

$$\text{obținem: } \alpha_2 = 1,1 \cdot \alpha_1$$

$$\alpha_1 = 4,58 \cdot 10^{-1}$$

$$\alpha_2 = 5,04 \cdot 10^{-1}$$

$$C_2 = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Din legea conservării numărului de moli: $V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$ obținem $V_2 = 256 \text{ mL}$. Neglijând variația densității soluției ca urmare a diluării (procedură corectă la concentrații atât de mici) putem aplica legea aditivității volumelor:

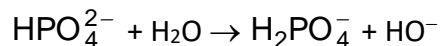
$$V_2 = V_1 + V_{\text{apă}} \text{ și obținem } V_{\text{apă}} = 156 \text{ mL.}$$

Răspuns corect **(b)**.

Problema 18

Monohidrogenofosfatul disodic are o comportare de amfolit în soluție apoasă datorită anionului HPO_4^{2-} .

Comportarea bazică a acestuia este descrisă prin ecuația:



procesul fiind caracterizat prin constanta de bazicitate cu expresia:

$$K_b = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Înmulțind numărătorul și numitorul acestei expresii cu concentrația de echilibru a ionilor de hidroniu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ obținem:

$$K_b = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{a_2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7}$$

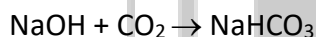
Deci răspunsul este **(a)**.

Problema 19

În prima etapă este o problemă de raport stoechiometric de reacție, procesul putând decurge conform ecuațiilor:



sau



Calculăm numărul de moli de NaOH prezent în sistem:

$$v_{\text{NaOH}} = V \cdot M = 100 \cdot 0,3 = 30 \text{ mmoli}$$

Calculăm numărul de moli de CO_2 introdus în sistem:

$$v_{\text{CO}_2} = \frac{V}{V_{0\mu}} = \frac{448}{22,4} = 20 \text{ mmoli}$$

Deoarece $2 > \frac{v_{\text{NaOH}}}{v_{\text{CO}_2}} > 1$, în soluție se vor forma ambele săruri Na_2CO_3 și NaHCO_3 .

Notând cu x numărul de moli de Na_2CO_3 și cu y numărul de moli de NaHCO_3 ce se formează în soluție, aplicând bilanțul de materiale obținem sistemul:

$$\begin{cases} 2x + y = 30 \\ x + y = 20 \end{cases}$$

de unde: $x = 10$ mmoli de Na_2CO_3 și $y = 10$ mmoli de NaHCO_3 .

Deoarece sistemul conține speciile cuplului conjugat ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) caracterizat de $K_{a_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ în concentrații de același ordin de mărime:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{v_{\text{HCO}_3^-}}{V} = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{v_{\text{CO}_3^{2-}}}{V} = 0,1 \text{ mol/L}$$

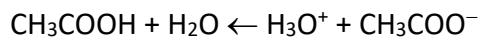
soluția se comportă ca un tampon; pH-ul său este:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10,3 + \log \frac{0,1}{0,1} = 10,3.$$

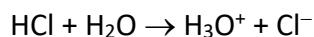
Răspunsul este **(d)**.

Problema 20

Acidul clorhidric este electrolit tare. El ionizează complet în soluție apoasă astfel că $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}}$. Ionizarea totală a acidului clorhidric regresează ionizarea acidului acetic astfel încât concentrația ionilor de hidroniu rezultați în procesul:



poate fi neglijată față de concentrația acestor ioni, provenind din procesul:



Calculând concentrația acidului în amestec:

$$C_{\text{HCl},f} = \frac{C_{\text{HCl},i} \cdot V_i}{V_f} = \frac{10^{-1} \cdot V_i}{2 \cdot V_i} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Obținem valoarea pH-ului amestecului de acizi:

$$\text{pH} = -\log C_{\text{HCl},f} = -\log(5 \cdot 10^{-2}) = 1,3$$

Răspunsul este **(e)**.