

Luminița VLĂDESCU
Irinel Adriana BADEA
Luminița Irinel DOICIN
Maria NISTOR

CHIMIE

C3

Manual pentru clasa a XII-a

CAPITOLUL 1.

CLASIFICAREA REACȚIILOR CHIMICE	5
<i>Exerciții și probleme</i>	12

CAPITOLUL 2.

REAȚII ACIDO-BAZICE	13
2.1. Cupluri acid-bază conjugată	13
2.2. Amfoliți acido-bazici	16
2.2.1. Caracterul de amfolit acido-bazic al apei ...	16
2.2.2. Alți amfoliți acido-bazici	18
2.3. Reacții acido-bazice	20
2.3.1. Tăria acizilor și a bazelor	20
2.3.2. Aplicații practice ale cunoașterii valorilor pK_a (sau pK_b) ale cuplurilor acido-bazice	22
2.3.3. Titrări acido-bazice	24
2.4. Calcularea pH-ului unor soluții de acizi și de baze	29
2.4.1. Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi tari și de baze tari	29
2.4.2. Calcularea pH-ului pentru soluții de acizi slabi	30
2.4.3. Calcularea pH-ului pentru soluții de baze slabe	30
2.5. Reacții între acizi sau baze și săruri	31
2.6. Soluții tampon de pH.....	33
<i>Exerciții și probleme</i>	39
<i>Test</i>	40

CAPITOLUL 3.

REAȚII DE OXIDO-REDUCERE	41
3.1. Reacții redox. Recapitulare	41
3.2. Electroliza	43
3.2.1. Electroliza metodă de obținere a metalelor	45
3.2.2. Electroliza metodă de obținere a nemetalelor	47
<i>Exerciții și probleme</i>	49
<i>Test</i>	50

CAPITOLUL 4.

REAȚII DE COMPLEXARE	51
4.1. Formarea combinațiilor complexe	51
4.1.1. Noțiuni de bază despre alcătuirea combinațiilor complexe	51
4.1.2. Obținerea experimentală a unor combinații complexe	53
4.2. Aplicații practice ale echilibrului de complexare	57
4.2.1. Combinații complexe cu rol esențial în viața plantelor și animalelor	57

4.2.2. Aplicații industriale ale combinațiilor complexe	59
4.2.3. Aplicații ale combinațiilor complexe în analiza chimică	59
<i>Exerciții și probleme</i>	70
<i>Test</i>	70

CAPITOLUL 5.

REAȚII EXOTERME. REACȚII ENDOTERME	71
5.1. Efecte termice în reacții chimice	71
5.2. Măsurarea efectelor termice ale reacțiilor	73
5.2.1. Căldura de dizolvare	74
5.2.2. Căldura de neutralizare	75
5.2.3. Căldura de combustie	76
5.2.4. Entalpia de reacție	77
5.3. Legea lui Hess	79
<i>Exerciții și probleme</i>	81
<i>Test</i>	82

CAPITOLUL 6.

REAȚII LENTE. REACȚII RAPIDE	83
6.1. Durata reacțiilor chimice	83
6.1.1. Teoria ciocnirilor	85
6.2. Viteza de reacție	85
6.2.1. Legea vitezei de reacție	87
6.2.2. Catalizatori	90
6.2.3. Inhibitori	91
<i>Exerciții și probleme</i>	92
<i>Test</i>	92
<i>Exerciții și probleme recapitulative</i>	93
<i>Test final</i>	93
<i>Rezultate la exerciții, probleme și teste</i>	94
<i>Anexe</i>	95
<i>Bibliografie</i>	96

Capitolul 1 CLASIFICAREA REAȚIILOR CHIMICE

Sistemele de reacții chimice sunt foarte diverse și sunt prezente în toate procesele care au loc în natură, în viața și activitatea oamenilor, în toate tipurile de industrii, în agricultură; multe dintre ele sunt răspunzătoare de modificările apărute în mediul înconjurător.

Sistemele de reacție pot fi clasificate în diferite categorii, în funcție de criteriul care este luat în considerare.

Pe baza cunoștințelor dobândite, poți clasifica sistemele chimice studiate la lecțiile de *Chimie*, luând în considerare următoarele criterii generale.

● DUPĂ MODUL ÎN CARE SE REALIZEAZĂ TRANSFORMAREA ELEMENTALĂ A REACTIVILOR ÎN PRODUȘI DE REACȚIE

Prima clasificare a reacțiilor, pe care ai învățat să o faci încă de la începutul studiului chimiei, împarte reacțiile chimice în 4 tipuri generale (vezi fig. 1.1):

- reacții de *combinare*;
- reacții de *descompunere*;
- reacții de *înlocuire*;
- reacții de *schimb* sau de *dublă înlocuire*.

Câteva exemple de reacții pe care le-ai efectuat în laborator, la lecțiile de chimie din anii trecuți, ilustrează această clasificare în fig. 1.2 a-c.

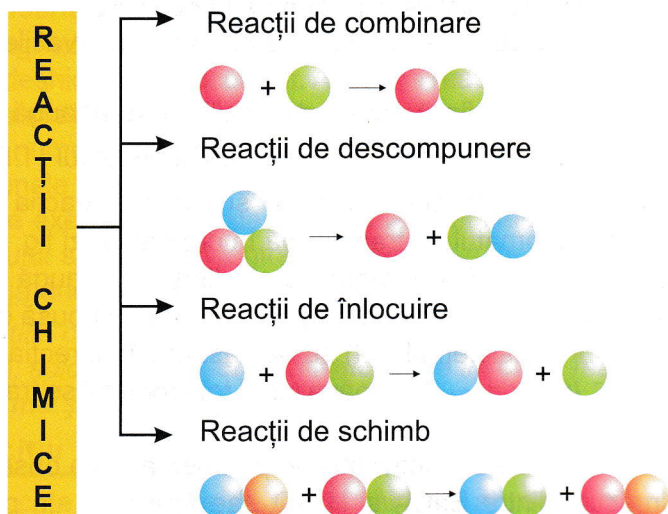


Fig. 1.1. Clasificarea generală: 4 tipuri de reacții.

TERMENI IMPORTANTI:

- reversibil/ ireversibil;
- omogen/ eterogen;
- endoterm/ exoterm;
- lent/ rapid;
- donor/ acceptor;
- transfer (schimb) de particulă.

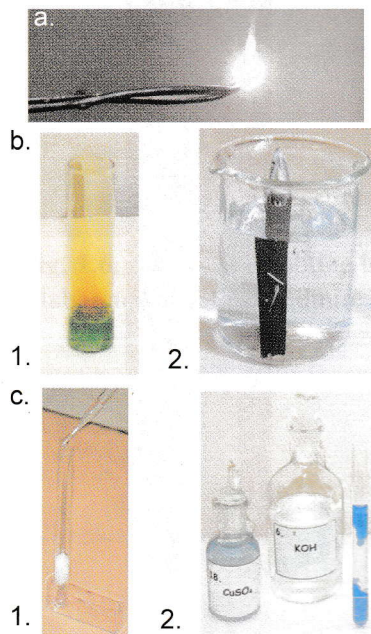


Fig. 1.2. Ilustrarea celor 4 tipuri generale de reacții chimice:

a. reacție de combinare: $Mg+O_2$;

b. reacții de înlocuire:

1 - $Cu+HNO_3$; 2 - $Fe+CuSO_4$;

c. reacții de schimb:

1 - $NaCl+AgNO_3$;

2 - $CuSO_4+KOH$.

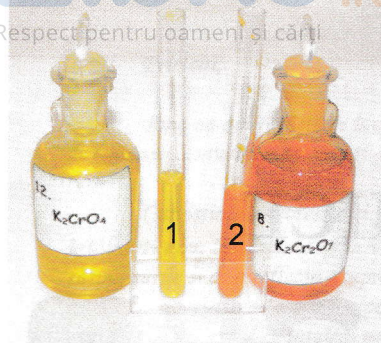


Fig. 1.3. Soluții apoase de $K_2Cr_2O_7$ și K_2CrO_4 în medii acido-bazice diferite:
1 - soluția de $K_2Cr_2O_7 + NaOH$;
2 - soluția de $K_2CrO_4 + HCl$.

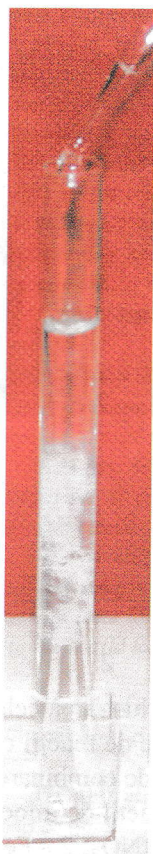


Fig. 1.4. Sulfatul de bariu este greu solubil chiar în soluții acide.

● DUPĂ PROPORTIA ÎN CARE SE GĂSESC SPECIILE CHIMICE REACTIVI ȘI PRODUȘI DE REACȚIE, LA ECHILIBRU

Ai învățat în lecțiile de chimie că, toate procesele care au loc în natură, industrie sau în laborator, sunt *proces de echilibru*. În anumite condiții, bine precizate, se atinge starea de echilibru.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

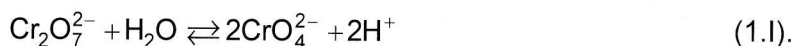
Mod de lucru. Pe masa de lucru se găsesc: un stativ cu eprubete numerotate și sticlute cu dop, etichetate, care conțin soluții 1 M ale reactivilor pe care îi vei folosi în experiențele următoare.

1. Toarnă în eprubetele 1 și 2: 5 mL soluție de $K_2Cr_2O_7$, iar în eprubetele 3 și 4: 5 mL soluție de K_2CrO_4 ; în eprubeta 2 adaugă, în picături, soluție de NaOH, iar în eprubeta 4 adaugă, în picături, soluție de HCl, până la schimbarea completă a culorilor; compară culorile soluțiilor din eprubetele 1-4; continuă experiența, adăugând acum, în picături, soluție de NaOH în eprubeta 4 și soluție de HCl în eprubeta 2.

2. Toarnă în eprubeta 5: 2 mL soluție de $BaCl_2$ și adaugă 3-4 picături soluție de H_2SO_4 . Notează observațiile în caiet.

Observații. 1. Culoarea soluției din eprubeta 2 la care s-a adăugat NaOH devine identică celei din eprubeta 3; culoarea soluției din eprubeta 4 la care s-a adăugat HCl devine identică celei din eprubeta 1; prin adăugare de acid și bază culorile soluțiilor se schimbă. **2.** Apare precipitat alb.

La dizolvarea în apă, sarea dicromat de potasiu disociază punând în libertate, în soluție, ionii K^+ și $Cr_2O_7^{2-}$. Într-o soluție apoasă de dicromat de potasiu se găsesc, atât ioni dicromat $Cr_2O_7^{2-}$, cât și ioni cromat, CrO_4^{2-} , datorită stabilirii echilibrului:



Reacțiile chimice care, în anumite condiții de lucru, pot decurge în ambele direcții sunt reacții reversibile.

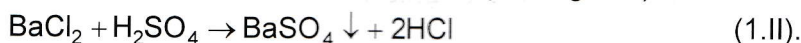
În cazul unei reacții reversibile se găsesc prezente în sistemul de reacție toate speciile chimice participante la echilibru.

Echilibrul (1.I) este un echilibru dinamic (vezi observațiile din experiența 1):

- dacă la sistemul aflat în stare de echilibru se adaugă o bază, aceasta consumă ionii H^+ formându-se apă și sistemul (1.I) se deplasează în direcția formării de ioni H^+ și CrO_4^{2-} , (reacția \longrightarrow), până când tot dicromatul se transformă în cromat (vezi fig. 1.3);

- dacă la sistemul aflat în stare de echilibru se adaugă un acid, concentrația de ioni H^+ crește, depășește valoarea impusă de constanta de echilibru și sistemul (1.I) se deplasează în direcția formării de ioni $Cr_2O_7^{2-}$ (reacția \longleftarrow), până când tot cromatul se transformă în dicromat (vezi fig. 1.3).

În a 2-a experiență din activitatea experimentală s-a observat că, în urma reacției dintre $BaCl_2$ și H_2SO_4 , se formează un precipitat greu solubil în apă, chiar în mediu acid (vezi fig. 1.4):



Reacțiile care, în anumite condiții de lucru, se desfășoară numai într-o direcție se numesc **reacții ireversibile**.

O aplicație practică a faptului că sistemul de reacție (1.II) este complet deplasat spre dreapta (are loc numai reacția \longrightarrow) este folosirea sulfatului de bariu în medicină: pacienții cărora urmează să li se facă o radiografie a aparatului digestiv, trebuie să bea 200 mL de suspensie apoasă de sulfat de bariu, pentru vizualizarea acestuia. (Dacă ar avea loc în organism și reacția \longleftarrow , efectul ar fi letal, deoarece se știe că ionii de Ba^{2+} acționează ca o otrăvă puternică).

După proporția în care se găsesc speciile chimice: reactivi și produși, în sistemul de reacție la echilibru, reacțiile chimice se împart în două categorii: reacții **reversibile** și reacții **ireversibile**.

● DUPĂ CĂLDURA DEGAJATĂ SAU ABSORBITĂ ÎN REACȚIE

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. 1. Efectuează reacțiile unor metale cu apa (experiențe făcute în clasa a IX-a). a) Într-un pahar *Berzelius* toarnă apă și introdu o mică bucățică de Na sau de K, proaspăt tăiate și uscate cu hârtie de filtru. (**Atenție! Reacțiile se execută sub nișă**, în prezența profesorului!); verifică temperatura paharului. b) Repetă experiența cu o bucățică de Ca. c) Repetă experiența cu bucățele de Mg; încălzește paharul la flacăra unui bec de gaz. **2.** Efectuează reacția de obținere a acetilenei din carbid și apă, folosind instalația din fig. 1.6 și reacția de obținere a etenei prin deshidratarea etanolului, folosind instalația din fig. 1.7 (experiențe făcute în clasa a X-a).

Observații. 1. a) – b) K și Ca reacționează violent cu apa (vezi fig. 1.5 a, b) și paharele se încălzesc. c) Mg nu reacționează cu apa la rece, dar reacționează la încălzire (vezi fig. 1.5 c). **2.** Acetilena se degajă imediat în urma reacției dintre carbid și apă (fig. 1.6); pentru deshidratarea etanolului este necesară încălzirea amestecului de reacție (fig. 1.7).

Unele sisteme de reacție au nevoie de încălzire sau chiar de temperaturi foarte ridicate, pentru ca reacția să aibă loc; de exemplu: reacția magneziului cu apa, reacția de descompunerea termică a alcanilor, deshidratarea alcoolilor. Astfel de reacții, în care se absoarbe (se consumă) energie sunt **reacții endoterme**.

Sunt numeroase și reacțiile care se produc la temperatura camerei; unele dintre ele sunt violente și vasul de reacție se încălzește; de exemplu, reacțiile cu apa ale: metalelor alcaline și calciului, acidului sulfuric concentrat, carbidului. Astfel de reacții, în care se degajă energie sunt **reacții exoterme**.

Reacțiile chimice se clasifică, în funcție de căldura absorbită sau degajată, adică după **efectele termice** care însoțesc reacția în: reacții **endoterme** și reacții **exoterme**.

Exercițiu

Scrie câte 3 exemple de reacții chimice: a) reversibile; b) ireversibile; c) endoterme; d) exoterme.

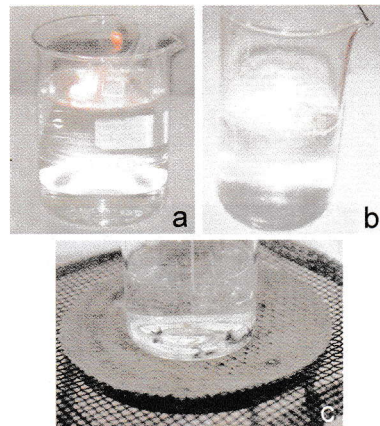


Fig. 1.5. Reacțiile unor metale cu apa: a. potasiu; b. calciu; c. magneziu.

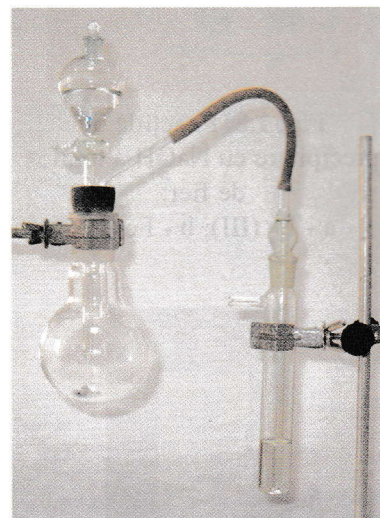


Fig. 1.6. Acetilena se obține în laborator prin reacția dintre carbid și apă.



Fig. 1.7. Reacția de deshidratare a etanolului are loc numai după încălzire la 170°C, în prezență de acid sulfuric concentrat.

● DUPĂ VITEZA DE STABILIRE A STĂRII DE ECHILIBRU CHIMIC

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. **1.** În eprubeta 1 toarnă 1 mL soluție de FeCl_3 și adaugă 2 mL NaOH . **2.** În eprubeta 2, toarnă 1 mL soluție de FeSO_4 și adaugă 2 mL NaOH ; observă, în timp, culoarea precipitatului format. **3.** În eprubetele 3 și 4 toarnă: 1 mL soluție de FeSO_4 1 M, 3 mL H_2SO_4 20% și 0,5 mL soluție de KMnO_4 0,1 M. Așteaptă puțin sau încălzește eprubeta 4; după decolorarea soluției adaugă, în picături, soluție de KMnO_4 agitând eprubeta după fiecare picătură.

Observații. **1.** Se obține imediat un precipitat brun (vezi fig. 1.8 a). **2.** Se obține imediat un precipitat alb care, după câțva timp devine verde închis și apoi brun-roșcat (vezi fig. 1.8 b). **3.** Soluțiile din eprubete 3 și 4 se colorează în roz-violet la prima picătură de permanganat adăugată; soluția din eprubeta 4 devine incoloră după un timp mai scurt dacă se încălzește și fiecare nouă picătură de KMnO_4 adăugată se decolorează.

Unele reacții au loc cu viteză mare, produsul de reacție observându-se imediat, de exemplu: formarea precipitatelor de BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, reacția metalelor reactive cu acizi, reacțiile metalelor alcaline cu apa.

Astfel de reacții sunt *reacții rapide*.

În alte cazuri este nevoie de un timp mai îndelungat pentru stabilirea echilibrului; de exemplu:

- fierul (II) din precipitatul alb de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se oxidează la fier (III), formându-se treptat, în timp, un precipitat verde care conține Fe(II) și Fe(III) și în final, precipitatul de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ brun-roșcat;

- reacția de oxidare a fierului (II) cu permanganat, în mediu acid, nu are loc imediat; este nevoie de timp, pentru a se forma o cantitate mică de ioni Mn^{2+} , după care reacția decurge rapid; ioni Mn^{2+} catalizează reacția redox.

Astfel de reacții sunt *reacții lente*.

În majoritatea cazurilor, pentru mărirea vitezei de reacție, trebuie să se optimizeze condițiile de lucru prin: creșterea temperaturii, adăugarea unor reactivi, folosirea de catalizatori.

Reacțiile chimice se clasifică, după viteza de desfășurare a reacției în: reacții lente și reacții rapide.

Exercițiu

1. Scrie 3 exemple de reacții rapide.
2. Pe baza cunoștințelor de Chimie din clasa a X-a, se cere: transcrie pe caiet reacțiile de la punctul a) și scrie în dreptul fiecăreia catalizatorul de la punctul b), pe care îl consideri potrivit pentru fiecare reacție. a) 1 - clorurarea benzenului; 2 - nitrarea benzenului; 3 - hidrogenarea totală a acetilenei; 4 - izomerizarea butanului;

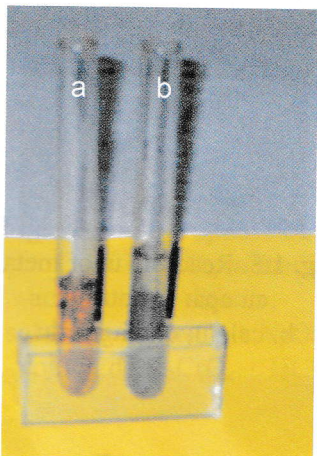


Fig. 1.8. Reacțiile de precipitare cu NaOH a ionilor de fier:
a - Fe (III); b - Fe (II).

b) H_2SO_4 , Ni, $FeCl_3$, $AlCl_3$.

Rezolvare: 2. 1 - $FeCl_3$; 2 - H_2SO_4 ; 3 - Ni; 4 - $AlCl_3$.

Vei învăța despre reacțiile chimice, din punct de vedere al vitezei cu care au loc, în *capitolul 6* din acest manual.

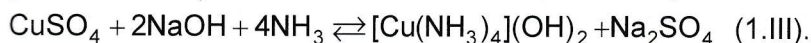
DUPĂ NUMĂRUL DE FAZE CARE SE GĂSESC ÎN SISTEMUL DE REACȚIE LA ECHILIBRU

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. 1. În două eprubete toarnă câte 1 mL soluție de $CuSO_4$ 1 M și apoi câte 2 mL soluție KOH (sau NaOH) 1 M; în eprubeta 2 adaugă, în picături, soluție de NH_3 5%, agitând eprubeta, până la dizolvarea completă a precipitatului. **2.** Introdu într-o eprubetă o cantitate mică de piatră de var ($CaCO_3$) și în alta câteva granule de zinc, peste care toarnă soluție de HCl 1%.

Observații. 1. Se obține un precipitat albastru; precipitatul din eprubeta 2 se dizolvă în exces de amoniac (vezi fig. 1.9 a). **2.** În eprubete se observă efervescență: se degajă gaze incolore (vezi fig. 1.9 b).

În unele sisteme chimice, atât reactivii, cât și produșii de reacție se găsesc în soluție, la stabilirea echilibrului; de exemplu:



colorație albastru intens

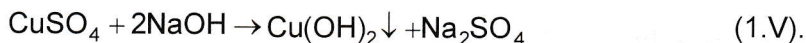
În sistemul aflat la echilibru există o singură fază.

Exercițiu

Scrie echilibrul chimic de obținere a amoniacului din azot și hidrogen și precizează numărul de faze din sistem.

Echilibrul chimic în care toate speciile chimice implicate se găsesc într-o singură fază este un echilibru omogen.

Există și reacții care au loc în soluție, dar din care rezultă produși de reacție în stare solidă sau în stare gazoasă; de exemplu: reacția dintre soluție de HCl și carbonat de calciu sau zinc, precipitarea $BaSO_4$ sau $Cu(OH)_2$:



precipitat albastru

În sistemul de reacție există două faze.

Echilibrul în care cel puțin una dintre substanțele participante la reacție se găsește într-o fază diferită de celelalte, este un echilibru eterogen.

Reacțiile în care se formează compuși greu solubili în mediul de reacție, se numesc **reacții de precipitare**.

Exercițiu

Scrie câte 3 exemple de echilibre chimice: a) omogene; b) eterogene.

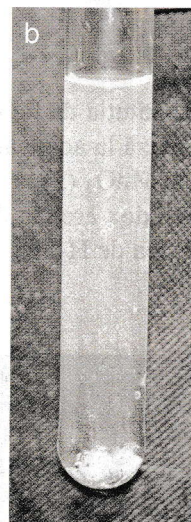
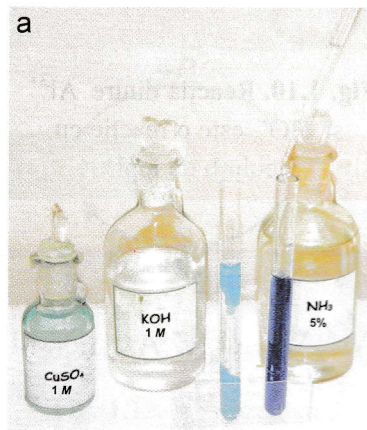


Fig. 1.9. Reacții în mediu omogen și reacții în mediu eterogen:
a. reacția Cu^{2+} cu KOH și NH_3 ;
b. reacția Zn cu HCl.



Fig. 1.10. Reacția dintre Al^{3+} și HO^- este o reacție cu schimb de ioni.

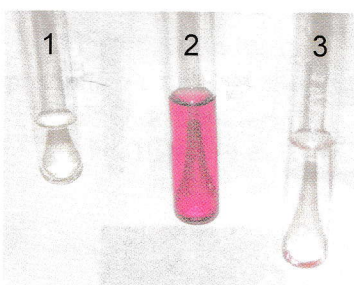


Fig. 1.11. Soluția de FeSO_4 (1) se colorează la adăugare de KMnO_4 (2); reacția redox are loc după adăugarea de H_2SO_4 (3).



Fig. 1.12. Reacția dintre NH_3 și HCl este o reacție cu transfer (schimb) de protoni.

● DUPĂ NATURA PARTICULEI SCHIMBATE ÎNTRE SPECIILE CHIMICE PARTICIPANTE LA ECHILIBRU

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

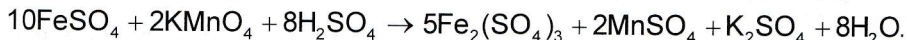
Mod de lucru. 1. În eprubetele 1 și 2 toarnă: 2 mL soluție de FeSO_4 0,5 M și 0,5 mL soluție de KMnO_4 0,1 M. În eprubeta 1 adaugă, 3 mL H_2SO_4 10%. **2. Sub nișă,** scoate dopurile de la două sticlute care conțin: soluție de HCl conc. și respectiv, soluție de NH_3 conc. și apropie-le.

Observații. 1. Soluțiile din eprubetele 1 și 2 se colorează în roz-violet; soluția din eprubeta 1 devine incoloră după adăugare de acid; în eprubeta 2 apare, după un timp, un precipitat brun. **2.** Se observă formarea unui fum alb.

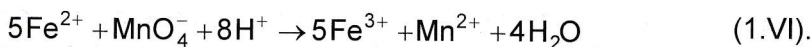
Există și reacții care, deși au loc în mediu omogen și nici unul dintre produșii de reacție nu precipită sau nu părăsește sistemul, *pot fi considerate în practică total deplasate în direcția formării produșilor.* De exemplu, reacția dintre permanganatul de potasiu, KMnO_4 și sulfatul de fier (II), FeSO_4 , în mediu de H_2SO_4 , reacția dintre HCl și NaOH , reacția dintre hidroxidul de cupru și soluție de amoniac, reacția dintre $\text{Al}(\text{OH})_3$ și soluție de KOH (vezi fig. 1.10).

● Reacția dintre FeSO_4 și KMnO_4 în prezență de H_2SO_4

După cum ai observat din experiența efectuată, la echilibru, în soluție nu mai sunt ioni MnO_4^- (soluția nu mai este violetă; vezi fig. 1.11), astfel încât reacția poate fi considerată complet deplasată spre dreapta (produșii de reacție, ionii Fe^{3+} și Mn^{2+} nu reacționează între ei):



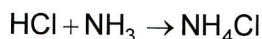
Întrucât toate substanțele sunt solubile în apă, reacția se poate scrie în formă ionică, precizând numai speciile chimice care participă efectiv la reacție:



Observație: 5 ioni Fe^{2+} cedează $5 \times 1e^-$ manganului; se modifică N.O. al fierului de la +2 la +3 și al manganului de la +7 la +2; a avut loc o reacție cu transfer (schimb) de electroni.

● Reacția dintre HCl și NH_3

Reacția dintre HCl și NH_3 în stare gazoasă se poate scrie:



Întrucât, așa cum ai observat din activitatea experimentală (vezi fig. 1.12), din cele două substanțe gazoase HCl și NH_3 se formează o substanță solidă, NH_4Cl , care este stabilă la temperatura obișnuită (reacția \longrightarrow); reacția \longleftarrow are loc la numai prin încălzire.

Observație: amoniacul NH_3 acceptă un proton de la HCl și se formează NH_4Cl ; a avut loc o reacție cu transfer de protoni H^+ .

● Reacția dintre ionii de cupru (II) și soluție de NH₃

Reacția se poate scrie în forma ionică:



Observație: ionul Cu²⁺ acceptă 4 molecule de amoniac și se formează ionul complex stabil tetraaminocupru (II) foarte puțin disociazat; a avut loc o reacție cu transfer de molecule NH₃.

Exercițiu

Scrie ecuațiile reacțiilor chimice dintre: a) cupru și acid azotic; b) hidroxid de potasiu și acid sulfuric; c) clorura de aluminiu și hidroxidul de sodiu în exces. Precizează particula transferată.

Din analiza reacțiilor discutate se poate trage concluzia că există reacții în care se transferă (se schimbă) particule mici (electroni, ioni de hidrogen H⁺, molecule, ioni) între speciile care participă la reacție.

S-a constatat că, în general, reacțiile în fază omogenă pot fi considerate echilibre de tip **donor** ⇌ **acceptor** în care (vezi fig. 1.13):

- o specie chimică având rol de *donor* poate să cedeze o *particulă*,
- pe care o altă specie chimică, având rol de *acceptor*, o va primi.

Particula transferată de la donor la acceptor poate fi: electron, e⁻, ion de hidrogen, H⁺ (numit *proton*), *ion* sau *moleculă*.

Reacțiile chimice se pot clasifica, după natura particulei schimbate (transferate) între donor și acceptor, în trei categorii principale:

- reacții cu schimb de protoni (reacții acido-bazice);
- reacții cu schimb de electroni (reacții de oxido-reducere, sau redox);
- reacții cu schimb de ioni sau molecule (reacții de complexare).

În capitolele 2, 3, 4, 5 și 6 vei studia pe rând fiecare dintre aceste tipuri de reacții. Ele au o deosebită importanță, prin aplicațiile lor în industrie și în viața de zi cu zi, precum și pentru că te vor ajuta să înțelegi mai bine procesele și fenomenele pe care le întâlnești în natură.

● Concluzii

O clasificare a reacțiilor chimice este prezentată schematic în fig. 1.14.

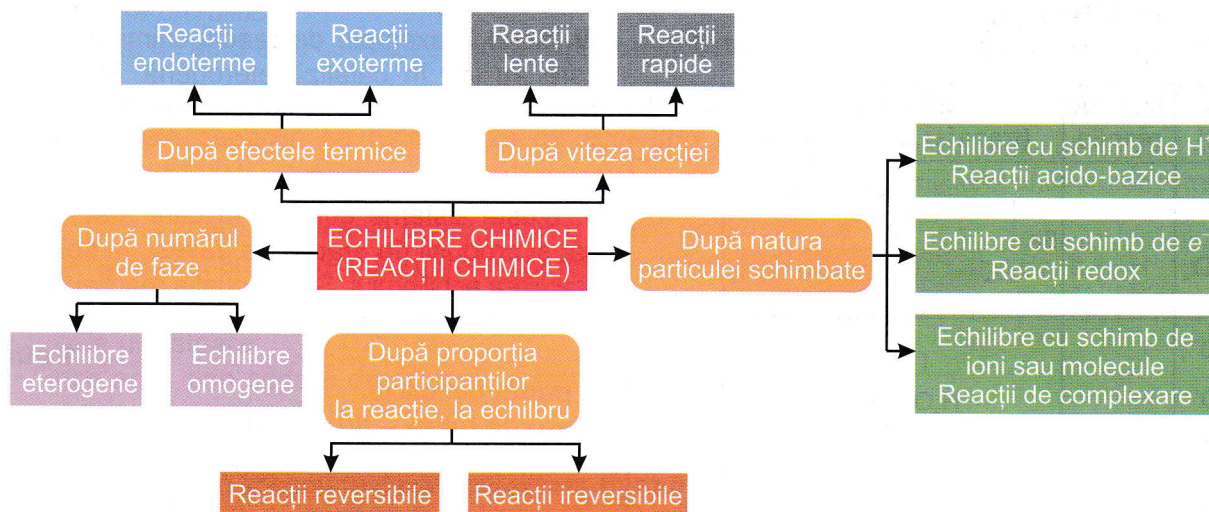


Fig. 1.14. Clasificarea reacțiilor chimice.

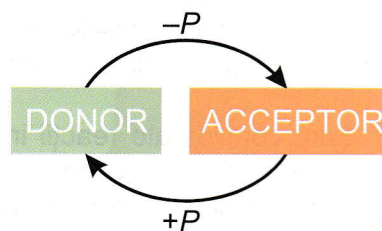


Fig. 1.13. Reprezentarea schematică a unui echilibru cu transfer (schimb) de particulă P.