

SANDA FĂTU
LIA COJOCARU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

CHIMIE

C2

Manual pentru clasa a 12-a

filierea tehnologică / calificări profesionale



Cuprins

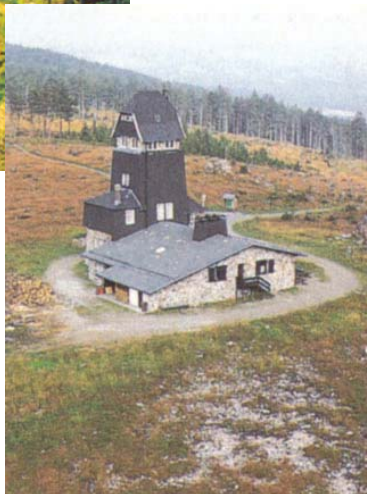
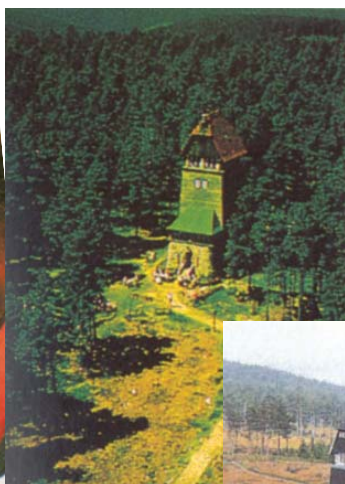
1. Clasificarea sistemelor reactante	5
Reacții chimice	6
Exerciții și probleme	10
Test	12
2. Energia și reacțiile chimice	13
2.1. Schimburi energetice în reacțiile chimice	14
2.2. Procese exoterme și procese endoterme	15
2.3. Căldura de reacție	17
2.4. Variația de entalpie în reacțiile chimice	19
2.5. Legea lui Hess	23
2.6. Bilanțul termic al reacțiilor chimice	25
2.7. Căldura de dizolvare	26
2.8. Căldura de neutralizare	27
2.9. Căldura de combustie. Arderea hidrocarburilor	29
2.10. Energia în sistemele biologice. Rolul ATP și ADP. Arderea zaharurilor	32
Exerciții și probleme	35
Test	38
3. Viteza de reacție	39
3.1. Factorul timp în desfășurarea reacțiilor chimice. Reacții rapide. Reacții lente	40
3.2. Viteza de reacție	42
3.3. Factorii care influențează viteza de reacție	44
Influența concentrației reactanților asupra vitezei de reacție	44
Influența temperaturii asupra vitezei de reacție	52
Influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție	54
Catalizatori. Inhibitori	55
3.4. Mecanisme de reacție	57
Mecanismul sintezei HCl	58
Tipuri de intermediari de reacție în chimia organică	59
Mecanismul monoclorurării metanului	61
Mecanismul clorurării etenei cu acid clorhidric	62
Mecanismul clorurării catalitice a benzenului	64
Exerciții și probleme	67
Test	70
4. Echilibre în reacțiile chimice	71
4.1. Echilibre acido-bazice	72
Reacții acido-bazice	73
Constante de echilibru în soluții acido-bazice	76
Scala de pH	78
Măsurarea pH-ului soluțiilor apoase de acizi și baze tari	79
Măsurarea pH-ului soluțiilor apoase de acizi și baze slabe; pK_a și pK_b	80
Titrare acido-bazică	83
Reacția de hidroliză a sărurilor	85
Soluții tampon	87
Soluții tampon în sisteme biologice	89
Exerciții și probleme	93
Test	95
4.2. Echilibre în sisteme redox	96
Cupluri oxido-reducătoare	97
Reacțiile redox, sursă de energie	99
Volumetria prin reacții de oxido-reducere	106
Electroliza, proces redox	108
Exerciții și probleme	118
Test	121
4.3. Reacții cu formare de precipitate	122
Identificarea cationilor	122
Identificarea anionilor	124
Solubilitatea	125
Exerciții și probleme	127
4.4. Reacții cu formare de combinații complexe	128
Proprietățile combinațiilor complexe	131
Exerciții și probleme	136
Test	138
Răspunsuri	139
Anexe	143

1 Clasificarea sistemelor reactante

„Orice cunoștințe din domeniul științelor naturii decurg din nevoile vieții practice.“



Natura trebuie să fie respectată, iubită și protejată.



S. Arrhenius

Obiective

- Să clasifici reacțiile în funcție de diferite criterii
- Să dai exemple de reacții din fiecare clasă menționată
- Să rezolvi exerciții și probleme care au la bază diferite tipuri de reacții chimice
- Să explici fenomene întâlnite în natură și în viața cotidiană

Simpla contemplare a fenomenelor care au loc în natură, de la încolțirea semințelor și dezvoltarea plantelor, până la înflorirea pomilor și căderea frunzelor, toamna, nu face decât să ne uimească prin diversitatea formelor de manifestare. De-a lungul anilor, oamenii de știință au învățat să observe toate aceste fenomene, studiindu-le în laborator și trăgând importante concluzii formulate în principii și legi.

De ce îngălbenesc frunzele? De ce ard substanțele? De ce se oțetește vinul? De ce alimentele trebuie păstrate la rece? Ce medicamente trebuie luate contra gripei? Cum se poate lupta contra tuberculozei sau a virusului SIDA? Iată numai câteva întrebări la care, pentru a răspunde, chimiștii trebuie să cunoască produși care se pot obține din plante, compoziția aerului, a vinului și a aspirinei, a substanțelor utilizate la fabricarea medicamentelor.

Reacții chimice

Chimia, ca știință a naturii, studiază structura și proprietățile substanțelor sub aspectul schimbărilor de compoziție, a transformărilor profunde calitative pe care acestea le suferă permanent.



■ Sub acțiunea luminii solare absorbite de clorofilă, plantele verzi sintetizează substanțe organice din dioxid de carbon și apă și eliberează oxigen.

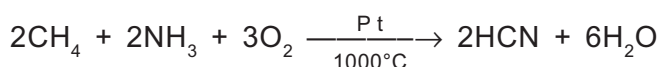
Procesele în care una sau mai multe substanțe chimice, în anumite condiții de temperatură, presiune și concentrație, se transformă în alte substanțe se numesc reacții chimice.

Reacțiile chimice sunt reprezentate prin *ecuații chimice*.

O ecuație chimică indică transformarea:

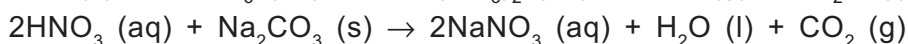
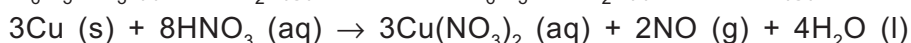
REACTANȚI → PRODUȘI DE REACȚIE

și numărul de moli al substanțelor care participă la transformarea chimică. De exemplu:



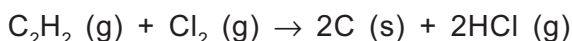
Pe lângă numărul de moli (legea conservării masei) pot fi introduse și alte informații referitoare la desfășurarea reacției:

• stările de agregare ale reactanților și ale produșilor de reacție:

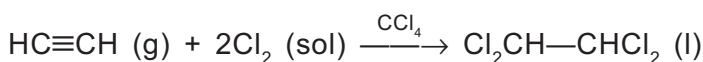


• condițiile de reacție: temperatură, presiune, solvent.

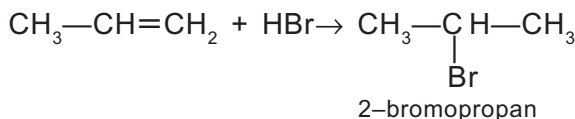
Astfel, reacția acetilenei cu clorul conduce la produși de reacție diferiți, în funcție de mediul în care se desfășoară. Când reactanții sunt în stare gazoasă, reacția este violentă, cu explozie:



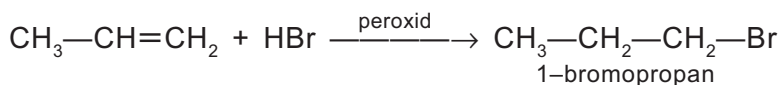
Dacă reactanții sunt dizolvați în CCl_4 , reacția se desfășoară ca o reacție de adiție:



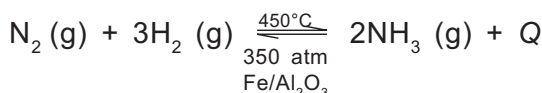
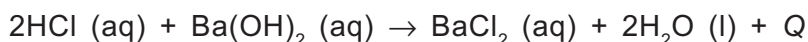
Adiția HBr la propenă se face direct, cu respectarea regulii lui Markovnikov:



În prezența unui peroxid, reacția decurge contrar acestei reguli:



• efectul termic care însoțește reacțiile chimice:



■ Din reacția cuprului cu acidul azotic rezultă NO care trece ușor în NO_2 (vapori bruni de hipozotidă).

Clasificarea reacțiilor chimice

Reacțiile chimice au loc la nivelul atomilor și moleculelor, la nivel microscopic, și sunt influențate de factorii macroscopici care le însoțesc.

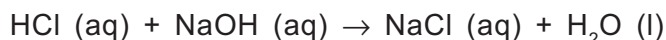
Datorită numărului extrem de mare de reacții chimice s-au abordat diferite criterii de clasificare ale acestora.

Număr de oxidare

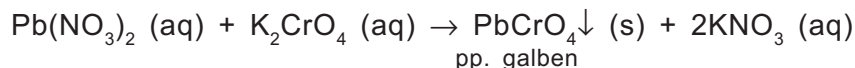
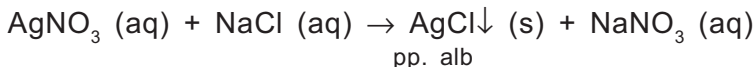
În funcție de numărul de oxidare (N.O.), reacțiile chimice se împart în:

• Reacții fără modificarea N.O.:

– Reacții de neutralizare:



– Reacții de schimb sau dublă înlocuire, reacțiile în care două substanțe compuse schimbă între ele unele particule:

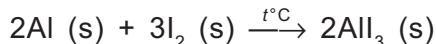


– Reacții de descompunere a carbonaților, reacțiile în care un reactant se transformă în doi sau mai mulți produși de reacție:

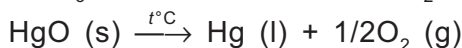


• Reacții cu modificarea N.O.:

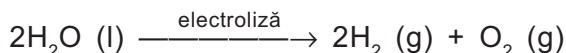
– Reacții de combinare, reacțiile în care doi sau mai mulți reactanți se unesc pentru a forma un singur produs de reacție:



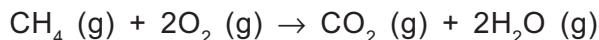
– Reacții de descompunere:



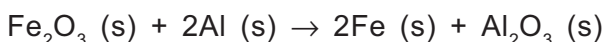
– Electroliza:



– Reacții de ardere:



– Reacții de înlocuire sau substituție, reacțiile în care o substanță simplă înlocuiește un element dintr-o substanță compusă:



■ Dă trei exemple de reacții fără modificarea N.O. și trei exemple de reacții cu modificarea N.O., și realizează-le în laborator.

■ Scrie ecuațiile reacțiilor pentru câte două transformări cu și fără modificarea N.O., folosind ca reactant HNO_3 cu o bază, cu două săruri și cu un metal inactiv.

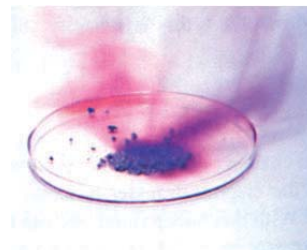
Aminteste-ți!

■ N.O. reprezintă sarcini reale pentru ioni și sarcini formale pentru atomii dintr-o moleculă.

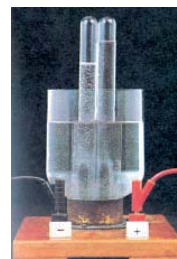
N.O. este egal cu numărul de electroni proprii implicați în formarea legăturilor chimice.



■ Precipitarea AgCl.



■ Reacția Al cu I_2 .



■ Electroliza apei.



■ Aluminotermie.

Factori macroscopici

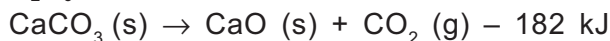
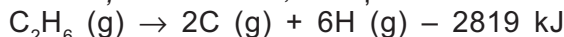
Criteriile de clasificare ale reacțiilor chimice în funcție de factorii macroscopici sunt:

• **Efectul termic:**

– *Reacții exoterme*, reacțiile care au loc cu degajare de căldură:



– *Reacții endoterme*, reacțiile care au loc cu absorbție de căldură:



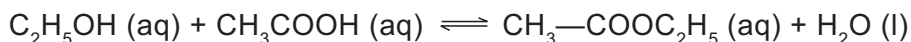
• **Viteza de reacție:**

– *Reacții lente:*

– ruginirea fierului:

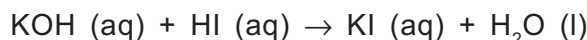


– esterificarea necatalizată a alcoolului etilic cu acid acetic:

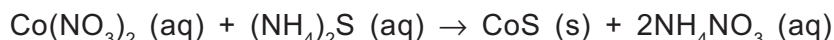


– *Reacții rapide* (ionice):

– reacțiile acizilor cu bazele (reacții de neutralizare):

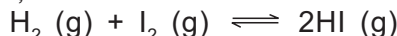


– reacțiile cu formare de precipitat:

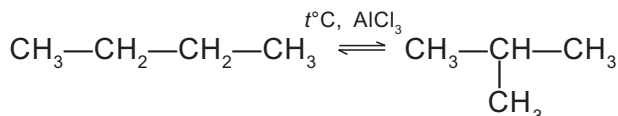


• **Echilibrul chimic:**

– *Reacții reversibile:*

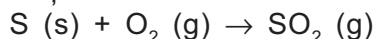


– izomerizarea alcanilor:

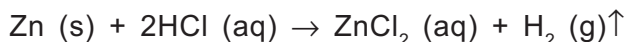


– *Reacții ireversibile:*

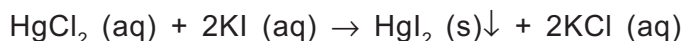
– reacții de ardere:



– reacții cu degajare de gaze:



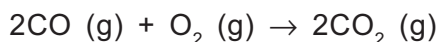
– reacții cu formare de precipitat:



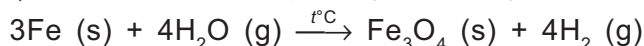
• **Fazele sistemului**

Faza este porțiunea omogenă dintr-un sistem separată de restul sistemului prin suprafețe de separare.

– *Reacții în sisteme omogene* (monofazice):



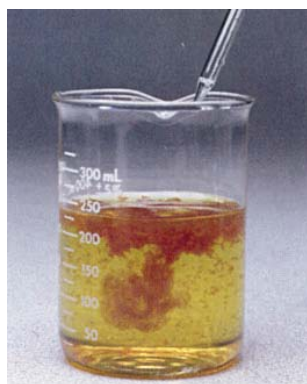
– *Reacții în sisteme eterogene* (polifazice):



■ Arderea cărbunilor este o reacție exotermă.



■ Pentru solurile acide se folosesc îngrășăminte bazice.



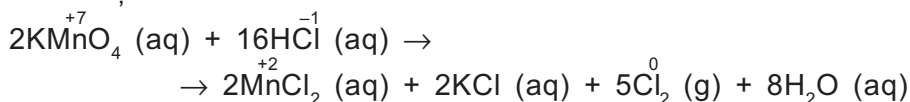
■ Reacția dintre NH_3 (aq) și FeCl_3 (aq) conduce la precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Factori microscopici

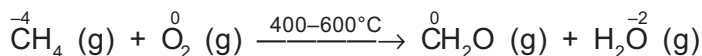
Această clasificare ține cont de particulele implicate în reacțiile chimice: electroni, protoni, ioni, molecule.

– *Reacții de oxido-reducere* (reacții redox), reacțiile cu transfer de electroni, care au loc cu modificarea numărului de oxidare, N.O.:

– obținerea clorului în laborator:

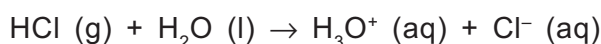


– oxidarea metanului în prezența oxizilor de azot, metodă de obținere a aldehidei formice:

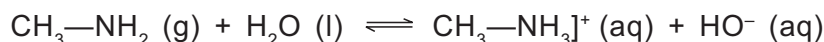


– *Reacții acido-bazice*, reacțiile cu transfer de protoni:

– ionizarea acizilor în apă:

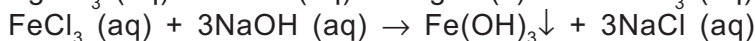
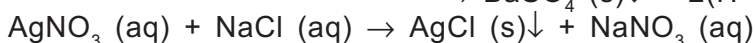
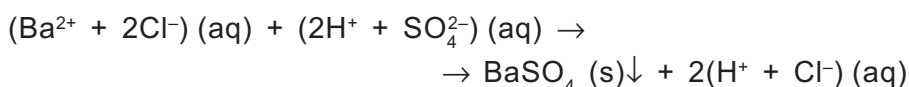


– reacția aminelor cu apa:

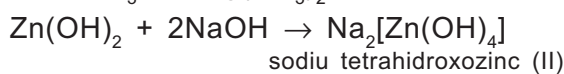
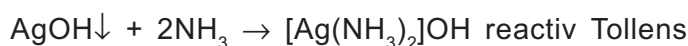


– *Reacții de precipitare*, reacțiile ionice:

– identificarea ionilor:



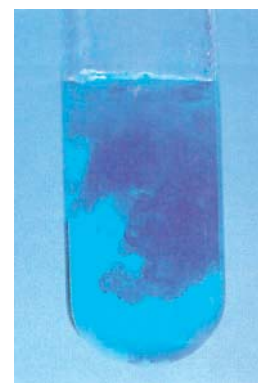
– *Reacții de complexare*, reacțiile cu formare de combinații complexe:



■ Scrie corect ecuațiile următoarelor reacții și completează tabelul de mai jos:



■ Dintre două lame metalice, una de Zn și alta de Cu, în soluție de HCl, doar Zn reacționează.



■ Hidroxidul de cupru (bază insolubilă) se obține prin adăugarea de NaOH într-o soluție de CuSO_4 .

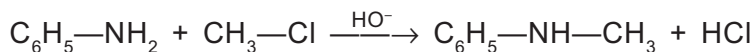
Nr. crt.	Reacții	Factori macroscopici			Factori microscopici		Importanță
		Efect termic	Viteză de reacție	Echilibru	Reacții cu modificarea N.O.	Reacții fără modificarea N.O.	
1.	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$						
2.	$\text{HCl}(\text{aq}) + \text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{KCl}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$						
3.	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{rC} \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) - Q$						obținerea fontei
4.	$\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$						
5.	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \text{HONO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$						

Aminteste-ți!

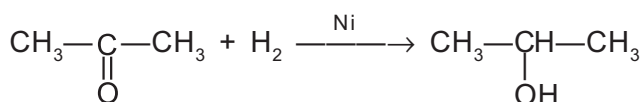
■ Reacțiile substanțelor organice sunt procese complexe, în decursul cărora se desfac legăturile covalente din moleculele reactanților și se refac covalențe în moleculele produșilor de reacție.

Reacțiile la care participă substanțele organice se pot clasifica în funcție de natura legăturilor scindate în procesele chimice. Astfel, ele pot fi:

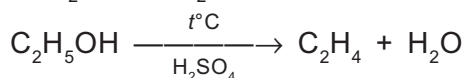
– *Reacții de substituție*, reacțiile în care se scindează legăturile σ din substrat:



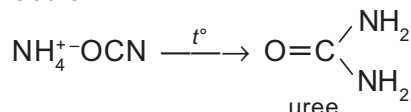
– *Reacții de adiție*, reacțiile în care sunt implicate legăturile π din substrat:



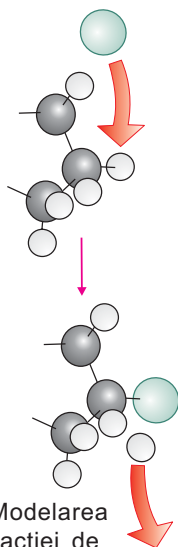
– *Reacții de eliminare*, reacțiile care decurg cu formarea unor legături multiple, prin eliminarea intramoleculară a unor molecule mici (H_2 , HCl , H_2O etc.):



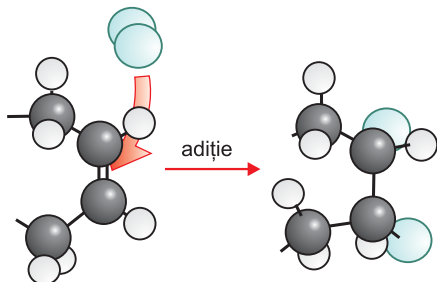
– *Reacții de transpoziție*, reacțiile care se desfășoară prin schimbarea poziției unor atomi sau a unei grupe de atomi într-o moleculă:



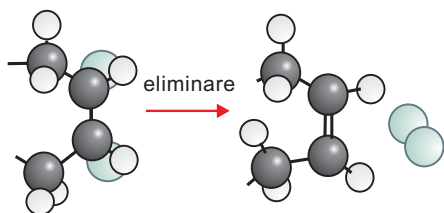
În chimia organică, reacțiile se clasifică și în funcție de natura fragmentului introdus: acilare ($\text{R—C}(=\text{O})$), alchilare (R—), hidrogenare (—H), nitrare (—NO_2) etc.



■ Modelarea reacției de substituție.



■ Modelarea reacției de adiție.



■ Modelarea reacției de eliminare.

Exerciții și probleme

I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Combustia metanului este o reacție de
2. Sublimarea naftalinei este un proces
3. Descompunerea pietrei de var este o reacție... după efectul termic și se folosește pentru obținerea ...
4. În reacția de izomerizare, pentanul se transformă în sau
5. Hidroxidul de cupru este o bază ... și se obține în urma unei reacții de ... dintre ... și o bază tare.
6. Aldehida formică are caracter ... care se pune în evidență cu reactivul Tollens.

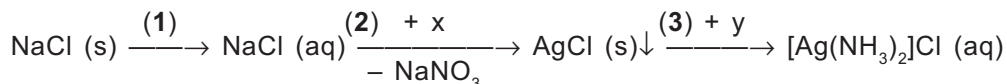
II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F(fals):

1. Alumiul este un metal amfoter care se dizolvă atât în acizi, cât și în baze tari.
2. Reacția benzenului cu clorura de propil este o reacție de acilare.
3. Numerele de oxidare (N.O.) sunt sarcini formale prin care se apreciază modificarea distribuției sarcinilor la atomii implicați într-un proces redox.
4. Fermentația alcoolică a glucozei este un proces reversibil.

- Soluția obținută prin amestecarea a 200 mL HCl 0,1M cu 100 mL KOH 0,1M nu conduce curentul electric.
- Azotatul de amoniu, sare folosită ca îngrășământ, conține în structura sa un ion complex.

III. Alege răspunsul corect.

- Referitor la șirul de transformări de mai jos:



- procesul 1 este un proces $\frac{\text{chimic}}{\text{fizic}}$ și se numește $\frac{\text{dizolvare}}{\text{hidroliză}}$;
 - procesul 2 este un proces $\frac{\text{fizic}}{\text{chimic}}$ și se numește $\frac{\text{dizolvare}}{\text{precipitare}}$;
 - procesul 3 este un proces de $\frac{\text{neutralizare}}{\text{complexare}}$ și este o reacție $\frac{\text{redox}}{\text{fără modificarea N.O.}}$.
- Prin arderea a 162 g cauciuc polibutadienic, atmosfera se poluează cu un volum (c.n.) de:
 - 26,88 L CO₂; b) 268,8 L CO₂; c) nu se poluează; d) 300 L CO₂.
 - La adăugarea unei cantități de acid în apă:
 - concentrația ionilor hidroxid crește; b) concentrația ionilor hidroxid scade; c) concentrația ionilor hidroniu crește și concentrația ionilor hidroxid crește; d) concentrația ionilor hidroniu devine egală cu concentrația ionilor hidroxid.
 - Prezența acetilenei în gazele rezultate la piroliza metanului se pune în evidență cu:
 - reactiv Tollens; b) reactiv Fehling; c) [Cu(NH₃)₂]Cl; d) apă de brom.

IV. Rezolvă.

- Folosind următorii reactanți: HCl, C₂H₄, O₂, Zn, CuSO₄, NaOH, CH₃COOH, H₂O, scrie 14 ecuații corespunzătoare reacțiilor posibile și indică tipul acestora.
Indicație: Zincul este un metal amfoter.
- Acidul sulfhidric se poate obține prin reacția dintre iodură de potasiu și acid sulfuric:

$$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$$
 Stabilește coeficienții ecuației reacției și calculează volumul de H₂S (g) (c.n.) care se va obține prin tratarea a 166 g KI cu 300 mL H₂SO₄ de concentrație 6 M. Care dintre reactivi este în exces?
- Realizează practic reacția dintre cupru și acid azotic.
 - Determină natura substanțelor notate cu litere și indică tipul reacțiilor respective:

$$\text{Cu (s)} + \text{HNO}_3 \text{ (aq)} \rightarrow \text{a (aq)} + \text{NO (g)} + \text{H}_2\text{O (l)}$$

$$\text{a} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{b (s)} \downarrow + \text{NaNO}_3 \text{ (aq)}$$

$$\text{b} + 4\text{NH}_3 \text{ (aq)} \rightarrow \text{d (aq)}$$
 - Calculează numărul de moli de substanță d obținută, dacă în reacție participă 6,4 g metal la un randament total de 80%.
- * Calculează pH-ul soluției obținute prin amestecarea a 600 mL soluție NaOH 0,05M cu 400 mL soluție HCl 0,05M. Determină volumul soluției de reactant de concentrație 0,01M care trebuie adăugat pentru ca soluția obținută să fie neutră.

V. Scrie ecuațiile următoarelor transformări chimice întâlnite și explică tipul acestora:

- Neutralizarea acidului stomacal cu bicarbonat de sodiu.
- Acțiunea anestezică a chelenului (C₂H₅Cl), p.f. = 13°C.
- Spălarea unei răni cu soluție diluată de apă oxigenată.
- Reacția care are loc în etilometru pe baza căreia se determină alcoolemia conducătorilor auto.
- Caracterul de agent conservant al oțetului.
- Folosirea țipirigului (NH₄Cl) pentru decaparea metalelor (curățarea de oxizi).

* Exerciții cu grad mai ridicat de dificultate.

Test

I. Alege cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Trecerea sulfului la 95,5°C de la sulf rombic la sulf monoclinic stabil între 95,5°C – 119,2°C este un proces ... (fizic/chimic).
2. Atomul de crom din dicromatul de potasiu prezintă N.O. egal cu ... (+3 / +6).
3. Arderea cărbunelui este un proces... (fizic /chimic).
4. Reacția propenei cu clorul la temperatura de 500°C este o reacție de ... (adiție/substituție).
5. La barbotarea amoniacului în apă ($S = 1150 \text{ L}$) are loc și un proces chimic de formare a ionului ... ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{HO}^-$). 5 x 0,25 = 1,25 p

II. Alege răspunsul corect.

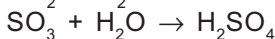
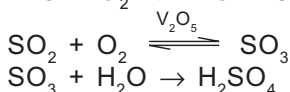
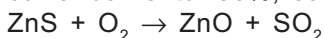
1. Anionul clorură formează un precipitat alb în reacție cu:
 - a) soda de rufe; b) cationul Ag^+ ; c) azotatul de sodiu (salpetru); d) sulfatul de sodiu.
2. În ecuația reacției de ardere a patru moli de pirită, coeficientul oxidantului este:
 - a) 8; b) 4; c) 5; d) 11.
3. Hidrocarbura care conține 90% carbon și formează un precipitat în reacție cu reactivul Tollens este:
 - a) etena; b) propadiena; c) propina; d) etina.
4. Referitor la reacția dintre un cui de fier și soluție de CuSO_4 :
 $\text{Fe (s)} + \text{CuSO}_4 \text{ (aq)} \rightarrow \text{Cu (s)} + \text{FeSO}_4 \text{ (aq)}$ nu este corectă afirmația:
 - a) este o reacție redox; b) soluția albastră se decolorează; c) masa cuiului de Fe crește; d) nu are loc conservarea electronilor.
5. Transformarea bicarbonatului de sodiu în carbonat de sodiu:
 - a) este o reacție redox; b) este un proces monofazic; c) se realizează la temperatura de 25°C; d) decurge cu formare și de substanță gazoasă. 5 x 0,25 p = 1,25 p

III. Dacă soluția de acid sulfuric reacționează cu reactanții din coloana A, tipurile de reacție corespunzătoare din coloana B sunt:

A.	B
1. carbon (t°)	a. ionizare
2. $\text{BaCl}_2 \text{ (aq)}$	b. precipitare
3. $\text{H}_2\text{O (l)}$	c. redox
4. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (s)}$	d. dezlocuire
5. etenă	e. adiție

5 x 0,25 p = 1,25 p

IV*. O tonă de acid sulfuric de concentrație 98% se obține din sulfură de zinc (blendă) de puritate 50%, cu randamentul 80%, conform următoarelor procese chimice:

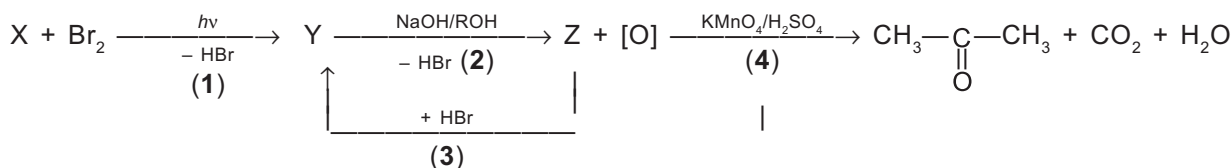


Determină:

- a) coeficienții stoichiometrici pentru fiecare ecuație;
- b) tipul fiecărei reacții;
- c) masa de blendă introdusă în procesul tehnologic.

3 p

V*. Se dă șirul de transformări:



- a) Identifică natura substanțelor X, Y, Z.
- b) Specifică tipul reacțiilor 1, 2, 3.
- c*) Explică de ce compusul Y se obține în proporție de 99% în amestec cu izomerul său Y'.
- d) Calculează volumul de soluție de KMnO_4 2M necesar oxidării a 0,1 moli substanță Z.

2,25 p

9 p + 1p din oficiu = 10 p

2 Energia și reacțiile chimice

„Căldura și frigul sunt cele două brațe ale naturii cu care ea îmbrățișează lumea materială.“

Francis Bacon (1627)



O reacție poate distruge o pădure sau poate lansa o rachetă în spațiu.

Obiective

- Să stabilești experimental efectul termic al unor fenomene fizice și chimice
- Să clasifici reacțiile în funcție de efectul lor termic
- Să definești entalpia ca funcție de stare
- Să calculezi variația de entalpie într-o reacție chimică
- Să stabilești bilanțul energetic al unui proces chimic pe baza legii lui Hess
- Să prezinți rolul combustibililor ca sursă de energie

Termeni și concepte

- Reacții exoterme
- Reacții endoterme
- Căldură de reacție
- Căldură de formare
- Bilanț termic
- Combustibili
- Efect de seră

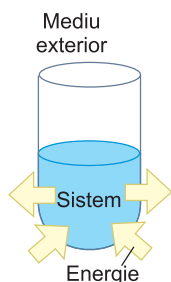
Una dintre marile probleme ale prezentului și viitorului o constituie producerea și stocarea energiei. Până nu demult, unica sursă de energie care a alimentat civilizația noastră a fost energia solară înmagazinată sub formă de energie chimică, prin procesul de fotosinteză, în surse regenerative (lemn, ape, vânt) sau în combustibili fosili (petrol, cărbuni, gaze naturale), a căror durată de formare este de ordinul milioaneilor de ani.

Sub aspect energetic am putea spune că până în secolul nostru am fost „sclavii Soarelui“ și poate de aceea popoarele din Antichitate au făcut din Soare unul dintre principalii zei la care se închinau.

2.1. Schimburi energetice în reacțiile chimice



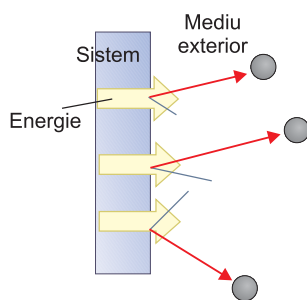
■ Energia solară este motorul dezvoltării plantelor.



■ Un sistem este o parte a materiei despărțită de restul materiei prin suprafețe de separare.

Reține!

- Ansamblul format dintre un sistem și mediul înconjurător este definit ca *Univers*.
- Agitația moleculară întâmplătoare se numește *agitație termică*.



■ Transfer de energie între un sistem și mediul exterior.

Cea mai mare parte a energiei pe care omul o folosește pe Pământ provine de la Soare.

În părțile înalte ale atmosferei au loc reacții generatoare de căldură. Acestea provoacă la rândul lor fenomenele chimice care au loc la suprafața pământului, în particular, fotosinteza plantelor. O bună parte din energia provenită de la Soare se stochează sub formă de hrană sau de combustibili. În acest fel, energia se conservă un timp foarte îndelungat.

A fost o vreme când necesarul de energie al oamenilor era satisfăcut de soare și de *biomasă* – plantele și arborii pe care ei îi puteau arde. Cum biomasa se refăcea în fiecare an și populația era puțin numeroasă, sursele de energie erau abundente. Civilizația modernă însă nu poate supraviețui fără o cantitate mare de combustibili. Cei mai utilizați sunt cărbunii fosili, gazele naturale și produsele derivate din petrol: benzine, motorină, păcură. Dar combustibilii fosili nu se pot refăce în timpul unei generații; ei provin din materia organică descompusă și depozitată pe pământ de-a lungul multor milioane de ani. Pentru a putea obține noi surse de energie, este necesar să se studieze relația dintre reacțiile chimice și energia care le însoțește, modul în care este eliberată sau consumată de acestea.

Termenul de *energie*, utilizat în mod curent în viața cotidiană, se definește științific prin capacitatea unui sistem de a efectua lucru mecanic sau de a schimba căldură cu mediul exterior.

Sistemul este un ansamblu de corpuri care în timpul evoluției se comportă ca un întreg; tot ceea ce nu este inclus în sistem reprezintă mediul înconjurător.

Conform legii conservării energiei, energia unui sistem izolat are aceeași valoare în orice stare a sistemului, deci ea nu poate fi nici creată, nici distrusă.

Un sistem poate schimba energie sub formă de căldură, datorită diferenței de temperatură dintre sistem și mediul exterior.

Când atingi un obiect cald, energia trece în corpul tău sub formă de căldură, tot așa cum tu poți transfera energie sub formă de căldură când atingi un obiect rece.

La scară moleculară, transferul de energie se produce prin ciocniri intermoleculare. Transferul de energie între molecule este rezultatul agitației termice a acestora.

Ați învățat la fizică definiția lucrului mecanic; este o formă a schimbului de energie dintre sistem și mediul exterior. Este o mărime fizică de proces, la fel ca și căldura. Căldura reprezintă cealaltă formă a schimbului energetic menționat.

Acea parte a chimiei care se ocupă cu studiul căldurii degajate sau absorbite în reacțiile chimice se numește *termochimie*.

2.2. Procese exoterme și procese endoterme

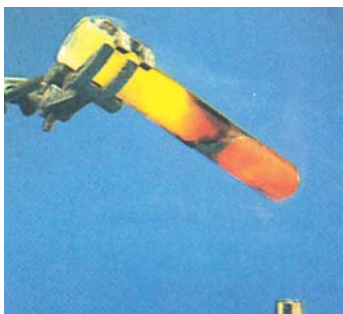
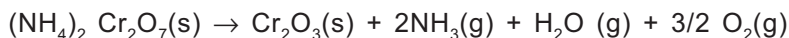
Majoritatea reacțiilor chimice studiate au o caracteristică comună: implică schimburi energetice.



A. Introdu într-o eprubetă fier și sulf în cantități stoechiometrice și încălzește eprubeta până la declanșarea reacției.

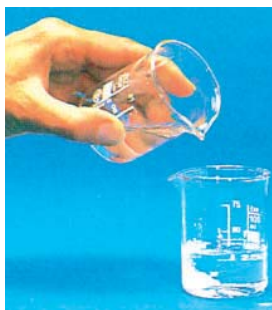
B. Într-un pahar Berzelius introdu 15 mL soluție de clorură de sodiu și măsoară temperatura, apoi adaugă soluție de azotat de argint până la precipitare completă.

C. Introdu într-o capsulă de porțelan un vârf de spatulă de dicromat de amoniu și încălzește până la declanșarea reacției. Vei observa formarea unui vulcan miniatural. În timpul reacției de descompunere, produșii de reacție se încălzesc până la incandescență.



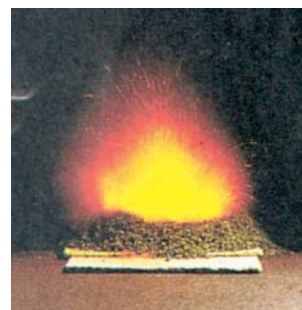
A.

În timpul reacției fierului cu sulful se constată o degajare de energie.



B.

În urma reacției dintre azotatul de argint și clorura de sodiu se obține un precipitat alb.



C.

Descompunerea dicromatului de amoniu.

Care este forma de energie care se manifestă în reacțiile studiate?

Reacțiile care au loc cu degajare de căldură se numesc reacții exoterme sau exoenergetice.

Următoarele reacții au loc cu degajare de căldură – sunt reacții exoterme:

- neutralizarea unui acid cu o bază;
- oxidarea metalelor;
- arderea combustibililor;
- respirația în celulele corpului; aceasta furnizează energia necesară mișcării, funcționării inimii și a plămânilor, precum și producerii căldurii corpului;
- reacții de adiție și polimerizare;
- fisiunea unui mol de $^{235}_{92}\text{U}$ produce energie de 26 milioane de ori mai mare decât combustia unui mol de CH_4 .

Reține!

- Valoarea căldurii de reacție depinde atât de starea de agregare a reactanților, cât și de cea a produșilor de reacție. La scrierea reacțiilor chimice în care au loc schimburi energetice trebuie indicate stările de agregare ale participanților la reacție.
- Temperatura este măsura agitației moleculare.
- Căldura crește agitația moleculară.



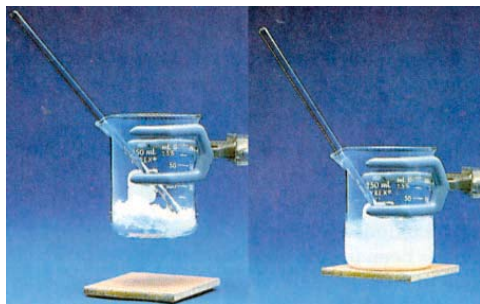
- Într-o reacție exotermă, în soluție apoasă, căldura cedată soluției de reactant face ca temperatura acesteia să crească.



A. Într-un pahar Berzelius introdu 15 mL soluție de hidroxid de bariu și măsoară temperatura. Adaugă 5 mL soluție de sulfocianură de amoniu. Ecuația reacției chimice este:



B. Într-un pahar Berzelius în care se găsesc 50 mL apă, a cărei temperatură ai măsurat-o în prealabil, introdu un amestec de acid citric și carbonat acid de sodiu și urmărește temperatura.



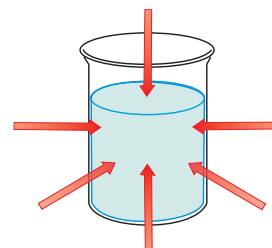
A.

În timpul reacției dintre sulfocianura de amoniu și hidroxidul de bariu se absoarbe o cantitate mare de energie sub formă de căldură. Paharul așezat pe o plăcuță de lemn umezită produce înghețarea apei de pe plăcuță.



B.

Amestecul de acid citric și carbonat acid de sodiu introdus în apă reacționează cu degajare de CO_2 și temperatura sistemului scade.



■ Într-o reacție endotermă, în soluție apoasă, căldura este cedată reactanților din apă și temperatura soluției scade.



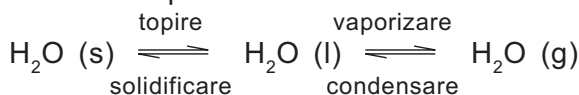
■ James Joule (1818–1889), fizician englez. Cercetările sale au dus la descoperirea primei legi a termodinamicii.

Reacțiile care au loc cu absorbție de căldură se numesc reacții endoterme sau endoenergetice.

Următoarele reacții au loc cu absorbție de căldură – sunt reacții endoterme: reacția de obținere a acidului iodhidric, descompunerea carbonatului de calciu, a azotatului de argint, piroliza hidrocarburilor.

La rândul lor, fenomenele fizice sunt însoțite de schimburi de căldură. Dizolvarea azotatului de amoniu este un exemplu de proces endoterm, în timp ce amestecarea H_2SO_4 concentrat cu apă este un proces exoterm. **De ce pentru obținerea unei soluții diluate de acid se introduce acidul sulfuric în apă?**

Transformările de stare pot fi, de asemenea, exoterme sau endoterme (călduri latente). Toate procesele de vaporizare și topire sunt endoterme. Condensarea și congelarea, în schimb, sunt fenomene exoterme: un congelator trebuie să preia căldura apei din cutia cu forme cubice pentru a forma gheață.



Unitatea de măsură pentru energie și căldură este 1 Joule (J).

$$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ J.}$$

Unitatea de energie tolerată este *caloria* (cal.). O calorie este cantitatea de energie necesară pentru a crește temperatura unui gram de apă cu un grad, între 19,5 și 20,5°C.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J și } 1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal.}$$

Unitatea de energie care caracterizează procesele ce au loc în atomi se numește electron-volt:

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J/atom} = 96,4 \text{ kJ/mol.}$$

2.3. Căldura de reacție

Experiențele efectuate în laborator, precum și numeroasele procese utilizate în tehnologia chimică arată că sistemele care suferă transformări chimice se încălzesc sau se răcesc. Pentru a fi menținute la temperatură constantă aceste sisteme trebuie să cedeze, respectiv să preia căldură de la mediul exterior.



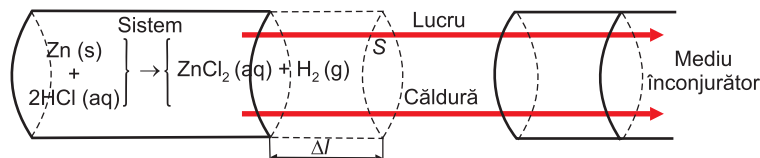
Experiment demonstrativ

Într-o eprubetă se introduce o granulă de zinc. Se adaugă soluție diluată de acid clorhidric.

Se constată că eprubeta se încălzește, cedând căldură mediului exterior, și că se degajă hidrogen.

Pe lângă efectul termic al reacției se constată că are loc și o modificare a volumului. Luând în considerare 1 mol de zinc, reacția acestuia produce degajarea unui mol de hidrogen, care la temperatura camerei (27°C) dezlocuiește un volum de 24 L aer. Prin aceasta sistemul efectuează un lucru mecanic de expansiune.

Variația energiei sistemului se datorează atât schimbului de căldură, cât și lucrului mecanic de expansiune. Interacțiunea sistemului cu mediul înconjurător este modelată schematic în figura următoare.



Lucrul mecanic de expansiune este dat de relația:

$$W = - F \cdot \Delta l,$$

în care: F este forța, iar Δl – deplasarea. Semnul minus se datorează sistemului care cedează energie sub formă de lucru. Înmulțind și împărțind cu S (aria), relația devine:

$$W = -\frac{F}{S} \cdot \Delta l \cdot S.$$

Înlocuind $p = \frac{F}{S}$ și $\Delta V = S \cdot \Delta l$, se obține:

$$W = - p \cdot \Delta V.$$

Din legea gazelor perfecte: $p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$, unde pentru exemplul nostru: $\Delta n = 1$ mol, $T = 300$ K, $R = 8,31$ J·grad⁻¹ · mol⁻¹, se obține:

$$W = - 1 \text{ mol} \cdot 300 \text{ K} \cdot 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = - 2493 \text{ J} \approx - 2,5 \text{ kJ}.$$

Căldura cedată de sistem (notată, de asemenea, cu semnul minus) se poate măsura cu ajutorul calorimetrului, obținându-se 152,15 kJ.

Un sistem poate să primească energie din exterior și să o cedeze sub altă formă sau să o înmagazineze, dacă suferă alte transformări interne.

Variația energiei sistemului (denumită energie internă) se notează cu ΔU și se obține prin însumarea lucrului de expansiune, W , și a căldurii, Q :

$$\Delta U = W + Q$$

sau, ținând seama de expresia lucrului de expansiune:

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

Pentru sistemul considerat:

$$\Delta U = - 2,5 - 152,15 = - 154,65 \text{ kJ}.$$

Energia internă, lucrul mecanic și căldura au aceleași unități de măsură: Joule sau caloria.

Se pot determina variațiile energiei interne ale unui sistem la trecerea sa într-o altă stare energetică ($\Delta U = U_2 - U_1$).

Variația energiei interne a unui sistem este egală cu suma variației energiei interne a elementelor ce alcătuiesc sistemul și este o funcție de stare.

Variația energiei interne are loc ca urmare a variației energiilor de translație (ΔU_{trans}), de vibrație (ΔU_{vibr}) și de rotație (ΔU_{rot}) a particulelor constituente ale sistemului, precum și a variației energiilor de legătură intramoleculară (ΔU_{intra}) și intermoleculară (ΔU_{inter}). Deci, se poate scrie: $\Delta U = \Delta U_{\text{trans}} + \Delta U_{\text{vibr}} + \Delta U_{\text{rot}} + \Delta U_{\text{intra}} + \Delta U_{\text{inter}}$.

Primii trei termeni definesc energia termică a sistemului (energia cinetică), iar ultimii doi, energia de legătură. Termenul ΔU_{intra} reprezintă energia necesară pentru a rupe legăturile dintre atomii care alcătuiesc molecula, iar ΔU_{inter} se referă la interacțiunile dintre molecule.

În stare gazoasă, toate cele trei forme de mișcare sunt posibile, energia cinetică a moleculei fiind egală cu suma energiilor caracteristice celor trei forme de mișcare. În stare lichidă, libertatea de mișcare a moleculelor scade, iar în stare solidă, mișcarea se reduce la vibrația moleculei în jurul unei poziții fixe, deci și energia cinetică scade.

Reacțiile chimice au loc, practic, la volum constant sau la presiune constantă.

Dacă reacțiile au loc la *volum constant* (transformare izocoră), variația de volum va fi egală cu zero ($\Delta V = 0$), deci lucrul mecanic de expansiune va fi nul: $W = -p \cdot \Delta V = 0$. Ca urmare, variația energiei interne este egală cu căldura de reacție: $\Delta U = Q_v$.

La volum constant, căldura absorbită de sistem servește exclusiv creșterii energiei sale interne. Energia internă este o funcție de stare dependentă de temperatură și volum: $U = U(T, V)$.

Marea majoritate a reacțiilor chimice are loc însă la *presiune constantă*.

În condiții izobare ($p = \text{constant}$), expresia variației energiei interne, $\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V$, se poate scrie:

$$\Delta U = Q_p - \Delta(p \cdot V),$$

de unde:

$$Q_p = \Delta U + \Delta(pV) \text{ sau } Q_p = \Delta(U + p \cdot V).$$

$U + pV$ reprezintă suma energiei interne și a lucrului necesar ocupării de către sistem a volumului său propriu la presiune constantă și se numește *entalpie*; se notează cu H și este o funcție dependentă de temperatură și presiune: $H = H(T, p)$. Deci, prin definiție:

$$H = U + pV.$$

Expresia căldurii de reacție la presiune constantă devine:

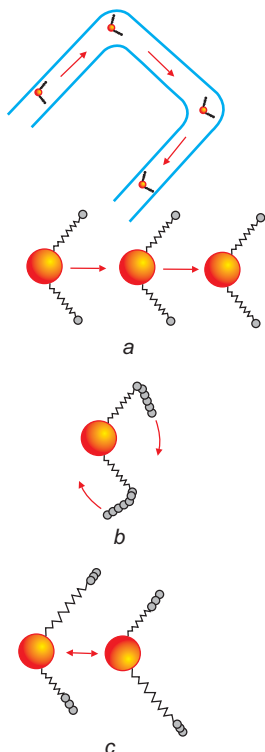
$$Q_p = \Delta H.$$

Căldura, Q , degajată sau absorbită într-o reacție la presiune constantă se numește căldură de reacție și reprezintă variația de entalpie, $\Delta^r H_T$, în cursul unei reacții chimice.

La presiune constantă, căldura de reacție este egală cu diferența dintre entalpia finală și entalpia inițială a sistemului:

$$\Delta^r H_T = \sum_{\text{produși de reacție}} \nu_p H_p - \sum_{\text{reactanți}} \nu_r H_r,$$

unde ν reprezintă numărul de moli stoechiometrici.



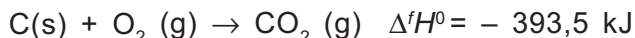
■ Modelarea mișcării unei molecule de apă: a – translație; b – rotație; c – vibrație.

2.4. Variația de entalpie în reacțiile chimice

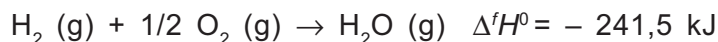
Reacția de sinteză a unui mol de substanță direct din elementele componente este însoțită de o variație de entalpie.

Căldura de formare (sau entalpia de formare, $\Delta^f H^0$) reprezintă variația de entalpie la formarea unui mol de substanță din elementele componente, în condiții standard.

Căldura de formare a dioxidului de carbon, CO_2 , este variația de entalpie la combinarea elementului carbon cu elementul oxigen.



Entalpia de formare a unui mol de apă, conform reacției, este:



Entalpia de formare a unei substanțe se determină în condiții standard, adică la presiunea de o atmosferă și temperatura de 298 K.

Convențional, se consideră entalpiile tuturor elementelor, în stare standard, egale cu zero. Entalpiile de formare standard sunt tabelate, se notează $\Delta^f H^0$ și se măsoară în kJ/mol.

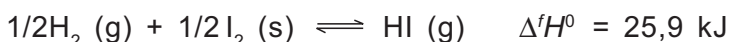
Când o substanță există în mai multe forme alotropice, se alege ca stare standard forma cea mai stabilă. Astfel, carbonul sub forma grafitului are $\Delta^f H^0 = 0$, în timp ce pentru diamant, $\Delta^f H^0 = 1,897 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Din cauza alegerii unei stări standard arbitrare, entalpiile pot fi pozitive sau negative. Semnul efectului termic se stabilește în raport cu mediul exterior: când mediul primește căldură de la sistemul de reacție, efectul termic se consideră pozitiv (+Q), iar când mediul exterior cedează energie sistemului, efectul termic este negativ (-Q).

În situația în care efectul termic se raportează la sistem, convenția științifică, rațională consideră cedarea de căldură negativă ($-\Delta H$) și absorbția de căldură pozitivă ($+\Delta H$).

În funcție de valoarea căldurii de formare a diferitelor substanțe se poate aprecia stabilitatea lor. Astfel, în reacția de sinteză a apei se degajă căldură, ceea ce înseamnă că energia potențială a sistemului scade și, conform principiului minimului de energie, sistemul trece într-o stare mai stabilă, $\Delta^f H^0_{\text{H}_2\text{O}} < 0$.

În reacția de sinteză a acidului iodhidric:

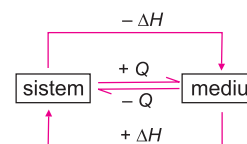


se absoarbe căldură, deci, $\Delta^f H^0_{\text{HI}(\text{g})} = 25,9 \text{ kJ/mol}$.

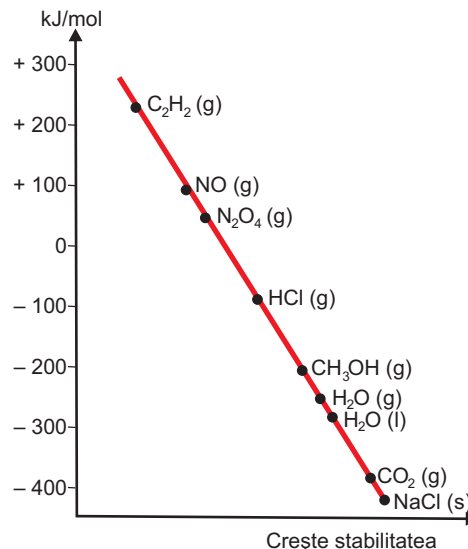
Reacția de formare a acidului iodhidric este endotermă și deci entalpia acidului iodhidric este mai mare ca a elementelor din care se formează. Sistemul este mai puțin stabil, deoarece HI s-a obținut cu absorbție de căldură din mediul înconjurător.

În concluzie, o substanță este cu atât mai stabilă cu cât entalpia ei de formare este mai mică (algebric).

Substanță	Entalpie de formare, kJ/mol ($\Delta^f H^0_{298}$)
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,50
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,5
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,8
$\text{NO}(\text{g})$	+90,29
$\text{CS}_2(\text{l})$	+87,79
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
$\text{CO}(\text{g})$	-110,5
$\text{HI}(\text{g})$	+25,9
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,11
$\text{HCl}(\text{g})$	-92,31
$\text{NaCl}(\text{s})$	-411,15



■ Q se definește în raport de mediu; ΔH se definește în raport de sistem.



■ Stabilitatea unor substanțe în funcție de căldura de formare.



■ Comparând entalpiile de formare standard din anexa 1, aranjează următorii oxizi: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{NO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ în ordinea descrescătoare a stabilității.

■ Explică de ce entalpia de formare a $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ($-285,5 \text{ kJ}$) este mai mare în sens algebric decât entalpia de formare a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($-241,5 \text{ kJ}$).

Variația de entalpie în reacțiile exoterme

În reacția de ardere a monoxidului de carbon se degajă o cantitate mare de căldură: $282,57 \text{ kJ}$.



Variația de entalpie a sistemului este:

$$\Delta^r H_{298}^0 = \Delta^f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 - (\Delta^f H_{\text{CO}(\text{g})}^0 + 1/2 \Delta^f H_{\text{O}_2(\text{g})}^0) = -282,57 \text{ kJ},$$

de unde rezultă:

$$\Delta^f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 < \Delta^f H_{\text{CO}(\text{g})}^0 + 1/2 \Delta^f H_{\text{O}_2(\text{g})}^0.$$

Deci, reacțiile exoterme sunt reacțiile în care entalpia totală a reactanților este mai mare decât entalpia totală a produșilor de reacție, variația de entalpie fiind mai mică decât zero.

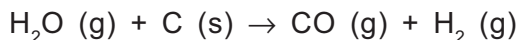
$$\Delta^r H_{298}^0 < 0.$$

Diferența de entalpie este căldura de reacție cedată mediului înconjurător.

Toate sistemele în care au loc transformări, deci și reacții chimice, au tendința de a trece într-o stare cu energie minimă. În consecință, cele mai multe reacții chimice care se produc spontan sunt reacții exoterme, în care $\Delta^r H_{298}^0 < 0$.

Variația de entalpie în reacțiile endoterme

În reacția de obținere a gazului de sinteză, prin trecerea vaporilor de apă peste cărbune la 600°C , se absoarbe continuu căldură. Experimental s-a măsurat că pentru obținerea unui mol de oxid de carbon și a unui mol de hidrogen sunt absorbiți $131,25 \text{ kJ}$.



Variația de entalpie a sistemului este:

$$\Delta^r H^0 = +(\Delta^f H_{\text{CO}(\text{g})}^0 + \Delta^f H_{\text{H}_2(\text{g})}^0) - (\Delta^f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^0 + \Delta^f H_{\text{C}(\text{s})}^0) = 131,25 \text{ kJ},$$

de unde rezultă:

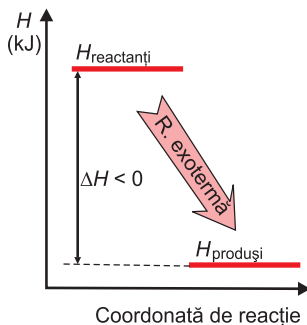
$$\Delta^f H_{\text{CO}(\text{g})}^0 + \Delta^f H_{\text{H}_2(\text{g})}^0 > \Delta^f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^0 + \Delta^f H_{\text{C}(\text{s})}^0.$$

Prin urmare, reacțiile endoterme sunt reacțiile în care entalpia totală a reactanților este mai mică decât cea a produșilor de reacție, variația de entalpie fiind mai mare decât zero.

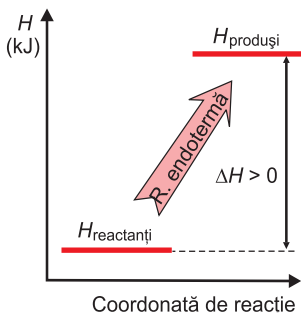
$$\Delta^r H_{298}^0 > 0.$$

În aceste reacții, entalpia totală a sistemului crește. Diferența de entalpie corespunde căldurii absorbite din mediul înconjurător, sub formă de căldură de reacție.

■ Calculează variația de entalpie a reacției de stingere a varului și reprezintă grafic această variație (utilizează datele din Anexa 1).



■ Variația entalpiei de reacție în procesele exoterme.



■ Variația entalpiei de reacție în procesele endoterme.

Reține!

- Într-o reacție exotermă un sistem trece de la o stare mai bogată în energie la o stare mai săracă în energie.
- Într-o reacție endotermă un sistem trece de la o stare mai săracă în energie la o stare mai bogată în energie.

