

LBRIS

We know
books

MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII ȘI TINERETULUI

Chimie

C1

Manual pentru clasa a XII-a

Georgeta Tănăsescu

Maria Negoiu

1. Introducere	3	<i>*Verificarea calitativă a legii Lambert-Beer. Stabilirea concentrației unei probe de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$</i>	61
2. Noțiuni de termochimie	5	<i>*Aplicații</i>	62
Modificări energetice în reacțiile chimice.		6. Reacții de precipitare	63
Căldură de reacție	7	Reacții de precipitare. Produs de solubilitate	63
Relația dintre variația energiei interne, căldura de reacție și lucrul mecanic	8	Reacții de identificare a unor cationi	66
Fenomene endoterme. Fenomene exoterme	9	Reacții de identificare a unor anioni	69
Entalpia de reacție	9	Aplicații – Reacții de complexare.	
Căldura de formare	11	Reacții de precipitare	72
Legea lui Hess	13	Test de evaluare	72
Determinări termochimice	17	7. Reacții acido-bazice	74
Determinarea căldurii de dizolvare	17	Soluții apoase de acizi și baze	76
Determinarea căldurii de neutralizare	18	Teoria protolitică a acizilor și bazelor	77
Determinarea căldurii de combustie	19	Acizi și baze conjugate	78
<i>*Energia în sistemele biologice</i>	21	Amfoliți acido-bazici. Caracter amfoter	79
<i>*Rolul ATP și ADP în procesele energetice din sistemele biologice</i>	21	Ionizarea apei. Produsul ionic al apei	80
Aplicații – Noțiuni de termochimie	25	Concentrația ionilor de hidrogen. <i>pH</i> -ul soluțiilor	81
Test de evaluare	27	Acizi tari și acizi slabi. Constanta de aciditate	83
3. Noțiuni de cinetică chimică	28	Baze tari și baze slabe. Constanta de bazicitate	84
Viteza de reacție	28	Calcularea <i>pH</i> -ului soluțiilor de acizi monoprolici tari și baze monoprolice tari	85
Legea vitezei de reacție	31	Calcularea <i>pH</i> -ului soluțiilor de acizi monoprolici slabi și baze monoprolice slabe	87
<i>*Energia de activare. Complex activat</i>	32	Reacția de neutralizare	92
Factorii care influențează viteza de reacție	34	Titrarea acid tare-bază tare	94
Ecuția lui Arrhenius	36	<i>*Hidroliza sărurilor</i>	96
<i>*Enzime</i>	39	Soluții tampon	100
Aplicații – Noțiuni de cinetică chimică	41	Aplicații – Reacții acido-bazice	105
Test de evaluare	42	Test de evaluare	107
4. *Mecanisme de reacție	43	8. Reacții de oxido-reducere	108
<i>Intermediari în reacțiile chimice din chimia organică.</i>		<i>*Cuplu redox</i>	110
<i>Intermediari radicalici și ionici</i>	44	<i>*Potențial de oxido-reducere standard</i>	112
<i>Clorurarea metanului</i>	46	<i>*Celule electrochimice</i>	113
<i>Sinteza acidului clorhidric</i>	47	<i>*Aplicații ale celulelor electrochimice</i>	118
<i>Clorurarea etenei cu acid clorhidric</i>	49	Electroliza	122
<i>Clorurarea catalitică a benzenului</i>	50	Electroliza apei	123
Aplicații – Mecanisme de reacție	51	<i>*Legile electrolizei</i>	124
<i>*Test de evaluare</i>	52	Aplicații ale electrolizei	126
5. Combinații complexe.		Electroliza electrolitelor în stare topită	126
Reacții de complexare	53	Electroliza soluțiilor apoase	127
Combinații complexe	53	<i>*Procese redox în chimia analitică. Volumetria bazată pe procese redox. Titrarea redox (iodometria)</i>	131
Proprietățile combinațiilor complexe	57	Aplicații – Reacții de oxido-reducere	133
Aplicații ale combinațiilor complexe. Obținerea combinațiilor complexe	58	Test de evaluare	134
		Bibliografie	135

DE CE?

Clasa a XII-a reprezintă finalizarea studiilor liceale și, în consecință, studiul chimiei trebuie să contribuie la formarea capacității de a reflecta asupra lumii, de a formula și de a rezolva probleme pornind de la relaționarea achizițiilor din domeniul chimiei cu celelalte domenii ale cunoașterii. În același timp, studiul chimiei are un rol dominant în dezvoltarea competențelor privind reușita personală și socio-profesională (comunicare, gândire critică, prelucrarea și utilizarea contextuală a unor informații complexe etc.).

Studiul chimiei din clasa a XII-a te va ajuta să înțelegi mai bine fenomene ce se petrec în jurul tău, să investighezi comportarea unor substanțe sau sisteme chimice, să aplici algoritmi de rezolvare de probleme în scopul utilizării lor în situații din cotidian, să evaluezi consecințele proceselor și acțiunii produselor chimice asupra propriei persoane și asupra mediului.

Conținuturile pe care le vei întâlni în studiul chimiei de clasa a XII-a sunt astfel structurate încât să prezinte o vedere de ansamblu asupra studiului chimiei în școală și, nu în ultimul rând, să îți explice o serie de procese biochimice ce se petrec în organismul uman.

În consecință, sistemele chimice pe care le-ai întâlnit în anii anteriori vor fi clasificate și sistematizate după diverse criterii, iar cunoștințele anterioare vor fi structurate în scopul explicării proprietăților sistemelor chimice.

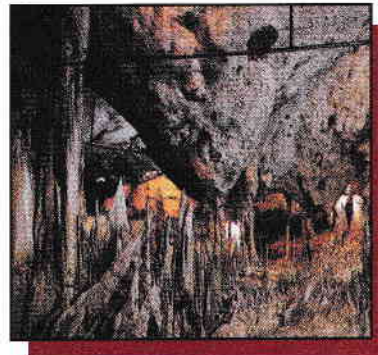
În studiul chimiei anorganice și organice ai întâlnit o serie de reacții chimice, care pot fi clasificate după mai multe criterii, după cum vei constata în paginile acestui manual.

Amintește-ți!

În clasa a IX-a, la studiul echilibrului chimic ai aflat că reacțiile chimice sunt **reacții reversibile** (care decurg în ambele sensuri) și **reacții ireversibile** (care decurg practic într-un singur sens).

După cum se știe, reacțiile reversibile sunt caracterizate de starea de echilibru, influențată de concentrația speciilor chimice care participă la echilibru, temperatură și presiune.

♦ În consecință, un criteriu pentru clasificarea reacțiilor chimice este sensul de desfășurare al acestora; astfel de reacții sunt **reversibile** și **ireversibile**.



Formarea stalactitelor și a stalagmitelor se bazează pe reacția chimică:



Chimia este constant prezentă în viața noastră cotidiană (sănătate, îmbrăcăminte, locuință, energie, transport, alimentație etc.) Pe de altă parte, ea este fundamental implicată în existența noastră propriu-zisă, pentru că reglează toate funcțiile celulare ale organismelor vii: activitatea musculară și nervoasă, digestia, respirația, reproducerea, mirosul, gustul.

Ținând cont de toate acestea „merită” chimia să-i acordăm importanța cuvenită?

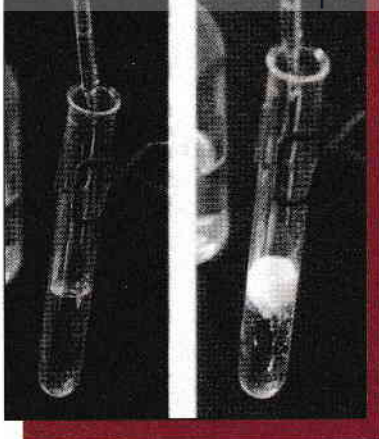
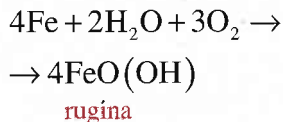


Fig. 1. Reacția dintre azotatul de argint și clorura de sodiu are loc cu formarea clorurii de argint – compus greu solubil.

Aminteste-ți!

• **ruginirea fierului:**



• **oțetirea vinului:**

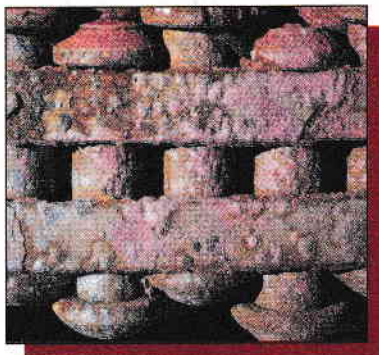
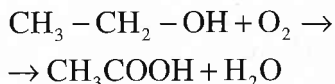


Fig. 2. Ruginirea fierului este un proces redox. Cunoașterea reacțiilor care se produc este importantă pentru identificarea metodelor de combatere a coroziunii fierului.

Un exemplu deosebit de important pentru sistemele în echilibru (reacție reversibilă) îl constituie *sinteza amoniacului*:

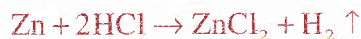


Deplasarea spre randamente optime în amoniac este influențată de concentrația componentilor, de presiune și temperatură.

Reacțiile ireversibile sunt considerate reacțiile care au loc într-un singur sens, până la consumarea completă a unuia dintre reactanți.

Echilibrul chimic se deplasează total în direcția în care din reacție se formează:

- un compus volatil, de exemplu un gaz:



- un compus greu solubil în apă (precipitat) (**fig. 1**):



- un compus foarte puțin disociat, de exemplu apă:



sau o *combinație complexă stabilă*, precum reactivul Tollens:



Acestea sunt considerate **reacții ireversibile**.

- ◆ După viteza de reacție, reacțiile se pot clasifica în:

- **Reacții lente** (ruginirea fierului (**fig. 2**), oțetirea vinului, fermentarea laptelui);

- **Reacții rapide** — sunt în general reacții ionice (exemplele de reacții ireversibile prezentate anterior).

Mai multe informații legate de viteza cu care se desfășoară unele procese chimice le vei afla în capitolul legat de *noțiuni de cinetică chimică*.

- ◆ După efectul termic care însoțește procesul chimic, reacțiile sunt:

- **Reacții exoterme** — au loc cu degajare de căldură, exemple tipice în acest sens au fost studiate la combustia (arderea) hidrocarburilor:



- **Reacții endoterme** — decurg cu absorbție de căldură:



Efectele termice care însoțesc procesele chimice cu importanță practică sau cele ce se petrec în organismele vii vor fi studiate în capitolul destinat *noțiunilor de termochimie*.

- ◆ După natura particulei transferate, reacțiile chimice se clasifică în:

- **Reacții cu transfer de protoni** — *reacții acido-bazice*
- **Reacții cu transfer de electroni** — *reacții de oxido-reducere*
- **Reacții cu transfer de ioni sau molecule** — *reacții de complexare*

Exemplele din aceste categorii sunt numeroase și vor constitui, în bună parte, studiul chimiei din clasa a XII-a, întrucât acestea reprezintă *procesele chimice fundamentale* în existența noastră, în *viața cotidiană*, în *procesele biochimice* dar și în *procesele industriale*.

DE CE?

Când mâncăm fructe, zahărul conținut în ele reacționează în corpul nostru cu oxigenul, rezultând CO_2 și H_2O . În timpul acestui proces chimic mai apare o modificare importantă: *eliberarea de energie*. Mâncarea consumată este „combustibilul” pe care corpul nostru îl folosește pentru a pune în mișcare mușchii și pentru a menține temperatura corpului în limite normale.

Exemplul dat ilustrează un principiu general, pe care l-ai mai întâlnit, și anume că reacțiile chimice *presupun modificări energetice*. Unele reacții, precum oxidarea zahărului, *eliberează energie*. Altele, cum ar fi descompunerea apei în hidrogen și oxigen, presupun *absorbția de energie*. În prezent, peste 90 % din energia produsă în societatea noastră provine din reacții chimice, îndeosebi prin arderea combustibililor (cărbuni, produse petroliere, gaze naturale).

Studiul energiei și al transformărilor ei este cunoscut sub numele de *termodinamică* (gr. „*therme*” = căldură, „*dynamis*” = putere). Acest domeniu al cunoașterii și-a pus bazele în timpul revoluției industriale, urmărindu-se legăturile dintre căldură, efort (muncă) și energia conținută în combustibil, în încercarea de a maximiza performanțele motoarelor cu aburi. *Termodinamica* este importantă atât pentru *chimie*, cât și pentru alte domenii științifice și ingineresti. Este prezentă în viața de zi cu zi, întrucât energia se folosește în producerea bunurilor, în călătorii, în comunicații, practic pretutindeni. *Termodinamica* este legată de domenii extrem de diverse și de complexe (metabolizarea alimentelor, funcționarea bateriilor, proiectarea motoarelor ș. a.).

În acest capitol vei studia *legăturile, relațiile dintre reacțiile chimice și modificările de energie*. Această parte a termodinamicii se numește *termochimie*.

Termochimia studiază efectele termice care însoțesc procesele chimice și unele procese fizico-chimice (topire, fierbere, dizolvare ș. a.).

Cunoașterea efectelor termice ce însoțesc reacțiile chimice este esențială, pe de o parte, pentru a înțelege sensul în care acestea evoluează, iar pe de altă parte, pentru a identifica noi surse de energie.



Fig. 3. Ridicarea halterelor/greutăților solicită energie sub forma lucrului mecanic necesar pentru a învinge forța gravitațională. Dacă se notează cu F forța gravitațională care acționează asupra halterelor, atunci lucrul mecanic L necesar pentru a ridica de la pământ halterele pe o distanță d este:

$$L = F \times d$$

Natura energiei

Conceptul de *materie* este ușor de înțeles întrucât *materia* poate fi văzută și atinsă. De cealaltă parte, *energia* este un concept mai abstract. Pentru a ne familiariza cu acest concept, să pornim de la o acțiune simplă care presupune consum energetic – ridicarea halterelor (**fig. 3**). Gravitația produce atracție între haltere și sol. Această atracție gravitațională este

un exemplu de *forță*. Orice „împingere” sau „tragere” efectuată asupra unui obiect constituie o *forță*. În exemplul nostru *forța de atracție gravitațională* „trage” halterele către pământ.

În chimie, studiul în acest sens se concentrează asupra altor tipuri de forțe; de exemplu, nucleele atomilor încărcate pozitiv exercită „atracție” asupra electronilor încărcate negativ. Când se ridică halterele se produce lucru mecanic care se opune forței gravitaționale. Similar, când se mărește distanța dintre proton și electron este necesar lucru pentru a înfrânge forța de atracție dintre ei.

Lucrul mecanic L consumat atunci când se deplasează obiecte împotriva unei forțe (forța gravitațională) este egal cu produsul dintre forța F și distanța d pe care se deplasează obiectul:

$$L = F \times d$$

Lucrul mecanic este un mijloc de a transfera energia care rezultă în cursul unei deplasări împotriva unei forțe. Energia, sub forma lucrului mecanic, trebuie să fie folosită pentru a deplasa un obiect contra unei forțe. Este necesar mai mult lucru pentru a ridica niște haltere grele decât unele ușoare, pentru că forța gravitațională exercitată asupra halterelor mai grele este mai mare.

În timp ce ridicăm halterele, ne încălzim. Corpul omenesc generează căldură în timpul procesului. *Căldura reprezintă energia care se transferă de la un obiect la altul din cauza diferenței de temperatură.* Pe măsură ce ne încălzim, corpul nostru cedează căldură mediului înconjurător. Prin urmare, în momentul ridicării halterelor, se consumă *energie sub formă de lucru și căldură.*

Din cele prezentate anterior se poate concluziona că *lucrul mecanic și căldura reprezintă două modalități prin care au loc schimburile de energie la nivel microscopic.*

În consecință, *energia reprezintă capacitatea de a produce lucru mecanic sau de a transfera căldură.*

Un alt aspect al conceptului de energie poate fi abordat pornind de la observația că obiectele posedă energie datorită mișcării și poziției lor. Astfel spus, obiectele sau moleculele pot avea energie sub două forme: *energie cinetică și energie potențială.*

Energia cinetică reprezintă energia de mișcare; mărimea energiei cinetice (E_c) depinde de masa m și de viteza v .

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Energia potențială este energia pe care o înmagazinează un obiect în virtutea poziției relative față de alte obiecte. Aceasta este rezultatul atracțiilor și repulsiilor obiectelor în relația cu alte obiecte. În același mod, un electron are energie potențială când se află în apropierea unui proton, datorită forței de atracție electrostatică dintre cele două particule.

Unitățile de măsură pentru energie:

• În S.I. unitatea pentru energie este *joule*, în onoarea omului de știință britanic James Prescott Joule (1818-1889) care a făcut studii despre lucru mecanic și căldură:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

O masă de 2 kg care se deplasează cu viteza de 1 m/s are o energie cinetică de 1 J:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}[2 \text{ kg} \cdot (1 \text{ m/s})^2] = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ J}$$

Un joule nu reprezintă o cantitate mare de energie și de aceea se folosește adesea kJoule:

$$1 \text{ kJ} = 1 \text{ 000 J.}$$

• Uzual, energia care însoțește reacțiile chimice se exprimă în *calorii* (nu este unitate în S.I.) utilizată în chimie, biologie, biochimie.

• *Caloria* se definește drept cantitatea de energie produsă de 1 g de apă pentru a-și mări temperatura cu 1°C:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 1 \text{ 000 cal}$$

În alte contexte, vei întâlni alte forme de energie, cunoscute sub numele de *energie chimică sau energie termică*. Aceste forme de energie pot fi asimilate ca *energie cinetică sau potențială la nivel atomic sau molecular*. De exemplu, *energia chimică* a benzinei poate fi privită ca *energie potențială* înmagazinată în aranjamentul electronilor și nucleelor atomilor din structura moleculelor ce formează benzina.

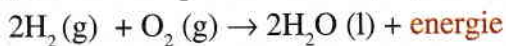
Energia termică este energia asociată mișcării moleculelor și, în consecință, poate fi interpretată ca *energie cinetică*.

Căldura reprezintă transferul de energie termică între două obiecte care au energii cinetice diferite. Energia se transferă de la obiectul mai cald (ale cărui molecule au un nivel mai mare de energie cinetică) la obiectul mai rece (ale cărui molecule au un nivel mai mic al energiei cinetice).

Modificări energetice în reacțiile chimice. Căldură de reacție

Când studiem modificările energetice ale unei reacții chimice ne focalizăm atenția asupra unei părți limitate și bine definite; partea studiată este numită *sistem*. Pentru un sistem se studiază schimbările energetice care se produc în raport cu *mediul înconjurător*. De exemplu, un amestec gazos format din H_2 și O_2 (fig. 4) constituie un *sistem* iar cilindrul și pistonul constituie o parte din *mediul înconjurător*.

Când H_2 reacționează cu O_2 se formează apă și se eliberează *energie*.



Starea inițială este caracterizată prin faptul că atomii de hidrogen, respectiv atomii de oxigen, sunt legați între ei; în *starea finală* atomii de hidrogen sunt legați de atomii de oxigen.

Căldura de reacție reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistemul de reacție și mediul înconjurător la o temperatură (t).

Căldura de reacție se determină prin diferența de energie dintre starea inițială și starea finală a sistemului.

Căldura de reacție poate fi măsurată plasând sistemul care reacționează într-un dispozitiv special numit *calorimetru* (fig. 5).

O realitate a naturii ce guvernează multe procese în chimie constă în faptul că *sistemele tind să ajungă la o stare minimă de energie*.

Energia totală a unui sistem reprezintă suma energiilor cinetice și potențiale ale tuturor componentelor sistemului.

Pentru sistemul format din H_2 și O_2 , energia totală include pe lângă modificările energetice datorate mișcării și interacției moleculelor de H_2 și O_2 și alte componente energetice ale atomilor (nucleu și electroni).

Activitate de documentare

Pornind de la faptul că cea mai mare parte a energiei de care avem nevoie pe Pământ provine de la Soare, direct sau indirect, oamenii de știință caută soluții pentru ca energia radiantă să poată fi transformată în energie electrică sau mecanică.

Caută informațiile necesare pentru a întocmi un proiect cu tema: „*Posibilități de perspectivă pentru a utiliza mai eficient energia soarelui și apelor, a vântului și mareelor*”.

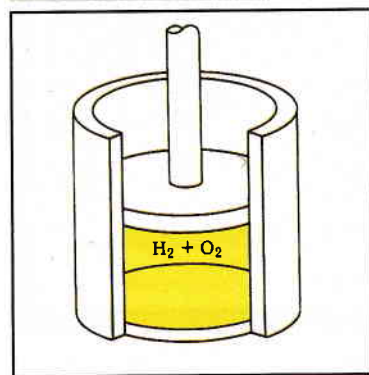


Fig. 4. Amestecul $O_2 + H_2$ constituie un sistem delimitat de mediul înconjurător.

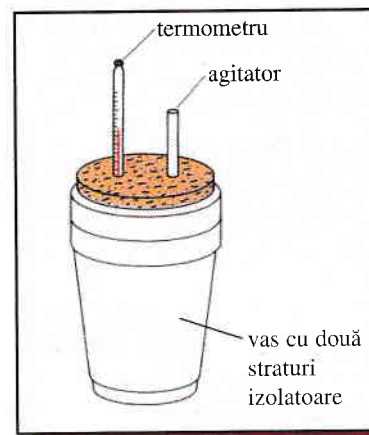


Fig. 5. Calorimetrul.

Energia internă include toate formele de energie nemăsurabile sau greu măsurabile implicate la formarea particulelor din nucleu, a nucleului însuși, a straturilor electronice ș.a. Ea include și unele tipuri de energii care pot fi măsurate, cum sunt energiile de legătură sau energiile cinetice de mișcare.

Suma tuturor formelor de energie ale unui sistem se numește *energie internă*.

Întrucât într-un sistem se produc numeroase tipuri de mișcări și interacții, nu se poate determina cu exactitate energia pentru fiecare sistem. Se pot măsura *variațiile energiei interne* care însoțesc procesele chimice și fizice.

Energia internă este o funcție de stare pentru că depinde numai de starea inițială și de starea finală a sistemului.

Se definește *variația energiei interne* (ΔE) ca diferența dintre energia internă a sistemului în starea finală (după reacție totală) și energia internă din starea inițială (la începutul reacției).

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inițial}}$$

• $\Delta E > 0$ rezultă când $E_{\text{final}} > E_{\text{inițial}}$, indică faptul că *sistemul primește energie din mediul înconjurător*.

• $\Delta E < 0$ rezultă când $E_{\text{final}} < E_{\text{inițial}}$, indică faptul că *sistemul cedează energie mediului înconjurător*.

În reacțiile chimice *starea inițială se referă la reactanți, iar starea finală se referă la produșii de reacție*.

Când H_2 reacționează cu O_2 formând apă, sistemul pierde energie; energia produșilor este mai mică decât cea a reactanților și ΔE are valoare negativă (**fig. 6**).

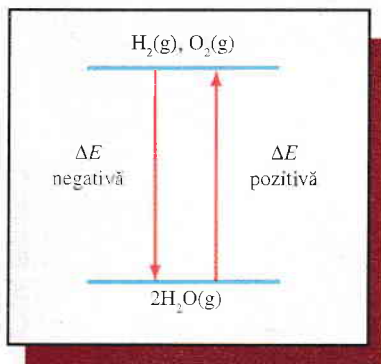


Fig. 6. Când H_2 reacționează cu O_2 , sistemul pierde energie.

Relația dintre variația energiei interne, căldura de reacție și lucrul mecanic

După cum s-a precizat în paginile anterioare, sistemele pot schimba *energie* cu mediul înconjurător prin două căi: *căldură sau lucru mecanic*. Când un sistem este supus unor transformări fizice sau chimice, modificările care însoțesc *variația energiei interne* (ΔE), se datorează *căldurii primite sau cedate de sistem mediului înconjurător*, (Q) și *lucrului mecanic efectuat* (L), reprezentată schematic în **figura 7**.

$$\Delta E = Q + L$$

Căldura primită de sistem din mediul înconjurător are *semn pozitiv* ($Q > 0$); atât căldura primită de sistem cât și lucrul efectuat duc la creșterea energiei interne (**fig. 7**).

Pe de altă parte, *căldura pierdută de sistem* ($Q < 0$), cedată mediului înconjurător, și lucrul mecanic efectuat determină scăderea energiei interne.

De exemplu, dacă sistemul absoarbe 50 J sub formă de căldură și efectuează un lucru mecanic de 10 J, atunci $\Delta E = 50 - 10 = 40$ J.

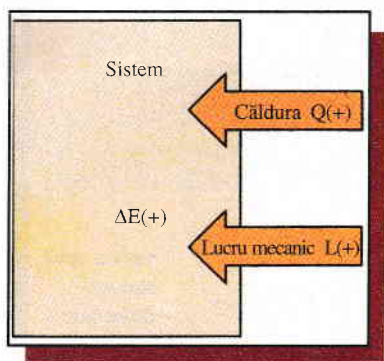


Fig. 7. Relația dintre L și Q .

Din cele prezentate anterior, se deduce că *fenomenele fizice și chimice sunt însoțite de absorbție sau degajare de căldură*.

Astfel, când are loc o reacție chimică sau o transformare fizică în urma căreia *sistemul absoarbe căldură, procesul este endoterm („endo”* — prefix care înseamnă „înăuntru”). Dacă are loc o reacție chimică sau o transformare fizică în urma căreia *sistemul cedează căldură, procesul este exoterm („exo”* — prefix care înseamnă „în afară”).

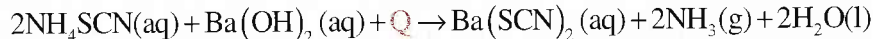
Amintește-ți!

În clasa a IX-a, la studiul fenomenului de dizolvare, ai aflat că dizolvarea poate fi exotermă sau endotermă, atât pentru substanțele ionice, cât și pentru compușii moleculari.

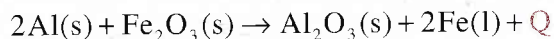
De exemplu, la dizolvarea clorurii de amoniu, NH_4Cl , în apă, temperatura soluției scade — dizolvare endotermă; când se dizolvă acidul sulfuric, H_2SO_4 în apă, temperatura soluției crește — dizolvare exotermă.

Reacția dintre soluțiile de sulfocianură de amoniu, NH_4SCN , și hidroxid de bariu, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, are loc cu absorbție de căldură, deci este o *reacție endotermă*; ca urmare a acestei reacții, temperatura scade de la 20°C la -9°C (**fig. 8**).

Ecuatia termochimică a procesului se scrie:



Reacția dintre pulberea de aluminiu și oxidul de fier (III) este o *reacție puternic exotermă*; odată pornită, reacția are loc rapid (**fig. 9**):



Entalpia de reacție

Cea mai mare parte a transformărilor fizice și chimice, inclusiv cele ale sistemelor vii, are loc la *presiunea constantă* a atmosferei terestre. Astfel, marea majoritate a reacțiilor chimice ce se petrec în laborator au loc în vase deschise către atmosferă, prin urmare la *presiune constantă*.

Când este vorba despre căldura absorbită/cedată la presiune constantă, chimiștii folosesc o mărime specială, numită *entalpie*, notată cu H (grec. *enthalpein* = a încălzi).

Entalpia de reacție reprezintă variația de căldură a reacțiilor chimice la presiune constantă.

Entalpia unui sistem nu se poate măsura, dar se poate evalua și calcula *variația de entalpie, ΔH* . Variația de entalpie a unui proces este egală cu căldura primită sau cedată de sistem la presiune constantă:

$$\Delta H = Q_p$$

Dacă procesele chimice au loc în recipiente deschise, cea mai mare parte din energia pierdută/primită de sistem se găsește sub formă de căldură; numai cantități mici de căldură sunt implicate în expansiunea sau contracția sistemului. Astfel, căldura pierdută/primită reprezintă baza modificării energetice a sistemului.

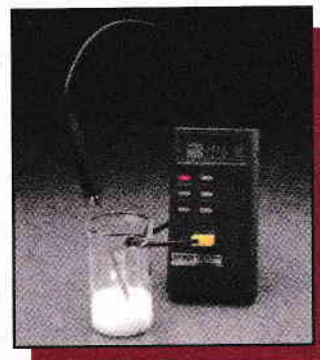


Fig. 8. Reacția endotermă dintre NH_4SCN și $\text{Ba}(\text{OH})_2$; temperatura scade de la 20°C la -9°C .



Fig. 9. Reacția exotermă dintre Al și Fe_2O_3 , cunoscută sub denumirea de „reacție termită”, decurge violent după momentul declanșării.

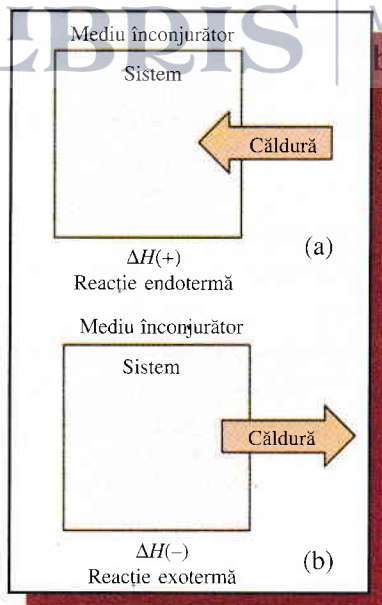


Fig. 10. (a) Sistemul absoarbe căldură, $\Delta H > 0$
 (b) Sistemul cedează căldură, $\Delta H < 0$

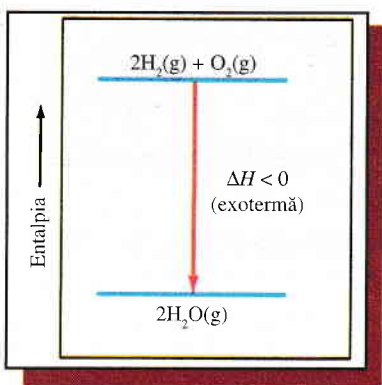


Fig. 11. Diagrama energetică arată că reacția dintre H_2 și O_2 este exotermă.

Știați că ...

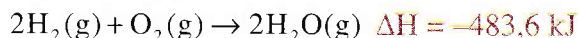
... exploziile dezastruoase produse la bordul aeronavei germane Hindenburg (1937) și al navei spațiale Challenger (1986) au fost cauzate de reacția exotermă și deosebit de rapidă, la temperaturi crescute, dintre H_2 și O_2 (H_2 este un excelent combustibil).

Variația de entalpie, ΔH , reprezintă diferența dintre entalpia sistemului la sfârșitul reacției și la începutul acesteia.

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} \Rightarrow \Delta H = H_{\text{produsi}} - H_{\text{reactanți}}$$

- Când $H_{\text{produsi}} > H_{\text{reactanți}}$, $\Delta H > 0 \Rightarrow$ sistemul a primit căldură din mediul exterior; a avut loc un proces endoterm (fig. 10, a)
- Când $H_{\text{produsi}} < H_{\text{reactanți}}$, $\Delta H < 0 \Rightarrow$ sistemul a cedat căldură mediului exterior; a avut loc un proces exoterm (fig. 10, b)

De exemplu, sinteza apei din elemente este un proces exoterm (fig. 11); ecuația termochimică este:



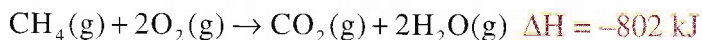
Semnul negativ de la ΔH indică faptul că reacția este exotermă.

Combustia H_2 este exotermă, fapt care arată că produșii de reacție au o entalpie mai mică decât reactanții.

Pentru calcule bazate pe variația de entalpie a reacțiilor chimice, trebuie ținut cont de unele caracteristici ale entalpiei:

♦ **Entalpia este o proprietate extensivă**, adică mărimea ΔH este direct proporțională cu cantitatea de reactanți consumată în proces.

De exemplu, la combustia unui mol de CH_4 s-a determinat experimental că se degajă o cantitate de căldură de 802 J.



Întrucât combustia unui mol de CH_4 cu 2 moli O_2 produce 802 kJ, se deduce că la combustia, de exemplu, a 3 moli de CH_4 se va degaja o cantitate de căldură de 3 ori mai mare.

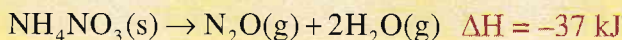
Astfel, într-o reacție chimică **variația de entalpie depinde de numărul de moli al fiecărui component participant la reacție.**

$$\Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r$$

unde n_p este numărul de moli ai produșilor; H_p = entalpiile produșilor de reacție; n_r = numărul de moli ai reactanților; H_r = entalpiile reactanților.

Activitate individuală

1. Calculați cantitatea de căldură care se degajă la arderea a 6,4 g metan. ($\Delta H_{CH_4} = -802 \text{ kJ/mol}$)
2. Azotatul de amoniu se descompune conform reacției:

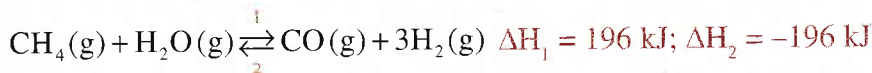


Calculează cantitatea de căldură care se produce când se descompun 25 g NH_4NO_3 .

R 1. -320,8 kJ; 2. -11,6 kJ.

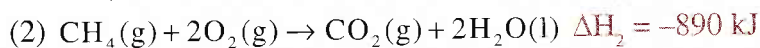
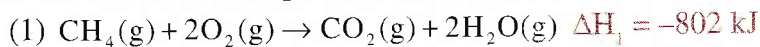
♦ *Variația de entalpie a unei reacții este egală ca mărime dar de semn contrar cu ΔH pentru reacția inversă.*

De exemplu, pentru reacția dintre CH_4 și vaporii de apă se reprezintă echilibrul (fig. 12):



♦ *Variația de entalpie a unei reacții depinde de starea de agregare a reactanților și produșilor.*

De exemplu, dacă la combustia CH_4 apa este lichidă, variația entalpiei este diferită de cea în care apa este în stare gazoasă.



Se observă că la transformarea (2) se degajă o cantitate mai mare de căldură; diferența se datorează căldurii degajate când apa trece din stare gazoasă în stare lichidă.

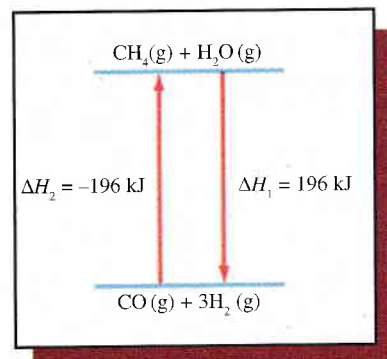


Fig. 12. Variația de entalpie în reacția dintre metan și vaporii de apă.

Căldura de formare

Modificarea (variația) de entalpie care apare la formarea unui anumit compus din elementele sale componente este o mărime foarte utilă când trebuie să comparăm între ele reacții sau să efectuăm unele calcule termochimice.

Pentru a facilita compararea semnificativă a valorilor ΔH ale diferitelor reacții, chimiștii au căzut de acord să stabilească o serie de **stări standard**. Pentru elemente, *stările standard* alese sunt acele forme fizice ale elementului care sunt stabile la **presiunea de 1 atm și temperatura de 25°C**.

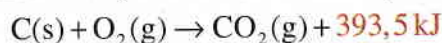
Convențional, *entalpia unui element în condiții standard este considerată nulă*.

Variația de entalpie a sistemului în reacția de sinteză a unui mol de substanță din elementele componente în starea lor standard reprezintă căldura de formare (entalpia de formare).

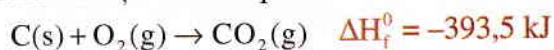
Entalpia de formare standard se notează cu ΔH_f^0 , se exprimă în **kJ/mol** și este tabelată la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm.

De exemplu, la formarea unui mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ în condiții standard, prin arderea unui mol de carbon (grafit) cu un mol de oxigen, sistemul cedează 393,5 kJ.

Ecuatia termochimică a procesului de ardere puternic exoterm este:



Dacă se indică variația de entalpie:



Variațiile de entalpie, ΔH , sunt tabelate în funcție de natura transformării fizice sau chimice; de exemplu, există tabele pentru entalpiile de vaporizare (ΔH_v , pentru a transforma lichidele în gaze), entalpiile de ardere (ΔH , pentru arderea unei substanțe în O_2) ș.a.

Un loc deosebit de important în categoria datelor termochimice îl reprezintă valorile entalpiilor de formare.

Calcululele termochimice necesare în industria chimică, în biochimie, în procesele de combustie utilizează valorile entalpiilor standard.

• În cazul compuşilor, **starea standard** reprezintă starea fizică (solidă, lichidă sau gazoasă) indicată prin simbolul care urmează formula compusului la presiune de 1 atm și la temperatura de 25°C.

• Dacă o substanță există în mai multe stări se alege ca stare standard forma cea mai stabilă.

• În cazul soluțiilor, ca stare standard se consideră soluțiile de concentrație 1M.

Se observă că între valoarea entalpiei și a căldurii de reacție există relația:

$$\Delta H = -Q.$$

În funcție de stabilirea semnelor efectului termic în raport cu sistemul de reacție sau cu mediul exterior se stabilesc relațiile:

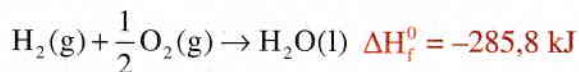
• **semnul variației de entalpie se stabilește în raport cu sistemul;** dacă sistemul absoarbe căldură, efectul termic se consideră pozitiv ($\Delta H > 0$), iar când sistemul cedează căldură efectul termic este negativ ($\Delta H < 0$);

• **semnul căldurii de reacție se stabilește în raport cu mediul exterior;** dacă mediul exterior cedează căldură sistemului de reacție, semnul efectului termic este considerat negativ ($Q < 0$), iar dacă mediul exterior primește căldură de la sistemul de reacție, efectul termic este pozitiv ($Q > 0$).

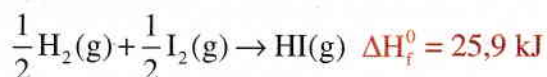
În consecință, **entalpia de formare** a unui mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ în condiții standard are valoarea **-393,5 kJ**.

Pornind de la realitatea naturii ce guvernează transformările chimice, ce constă în faptul că **sistemele tind să ajungă la o stare minimă de energie**, în funcție de valorile căldurilor de formare ale substanțelor se pot formula concluzii asupra **stabilității acestora**.

Astfel, în reacția de sinteză a apei din elemente se degajă căldură; în consecință, energia potențială a sistemului scade și conform principiului stării minime de energie, sistemul trece într-o stare mai stabilă ($\Delta H_f^0 < 0$).



Sinteza acidului iodhidric (HI) din elemente este un proces endoterm; sistemul absoarbe căldură și entalpia de formare a HI este mai mare ca a elementelor din care rezultă:



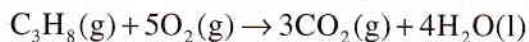
În consecință, sistemul este mai puțin stabil întrucât energia sa a crescut; formarea HI are loc cu absorbție de energie din mediul înconjurător.

Cu cât entalpia de formare (ΔH_f^0) a unei substanțe este mai mică (negativă), cu atât substanța este mai stabilă (tabelul 1).

Entalpia de formare se utilizează pentru determinarea variației de entalpie a reacțiilor; în acest sens se folosește relația deja cunoscută:

$$\Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r$$

De exemplu, pentru reacția de ardere a propanului se poate calcula căldura de combustie stabilind valorile ΔH_f^0 din **tabelul 1**.



$$\Delta H = [3\Delta H_{f(\text{CO}_2)}^0 + 4\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})}^0] - [\Delta H_{f(\text{C}_3\text{H}_8)}^0 + 5\Delta H_{f(\text{O}_2)}^0]$$

Pentru O_2 , $\Delta H_{f(\text{O}_2)}^0 = 0$.

$$\Delta H = [3(-393,5 \text{ kJ}) + 4(-285,8 \text{ kJ})] - [1 \cdot (-103,85 \text{ kJ}) + 5 \cdot 0 \text{ kJ}] = (-2324 \text{ kJ}) - (-103,85 \text{ kJ}) = -2220 \text{ kJ}$$

Activitate individuală

1. Compară cantitatea de căldură produsă la arderea unui gram de propan, C_3H_8 (**fig. 13**), cu căldura produsă la arderea unui gram de benzen, C_6H_6 .

2. Utilizând entalpiile de formare din **tabelul 1**, calculează variația de entalpie la combustia unui mol de etanol.

