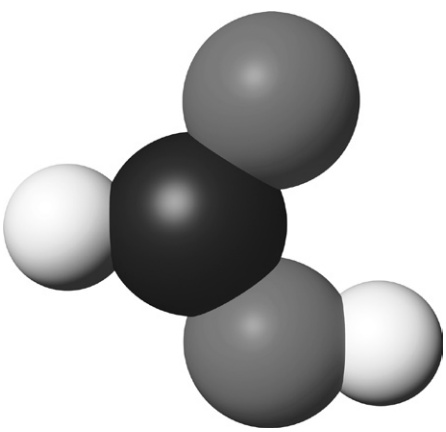
MINISTERUL EDUCAȚIEI AL REPUBLICII MOLDOVA

Galina Dragalina, Nadejda Velișco,
Petru Bulmaga, Mihai Revenco

CHIMIE

Manual pentru clasa a XII-a

PROFIL REAL
PROFIL UMANIST



Editura ARC

Manualul a fost aprobat prin Ordinul nr. 510 din 13 iunie 2011 al Ministrului Educației al Republicii Moldova. Manualul este elaborat conform Curriculumului disciplinar (aprobat în anul 2010) și finanțat din resursele Fondului Special pentru Manuale.

Acest manual este proprietatea Ministerului Educației al Republicii Moldova.

Școala _____

Manualul nr. _____

Anul de folosire	Numele de familie și prenumele elevului	Anul școlar	Aspectul manualului	
			la primire	la returnare
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				

- Dirigintele controlează dacă numele elevului este scris corect.
- Elevul nu trebuie să facă niciun fel de însemnări în manual.
- Aspectul manualului (la primire și la returnare) se va aprecia: *nou, bun, satisfăcător, nesatisfăcător.*

Comisia de evaluare: *Ecaterina Șoitu,* prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Gheorghe Asachi", Chișinău; *Galina Dâmovscaia,* prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Vasile Lupu", Chișinău; *Alina Buga,* doctor în pedagogie, prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Vasile Alecsandri", Ungheni; *Valeriu Gorincioi,* prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Mihail Sadoveanu", Călărași; *Violeta Druță,* prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Mihai Eminescu", Chișinău.

Redactor coordonator: *Tatiana Litvinova,* prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Titu Maiorescu", Chișinău.

Redactori: *Elena Oteanu, Lucia Țurcanu, Adrian Ciubotaru*
Coperta și concepția grafică: *Mihai Bacinschi*
Tehnoredactare: *Marian Motrescu*
Desene: *Vitalie Stelea*

Editura Arc, str. G. Meniuc nr. 3, Chișinău;
Tel.: (+37322) 73-36-19, 73-53-29; fax: (+37322) 73-36-23; e-mail: info.edituraarc@gmail.com; www.edituraarc.md

Editura Arc se obligă să achite deținătorilor de copyright care încă nu au fost contactați costurile de reproducere a imaginilor folosite în prezenta ediție.

Reproducerea integrală sau parțială a textului și ilustrațiilor din această carte este posibilă numai cu acordul prealabil scris al deținătorilor de copyright.

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții din RM

Chimie: Manual pentru clasa a 12-a: Profil real. Profil umanist / Galina Dragalina, Nadejda Velișco, Petru Bulmaga [et al.]; comisia de evaluare: Ecaterina Șoitu [et al.]; Min. Educației al Rep. Moldova. – Ed. a 2-a. – Chișinău: Arc, 2017 (Tipogr. „Balacron"). – 192 p.

Apare cu sprijinul financiar al Fondului Special pentru Manuale. – 17000 ex.

ISBN 978-9975-0-0006-2.

54(075.3)
C 50

© Galina Dragalina, Nadejda Velișco, Petru Bulmaga, Mihai Revenco, 2011, 2017
© Editura Arc, 2011, 2017

Imprimat la Tipografia „Balacron". Com. nr. 733

ISBN 978-9975-0-0006-2

DRAGI ELEVI,

Cursul de *Chimie* în clasa a XII-a cuprinde mai multe compartimente ale acestei discipline.

În conformitate cu actualul Curriculum, *chimia organică* pentru liceu se studiază în clasele a XI-a și a XII-a. Corespunzător, ea este expusă în două manuale de chimie și este propusă în mod diferențiat elevilor de la profilurile real și umanist.

Cu ce veți începe studierea chimiei în clasa a XII-a?

Prima etapă presupune tradiționala *Recapitulare* a cunoștințelor acumulate în clasa a XI-a la capitolul *Legătura genetică dintre hidrocarburi și derivații lor*. Elevii de la profilul real vor încheia recapitularea cu tema *Acizii carboxilici și esterii*, iar cei de la profilul umanist – cu tema *Aminele, anilina*.

Pe parcursul întregului an de învățământ, elevii de la profilul umanist vor studia doar capitolele de *chimie organică*. Cei de la profilul real vor avea o sarcină mai complexă. Ei vor învăța *Compușii organici cu importanță vitală*, după care vor studia anumite teme ce țin de *tehnologia chimică* și de *chimia analitică*. Sarcina acestor compartimente este de a familiariza elevii cu cele mai importante procese din industria chimică și cu unele elemente de analiză chimică, care stau la baza controlului analitic al calității materiei prime, al produsului finit și al mediului ambiant.

Pentru a vă ajuta să înțelegeți mai profund locul și rolul chimiei în viața noastră, autorii au introdus, la finele manualului, două capitole originale:

– *Diversitatea și unitatea chimică a lumii substanțelor;*

– *Chimia în viața societății.*

Vă dorim succes!

Autorii

CUPRINS

Recapitulare 7

I.1. Clasificarea compușilor organici 7
I.2. Nomenclatura 8
I.3. Omologia și izomeria 8
I.4. Relațiile dintre structura și proprietățile compușilor organici 9
I.5. Legătura genetică dintre clasele de compuși organici studiați 12
I.6. Modele de rezolvare a exercițiilor și problemelor 12

Capitolul 1. Aldehide. Acizi carboxilici. Esteri 15

1.1. Aldehidele 15
1.1.1. Caracterizarea generală. Metodele de obținere 15
1.1.2. Proprietățile aldehidelor și utilizarea lor. 17
Experiența de laborator nr. 1. *Oxidarea aldehidelor*. 18
1.2. Acizii monocarboxilici saturați (alcanoici) 21
1.2.1. Caracterizarea generală. Metodele de obținere 21
1.2.2. Proprietățile acizilor alcanoici și utilizarea lor 23
Experiența de laborator nr. 2. *Studierea proprietăților acidului acetic* 24
1.3. Esterii 27

Capitolul 2. Compuși organici de importanță vitală și industrială 30

2.1. Grăsimile 30
2.1.1. Structura și proprietățile grăsimilor 30
2.1.2. Importanța grăsimilor. Săpunurile și detergenții 33
Experiența de laborator nr. 3. *Studierea proprietăților săpunului și ale detergenților sintetici* 36
2.2. Hidrații de carbon (zaharidele sau glucidele) 37
2.2.1. Glucoza 38
2.2.2. Fructoza 40
2.2.3. Zaharoza 42
2.2.4. Amidonul 43
2.2.5. Celuloza 47
*Experiența de laborator nr. 4. *Solubilitatea hidraților de carbon. Identificarea glucozei și a amidonului* . 49
2.3. Aminoacizii și proteinele 51
2.3.1. Aminoacizii 51
2.3.2. Proteinele 54
Lucrarea practică nr. 1. *Identificarea proteinelor în produsele alimentare (albuș de ou, carne)* 59
***2.4. Noțiuni de vitamine și fermenți (enzime)** 61
2.4.1. Vitaminele 61
2.4.2. Enzimele (fermenții) 62
2.5. Compușii macromoleculari sintetici 64
2.5.1. Caracterizarea generală a polimerilor 65
2.5.2. Materialele polimerice 67
Lucrarea practică nr. 2. *Studierea proprietăților compușilor macromoleculari* 70

Capitolul 3. Generalizarea cursului de chimie organică 72

3.1. Corelația compoziție-structură-proprietăți 72
3.2. Relația dintre structura și proprietățile compușilor organici și anorganici 73
Lucrarea practică nr. 3. *Generalizarea cunoștințelor din cursul de* chimie organică 74
3.3. Elaborarea lucrării: *Chimia organică în creația liceenilor 76

Capitolul 4. Reacțiile în producerea chimică . . . 78
4.1. Legitățile decurgerii reacțiilor chimice . . . 78
4.1.1. Clasificarea reacțiilor chimice . . . 78
4.1.2. Reacții exo- și endoterme. Efectele termice ale reacțiilor . . . 80
4.1.3. Viteza reacțiilor chimice. Sisteme omogene și eterogene . . . 83
4.1.4. Factorii ce influențează viteza reacției chimice . . . 84
4.1.5. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție . . . 86
4.1.6. Noțiunea de cataliză . . . 87
4.1.7. Procese chimice reversibile și ireversibile. Echilibrul chimic . . . 89
4.1.8. Legea acțiunii maselor. Factorii ce influențează deplasarea echilibrului chimic. Principiul Le Châtelier . . . 90
4.1.9. Rezolvarea problemelor cu aplicarea noțiunii de parte de masă/ de volum al randamentului produsului de reacție . . . 93
4.2. Tehnologia chimică . . . 97
4.2.1. Noțiuni generale . . . 97
4.2.2. Materia primă . . . 97
4.2.3. Caracteristicile reacțiilor chimice folosite în procesele tehnologice . . . 99
4.2.4. Condițiile optime de realizare a procesului chimic cu un randament maximal . . . 99
4.2.5. Producerea varului nestins . . . 102
4.2.6. Producerea etanolului . . . 105
4.2.7. Producerea fontei și oțelului (noțiuni elementare) . . . 107
4.2.8. Producerea cimentului și a sticlei . . . 109
4.2.9. Produse petroliere. Procese chimice de obținere . . . 111
4.2.10. Soluționarea problemelor de utilizare a deșeurilor și de ocrotire a mediului . . . 115

Capitolul 5. Noțiune de analiză chimică . . . 117
5.1. Reacțiile analitice. Semnalul analitic . . . 119
5.1.1. Reactivi analitici . . . 120
5.2. Soluțiile. Compoziția și concentrația soluțiilor . . . 121
5.2.1. Tipuri de soluții . . . 121
5.2.2. Metode de exprimare a compoziției și concentrației soluțiilor . . . 122
5.3. Teoria disociației electrolitice . . . 127
5.3.1. Procese ce au loc la dizolvarea substanțelor în apă . . . 127
5.3.2. Reacții în soluții de electroliți . . . 128
5.3.3. Concentrația ionilor în soluții . . . 130
5.4. Echilibre în sisteme eterogene . . . 131
5.4.1. Solubilitatea. Produsul de solubilitate . . . 131
5.4.2. Condiții de formare a precipitatelor . . . 133
5.5. Echilibrul chimic la disocierea electroliților slabi . . . 136
5.5.1. Caracteristicele cantitative ale procesului de disociere electrolitică . . . 137
5.5.2. Disocierea apei. Produsul ionic al apei . . . 139
5.5.3. Indicele de hidrogen pH . . . 142
Experiența de laborator nr. 5. *Determinarea mediului soluțiilor apoase* . . . 145

Capitolul 6. Noțiune de analiză calitativă . . . 147
6.1. Clasificarea acido-bazică a cationilor în analiza calitativă . . . 147
6.2. Reacții de identificare a cationilor . . . 149
Lucrarea practică nr. 4. *Efectuarea reacțiilor de identificare a cationilor* Pb^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, NH_4^+ . . . 153
6.3. Clasificarea anionilor în grupe analitice. Reactivii de grupă . . . 153
Experiența de laborator nr. 6. *Efectuarea reacțiilor de identificare a anionilor* Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} . . . 154
Lucrarea practică nr. 5. *Identificarea ionilor din amestec* . . . 156

Capitolul 7. Analiza cantitativă. Titrimetria (volumetria) 158
7.1. Metode titrimetrice (volumetrice) de analiză. Generalități 158
7.1.1. Măsurarea volumelor în metodele titrimetrice și erorile posibile 160
7.1.2. Efectuarea unei operații de titrare 162
7.1.3. Soluții standard. Prepararea soluțiilor titranților 163
7.1.4. Calcule în metoda volumetrică 164
7.2. Titrimetria acido-bazică. Soluții standard 166
Lucrarea practică nr. 6. *Prepararea unei soluții standard de HCl* 167
Lucrarea practică nr. 7. *Determinarea durității temporare a apei* 168
Lucrarea practică nr. 8. *Determinarea acidității totale a laptelui pentru consum* 169
Capitolul 8. Diversitatea și unitatea chimică a lumii substanțelor 173
8.1. Unitatea substanțelor anorganice și organice 173
8.1.1. Compoziția, structura și clasificarea compușilor 173
8.1.2. Tipurile legăturii chimice 174
8.1.3. Nomenclatura compușilor anorganici și organici 177
8.1.4. Fenomene de alotropie și izomerie 177
8.1.5. Tipuri de reacții în chimia anorganică și organică 179
8.1.6. Utilizarea compușilor anorganici și organici 180
8.2. Legătura genetică în chimia anorganică și organică 181
Capitolul 9. Chimia în viața societății 184
9.1. Chimia în activitatea cotidiană 184
9.2. Chimia și produsele alimentare 185
9.3. Chimia și produsele farmaceutice 187
9.4. Chimia și produsele de igienă și cosmetice 188
9.5. Chimia și calitatea vieții 190

SEMNIFICAȚIA SIMBOLURILOR

Noțiuni-cheie
Noțiune de bază din text

* Conținut și sarcini obligatorii pentru profilul real

** Material suplimentar pentru profilul real (la discreția profesorului)

Știați că...
Informație pentru îmbogățirea cunoștințelor

Sarcini imediate
Soluționarea sarcinii asigură trecerea la următorul conținut

Definiție de reținut

Experiență demonstrativă

Informație pentru elevii pasionați de chimie

Lucru în echipă
Realizarea sarcinilor de un grup de elevi

Să reținem!
Informație generalizatoare la sfârșitul temei

Remarcă
Constatarea faptelor, a fenomenelor chimice etc.

Amintiți-vă
Cunoștințe acumulate anterior

Experiențe de laborator sau lucrări practice

Efectuarea reacțiilor de identificare

RECAPITULARE

După studierea acestui capitol, veți fi capabili:

- să comparați compușii organici studiați (alcanii, alchenele, alchinele, alcoolii, aminele, *alcanalii, *acizii alcanoici) după compoziție, structură, proprietăți, utilizare;
- să exemplificați legătura genetică dintre compușii organici studiați (prin scheme de reacții și transformări chimice);
- să rezolvați exerciții și probleme ce țin de caracterizarea, nomenclatura, omologia, izomeria, de stabilirea proprietăților compușilor studiați și de obținerea lor.

Legătura genetică dintre hidrocarburi și derivații lor

I.1. Clasificarea compușilor organici

Pe parcursul studierii chimiei organice în clasa a XI-a, am constatat că „lumea" compușilor organici este foarte numeroasă și diversă, am stabilit cauzele acestei diversități și am încercat să ne orientăm în *haosul* alcătuit din mai mult de 12 milioane de compuși organici.

Fundamentul compușilor organici îl constituie *hidrocarburile*. De la diversele *tipuri de hidrocarburi* (saturate, nesaturate, aromatice), prin înlocuirea unuia sau a câtorva atomi de hidrogen din molecula lor cu alți atomi sau grupe de atomi, numite *grupe funcționale* (de exemplu –OH, $–NO_2$, $–NH_2$), se obțin derivați ai hidrocarburilor sau *clase de compuși organici.* Astfel, de la alcani, înlocuind un atom de hidrogen H prin grupa OH sau, respectiv, NO_2, NH_2, CH=O ș.a., rezultă *clasele*: alcanoli, nitroalcani, aminoalcani, *alcanali etc. În mod similar, se pot forma diverse clase de compuși în bază de alchene, alchine, arene ș.a.

Să încercăm a exemplifica cele expuse mai sus în formă generală: să efectuăm o clasificare simplă pe baza alcanilor, clasificare sub forma unui tabel, la care vom putea reveni și atunci când vom studia materia nouă din clasa a XII-a.

Drept călăuză de ordonare ne va servi, pe orizontală, structura celor mai simple substanțe pe clase de compuși (după grupele funcționale ce le conțin), iar pe verticală – aranjarea ascendentă în serii omoloage pentru majoritatea claselor de compuși, ținându-se cont și de fenomenul izomeriei. În formă simplă se obține un tabel cu următorul început:

	Alcani (C_nH_{2n+2})	Halogeno-alcani	Alcanoli	Alchilamine	*Alcanali
Omologi, izomeri	CH_4	CH_3Cl	CH_3OH	$CH_3–NH_2$	H–CH=O
	C_2H_6	C_2H_5Cl	C_2H_5OH	$C_2H_5–NH_2$	$CH_3–CH=O$
	C_3H_8	C_3H_7Cl	C_3H_7OH	$C_3H_7–NH_2$	$C_2H_5–CH=O$
	...	...	...	...	...

Să ne încercăm competențele

Transcrieți acest tabel pe o coală mare de hârtie, completați-l cu formulele generale, cu structurile unor noi omologi și izomeri (pe verticală), cu alte clase de compuși (nitroalcani ș.a.), apoi denumiți tabelul (de ex. ***Tabelul clasificării, realizat de Ursu T.****).*

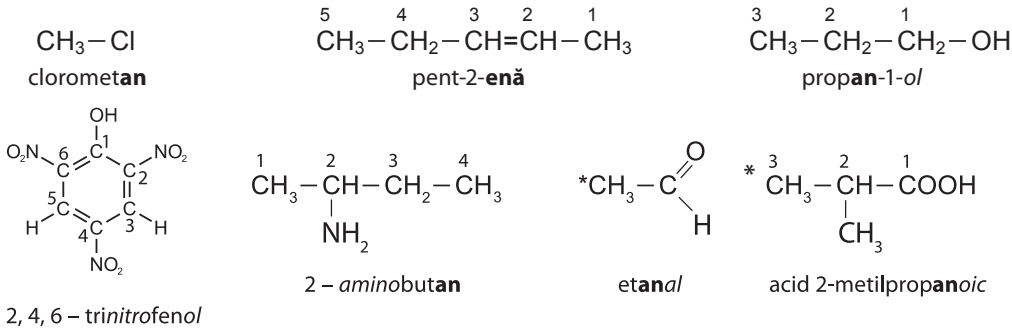
Acest tabel se aseamănă cu o „poartă deschisă“ spre alți compuși, de care am luat cunoștință parțial în clasa a XI-a, iar alții vor fi studiați în manualul de față. Compușii organici cunoscuți au fost descriși în literatura de specialitate. Probabil, există în natură sau pot fi obținute pe cale chimică și alte substanțe, care încă nu au fost descoperite. Să acceptăm tabelul respectiv ca pe o *cale spre infinit,* deoarece nimeni nu poate spune care este limita de jos sau cea din dreapta a tabelului. Cu certitudine, vor fi descoperite noi substanțe în tipurile de hidrocarburi sau în clasele cunoscute deja, sau vor fi constituite noi clase de compuși organici.

I.2. Nomenclatura

În chimie, *nomenclatura* este modalitatea de a numi substanțele. Există mai multe tipuri de nomenclaturi. Noi o cunoaștem pe cea *istorică*, ce conține nume acordate sporadic sau nume de proveniență grecească și este legată de condițiile descoperirii substanței, și cea *contemporană (sistematică* sau IUPAC*),* care constituie o sistematizare științifică ce permite numirea substanței după componentele structurii și, invers, scrierea formulei de structură a substanței după denumirea acesteia.

La baza oricăror clase de compuși stau diversele tipuri de hidrocarburi. Rădăcina care indică numărul atomilor de carbon în denumirea lor este aceeași (C_1 – *met,* C_2 – *et,* C_3 – *prop*, C_4 – *but,* C_5 – *pent* etc.), iar terminațiile diferă: *an* înseamnă hidrocarburi saturate; *enă* – cu legătură dublă, *ină* – cu legătură triplă. Pentru derivații hidrocarburilor (numiți și *clase de compuși*) denumirea grupei funcționale este situată fie în fața denumirii hidrocarburii (*halogeno; nitro; amino*), fie la sfârșitul denumirii hidrocarburii (*ol, al/ onă, oic),* marcându-se, dacă e nevoie, locul aflării grupei sau a legăturii multiple și numărul lor (*di-, tri-,* dacă sunt 2-3). Numerotarea catenei carbonice începe din capătul unde e mai aproape ramificarea sau/ și grupa funcțională. De exemplu:

Denumirile sistematice



I.3. Omologia și izomeria

Se numesc *omologi* compușii asemănători după compoziție, structură și proprietăți, care se deosebesc între ei prin una sau mai multe grupe CH_2. *Omologia* este fenomenul de existență a omologilor. Cunoscând câteva substanțe de acest fel, putem alcătui și caracteriza diferiți reprezentanți din seria omoloagă a hidrocarburilor sau a clasei respective de compuși.

Izomeri sunt substanțele cu aceeași compoziție moleculară, dar cu structură și proprietăți diferite. *Izomeria* este fenomenul de existență a izomerilor.

Fenomenele izomeriei și omologiei explică multitudinea și diversitatea substanțelor organice. Pe parcursul studierii chimiei organice am însușit principalele tipuri de izomerie.

1) *Izomeria de ramificare a catenei (izomerie de catenă)*

Exemple: a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ și $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

b) $CH_3-CH_2-CH_2-CH=O$ și $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=O$

2) *Izomeria de poziție (a legăturii multiple sau a grupei funcționale, ori de aranjare reciprocă a acestora)*

Exemple: a) $CH_3-CH=CH-CH_3$ (but-2-enă) și $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (but-1-enă)

b) $\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_3$ (propan-1-ol) și $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ (propan-2-ol)

*3) *Izomeria de funcțiune,* izomerii fiind reprezentanți ai diverselor tipuri de hidrocarburi sau clase de compuși organici

Exemple: a) $CH_2=CH-CH=CH_2$ (alcadienă) și $CH\equiv C-CH_2-CH_3$ (alchină)

b) CH_3-CH_2-OH (alcool) și CH_3-O-C (eter)

I.4. Relațiile dintre structura și proprietățile compușilor organici

Hidrocarburile saturate. Alcanii și *cicloalcanii, în condiții obișnuite, sunt stabili din punct de vedere chimic, deoarece reprezintă hidrocarburi saturate și nu conțin grupe funcționale active, iar legăturile chimice C–C și C–H sunt slab polarizate. În condiții rigide, ei participă la reacții de substituție (clorurare), eliminare (dehidrogenare), oxidare. De exemplu:

1) $\underset{\text{metan}}{CH_4} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{clorometan}}{CH_3-Cl} + HCl$ (substituție)

2) $\underset{\text{etan}}{C_2H_6} \xrightarrow{Pt,\ 350^oC} \underset{\text{etenă}}{C_2H_4} + H_2$ (eliminare – dehidrogenare)

3) $\underset{\text{ciclohexan}}{C_6H_{12}} + 9O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + Q$ (oxidare totală, ardere)

Hidrocarburile nesaturate (alchenele, alcadienele, alchinele). Hidrocarburile nesaturate sunt mai active chimic decât cele saturate *datorită prezenței legăturii π (mai slabe decât legătura σ). Ele participă la reacții de adiție, oxidare, polimerizare.

1) ***Adiție:***

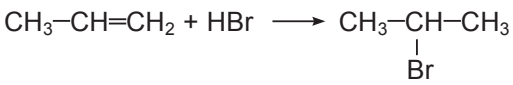
a) $CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,\ p,\ t^o} CH_3-CH_3$

b) $CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2Cl$

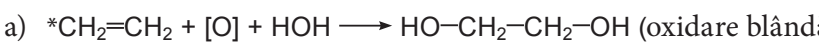
c) $CH_2=CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3-CH_2-OH$

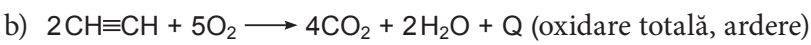
d) $CH\equiv CH + 2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2-CHCl_2$

**Remarcă.* Adiția hidracizilor sau a apei la legătura dublă din alchenele nesimetrice are loc conform regulii lui Markovnikov (hidrogenul se leagă de carbonul mai hidrogenat):

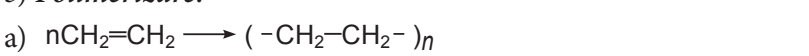


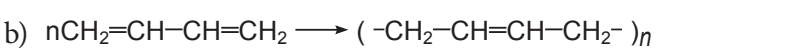
2) *Oxidare:*

a) 

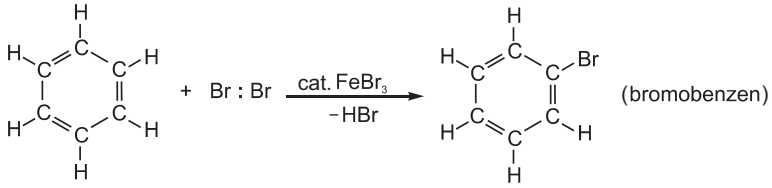
b) 

3) *Polimerizare:*

a) 

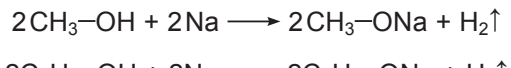
b) 

Hidrocarburile aromatice (arenele). Nucleul benzenic este stabil chimic, deoarece toate legăturile carbon-carbon din el sunt identice *(6 legături σ și 6 orbitali *p* comuni). Reacțiile caracteristice arenelor sunt cele de substituție în nucleul benzenic (nitrare, halogenare). În anumite condiții decurg și reacții de adiție (a hidrogenului, clorului). Omologii benzenului sunt mai activi chimic, datorită influenței reciproce a grupei alchil și a nucleului benzenic.

Substituție: 

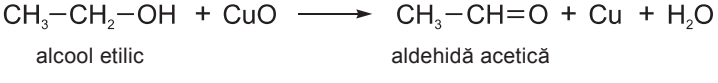
Compușii hidroxilici (alcoolii și fenolul). Proprietățile fizice și chimice sunt determinate de prezența grupei hidroxil OH.

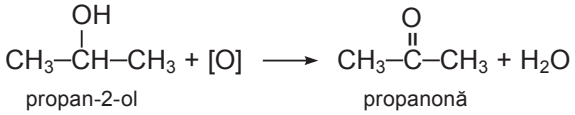
1) Pentru alcooli sunt caracteristice reacțiile de substituție, de oxidare și de deshidratare. Compușii hidroxilici interacționează cu metalele alcaline:



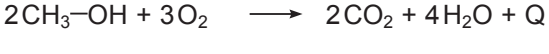
2) În molecula de fenol, legătura chimică O–H este mai polarizată decât cea din alcooli, de aceea hidrogenul este mai labil. Astfel, fenolul, spre deosebire de alcanoli, interacționează ușor cu alcaliile:

*3) La oxidarea alcoolilor primari, se formează *aldehide*, iar a celor secundari – *cetone*:

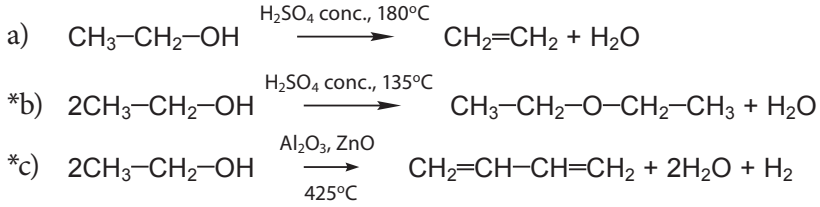




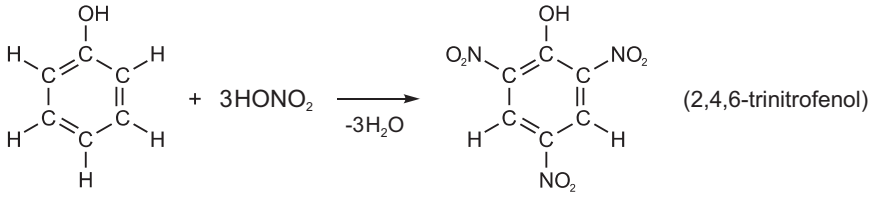
Arderea alcoolilor decurge conform ecuației:



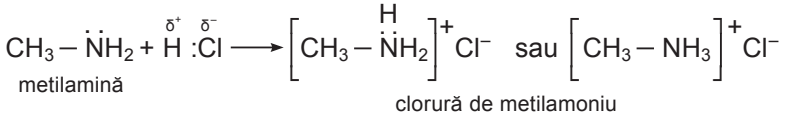
4) La deshidratarea etanolului, în funcție de condiții, se pot forma *etenă* (a), **eter* (b) sau **but-1,3-dienă* (c):



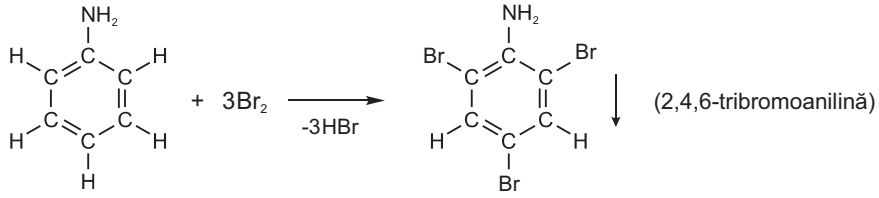
În molecula de fenol sunt două centre reactante: *grupa OH* și *nucleul benzenic*. Astfel, fenolul participă și la reacții de substituție, caracteristice nucleului benzenic. Datorită influenței grupei OH, substituția decurge mai ușor decât în cazul benzenului, avantajate fiind pozițiile 2, 4, 6:



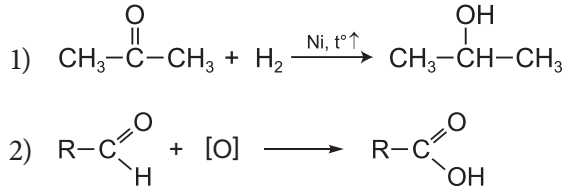
Aminele, anilina conțin grupa funcțională amină și, asemeni amoniacului, manifestă proprietăți bazice interacționând cu acizii. Protonul din molecula de acid se leagă de atomul de azot din grupa amină prin cuplul de electroni neparticipanți ai acestuia:



În molecula de anilină, ca și în cea de fenol, sunt două centre reactante care se influențează reciproc. În nucleul benzenic mai active sunt pozițiile 2, 4, 6. Astfel, anilina interacționează ușor cu apa de brom, formând 2,4,6-tribromoanilină:



Compușii carbonilici (aldehidele și cetonele). Compușii carbonilici participă la reacții de reducere (1) și de oxidare (2), aldehidele oxidându-se mult mai ușor decât cetonele.

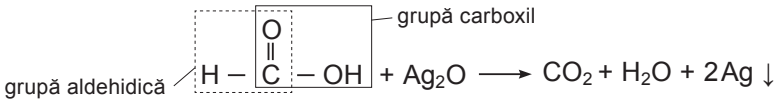


Acizii carboxilici și esterii. Pentru acizii carboxilici este caracteristică prezența legăturii de hidrogen. Acizii carboxilici sunt mai slabi decât acizii minerali. Ei interacționează cu agenții bazici (metalele, oxizii, bazele etc.) și cu alcoolii (reacție de esterificare).

a) $CH_3{-}COOH + NaOH \longrightarrow CH_3{-}COONa + H_2O$

b) $CH_3{-}COOH + HO{-}CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3{-}COOCH_3 + H_2O$

Particularitățile acidului formic. Prin structura sa, acidul formic îmbină două grupe funcționale – una carboxil (acidă) și alta aldehidică, manifestând proprietăți duale. Astfel, spre deosebire de ceilalți omologi, acidul formic se oxidează ușor, dând reacția oglinzii de argint:

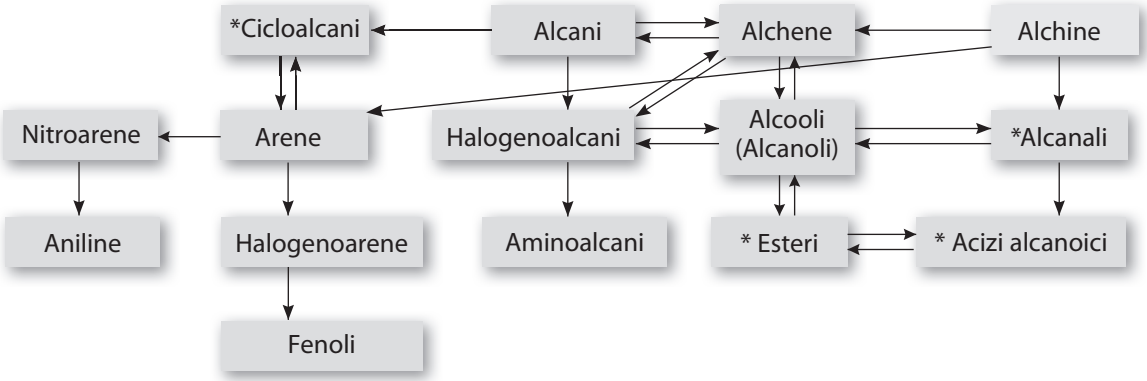


Sarcini imediate

Completați schema legăturii genetice cu formule generale și exemplificați astfel încât să ajungeți la: a) aminoetan; b) anilină; c) fenol; d) *etanal; *e) acetat de etil. În toate cazurile, punctul de pornire trebuie să fie hidrocarburile saturate.

I.5. Legătura genetică dintre clasele de compuși organici studiați

Parcurgând materia studiată în cadrul chimiei organice prin diverse ecuații ale reacțiilor ce vizează metodele de obținere și proprietățile chimice ale hidrocarburilor și ale derivaților acestora, examinând diferite scheme mai simple de legătură genetică, prin care se demonstrează relația dintre reprezentanții seriilor omoloage, putem elabora un *proiect* de schemă generală a legăturii genetice, care să cuprindă compușii organici studiați anterior:



I.6. Modele de rezolvare a exercițiilor și problemelor

I.6.1. Exerciții

1. Scrieți formulele de structură pentru cinci hidrocarburi care nu au izomeri.

Rezolvare:

Nu pot avea izomeri următoarele hidrocarburi:

a) CH_4 b) CH_3-CH_3 c) $CH_3-CH_2-CH_3$ d) $CH_2=CH_2$ e) $CH\equiv CH$

***2.** Se dau hidrocarburile: a) acetilenă; b) 3-metiloctan; c) ciclohexan; d) hex-2-ină; e) 3,3-dimetilbut-1-ină; f) but-1,3-dienă; g) oct-2,4-dienă. Care dintre acestea sunt omologii (1) și care sunt izomerii (2) hexadienei C_6H_{10}?

Rezolvare:

1) Omologii hexadienei trebuie să facă parte din seria alcadienelor și să se deosebească prin diferența omoloagă $(CH_2)_n$. Aceștia sunt: f) și g).

2) Izomerii trebuie să corespundă formulei moleculare C_6H_{10}. Aceștia sunt: d) și e).

3. Pentru care dintre substanțele *a–g* există legături de hidrogen între molecule: a) etenă, b) izopren, c) etandiol, d) fenol, *e) propanal, *f) acid acetic, *g) formiat de etil?

Rezolvare:

Dintre compușii organici studiați până acum, doar pentru alcooli, fenoli și acizii carboxilici sunt caracteristice legăturile de hidrogen, adică pentru substanțele c), d) și f).

***4.** Care dintre compușii *a-j* dau reacția oglinzii de argint la încălzire cu reactivul Tollens:

a) etenă	c) cloroetan	e) propanal	g) propanonă	i) formiat de etil
b) etină	d) etanol	f) propină	h) acid metanoic	j) anilină

Rezolvare:

Doar compușii care conțin gruparea aldehidică (CH=O) dau reacția oglinzii de argint: e), h) și i).

*I.6.2. Probleme de calcul

Stabilirea formulei moleculare după părțile de masă ale elementelor (ω) și masa moleculară relativă (M_r) a substanței sau clasa de compuși.

---

1. Părțile de masă ale carbonului și hidrogenului într-un alcanol sunt egale, respectiv, cu 52,17% (C) și 13,04% (H). Stabiliți formulele moleculară și de structură ale alcanolului.

Se dă:
ω(C) = 52,17%
ω(H) = 13,04%

Formula moleculară – ?

Rezolvare

1) Stabilim partea de masă de oxigen în alcanol:

$$\omega(O) = 100\% - \omega(C) - \omega(H) = 100\% - 52{,}17\% - 13{,}04\% = 34{,}79\%.$$

2) Determinăm raportul cantităților de substanță de carbon, hidrogen și oxigen în alcanol, considerând masa substanței egală cu 100 g:

$$\nu(C) : \nu(H) : \nu(O) = \frac{52{,}17\ g}{12\ g/mol} : \frac{13{,}04\ g}{1\ g/mol} : \frac{34{,}79\ g}{16\ g/mol} = 4{,}34\ mol : 13{,}04\ mol : 2{,}17\ mol$$

3) Ținând cont de faptul că alcoolul este monohidroxilic (conține doar un atom de oxigen), reducem toate cifrele prin 2,17 mol, obținând astfel un atom de oxigen:

$$\frac{4{,}34}{2{,}17} : \frac{13{,}04}{2{,}17} : \frac{2{,}17}{2{,}17} = 2 : 6 : 1$$

Răspuns: Formula moleculară și cea de structură ale alcanolului sunt, respectiv, C_2H_6O și $CH_3–CH_2–OH$.

---

2. O substanță organică (A), cu masa moleculară relativă egală cu 60, conține carbon, hidrogen și oxigen în raportul de mase 6 : 1 : 8. Stabiliți formula moleculară a substanței și arătați posibilele structuri.

Se dă:
$M_r(A) = 60$
m(C) : m(H) : m(O) = 6 : 1 : 8

Formula moleculară și de structură – ?

Rezolvare

Substanța $A = C_x H_y O_z$

1) Stabilim raportul cantităților de substanță de carbon, hidrogen și oxigen:

$$x : y : z = 6/12 : 1/1 : 8/16 = 0{,}5 : 1 : 0{,}5 = 1 : 2 : 1$$

Obținem formula brută: CH_2O.

2) În baza masei moleculare relative, determinăm formula moleculară:

$$M_r\ (CH_2O)n = (12 + 2 + 16)\ n = 30\ n$$

$$M_r\ (A) = 60 = 30\ n \qquad n = 2$$

Formula moleculară este $C_2H_4O_2$.

Deducem posibilele formule de structură:

$CH_3 - COOH$; $H - COOCH_3$

Răspuns. Substanța A este sau acidul acetic, sau formiatul de metil.

EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Scrieți formulele de structură și numiți trei alcani care nu pot avea izomeri.

2. În dreptul fiecărei perechi de substanțe arătați relația de rudenie (omolog, izomer sau derivat):
a) 2,3-dimetilbutan și 2-metilpentan;
b) pentan și propan;
c) propan și propanol;
*d) benzen și toluen;
*e) butină și but-1,3-dienă;
*f) acid etanoic și formiat de metil.

3. Se dau substanțele: a) 2,3-dimetilpentan; b) hex-1,4-dienă; c) 3-metilpent-1-ină; d) ciclohexan; e) but-1,3-dienă; f) pent-1,3-dienă. Alegeți omologii (I) și izomerii (II) hex-1,5-dienei.

4. Scrieți pentru hex-1-enă câte un izomer de: a) catenă; b) poziție a legăturii duble.

***5.** Alegeți substanțele care se supun hidrolizei și scrieți ecuațiile reacțiilor:
a) etenă;
b) propină;
c) benzen;
d) clorometan;
e) butadienă;
f) fenol;
g) etanol;
h) acetat de metil;
i) anilină.

6. Examinați substanțele *a-i* din exercițiul precedent. Care dintre ele dau reacții de adiție a apei? Scrieți ecuațiile reacțiilor. Arătați deosebirea dintre hidroliză și hidratare.

7. Indicați (prin formule structurale) câte un reprezentant al tuturor tipurilor de hidrocarburi studiate. Arătați, pentru fiecare, câte două ecuații ale reacțiilor caracteristice.

8. Scrieți câte un reprezentant al claselor de compuși organici studiați. Arătați, pentru fiecare, câte două ecuații ale reacțiilor caracteristice.

9. Scrieți câte o ecuație a reacției, prin care să demonstrați importanța practică a substanțelor: a) metan; b) but-1,3-dienă; c) acetilenă; d) benzen; e) etanol; f) anilină; *g) etanal.

***10.** Propuneți pentru fenol câte o ecuație a reacției de: a) substituție; b) adiție; c) schimb.

***11.** Obțineți fenol din compuși anorganici.

12. Calculați volumul (c.n.) de metan necesar la producerea unei tone de acetilenă.

***13.** Stabiliți formula moleculară și posibilii izomeri pentru alchena cu densitatea relativă față de azot egală cu 2.

***14.** O hidrocarbură aromatică conține 91,3% de carbon. Determinați formulele moleculară și de structură ale hidrocarburii.

***15.** O substanță organică cu masa de 2,96 g și densitatea vaporilor săi față de aer de 2,55 formează la ardere 7,04 g de CO_2 și 3,6 g de apă. Stabiliți formula moleculară a substanței. Scrieți și numiți izomerii posibili (șase izomeri).

***16.** Stabiliți cantitatea de substanță de metanal conținută în 1,5 l de soluție apoasă (dens. 1,06 g/ml) cu partea de masă de 20%.

***17.** Carbura de calciu cu cantitatea de substanță 3,2 mol a fost transformată în aldehidă. Jumătate din masa acesteia a fost oxidată, iar jumătate redusă. Produșii formați au fost supuși esterificării. Calculați masa esterului obținut în urma acestor transformări.

***18.** În baza chitanței de plată pentru gazul natural (metan) consumat acasă în luna precedentă, calculați: a) volumul de metan (c.n.) conținut în volumul enunțat de gaz, dacă se știe că gazul furnizat Republicii Moldova conține 3% de impurități necombustibile gazoase; b) volumul oxigenului (c.n.) consumat la arderea gazului; c) cantitatea de căldură primită, dacă efectul termic al reacției de ardere a metanului este de 412 kJ.

1

ALDEHIDE. ACIZI CARBOXILICI. ESTERI
(pentru profilul umanist)

1.1. Aldehidele

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să definiți noțiunea de *aldehide*;
- să descrieți compoziția și structura grupei aldehidice, să deduceți formula generală a aldehidelor, să identificați omologii lor, să aplicați nomenclatura;
- să explicați metodele de sinteză a etanalului și metanalului;
- să caracterizați proprietățile etanalului și ale metanalului corelate cu utilizarea lor, să știți care sunt probele de identificare;
- să rezolvați exerciții și probleme ce țin de caracterizarea aldehidelor;
- să exemplificați legătura genetică dintre alcani, alchene, alchine, alcooli, aldehide.

! Compușii organici ce conțin în moleculă grupa funcțională aldehidică $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ legată de un rest de hidrocarbură R se numesc ***aldehide*** (cu excepția aldehidei formice H–CH=O, în molecula căreia R reprezintă un atom de hidrogen).

Noțiuni-cheie
- Compuși carbonilici
- Aldehide
- Alcanali

După natura restului de hidrocarbură, deosebim *aldehide saturate*, *nesaturate*, *aromatice*. Vom examina aldehidele saturate.

1.1.1. Caracterizarea generală. Metodele de obținere

Seria omoloagă, nomenclatura. Aldehidele saturate provin de la alcani prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen cu unul de oxigen. Astfel, formula generală a aldehidelor saturate este $C_nH_{2n}O$ ($n \geq 1$).

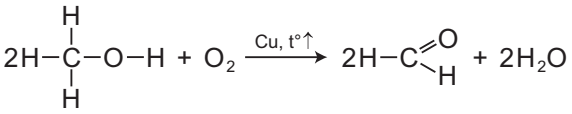
Seria omoloagă a alcanilor începe cu CH_4, iar cea a aldehidelor – cu CH_2O sau $H-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ (vezi *tabelul 1.1*).

Tabelul 1.1. ***Primii reprezentanți ai seriei omoloage a aldehidelor***

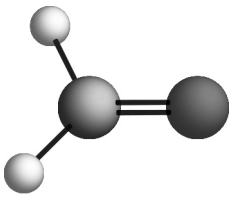
Formula		Denumirea		T_f, °C
moleculară	structurală	sistematică	istorică	
CH_2O	$H-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$	Met**an***al*	Aldehidă formică	–21
C_2H_4O	$CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$	Et**an***al*	Aldehidă acetică	+20

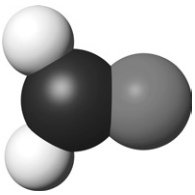
Conform nomenclaturii sistematice, numele aldehidelor se formează de la numele alcanilor cu același număr de atomi de carbon, la care se adaugă sufixul *al*. Deseori sunt utilizate și denumirile istorice, formate din termenul *aldehidă* și numele acidului care provine de la această aldehidă (*tabelul 1.1*).

Obținerea. Oxidarea alcoolilor. Aldehidele se obțin prin oxidarea alcoolilor cu oxid de cupru sau cu oxigenul din aer în prezența catalizatorului. De exemplu, la trecerea unui curent de vapori de metanol și aer peste o plasă incandescentă de cupru, se obține metanal:



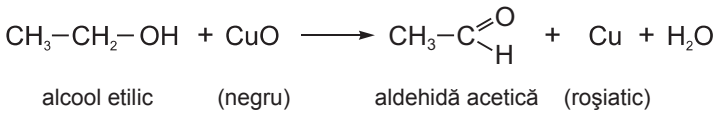
La încălzirea alcoolului etilic cu oxid de cupru, se formează etanal.



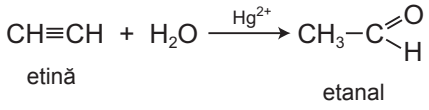


Modele ale moleculei de metanal

Să încingem o spirală de cupru în flacăra spirtierei (ea se înnegrește de la formarea oxidului de cupru (II) CuO), apoi, fierbinte, să o introducem într-o eprubetă cu puțin etanol. Observăm că spirala își recapătă luciul și culoarea galben-roșiatică, iar din eprubetă se simte un miros plăcut de mere verzi, ceea ce indică prezența aldehidei acetice.



Hidratarea alchinelor. Tratarea cu apă a acetilenei (etinei) în condițiile reacției Kucerov permite obținerea etanalului:



EVALUARE

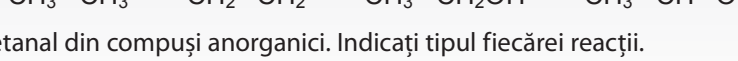
1. Definiți noțiunea de *aldehide*.

2. Scrieți formula generală a aldehidelor. Dați exemple de aldehide.

3. Scrieți formulele electronice și de structură ale primilor doi reprezentanți ai seriei omoloage a aldehidelor.

4. Caracterizați metodele de obținere a aldehidelor, exemplificând cu metanalul și etanalul.

5. Realizați transformările, arătați condițiile de efectuare, denumiți produșii:



6. Obțineți etanal din compuși anorganici. Indicați tipul fiecărei reacții.

7. Calculați masa și cantitatea de substanță de etanal, care se obține din alcoolul corespunzător cu masa de 69 g.

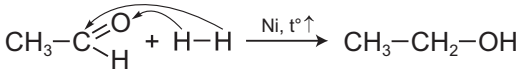
1.1.2. Proprietățile aldehidelor și utilizarea lor

Proprietățile fizice. Să examinăm ultima coloniță a *tabelului 1.1.* Din valorile punctelor de fierbere pentru aldehide rezultă că metanalul este un gaz, iar etanalul – un lichid volatil.

Ambele aldehide au miros înțepător, sunt solubile în apă și în dizolvanți organici. Soluția apoasă de aldehidă formică de 40% este cunoscută sub numele de *formalină* sau *formol*.

Proprietățile chimice. Prezența grupei aldehidice determină proprietățile chimice ale aldehidelor; acestea pot da reacții de adiție a hidrogenului la legătura dublă C=O, la fel ca alchenele, și se pot oxida.

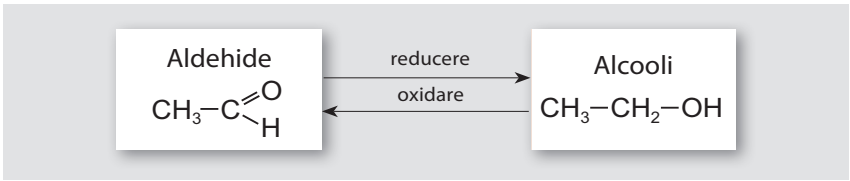
Reducerea. Reacția de adiție a hidrogenului la legătura dublă C=O se mai numește *reducere*. La reducerea aldehidelor se formează alcooli. De exemplu:



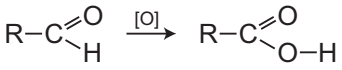
etanal — etanol

Să ne amintim că la oxidarea alcoolilor se formează aldehide. Astfel, cele două clase de compuși – alcoolii și aldehidele – sunt legate genetic între ele.

De exemplu:



Oxidarea. Aldehidele se oxidează ușor cu diferiți agenți de oxidare sau chiar cu oxigenul din aer, transformându-se în acizi carboxilici conform schemei:



aldehidă — acid carboxilic

R – rest de hidrocarbură

Drept agenți de oxidare mai pot servi oxidul de argint și hidroxidul de cupru (II), care sunt agenți de oxidare blândă.

a) *Reacția oglinzii de argint*. Întrucât Ag_2O este, practic, insolubil în apă, el este folosit sub formă de soluție amoniacală, care se numește *reactiv Tollens*.

Aldehida acetică se oxidează cu reactivul Tollens până la acidul acetic *(fig. 1.1)*:

aldehidă acetică — (soluție amoniacală) — acid acetic

Noțiuni-cheie

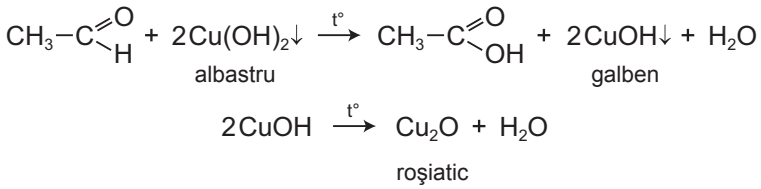
- Adiție
- Reducere
- Oxidare
- Formalină
- Rășini fenolformaldehidice
- Reactiv Tollens

Fig. 1.1. Reacția oglinzii de argint

Remarcă

Experiențele cu reactivul Tollens și $Cu(OH)_2$ servesc la identificarea aldehidelor.

b) *Reacția de oxidare cu hidroxid de cupru (II)* decurge conform schemei:



Aceste două reacții decurg cu efect vizibil: în prima se formează oglinda de argint, iar în a doua – sedimentul de $Cu(OH)_2$ albastru, prin reducere, ajunge până la Cu_2O roșiatic.

Ambele probe decurg doar în cazul aldehidelor, de aceea servesc la identificarea aldehidelor (vezi și *Experiența de laborator nr. 1* de mai jos).

Utilizarea. Dintre compușii aldehidici, cea mai vastă utilizare o au metanalul și etanalul. Aceasta se datorează atât accesibilității lor ca materie primă în industria chimică, cât și proprietăților chimice mai pronunțate.

Metanalul, alături de fenol, servește ca materie primă în sinteza *rășinilor fenolformaldehidice*. Prin amestecarea masei vâscoase de rășini fenolformaldehidice în stare fierbinte cu rumeguș de lemn (deșeuri provenite din industria lemnului), se formează un material ce imită lemnul, folosit la fabricarea mobilei. În mod similar, se produc materiale cu adaosuri de sticlă, textile, strujituri de metale, din care se produc întrerupătoare, prize electrice, calculatoare, telefoane, diverse detalii tehnice rezistente la temperaturi înalte și la medii agresive. Asemenea detalii au duritate avansată și proprietăți electroizolante. Prin dizolvarea în acetonă a rășinilor fenolformaldehidice se obțin cleiuri, lacuri și vopsele.

Fig. 1.2. Conservarea în formalină a preparatelor anatomice

Cantități mari de metanal se consumă la pregătirea formalinei, aceasta având proprietatea de a coagula proteinele. Formalina este folosită la dubirea pieilor și a blănurilor, la conservarea preparatelor anatomice *(fig. 1.2)*, la dezinfectarea încăperilor și instrumentelor medicinale, la tratarea semințelor etc.

Etanalul se utilizează ca materie primă în sinteza organică, în special, la producerea acidului acetic.

EXPERIENȚA DE LABORATOR nr. 1

Oxidarea aldehidelor

Studiați „Normele de lucru cu substanțele chimice", pag. 20.

Utilaj: stativ cu clemă și eprubete, pipetă, bec de gaz sau spirtieră.
Reactivi: formalină, soluții de $CuSO_4$, NaOH, NH_4OH, $AgNO_3$.

a) Într-o eprubetă curată amestecați 0,5 ml soluție de $AgNO_3$, 0,5 ml soluție de NaOH, apoi, cu picătura, adăugați soluție de NH_4OH până la dizolvarea sedimentului. S-a format *reactivul Tollens*. Peste acesta turnați 0,5 ml soluție de formalină și încălziți conținutul la o flacără slabă, fără a-l agita. După puțin timp, când observați formarea unei oglinzi pe pereții eprubetei, încetați încălzirea.

b) Adăugați într-o eprubetă trei picături de soluție de sulfat de cupru, câteva picături de soluție de NaOH și trei picături de formalină, agitându-le până la formarea unui sediment albastru (NaOH trebuie să fie în exces). Încălziți amestecul la o flacără slabă, fără a-l agita. Veți observa perindarea

unor culori de la albastru spre galben până la roșu. Când pe pereții eprubetei se depune un sediment fin sub formă de oglindă roșiatică, încetați încălzirea.

Completați tabelul. Descrieți mersul lucrării, notați observațiile, scrieți ecuațiile reacțiilor.

Utilaj și reactivi	Modul de lucru	Observații	Concluzii. Ecuațiile reacțiilor

EVALUARE

1. Masele moleculare relative ale metanolului și metanalului sunt aproape identice (32 și, respectiv, 30), dar aceste substanțe se deosebesc mult după starea de agregare (metanolul este un lichid cu temperatura de fierbere 64°C, iar metanalul este un gaz). Explicați din ce cauză.

2. Scrieți ecuațiile reacțiilor de reducere a aldehidelor cunoscute. Numiți alcoolii formați.

3. Scrieți ecuația reacției dintre etanal și: a) oxid de argint; b) hidroxid de cupru (II). Indicați oxidantul și reducătorul.

4. Ce au în comun și prin ce se deosebesc legăturile duble C=C (din alchene) și C=O (din aldehide)? Argumentați, luând ca exemplu etena și etanalul.

5. Indicați afirmațiile adevărate:
a) Aldehidele există doar sub formă de lichide.
b) Hidroxidul de cupru (II) servește la identificarea aldehidelor.
c) Aldehidele sunt mai active chimic decât alcanii.
d) La reducerea aldehidelor se formează acizi.

6. Încercuiți compușii care interacționează cu hidrogenul:
a) etanol; c) etină; e) metanal; g) propenă.
b) but-1,3-dienă; d) benzen; f) butan;

7. În trei eprubete numerotate se află: a) formalină; b) etanol; c) glicerol. Propuneți un singur reactant de identificare a conținutului acestor eprubete. Indicați efectul vizibil pentru fiecare caz (acolo unde el este posibil).

8. Numiți domeniile de utilizare a aldehidelor: a) formică; b) acetică.

9. Efectuați transformările, scriind ecuațiile reacțiilor:

$$CH_4 \xrightarrow{?} C_2H_2 \xrightarrow{?} CH_3-CH=O \xrightarrow{?} CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{?}$$

$$\xrightarrow{?} CH_2=CH_2 \xrightarrow{?} CH_3-CH_2-Cl$$

10. Printr-un litru de apă a fost barbotat metanal cu volumul de 11,2 l (c.n). Care este masa soluției formate?

11. Stabiliți masa etanolului necesar la obținerea aldehidei acetice cu cantitatea de substanță de 2,5 mol.

Să reținem!

Aldehidele:
- provin genetic din alcooli;
- se oxidează ușor până la acizii carboxilici;
- pot fi identificate cu ajutorul oxidului de argint și al hidroxidului de cupru (II);
- se utilizează în sinteza organică, la producerea de rășini, cleiuri, lacuri.

Normele de lucru cu substanțele chimice

Experiențele sau lucrările practice le efectuați purtând halate albe din bumbac (în buzunarul halatului trebuie să aveți întotdeauna o bucată de pânză naturală și o cutie cu chibrituri).

Strângeți părul, pentru a nu vă incomoda în procesul de lucru și a nu lua foc!
Se interzice ca în laborator să lucreze o singură persoană.

Nu încercați gustul substanțelor chimice și nu le luați cu mâna, ci cu anumite linguriță (pentru substanțele solide) sau cu pipete (pentru substanțele lichide).

Dizolvanții organici sunt inflamabili. Experiențele care necesită folosirea unei surse de încălzire cer o atenție sporită! Gura eprubetei nu trebuie să fie îndreptată spre voi sau spre colegi.

În cazul asamblării unei instalații, verificați mai întâi ca recipientele să fie curate, fără fisuri, iar dopurile să corespundă dimensiunilor acestora.

Pentru experiențe se folosesc cantități mici de substanțe (până la 0,5 g de substanțe solide și până la 1–2 ml de lichide).
Înainte de a lua o substanță din vas, citiți atent eticheta de pe el.

În lichidele ce urmează a fi încălzite, introduceți 1–2 bucățele de porțelan sau nisip pentru fierberea lentă.

Pentru a verifica mirosul unei substanțe, fluturați mâna dinspre probă spre voi și mirosiți cu atenție.

Întotdeauna se adaugă acizii în apă și nu invers.

Nu aruncați resturile de reactivi sau amestecurile reactante în chiuvete, ci adunați-le în vase speciale, la indicația profesorului.

La sfârșitul lucrărilor, spălați recipientele, lăsați locul de lucru în ordine.

Toate lucrările în laborator se efectuează cu precauție, iar dacă e nevoie, se folosesc ochelari de protecție.

Elevii la Olimpiada Republicană de chimie, turul experimental (în laboratoarele Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică, USM)

1.2. Acizii monocarboxilici saturați (alcanoici)

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să definiți noțiunea de *acizi carboxilici;*
- să descrieți compoziția și structura grupei carboxil, să deduceți formula generală a acizilor monocarboxilici saturați, să identificați primii omologi, să explicați denumirea lor;
- să descrieți metodele de obținere a acidului acetic;
- să caracterizați proprietățile fizice și chimice ale acizilor formic și acetic;
- să rezolvați exerciții și probleme la tema dată;
- să deduceți și să exemplificați legătura genetică dintre hidrocarburi, alcooli, aldehide și acizi carboxilici;
- să studiați experimental proprietățile acidului acetic.

1.2.1. Caracterizarea generală. Metodele de obținere

Următoarea clasă de compuși organici, legată genetic de aldehide, este reprezentată de acizii carboxilici.

Noțiuni-cheie
- Acizi carboxilici
- Acizi alcanoici
- Grupă carboxil
- Fermentarea vinului
- Oxidarea compușilor organici

Compușii ce conțin în moleculă o grupă funcțională carboxil $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ sau –COOH, legată de un rest de hidrocarbură saturată sau de un atom de hidrogen, sunt ***acizi monocarboxilici saturați*** sau ***acizi alcanoici***.

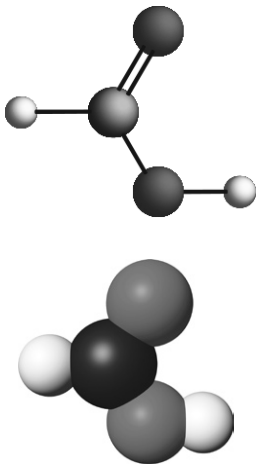
Seria omoloagă. Acizii alcanoici au în moleculă cu un atom de oxigen mai mult decât aldehidele, de la care provin. Prin urmare, formula generală a acizilor monocarboxilici saturați rezultă din cea a aldehidelor ($C_nH_{2n}O$), la care se adaugă un atom de oxigen: $C_nH_{2n}O_2$ ($n \geq 1$). Seria omoloagă a acizilor alcanoici începe cu CH_2O_2.

Tabelul 1.2 conține primii trei reprezentanți ai seriei omoloage a acizilor monocarboxilici saturați inferiori și un exemplu de acid superior, $C_{18}H_{36}O_2$, din aceeași serie omoloagă a acizilor alcanoici.

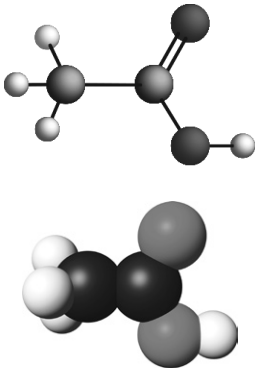
Tabelul 1.2.

Reprezentanții mai importanți ai seriei omoloage a acizilor alcanoici

Formula ($C_nH_{2n}O_2$)		Denumirea		T_f, °C
moleculară	structurală	sistematică	istorică	
CH_2O_2	H–COOH	Acid met**an***oic*	Acid formic	**+101**
$C_2H_4O_2$	CH_3–COOH	Acid et**an***oic*	Acid acetic	**+119**
$C_3H_6O_2$	CH_3–CH_2–COOH	Acid prop**an***oic*	Acid propionic	**+141**
$C_{18}H_{36}O_2$	CH_3–$(CH_2)_{16}$–COOH	Acid octadec**an***oic*	Acid stearic	**+376**



Modele ale moleculei de acid formic



Modele ale moleculei de acid acetic

Remarcă

Conform nomenclaturii istorice, acidul descoperit întâi ca secreție a furnicilor a fost numit ***acid formic*** (în latină, *formica* înseamnă furnică) ($HCOOH$). ***Acidul acetic*** (CH_3COOH) își datorează denumirea faptului că este prezent în oțet (în latină, *acetum* – oțet). La fel, ***acidul valerianic*** (C_4H_9COOH) a fost detectat inițial în rădăcinile de valeriană, iar cel stearic ($C_{17}H_{35}COOH$) în stearină ș.a.m.d.

Știați că...

Egiptenii cunoșteau procedeul de obținere a oțetului din vin cu două mii de ani î.H.

Nomenclatura. Conform nomenclaturii sistematice, acizii monocarboxilici saturați poartă numele alcanului cu același număr de atomi de carbon, la care se adaugă sufixul *oic*:

CH_4	$H{-}COOH$
metan	acid met**an***oic*

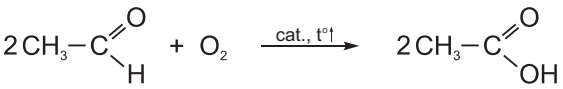
$CH_3{-}CH_3$	$CH_3{-}COOH$
etan	acid et**an***oic*

Nomenclatura sistematică este ușor aplicabilă la toate clasele de compuși organici; denumirea poate fi stabilită după formulă și invers. Cu toate acestea, în cazul acizilor carboxilici, mai frecvent este utilizată nomenclatura istorică (vezi *tabelul 1.2*).

Metodele de obținere. Acizii carboxilici (sub formă de săruri sau derivați) au o largă răspândire în natură, întâlnindu-se, mai ales, în fructe, legume. Dar cantitatea acizilor carboxilici în aceste produse este relativ mică, de aceea ei nu pot fi obținuți din surse naturale.

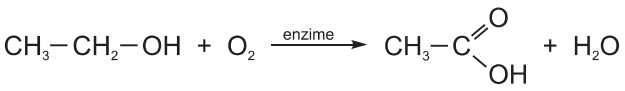
Cel mai rentabil procedeu de sinteză a acizilor carboxilici este ***oxidarea***. Toate tipurile de hidrocarburi și clasele de compuși organici studiate până aici se pot oxida în condiții mai blânde sau mai rigide (în funcție de structura lor), cu formare de acizi.

1) Oxidarea aldehidelor decurge în condiții blânde (cu soluție apoasă de $KMnO_4$, $Cu(OH)_2$ sau cu oxigenul din aer pe catalizator). De exemplu:



aldehidă acetică — acid acetic

2) Una dintre căile oxidative de obținere a *acidului acetic* este fermentarea aerobă a vinului (oțetirea vinului), care decurge sub acțiunea unor bacterii ce se găsesc în aer (*Mycoderma aceti*):



alcool etilic — acid acetic

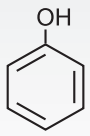
Acidul acetic produs pe această cale este utilizat în industria alimentară.

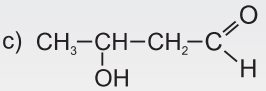
EVALUARE

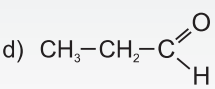
1. Definiți acizii carboxilici. Specificați corelația lor cu aldehidele. Dați exemple.

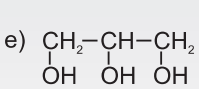
2. Evidențiați grupele funcționale și numiți clasele de compuși la care pot fi referite substanțele:

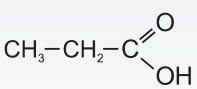
a) $CH_3{-}OH$

b) 

c) 

d) 

e) 

f) 

3. Specificați denumirea seriei de hidrocarburi sau a clasei de compuși din care face parte fiecare substanță dintre cele enumerate mai jos. Scrieți primul reprezentant al seriei omoloage corespunzătoare.

a) propan; c) propină; e) cloroetan; g) etanal;
b) but-1-enă; d) aminoetan; f) propan-1-ol; h) acid propanoic.

4. Indicați formula generală a acizilor alcanoici. Scrieți formulele de structură ale primilor trei reprezentanți ai seriei omoloage și denumiți-i după nomenclatura sistematică și cea istorică.

5. Examinați toate metodele de sinteză a acidului acetic. Care dintre ele sunt mai rentabile pentru obținerea acidului acetic: a) tehnic; b) alimentar (acidul acetic tehnic poate conține cantități nesemnificative de impurități, nocive pentru organismul uman)?

6. Selectați oxidanții cu ajutorul cărora etanalul se transformă în acid acetic. Care dintre acești oxidanți ar fi mai potrivit pentru: a) obținerea acidului în laborator; b) producerea la scară industrială; c) identificarea aldehidelor? Scrieți ecuațiile reacțiilor.

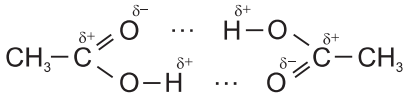
7. Ce masă va avea acidul acetic format la oxidarea etanalului cu cantitatea de substanță de 0,2 mol?

8. Calculați volumul (c.n.) de etenă din care se poate forma etanolul necesar pentru a obține, prin oxidare, 2 kg de acid acetic.

1.2.2. Proprietățile acizilor alcanoici și utilizarea lor

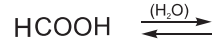
Proprietățile fizice. Primii trei reprezentanți ai seriei omoloage a acizilor alcanoici sunt lichide cu miros înțepător, solubile în apă și în dizolvanți organici. Odată cu mărirea masei moleculare, scade solubilitatea în apă a acizilor și cresc temperaturile de fierbere (*tabelul 1.2*).

După proprietățile lor fizice, acizii se deosebesc considerabil de aldehidele de la care provin. De exemplu, aldehida formică este un gaz, iar acidul formic – un lichid cu temperatura de fierbere înaltă. Aceasta se explică prin faptul că între moleculele de acizi se realizează legături de hidrogen în baza atomilor de hidrogen electropozitivi și a celor de oxigen electronegativi. De obicei, legătura de hidrogen se produce între două molecule, formându-se asociați numiți ***dimeri***:



Proprietățile chimice. Acizii carboxilici se aseamănă mult cu acizii minerali, dar sunt mai slabi ca aceștia.

1. *Disocierea.* Acizii carboxilici solubili în apă colorează turnesolul și metiloranjul în roșu. Ei disociază cu formare de protoni:



2. *Formarea de săruri.* Acizii carboxilici, la fel ca acizii minerali, interacționează cu metalele active, cu oxizii bazici, cu alcaliile, cu sărurile acizilor mai slabi, formând sărurile corespunzătoare. De exemplu:

Noțiuni-cheie

- Legături de hidrogen
- Disociere
- Aciditate
- Neutralizare

Remarcă

Sărurile acidului formic se numesc ***formiați*** (sau *metanoați*), sărurile acidului acetic – ***acetați*** (sau *etanoați*), ale acidului propionic – ***propionați*** (sau *propanoați*) etc.

Fig. 1.3. Acidul formic este secretat de furnici (a) și este prezent în perii urticanți ai urzicii (b).

$$2\,CH_3COOH + Mg \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2\uparrow$$

acetat de magneziu

Aceeași sare se formează și în reacția acidului acetic cu oxidul de magneziu:

$$2CH_3COOH + MgO \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2O$$

Interacțiunea acizilor carboxilici cu alcaliile este o ***reacție de neutralizare***.

Ecuația moleculară:

$$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOONa + H_2O$$

acid formic — formiat de sodiu

Ecuația ionică:

$$HCOO^- + H^+ + Na^+ + OH^- \longrightarrow HCOO^- + Na^+ + H_2O$$

$$\text{sau} \quad H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

Acizii carboxilici elimină acizii minerali mai slabi sau instabili din sărurile acestora:

$$2\,HCOOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,HCOONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

Răspândirea în natură și utilizarea. *Acidul formic* se găsește în secrețiile furnicilor, în acele de pin, în urzică *(fig. 1.3)*. Prezența lui o simțim ușor, deoarece are acțiune iritantă asupra pielii.

Acidul formic este folosit pe larg în lucrările de vopsitorie, în dubălărie, la sinteza pesticidelor și a diferitor esteri (utilizați în parfumerie). În medicină, acidul formic servește ca preparat antireumatic (soluție alcoolică de 1,25%), ca remediu de combatere a bolilor la albine, precum și ca agent de conservare a sucurilor, a masei verzi furajere.

Acidul acetic este prezent în plante sub formă de esteri. Soluția apoasă de 70–80% poartă denumirea de ***esență de oțet***. Soluția de 3–5% de acid acetic este folosită în alimentație drept condiment. Fiind un agent bactericid, acidul acetic alimentar este utilizat la producerea medicamentelor, la conservarea ciupercilor, legumelor, maselor furajere. Acidul acetic tehnic servește ca materie primă în sinteza fibrelor acetat, a coloranților, a pesticidelor etc.

Știați că...

Consumul global de acid acetic constituie 3,5 milioane tone/an, iar cel de acid formic – 200 mii tone/an.

EXPERIENȚA DE LABORATOR nr. 2

Studierea proprietăților acidului acetic

(Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice“, *pag. 20*)

Utilaj: stativ cu clemă și cu eprubete, dop cu tub de evacuare a gazelor, tampon de vată, pipetă.
Reactivi: turnesol, două granule de zinc sau praf de magneziu, soluție de 8% de NaOH, carbonat de calciu (*marmură*), soluție de 3% de acid acetic, apă de var ($Ca(OH)_2$).

a) *Acțiunea asupra indicatorilor*. Într-o eprubetă cu 0,5 ml de acid acetic adăugați o picătură de turnesol. Ce observați?

Adăugați apoi prin picurare soluție de NaOH până la schimbarea culorii, adică până la neutralizarea deplină a acidului. Ce produs s-a format? Cum se numește această reacție?

b) *Interacțiunea cu zincul* (sau *cu magneziul*). Într-o eprubetă cu 0,5 ml de acid acetic adăugați o granulă de zinc. Ce observați?

c) *Interacțiunea cu carbonatul de calciu*. Montați o instalație ca în *figura 1.4*. În eprubeta *A* introduceți o granulă de marmură, iar în eprubeta *B* – apă de var. În eprubeta *A* turnați 0,5 ml de soluție de acid acetic și puneți imediat dopul cu tub. Urmăriți ca tubul de evacuare să se afle în apa de var.

Ce observați? Când nu se mai elimină gazul, scoateți imediat capătul tubului din apa de var.

Transcrieți în caiete și completați tabelul de mai jos, descrieți mersul experiențelor, notați efectele observate, scrieți ecuațiile reacțiilor în formele moleculară și ionică.

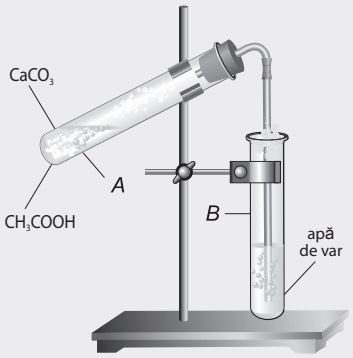


Fig. 1.4. Instalație pentru studierea interacțiunii acidului acetic cu carbonatul de calciu

Utilaj și reactivi	Modul de lucru	Observații	Concluzii. Ecuațiile reacțiilor

EVALUARE

1. Se dau câteva substanțe cu același număr de atomi de carbon, dar care au temperaturi de fierbere diferite:
a) etan (–88°C); b) etanol (78°C); c) etanal (20°C); d) acid etanoic (119°C).
Pentru fiecare compus, indicați structura, starea de agregare și temperatura de fierbere. Stabiliți corelația între structura și proprietățile fizice ale acestor substanțe.

2. Alcătuiți ecuațiile reacțiilor moleculare și ionice ale acidului formic cu:
a) MgO b) NaOH c) $NaHCO_3$

3. Demonstrați, în temeiul unor anumite proprietăți, că cele două substanțe din fiecare pereche de mai jos se aseamănă sau se deosebesc:
1) etenă și etină; 3) acid formic și acid acetic;
2) etanol și etanal; 4) alcool etilic și acid acetic.

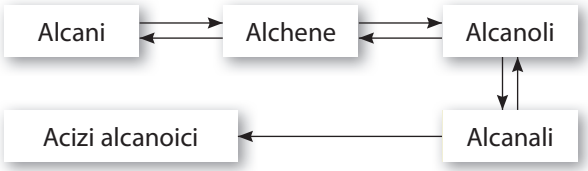
4. Scrieți formulele de structură ale compușilor:
a) etan; c) etină; e) etanol; g) etanal;
b) etenă; d) 2-clorobutan; f) fenol; h) acid formic.
Pentru fiecare compus, arătați câte o ecuație a reacției caracteristice.

5. Alcătuiți o schemă de transformări, prin care din etenă se poate obține acid acetic (două sau trei etape). Calculați masa acidului acetic obținut din 2,5 mol de etenă.

6. Carbonatul de calciu a fost tratat cu o soluție de acid acetic în exces. În urma reacției s-au degajat 3,584 l de CO_2 (c.n.). Ce masă de acetat de calciu s-a format?

Lucru în echipă

7. Se dă schema legăturii genetice dintre alcani, alchene, alcanoli, alcanali și acizii monocarboxilici saturați. Completați schema cu formule generale și exemple concrete:



8. Folosind reprezentanți ai hidrocarburilor și claselor de compuși organici studiați până acum, scrieți câte o ecuație a reacțiilor de: a) adiție; b) descompunere; c) substituție; d) schimb.

Să reținem!

Acizii carboxilici:

- se obțin prin oxidarea compușilor organici (alcooli, aldehide);
- sunt acizi relativ slabi;
- după proprietățile lor, se aseamănă cu acizii minerali: disociază, interacționează cu agenții bazici (metalele, oxizii de metale, bazele, sărurile).

TEST DE EVALUARE SUMATIVĂ

TEMA: *ALDEHIDELE ȘI ACIZII CARBOXILICI* *Profil umanist*

Timp de lucru – 30 min.

1. Alegeți formula generală a: I – aldehidelor; II – acizilor monocarboxilici saturați:

a) $C_nH_{2n+2}COOH$ c) $C_nH_{2n+1}O_2$

b) $C_nH_{2n}O_2$ d) $C_nH_{2n}O$

2. Acidul acetic se obține prin:

a) hidratarea acetilenei; c) oxidarea etanalului;

b) fermentarea vinului; d) adiția apei la etenă.

3. Continuați doar ecuațiile reacțiilor ce pot decurge:

a) $HCOOH + Cu \longrightarrow$ c) $CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow$

b) $CH_3COOH + H_2O \longrightarrow$ d) $CH_3CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^o}$

4. Scrieți ecuația reacției de neutralizare a acidului formic cu KOH în formele moleculară și ionică.

5. Indicați asemănările dintre alcanoli și acizii alcanoici:

a) primii reprezentanți sunt gaze; c) conțin legături de hidrogen;

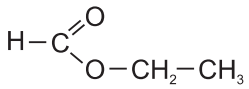
b) în soluții apoase disociază; d) se oxidează în aer.

6. Calculați masa acidului acetic ce va interacționa cu 0,5 mol de MgO.

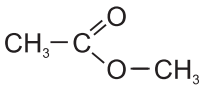
1.3. Esterii

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să definiți noțiunile de *ester, reacție de esterificare, hidroliză*;
- să descrieți răspândirea în natură, compoziția, structura și denumirea esterilor;
- să caracterizați proprietățile chimice și să exemplificați utilizarea esterilor;
- să apreciați rolul esterilor aromatizanți în sporirea calității produselor;
- să rezolvați exerciții și probleme în baza legăturii genetice.

Caracterizarea generală. Esterii sunt derivați ai acizilor carboxilici. Formula generală a esterilor saturați este identică cu cea a acizilor alcanoici $C_nH_{2n}O_2$. Denumirea esterului este alcătuită din numele alcoolului și al acidului ce îl formează. Conform nomenclaturii sistematice, denumirea esterului include numele sistematic al acidului, în care sufixul *-oic* este înlocuit prin *-oat*, urmat de prepoziția *de* și denumirea restului alcoolic. De exemplu, $CH_3{-}CO{-}O{-}CH_3$ se numește ***etanoat de metil***. Deseori este folosită denumirea istorică, de exemplu, ***acetat de metil***.



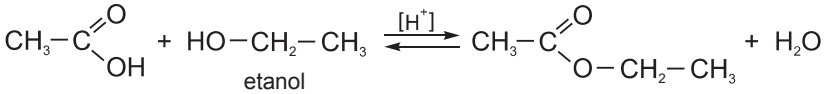
metanoat de etil (formiat de etil)



etanoat de metil (acetat de metil)

Noțiuni-cheie
- Ester
- Esterificare
- Reversibilitate
- Hidroliză acidă
- Hidroliză bazică
- Aromatizanți

Obținerea. Esterii se obțin la interacțiunea acizilor carboxilici cu alcooli. Un asemenea proces se numește ***reacție de esterificare***. Aceasta decurge la încălzire în prezența catalizatorilor (acizi tari) și este reversibilă. De exemplu:



acid etanoic — etanol — etanoat de etil

Echilibrul chimic al reacției poate fi deplasat spre dreapta (formarea esterului) prin eliminarea continuă a apei din mediul reactant.

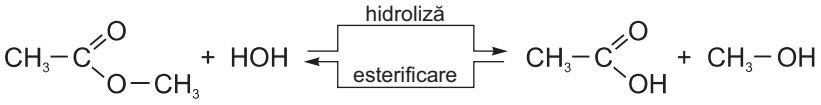
Proprietățile. Esterii sunt substanțe lichide sau solide, insolubile în apă, dar solubile în dizolvanți organici. Unii esteri inferiori sunt plăcut mirositori, ceea ce le sporește valoarea practică.

Cea mai importantă transformare a esterilor este ***hidroliza***. Cu ajutorul acestei reacții, din esterii accesibili se obțin alcoolii și acizii carboxilici corespunzători. Hidroliza cu apă în prezența acizilor tari este reacția inversă esterificării:

Aroma perelor o asigură acetatul de izoamil ($CH_3COOC_5H_{11}$)

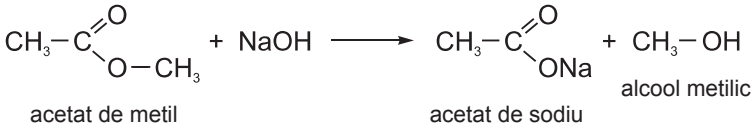
Aroma de vișine se datorează formiatului de amil ($HCOOC_5H_{11}$)

Butiratul de etil ($C_3H_7COOC_2H_5$) are miros de ananas



Condițiile de deplasare a echilibrului chimic spre dreapta, în cazul hidrolizei acide, sunt aceleași ca la reacția de esterificare (eliminarea continuă din mediul reactant a unuia dintre produși).

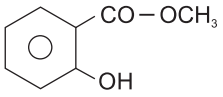
Esterii interacționează și cu alcaliile (hidroliză bazică). De exemplu:



Acetatul de sodiu format nu interacționează cu alcoolul metilic și, astfel, procesul este ireversibil.

Răspândirea în natură și utilizarea. Esterii inferiori se formează în fructe și în flori, conferindu-le o aromă specifică.

Salicilatul de metil



are miros de iasomie

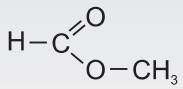
Dat fiind că diversele industrii (alimentară, cosmetică, textilă etc.) necesită cantități mari de esteri aromatizanți, unii dintre ei sunt obținuți din surse naturale prin extragere, volatilizare, iar o bună parte – pe cale chimică, fie ca aromatizanți identici cu cei naturali, fie ca aromatizanți sintetici ce nu există în natură.

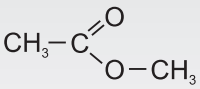
Din esterii inferiori nenocivi se produc diferite esențe de fructe (pere, ananas, vișine, prune, mere etc.). De exemplu, acetatul de izoamil ($CH_3COOC_5H_{11}$) are miros de pere, butiratul de etil ($C_3H_7COOC_2H_5$) – de ananas ș.a. Esențele servesc ca aditivi (adaosuri) obligatorii la parfumuri, creme, săpunuri, șampoane, băuturi răcoritoare, produse de patiserie și de cofetărie.

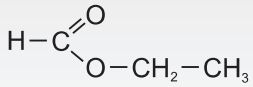
Să ne închipuim că fructele, băuturile, copturile etc. nu ar avea miros. S-ar diminua capacitatea nutritivă a acestora? Nu. Rolul esterilor, ca aromatizanți inconfundabili, este de a asigura atractivitatea și calitatea sporită a produselor în care se conțin.

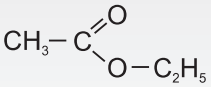
EVALUARE

1. Denumiți esterii:

a) 

c) 

b) 

d) 

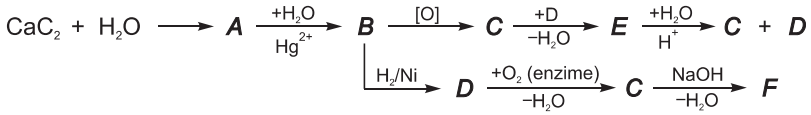
2. Indicați formulele de structură și denumirea tuturor izomerilor cu formula moleculară $C_3H_6O_2$.

3. Definiți reacția de esterificare. Alcătuiți ecuațiile reacțiilor de obținere a esterilor *a–d,* care sunt indicați în *exercițiul 1*.

4. Scrieți ecuațiile reacțiilor de hidroliză a acetatului de metil:
a) cu ajutorul apei în prezență de acizi; b) cu soluții de alcalii.
Comparați aceste tipuri de hidroliză acidă și bazică. Prin ce se aseamănă și prin ce se deosebesc ele?

Lucru în echipă

5. Efectuați transformările (aici C este acid):



6. Examinați acasă etichetele de pe diverse flacoane sau cutii cu sucuri, parfumuri, creme, de pe ambalajele copturilor etc. Descrieți în caiete informația despre componenții aromatizanți, calificând-o cu una dintre categorii: a) *generală* (de exemplu, aromă, parfum, aromatizant); b) *specifică* (aromatizant natural sau sintetic); c) *concretă* (ester al acidului lactic, din lapte, acetat de izoamil etc.).

Să reținem!

- Esterii sunt derivați ai acizilor carboxilici cu formula generală $C_nH_{2n}O_2$.
- Esterii se obțin prin interacțiunea acizilor carboxilici cu alcoolii.
- Esterii se supun hidrolizei (reacția inversă esterificării).

2 COMPUȘI ORGANICI DE IMPORTANȚĂ VITALĂ ȘI INDUSTRIALĂ

2.1. Grăsimile

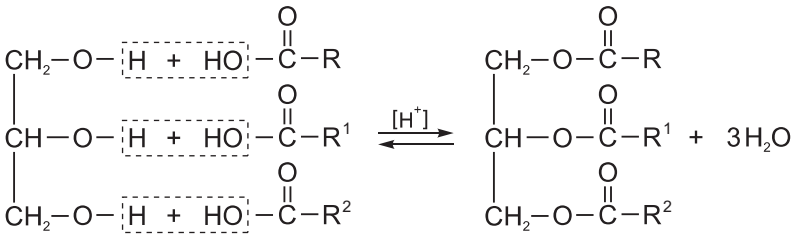
După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să explicați noțiunile de *grăsimi, acizi carboxilici grași, săpunuri, detergenți sintetici, reacție de hidroliză;*
- să descrieți formula de structură a grăsimilor, răspândirea lor în natură, să efectuați clasificarea și să determinați rolul vital al grăsimilor;
- să caracterizați proprietățile grăsimilor luând ca exemplu tristearina;
- să comparați experimental proprietățile săpunului și ale detergenților;
- să estimați impactul detergenților asupra mediului.

Noțiuni-cheie
- Gliceride
- Tristearat de gliceril
- Acizi grași
- Grăsimi, uleiuri
- Hidroliză
- Oxidare
- Râncezire

2.1.1. Structura și proprietățile grăsimilor

Structura și răspândirea în natură. Anterior, studiind esterii, am înțeles că la formarea lor pot participa reprezentanți ai diverselor serii de acizi carboxilici și de alcooli. Există însă un grup numeros și foarte variat de compuși esterici naturali, formați din anumiți acizi monocarboxilici superiori și un singur alcool – *glicerolul*. Acești compuși se numesc ***gliceride***.

În formă generală, ecuația reacției de obținere a esterilor glicerici este următoarea:



Astfel, o moleculă de glicerol interacționează cu trei molecule (diferite sau identice) de acizi carboxilici superiori. Pentru simplitate vom admite că $R=R^1=R^2=C_{17}H_{35}$. Acidul respectiv $C_{17}H_{35}$–COOH se numește *acid stearic* (vezi *tabelul 1.2, pag. 21*).

Gliceridele naturale au mai fost numite ***grăsimi***, deoarece sunt componenta lor de bază.

Grăsimile sunt bine cunoscute și folosite pe larg. Untul, grăsimile de vită, de porc sau de pasăre, uleiul de floarea-soarelui, de măsline și altele – toate intră în rația noastră zilnică.

Remarcă

Grăsimile, hidrații de carbon și proteinele sunt componentele de bază ale celulelor, fiind responsabile de schimbul de substanțe în celule și de protecția organismului.

După proveniența lor, grăsimile se împart în ***animale*** (de porc, de vită, de pasăre) și ***vegetale*** (de floarea-soarelui, de porumb, de soia etc.).

De unde apar grăsimile în natură? Cele animale apar în urma prelucrării grăsimilor vegetale. Acestea, la rândul lor, sunt produse din dioxid de carbon și apă prin fotosinteză.

Grăsimile, de rând cu hidrații de carbon și proteinele, constituie sursa energetică a organismului. În plante ele se depun, de obicei, în fructe și semințe (*tabelul 2.1*), iar în organismele umane și animale – în straturile de sub piele, în țesuturile ce învelesc organele interne.

Știați că...

Laptele de vacă conține cca 3,6% de grăsimi, iar cel de capră – 4,8%.

Tabelul 2.1. ***Conținutul grăsimilor în fructele și în semințele plantelor***

Planta	Conținutul, %	Planta	Conținutul, %	Planta	Conținutul, %
Cacao (boabe)	52	Cânepă	33	Porumb	5,6
Floarea-soarelui	51	Pepene verde (semințe)	30	Orez	2,9
Arahide	50	Soia	20	Grâu	2,7
Măsline	50	Ovăz	7,2	Secară	2,5

Diversitatea grăsimilor. Cercetările au demonstrat că în componența grăsimilor intră resturile a peste 200 de acizi carboxilici saturați și nesaturați, cu catena neramificată. Asemenea compuși au fost numiți ***acizi grași***.

Un anumit fel de grăsime (de exemplu, untul de vacă, uleiul de porumb, grăsimea de porc sau cea de vită etc.) constituie un amestec de anumite gliceride, aflate într-un anumit raport.

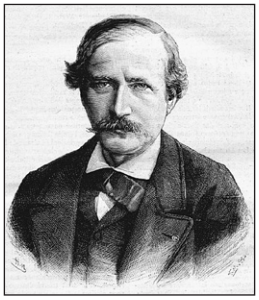
Cea mai mare pondere în componența grăsimilor o au resturile a 3-5 acizi grași cu 16-18 atomi de carbon în moleculă (inclusiv acidul stearic $C_{17}H_{35}$–COOH).

Proprietățile fizice. Grăsimile sunt substanțe lichide sau solide, fără miros, mai ușoare decât apa și insolubile în aceasta. Grăsimile se dizolvă în solvenți organici nepolari.

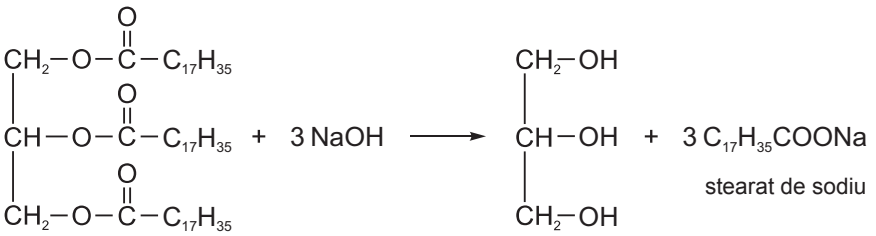
Gliceridele în care prevalează resturi de acizi nesaturați sunt lichide; grăsimile ce le alcătuiesc sunt, de asemenea, lichide (uleiurile). Gliceridele preponderent saturate sunt solide (grăsimile solide). De obicei, grăsimile animale sunt solide, iar cele vegetale – lichide.

Gliceridele individuale solide au puncte fixe de topire, iar grăsimile solide se topesc în intervale mari de temperaturi, deoarece sunt formate din amestecuri de diferite gliceride.

Proprietățile chimice. *Hidroliza*. Gliceridele, la fel ca esterii, participă la reacția de hidroliză. Această reacție este catalizată de acizi minerali sau de baze. Reacția de hidroliză a grăsimilor în prezența acizilor, la fel ca în cazul esterilor, este reversibilă. Hidroliza bazică este un proces ireversibil, deoarece în urma reacției se formează săruri ale acizilor grași. De exemplu, tristearatul de gliceril (numit și tristearină) se hidrolizează conform ecuației:

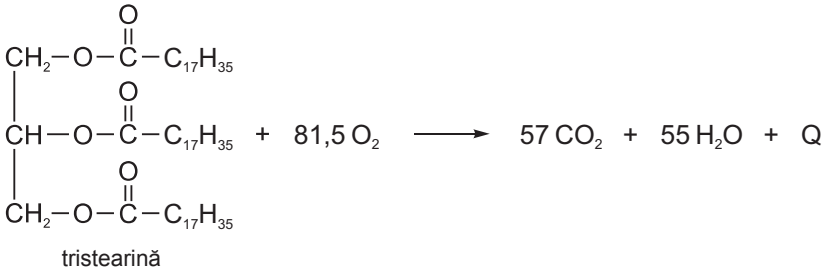


MARCELIN PIERRE BERTHELOT
(1827–1907)
Unul dintre cei mai de vază chimiști din secolul al XIX-lea. A elaborat mai multe tipuri de sinteze organice, printre care sinteza alcanilor (din iodoalcani, din alchene), a benzenului (prin trimerizarea acetilenei), a metanolului, a formiatului de sodiu, a grăsimilor (din glicerol și acizii grași).



Sărurile de sodiu sau de potasiu ale acizilor graşi saturaţi au acţiune detergentă (proprietatea de a spăla) şi sunt utilizate drept componente de bază la producerea săpunurilor.

Oxidarea. Grăsimile, prin analogie cu alţi compuşi organici, se pot supune oxidării parţiale sau totale. De exemplu, tristearina ($C_{57}H_{110}O_6$) *arde* conform ecuaţiei:



Râncezirea. Cu timpul, grăsimile solide, dar mai ales cele lichide, îşi pierd calitatea, capătă gust şi miros neplăcut (râncezesc sau se alterează). Râncezirea grăsimilor este cauzată de unele procese chimice: a) hidroliza enzimatică cu formarea acizilor carboxilici; b) oxidarea şi scindarea ulterioară cu obţinerea unor aldehide cu miros neplăcut; c) polimerizarea. Aerul, lumina şi umezeala grăbesc procesul de râncezire, de aceea se recomandă păstrarea grăsimilor la întuneric, ferindu-le de aer şi de umezeală. Polimerizarea grăsimilor nesaturate este însoţită de scindarea legăturilor mai slabe *(π) din resturile de acizi nesaturaţi ale moleculelor de gliceride.

EVALUARE

1. Efectuaţi o caracterizare comparativă a esterilor şi a gliceridelor.

2. Arătaţi deosebirea dintre gliceride şi grăsimi.

3. Daţi exemple de grăsimi: a) vegetale; b) animale.

4. Caracterizaţi gliceridele, indicând clasa în care sunt încadrate şi răspândirea lor în natură.

5. Explicaţi proprietăţile fizice ale grăsimilor. Din ce cauză grăsimile solide se topesc în intervale mari de temperaturi?

6. Indicaţi factorii ce cauzează râncezirea grăsimilor şi specificaţi măsurile de prevenire.

7. Descrieţi domeniile de utilizare a grăsimilor şi proprietăţile ce le caracterizează.

8. Calculaţi orientativ volumul minim de lapte de vacă (concentraţia grăsimii 3,6%) necesar pentru producerea unui calup de unt cu masa de 10 kg.

***9.** Stabiliţi formula de structură a gliceridei cu compoziţia $C_{57}H_{104}O_6$.

2.1.2. Importanța grăsimilor. Săpunurile și detergenții

Utilizarea. Grăsimile sunt una dintre sursele de alimentare a organismului, fiind de două ori mai calorice decât proteinele și decât hidrații de carbon. Ele au, de asemenea, o largă utilizare în industria săpunurilor și lumânărilor, a preparatelor medicinale și cosmetice. Grăsimile au rol de solvent în cazul unor vitamine, al produselor ce dau gust și culoare alimentelor.

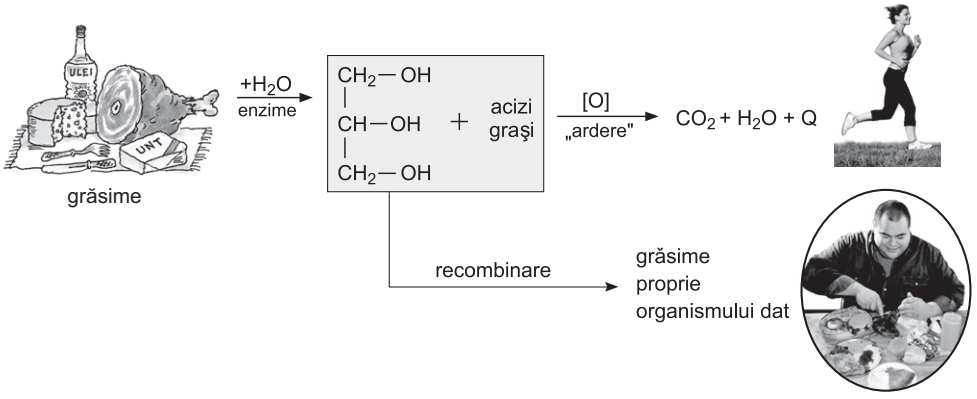
Capacitatea grăsimilor de a se polimeriza are, de asemenea, o aplicare practică. Fiind depuse în strat subțire, uleiurile de floarea-soarelui, de porumb, cânepă, in ș.a. cu timpul se usucă, formând în aer pelicule transparente, elastice și stabile la acțiunea factorilor externi (*uleiuri sicative*). Această proprietate a uleiurilor stă la baza întrebuințării lor pentru producerea industrială de vopsele, uleiuri de firnis, lacuri, linoleumuri.

Remarcă

Utilizarea uleiurilor sicative la pregătirea vopselelor a jucat un rol important în dezvoltarea picturii. Descoperite în epoca Renașterii, culorile în ulei au revoluționat în mod decisiv arta, tablourile lucrate în această tehnică păstrând prospețimea cromatică un timp îndelungat.

Rolul biologic al grăsimilor. În calitate de sursă energetică, grăsimile întrețin procesele ce stau la baza funcționării întregului organism. Depunerile de grăsime în organism sunt straturi termoizolatoare.

Ajungând cu hrana în organism, grăsimile se supun hidrolizei sub acțiunea enzimelor (lipazelor) din sucul gastric și din cel intestinal. În stomac are loc hidroliza acidă, iar în intestine – hidroliza bazică. Produșii de hidroliză se consumă parțial la procesul de „ardere“ (oxidare eșalonată până la CO_2 și H_2O), soldat cu eliminarea energiei necesare organismului. Restul neconsumat se recombină, formând grăsimea proprie organismului dat. Aceasta este purtată prin sânge spre țesutul de grăsime, unde se depune ca rezervă energetică. Astfel, în organism se realizează schema:



După cum rezultă din această schemă, în organism au loc trei procese de importanță vitală:

– hidroliza enzimatică a grăsimilor cu formare de glicerol și acizi grași;

– oxidarea *(arderea)* unei părți a produșilor de hidroliză;

– recombinarea (esterificarea) restului produșilor de hidroliză.

Este foarte important să conștientizăm că ambele procese (de oxidare și de recombinare) formează un tot întreg; dacă, folosind o cantitate moderată de grăsime în rația noastră zilnică, vom depune mai mult efort fizic, rezultă că în organism se va obține și se va acumula mai puțină grăsime, și invers.

Importanța grăsimilor în alimentația noastră. Deseori auzim îndemnul că trebuie să excludem grăsimile din alimentație, deoarece sunt dăunătoare, sporesc conținutul colesterolului,

duc la obezitate etc. Există și alte afirmații cu privire la acțiunea lor vitală, precum că grăsimile sunt o sursă de producere a energiei de care are nevoie organismul, asigură componența necesară a membranelor celulare, reglează presiunea osmotică a sângelui, contribuie la transmiterea impulsurilor nervoase, la producerea unor hormoni de bază și la asimilarea vitaminelor.

Care informație este cea adevărată? Ambele.

După rolul lor vital, grăsimile se împart în *relativ dăunătoare* și *foarte folositoare*. La cele dăunătoare se referă grăsimile saturate (solide), care se conțin în carne, unt, lapte, gălbenuș de ou ș.a. Aceste produse nu pot fi totuși excluse din alimentație, dat fiind că ele conțin și componenți utili (proteine, vitamine, elemente vitale). În acest scop, industria alimentară propune și produse degresate.

Grăsimile folositoare conțin gliceride nesaturate. Acestea sunt uleiurile naturale de măsline, arahide, avocado, nuci, semințe. Foarte util este uleiul de pește. Acesta se produce și ca medicament (cu denumirea *Omega 3 Plus*) care previne ateroscleroza, afecțiunile cardio-vasculare, normalizând procesele metabolice.

Astfel, este recomandabil să reducem din alimentație cantitatea de produse ce conțin grăsimi saturate și să utilizăm zilnic cantități moderate de produse ce conțin uleiuri naturale folositoare.

Săpunurile și detergenții sintetici. Componentele de bază ale *săpunurilor* sunt sărurile de sodiu sau de potasiu ale acizilor carboxilici superiori. Aceștia se obțin fie prin hidroliza bazică a grăsimilor saturate, fie prin oxidarea unor hidrocarburi ce se conțin în fracțiile petroliere superioare, de exemplu, C_{28}–C_{36}. În ultimul caz, acizii carboxilici superiori se obțin conform schemei:

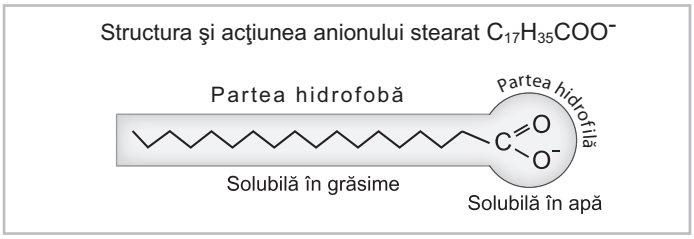
$$\underset{\text{parafină}}{CH_3-(CH_2)_{16}-CH_2\overset{\S}{\S}CH_2-(CH_2)_{16}-CH_3} + 2{,}5\,O_2 \longrightarrow \underset{\text{acid stearic}}{2\,CH_3-(CH_2)_{16}-COOH} + H_2O$$

Asemenea acizi sunt tratați ulterior cu hidroxizi de sodiu sau de potasiu. Sărurile de sodiu sunt *solide*, iar cele de potasiu – *lichide*.

$$\underset{\text{acid stearic}}{C_{17}H_{35}-COOH} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{stearat de sodiu}}{C_{17}H_{35}-COO^-Na^+} + H_2O$$

Acțiunea detergentă (de spălare) a săpunului este determinată de structura sărurilor din care este constituit. În ce mod trece grăsimea în apă în timpul spălării țesăturilor?

Soluția apoasă de săpun conține anioni (de exemplu, $C_{17}H_{35}COO^-$), care sunt formați din două părți: una *polară* COO^-, solubilă în apă *(hidrofilă),* și alta *nepolară* $C_{17}H_{35}$, solubilă în grăsime *(hidrofobă).* Asemenea substanțe se numesc ***tensioactive***.



În timpul spălării, picăturile de grăsime de pe țesătură sunt pătrunse de capetele nepolare din săpun, acoperindu-se cu grupe încărcate negativ COO^-. Are loc respingerea, adică

dispersarea petei de ulei și formarea unei emulsii alcalino-apoase. Astfel, grăsimea de pe țesătură trece în soluție (*fig. 2.1, a, b, c*).

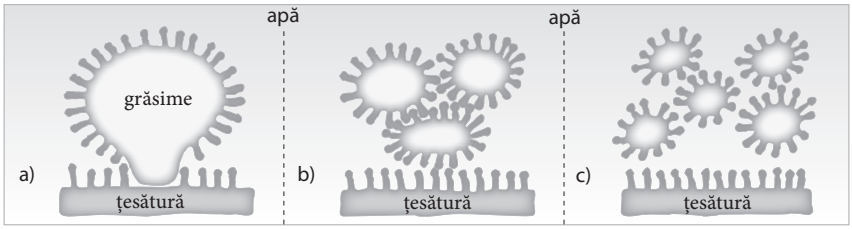


Fig. 2.1. ***Mecanismul spălării grăsimii de pe țesătură:*** **a → b → c**

Știați că...

Istoricul, filozoful și omul de știință roman Pliniu cel Bătrân, unul dintre cei mai mari înțelepți ai Antichității, a descris procesul de obținere a săpunului prin tratarea cu cenușă a grăsimilor animale încă din sec. I d.H.

Săpunurile au o capacitate redusă de spălare în apa dură, deoarece formează săruri insolubile cu ionii Ca^{2+}, Mg^{2+}:

$$2C_{17}H_{35}-COO^- + Mg^{2+} \longrightarrow (C_{17}H_{35}-COO)_2Mg\downarrow$$

Detergenții sintetici, spre deosebire de săpunuri, sunt mai eficienți la spălare. Componentele de bază ale detergenților sunt sărurile acizilor superiori alchilsulfatici. Acestea au structură similară hidrofilo-hidrofobă și manifestă aceeași capacitate de spălare ca și componentele săpunurilor, dar nu formează precipitate în apa dură. Sărurile acizilor alchilsulfatici se obțin din alcooli superiori ($C_{12}-C_{18}$) conform schemei:

$$*C_nH_{2n+1}-OH + H-O-SO_3H \xrightarrow[-H_2O]{} C_nH_{2n+1}-O-SO_3H \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} C_nH_{2n+1}-O-SO_3Na$$

alcool superior — alchilsulfat de sodiu

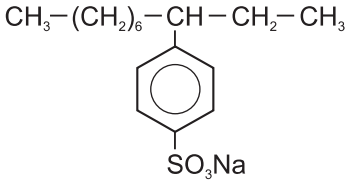
Detergenții au anumite avantaje față de săpunuri: soluțiile lor apoase sunt neutre; au capacitate mare de spălare și în apă rece, și în apă dură.

Protecția mediului ambiant contra poluării cu detergenți. Utilizarea zilnică și în cantități mari a detergenților în industrie și în gospodăria casnică a creat pericolul poluării mediului înconjurător. Apele reziduale (provenite în urma diverselor activități ale omului, legate de utilizarea detergenților) se scurg în râuri, în bazine acvatice, poluând solul și apele și sporind, în mod indirect, riscul intoxicării organismelor vii. De menționat că detergenții, alături de substanțele tensioactive, conțin și alte componente (aromatizanți, emulgatori, înălbitori) care, în cantități mari, acționează asupra organelor olfactive ale omului și animalelor, contribuind la apariția bolilor de astm, a alergiilor cronice, tratarea cărora este dificilă. Iată de ce este important să fie asigurate condițiile de menținere a mediului ecologic pur:

– apele de spălare trebuie să fie acumulate în bazine cu destinație specială;

– trebuie să fie create noi tipuri de detergenți cu o capacitate pronunțată de biodegradare (descompunere în condiții naturale sub acțiunea microorganismelor).

Unul dintre detergenții moderni biodegradabili are formula:



EVALUARE

1. Explicați rolul biologic al grăsimilor. Care este sensul expresiei: „Valoarea calorică a grăsimii"?

2. Folosind ca exemplu tristearina, scrieți ecuațiile reacțiilor de hidroliză, de oxidare și de esterificare (recombinare) care decurg în organism. Descrieți importanța fiecărui proces.

3. Ce sunt substanțele tensioactive? Explicați mecanismul acțiunii lor asupra grăsimilor în timpul spălării.

4. Studiați marcajul de pe ambalajul de săpun și de detergent pe care le folosiți acasă. Cum se numesc, ce conțin și în ce scopuri se recomandă? Care sunt măsurile de precauție?

5. Se știe că 1 g de grăsime furnizează energie în valoare de cca 40 kJ.
Cea mai înaltă este valoarea calorică (în kJ) furnizată de:
a) 50 g de arahide; b) 75 g de grâu; c) 40 g de semințe de floarea-soarelui.
Datele necesare le găsiți în *tabelul 2.1.*

6. Care dintre produsele propuse pun la dispoziția organismului mai multă energie:
a) 4 g de soia sau 40 g de secară;
b) 50 g de arahide sau 300 g de grâu;
c) 100 g de ovăz sau 450 g de orez?

7. Numiți reacțiile în urma cărora grăsimea furnizează energie. Calculați norma zilnică de grăsime pentru un elev, dacă acesta necesită 3 800 kJ (1 g de grăsime furnizează 40 kJ).

Să reținem!

Grăsimile:

- sunt esteri ai glicerolului și ai acizilor superiori;
- cele solide conțin preponderent resturi de acizi saturați, cele lichide – de acizi nesaturați;
- se hidrolizează cu formare de glicerol și acizi grași;
- sunt principala sursă energetică a organismului;

Săpunurile și detergenții sunt săruri ale acizilor superiori.

EXPERIENȚA DE LABORATOR nr. 3

Studierea proprietăților săpunului și ale detergenților sintetici
(Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice", *pag. 20*)

Utilaj: stativ cu clemă și eprubete, pipetă, spirtieră sau bec de gaz.
Reactivi: o bucățică de săpun (~ 0,2 g), detergent sintetic solid sau lichid (~ 0,2 g), soluție de sare de calciu, ulei (grăsime), apă distilată, turnesol, apă de la robinet.

1. Pregătirea soluției de săpun și de detergent sintetic

Într-o eprubetă introduceți o bucățică de săpun, adăugați 3 ml de apă distilată, apoi, prin agitare, încălziți atent conținutul eprubetei la flacăra spirtierei până la dizolvarea săpunului. În altă eprubetă introduceți detergent, 3 ml de apă distilată și agitați atent. Examinați ambele soluții. Ce ați observat? În care eprubetă dizolvarea a avut loc mai ușor? De ce?

2. Studierea proprietăților săpunului și ale detergentului

1) Într-o eprubetă introduceți două-trei picături de soluție de săpun și una de turnesol. Care este mediul de reacție?

2) Transferați soluția de săpun în trei eprubete (circa 1 ml în fiecare).

În eprubeta ***I*** adăugați câteva picături de sare de calciu, în ***II*** adăugați cca 2 ml de apă de robinet, în ***III*** – o picătură mică de ulei. Agitați conținutul lor.

Repetați aceleași operații – 1) și 2) – cu soluția de detergent.

Comparați proprietățile săpunului cu ale detergentului și trageți o concluzie.

Transcrieți și completați în caiete tabelul de mai jos.

Utilaj și reactivi	Modul de lucru	Observații	Concluzii. Ecuațiile reacțiilor

2.2. Hidrații de carbon (zaharidele sau glucidele)

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:

- să explicați noțiunile de *hidrați de carbon, monozaharide, dizaharide, polizaharide;*
- să descrieți procesul de fotosinteză, *reacția de policondensare;
- să caracterizați compoziția, structura liniară a glucozei și fructozei, formarea lor, răspândirea în natură, să prezentați proprietățile glucozei și utilizarea acesteia;
- să descrieți dizaharidele după exemplul zaharozei;
- să comparați polizaharidele, amidonul și celuloza după compoziție, după răspândirea în natură, proprietățile fizice și chimice, domeniile de utilizare și valoarea nutritivă;
- *să investigați experimental hidrații de carbon, să identificați glucoza și amidonul.

Hidrații de carbon (zaharidele) reprezintă una dintre cele mai importante și răspândite clase de compuși organici naturali, alcătuind cca 80% din masa uscată a componentelor regnului vegetal. Glucoza, fructoza, zaharoza, amidonul, celuloza reprezintă *clasa hidraților de carbon*.

Unii hidrați de carbon stau la baza obținerii produselor alimentare, alții sunt folosiți ca material de construcție, combustibil, materie primă în producerea de fibre, explozivi, preparate medicinale, hârtie ș.a.

Alături de grăsimi și proteine, hidrații de carbon participă la schimbul de substanțe din organismul omului și al animalelor, furnizează energia necesară activității vitale.

Fructele conțin zaharide

Denumirea *hidrați de carbon* este legată de formula generală, în care se înscriu reprezentanții acestei clase de compuși: $C_nH_{2n}O_n$ sau $C_n(H_2O)_n$. Numele *zaharide* sau *glucide* se datorează gustului dulce al unora dintre ele (lat. *saccharum* – „zahăr", gr. *glycos* – „dulce").

Chimiștii optează pentru denumirea provenită din formula $C_n(H_2O)_n$ – hidrat de carbon, iar biologii îi dau preferință celei care indică proprietatea gustativă – zaharide, glucide. Însă toate aceste trei denumiri sunt convenționale. Există hidrați de carbon (foarte puțini) care deviază de la formula $C_n(H_2O)_n$, totodată, unii reprezentanți ai altor clase se înscriu în formula respectivă (metanalul CH_2O, acidul etanoic $C_2H_4O_2$). Este improprie și denumirea de zaharide sau de glucide, întrucât celuloza, amidonul și alți compuși de acest fel nu sunt dulci la gust. În schimb, sunt cunoscuți alți compuși (etandiolul, propantriolul) cu gust dulce.

Remarcă

Dacă turnăm două-trei picături de H_2SO_4 concentrat pe o bucățică de zahăr, are loc deshidratarea și formarea petelor negre de cărbune, conform schemei:

$$C_n(H_2O)_n \xrightarrow{H_2SO_4\ c.} nC + nH_2O$$

După structura lor, hidrații de carbon se împart în două categorii: *hidrați de carbon simpli* sau *monozaharide* și *hidrați de carbon compuși* sau *polizaharide*.

Monozaharide se numesc compușii care nu se supun hidrolizei, iar polizaharide – compușii care hidrolizează, formând monozaharide.

Principalii reprezentanți ai monozaharidelor sunt *glucoza* și *fructoza*. Ambele conțin câte șase atomi de carbon în moleculă și mai sunt numite *hexoze* (în greacă, *hexa* – „șase").

Noțiuni-cheie

- Glucoză
- Monozaharidă
- Aldehidoalcool
- Fermentare alcoolică
- Fotosinteză
- Fructoză

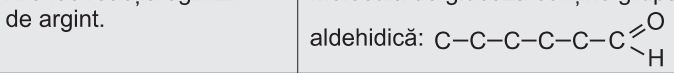
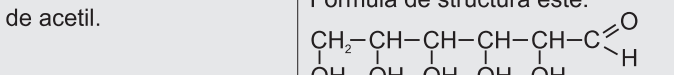
2.2.1. Glucoza

Proprietățile fizice. Glucoza este o substanță cristalină, incoloră, dulce la gust, bine solubilă în apă. Solubilitatea ei se datorează grupelor OH, care asigură prezența legăturilor de hidrogen.

Determinarea structurii. Glucoza are formula moleculară $C_6H_{12}O_6$. Formula de structură a glucozei a fost determinată cu ajutorul reacțiilor redate în *tabelul 2.2*.

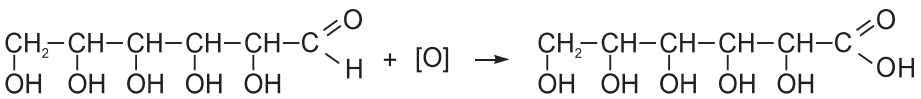
Experiențele descrise în tabelul de mai jos demonstrează că glucoza face parte din compușii cu funcțiuni mixte; ea este concomitent aldehidă și alcool polihidroxilic. Grupa aldehidică poate fi amplasată doar la capătul catenei, iar grupele OH sunt repartizate câte una la fiecare din cei cinci atomi de carbon (de același atom de carbon nu pot fi legate două sau trei grupe OH).

Tabelul 2.2. ***Experiențe de stabilire a structurii glucozei***

Experiența de testare	Rezultatul	Concluzia
1. Încălzirea soluției apoase de glucoză cu reactivul Tollens.	Are loc reacția oglinzii de argint.	Molecula de glucoză conține grupa aldehidică: 
2. Agitarea sedimentului de $Cu(OH)_2$ cu soluție de glucoză.	Se dizolvă sedimentul de $Cu(OH)_2$ și culoarea albastră se întunecă.	Glucoza este un alcool polihidroxilic. Câte grupe OH are ea?
3. * Esterificarea dozată a glucozei cu clorură de acetil (CH_3–CO–Cl).	La 1 mol de glucoză se consumă 5 mol de clorură de acetil.	Molecula conține cinci grupe OH. Formula de structură este: 

Proprietățile chimice. Unele proprietăți ale glucozei au fost examinate la determinarea structurii ei *(tabelul 2.2)*. Glucoza are funcție dublă (de alcool polihidroxilic și de aldehidă).

Ca *aldehidă*, glucoza manifestă proprietăți de reducător și de oxidant. Ea se oxidează, în condiții blânde, transformându-se în acid gluconic:

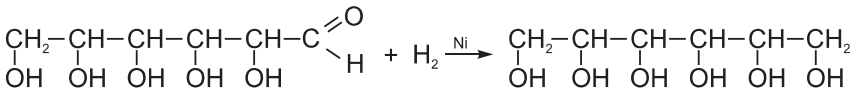


glucoză — acid gluconic

Sarea de calciu a acidului gluconic se folosește pe larg în medicină, fiind numită *gluconat de calciu* (preparat antialergic, antiinflamator).

Reacția de oxidare a glucozei cu soluție amoniacală de oxid de argint (reactivul Tollens) stă la baza producerii oglinzilor și bibelourilor din sticlă.

Reducerea glucozei dă un alcool hexahidroxilic – *sorbitolul*:

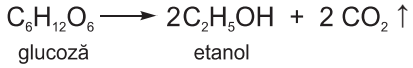


glucoză — sorbitol

Sorbitolul este materia primă în sinteza vitaminei C.

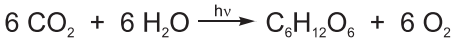
Importante sunt transformările fermentative ale glucozei. Există mai multe tipuri de fermentări (alcoolică, lactică, butirică, citrică ș.a.), care decurg sub acțiunea enzimelor specifice.

Fermentare alcoolică:



glucoză — etanol

Obținerea și răspândirea în natură. Glucoza se obține în natură prin *fotosinteză*. Ecuația sumară este:



Sarcini imediate

Scrieți ecuațiile reacțiilor de oxidare a glucozei cu oxid de argint și cu hidroxid de cupru (II).

Amintiți-vă

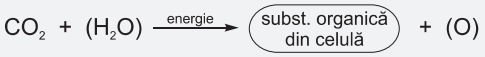
Procesul de formare a hidraților de carbon în plantele verzi prin asimilarea de CO_2 și H_2O la lumină și căldură se numește *fotosinteză*.

Fotosinteza este unicul proces din natură prin care, din materie anorganică, se obțin substanțe organice. Dioxidul de carbon, participant la fotosinteză, este un deșeu al activității noastre, care impurifică mediul înconjurător. Fotosinteza îndeplinește trei funcții vitale:

a) creează compuși organici; b) purifică atmosfera; c) generează oxigen.

Ca proces chimic, fotosinteza este o transformare foarte complicată, care parcurge mai multe etape consecutive și paralele, cu participarea unor compuși intermediari, în prezența multor catalizatori. Deși s-au realizat diverse investigații, procesul de fotosinteză încă nu a fost imitat integral de savanți în condiții de laborator. Cercetările au demonstrat că, printre produșii finali ai fotosintezei, alături de hidrații de carbon, se obțin grăsimi (lipide) și proteine.

Procesul de fotosinteză are loc în cadrul unei serii de organisme (plante superioare, alge, unele enzime) care, în prezența luminii, formează substanțele din celule. Ecuația generalizatoare a fotosintezei este:



În această ecuație, apa și oxigenul sunt indicate convențional. Plantele superioare și algele asimilează CO_2 și H_2O, iar unele enzime folosesc CO_2 și H_2S, eliminând, în loc de oxigen, alți produși. În *figura 2.4, pag. 45* este prezentat schematic circuitul în natură al dioxidului de carbon și al oxigenului.

Remarcă

O parte din glucoza din organism, care nu este consumată prin oxidare, este supusă unor transformări enzimatice, în urma cărora se formează glicogen, proteine, grăsimi proprii organismului dat. Iată de ce cura de slăbire a persoanelor ce suferă de obezitate limitează cantitatea de dulciuri în rația alimentară.

În natură, glucoza este răspândită în toate organele regnului vegetal: rădăcini, tulpini, frunze, fructe. Cantități apreciabile de glucoză conțin strugurii, fructele. Extragerea glucozei din sucuri este nerentabilă. În industrie, ea se obține prin hidroliza amidonului și a celulozei, care sunt compuși macromoleculari, formați din resturi de glucoză. Ecuația acestei reacții este indicată la *pag. 44.*

Rolul biologic și importanța industrială. Organismele vii nu produc hidrați de carbon, ci îi obțin cu hrana. Glucoza este una din principalele surse energetice ale organismelor vii. Ea ajunge în organism împreună cu hrana, fie în stare liberă, fie sub formă legată, ca parte componentă a zaharozei sau a amidonului (conținut în cartofi, pâine, orez etc.).

Știați că...

Toate organele interne utilizează, ca surse de energie, hidrați de carbon, proteine, grăsimi. Excepție face creierul uman, pentru care sursa de energie este glucoza. Astfel, alimentarea noastră zilnică cu produse ce furnizează glucoză este o necesitate vitală.

În organism, amidonul hidrolizează până la glucoză sub acțiunea enzimelor gastrice și intestinale. Glucoza, bine solubilă în apă, trece prin pereții intestinali și ajunge în sânge, de unde este transportată spre diverse organe. În celule, o parte din glucoză „arde" (se oxidează), furnizând energia necesară activității vitale. Procesul complicat de oxidare poate fi redat prin următoarea ecuație sumară:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + Q$$

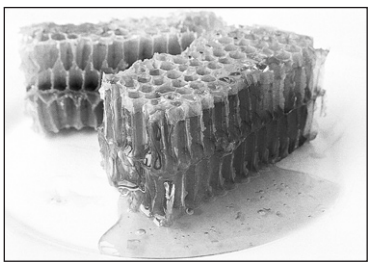
Glucoza este o componentă indispensabilă sângelui, dar conținutul ei trebuie să se mențină în limitele de 0,07–0,11%. Dacă acesta depășește limita admisibilă, atunci se dereglează schimbul de zaharide și se dezvoltă *diabetul zaharat,* boală care afectează organismul uman.

Fiind un compus ușor asimilabil și un bun furnizor de energie, glucoza este utilizată în medicină pentru întărirea organismului istovit. Din glucoză se obțin diferite preparate medicinale: gluconatul de calciu, vitamina C, sorbitolul. În industria alimentară, glucoza este folosită la prepararea marmeladei, a biscuiților, a sucurilor etc.

Deoarece este un bun reducător, glucoza se întrebuințează la producerea oglinzilor de argint, la colorarea și imprimarea țesăturilor.

2.2.2. Fructoza

Fructoza, de rând cu alți hidrați de carbon, se obține prin fotosinteză. Ea se găsește în fructe, struguri, miere. Este o substanță cristalină, bine solubilă în apă, de 1,5 ori mai dulce decât zahărul și de trei ori mai dulce decât glucoza.



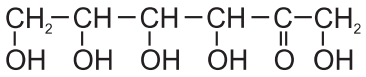
Mierea conține cantități egale de glucoză și fructoză

Fructoza, spre deosebire de glucoză, se asimilează mai ușor, nu necesită insulină (hormon) și de aceea este recomandată bolnavilor de diabet zaharat. Glucoza și fructoza, în cantități egale, sunt componenta principală a mierii de albine.

Formula moleculară a fructozei este $C_6H_{12}O_6$, ea fiind un izomer al glucozei.

*La stabilirea structurii fructozei a fost aplicat același algoritm ca pentru glucoză (vezi *tabelul 2.2*). Spre deosebire de glucoză, fructoza

nu dă reacțiile caracteristice aldehidelor, comportându-se concomitent ca cetonă și ca alcool pentahidroxilic. Formula de structură a fructozei este:



EVALUARE

1. Folosind exemple din viața cotidiană, descrieți răspândirea în natură și importanța hidraților de carbon.

2. Care este proveniența denumirilor *hidrați de carbon, zaharide, glucide*? În ce măsură ele corespund realității?

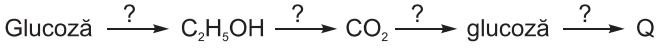
3. De ce glucoza și fructoza sunt bine solubile în apă? Comparați glucoza și fructoza cu hexanolul, care este insolubil în apă. Scrieți formulele lor de structură.

4. Descrieți experiențele prin care poate fi demonstrată structura glucozei de:
a) aldehidă; b) alcool pentahidroxilic.

***5.** Scrieți formulele de structură ale glucozei (I) și fructozei (II). Indicați care dintre aceste hexoze:
a) este bine solubilă în apă;
b) este mai dulce;
c) în stare solidă, reprezintă cristale incolore;
d) se oxidează în condiții blânde, formând acidul gluconic;
e) se reduce, formând sorbitol;
f) dă reacția oglinzii de argint;
g) servește ca sursă energetică.
Scrieți ecuațiile reacțiilor (acolo unde acestea au loc).

6. Propuneți un reagent comun de identificare a glucozei ca aldehidă și ca alcool polihidroxilic. Scrieți schematic ecuațiile acestor reacții și specificați condițiile de efectuare a lor.

7. Scrieți ecuațiile reacțiilor pentru următoarele transformări:



Indicați condițiile de realizare a acestora în natură. Numiți fiecare transformare.

8. Calculați masa alcoolului etilic obținut la fermentarea glucozei: a) cu masa de 1 kg; b) cu cantitatea de substanță 3 mol.

9. Un gram de glucoză pune la dispoziția organismului nostru 17,6 kJ de energie. Stabiliți valoarea energiei furnizate de 200 g de suc de struguri ce conține 20% de glucoză.

***10.** La reducerea unui amestec de glucoză și fructoză, s-au format 182 g de sorbitol. Aceeași masă de amestec, la încălzire cu $Cu(OH)_2$, dă 86,4 g de Cu_2O. Calculați părțile de masă ale componentelor în amestecul inițial.

11. Calculați masa acidului gluconic ce se poate forma la oxidarea glucozei cu cantitatea de substanță 2 mol.

***12.** Determinați masa hidroxidului de calciu consumat la absorbirea oxidului de carbon (IV), eliminat la fermentarea alcoolică a 10 kg de glucoză cu 5% de impurități.

Să reținem!

- Glucoza și fructoza sunt monozaharide izomere, cu formula moleculară $C_6H_{12}O_6$.
- Glucoza și fructoza se obțin prin fotosinteză.
- Ambele sunt alcooli pentahidroxilici, glucoza fiind o aldehidă, fructoza – o cetonă.
- Glucoza și fructoza manifestă proprietăți de alcool polihidroxilic și de compus carbonilic.

Noțiuni-cheie

- Zaharoză
- Zahăr rafinat
- Dizaharidă
- Hidroliză

2.2.3. Zaharoza

Proprietățile fizice și răspândirea în natură. Zaharoza (zahărul alimentar) este o substanță cristalină, bine solubilă în apă, dulce la gust. Se topește la 160°C. Fiind încălzită până la 180°C și răcită brusc, se transformă într-o substanță amorfă cu aspect și gust de caramelă.

În natură, zaharoza se găsește în morcovi, în știuleții necopți, în frunzele și semințele multor plante, în fructe (caise, piersici, pere), în sucurile de mesteacăn, de palmier, de arțar. Cantități considerabile de zaharoză (15–20%) se conțin în sucul de sfeclă și în cel de trestie-de-zahăr, din care este extrasă această substanță.

Compoziția și proprietățile chimice. Formula moleculară a zaharozei este $C_{12}H_{22}O_{11}$. La hidroliza acesteia, se formează două monozaharide: glucoza și fructoza. Prin urmare, zaharoza este o dizaharidă alcătuită dintr-un rest de glucoză și unul de fructoză:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{[H^+]} \underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructoză}}{C_6H_{12}O_6}$$

Molecula de zaharoză poate fi concepută ca un eter format prin eliminarea apei dintr-o moleculă de glucoză și una de fructoză:

$$\underset{\text{glucoză}}{C_6H_{11}O_5-OH} + \underset{\text{fructoză}}{H-O-C_6H_{11}O_5} \longrightarrow \underset{\text{zaharoză}}{C_6H_{11}O_5-O-C_6H_{11}O_5} + H_2O$$

Obținerea industrială. În Republica Moldova, zaharoza este extrasă din sfecla-de-zahăr, plantată anual pe suprafețe mari în partea de nord și în cea centrală. Fabrici de prelucrare a sfeclei-de-zahăr au fost construite în Ghindești, Drochia, Glodeni, Fălești, Dondușeni, Cupcin ș.a.

Tehnologia de prelucrare a sfeclei-de-zahăr începe cu spălarea și mărunțirea. Urmează extragerea cu apă caldă (80°C), prin contracurent, a zaharozei și eliberarea acesteia de alte componente. În acest scop, apele de extragere sunt tratate cu apă de var. Se formează un sediment de proteine și de săruri insolubile de calciu ale acizilor fosforic, oxalic și citric.

Parțial, zaharoza formează zaharați de calciu solubili în apă rece. Pentru regenerarea zaharozei, prin amestec este barbotat dioxid de carbon, sedimentul obținut fiind filtrat. Soluția de zaharoză este apoi concentrată prin vaporizare sub presiune redusă. După răcire, masa cristalină se filtrează cu ajutorul unor centrifugi. Astfel se obține zahărul brut, de culoare galbenă, care, după purificare prin dizolvare în apă, tratare cu cărbune activat, concentrare și centrifugare, se transformă în zahăr rafinat.

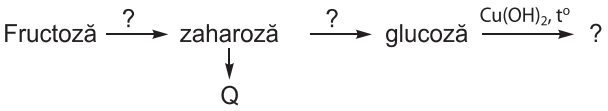
Utilizarea. Zaharoza este un important produs alimentar. Rolul biologic al zaharozei este similar cu cel al glucozei și fructozei (produșii de hidroliză ai acesteia). Derivații ei sunt utilizați ca plastifianți în producerea industrială a maselor plastice. Zaharoza este utilizată la prepararea unor medicamente, mixturi și siropuri pentru copii.

EVALUARE

1. Faceți o caracterizare generală a zaharozei după schema: a) formula moleculară; b) răspândirea în natură; c) solubilitatea în apă; d) punctul de topire.

2. Arătați asemănările și deosebirile dintre:
a) zaharoză și glucoză; b) zaharoză și fructoză; c) zaharoză și glicerol; *d) zaharoză și eterul dietilic.

3. Efectuați transformările:



***4.** Molecula cărui hidrat de carbon conține o parte mai mare de masă de carbon: a) glucoza; b) fructoza; c) zaharoza?

5. Ce masă de zaharoză se produce din 50 t de sfeclă-de-zahăr cu partea de masă a zaharozei egală cu 15%?

Să reținem!

- Zaharoza (zahărul alimentar) este o dizaharidă cu formula moleculară $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- La hidroliză, zaharoza formează glucoză și fructoză.
- Zaharoza se obține industrial din sfecla-de-zahăr și din trestia-de-zahăr.

2.2.4. Amidonul

Amidonul este un polimer natural care se formează în frunzele verzi în urma procesului de fotosinteză. Are o mare răspândire în natură și este principalul hidrat de carbon de rezervă al plantelor. Cantități considerabile de amidon conțin orezul, porumbul, cartoful *(fig. 2.2)*.

Compoziția și proprietățile. Amidonul reprezintă un praf alb, puțin solubil în apă, asemănător cu făina de grâu. Se umflă în apă fierbinte, dând un amestec coloidal, numit *clei de amidon (pap de amidon)*.

Dacă am depune câteva picături de soluție de iod (tinctură de iod diluată de zece ori) pe o bucată de cartof proaspăt tăiată, am observa apariția imediată a unei culori albastre. Această probă servește, în chimia analitică, la identificarea iodului cu ajutorul amidonului.

Dacă am încălzi puțin clei de amidon cu hidroxid de cupru (II), culoarea roșie de Cu_2O nu ar apărea, semn că amidonul nu conține grupe aldehidice libere.

Fiind o polizaharidă, amidonul ar trebui să se supună hidrolizei precum zaharoza.

Noțiuni-cheie

- Amidon
- Glicogen
- Polizaharidă
- Hidroliză
- Dextrine
- Fotosinteză

Colorarea cartofului cu tinctură de iod

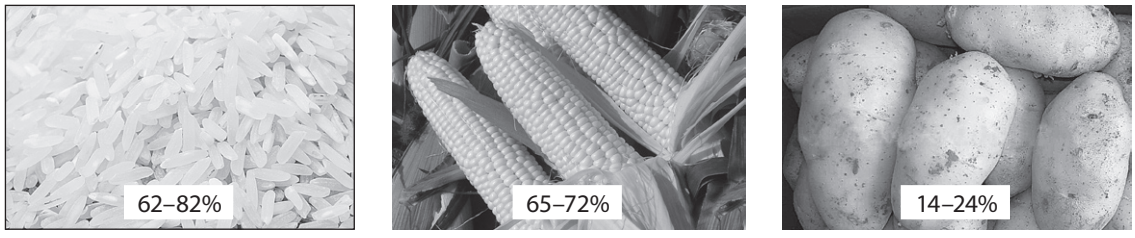


Fig. 2.2. Conținutul amidonului în orez, în porumb și în cartofi

Să fierbem puțin clei de amidon cu câteva picături de acid sulfuric. Neutralizăm apoi amestecul și îl testăm pentru a stabili prezența grupei aldehidice, încălzindu-l cu hidroxid de cupru (II). Apariția culorii roșii demonstrează că amidonul se supune hidrolizei cu formarea glucozei.

Procesul de hidroliză decurge treptat, cu formarea intermediară a unor polizaharide inferioare (dextrine), ajungându-se până la glucoză. Astfel, macromoleculele de amidon sunt alcătuite din resturi de glucoză, legate între ele prin punți de oxigen, care se scindează hidrolitic sub acțiunea acizilor minerali:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + (n-1)H_2O \text{ sau } \cdots - C_6H_{10}O_4 - O - C_6H_{10}O_4 - O - C_6H_{10}O_4 - O - \cdots \xrightarrow{H^+} n\,C_6H_{12}O_6$$

fragment structural; punte de oxigen; glucoză

Formula moleculară a amidonului este $(C_6H_{10}O_5)_n$ (*n* indică gradul de polimerizare). Procesul de hidroliză este reversibil; prin deshidratarea intermoleculară, la care participă un număr mare de molecule de glucoză, se formează macromolecule de amidon.

$$HO - C_6H_{10}O_4 - OH + HO - C_6H_{10}O_4 - OH + HO - C_6H_{10}O_4 - OH + \ldots \xrightarrow{-(n-1)H_2O}$$

$$\longrightarrow - C_6H_{10}O_4 - O - C_6H_{10}O_4 - O - C_6H_{10}O_4 - O \ldots \text{ sau } (C_6H_{10}O_5)_n$$

amidon

Știați că...

Cristalinul ochiului este, practic, format din polizaharide. Stomacul nostru nu se „mănâncă" pe sine (nu se digeră) datorită unui strat protector, alcătuit din hidrați de carbon.

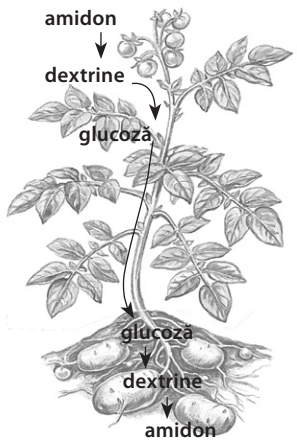


Fig. 2.3. Transportarea amidonului din frunze spre tuberculii de cartof

*Procesul de formare a unui compus macromolecular (amidonul) și a unuia inferior (H_2O) se numește *reacție de policondensare.*

În formă sumară, procesul poate fi indicat astfel:

$$n\,C_6H_{12}O_6 \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (C_6H_{10}O_5)_n + (n-1)H_2O$$

glucoză; amidon

Macromoleculele de amidon nu sunt identice. Gradul de polimerizare *n* variază în acestea de la câteva sute până la câteva mii. Unele macromolecule sunt liniare, altele – ramificate. În materialele naturale (orez, porumb, cartofi), macromoleculele de amidon sunt aranjate sub formă de granule.

În procesul de fotosinteză, amidonul se formează inițial în frunzele verzi. În ce mod este transportat amidonul din frunze spre semințe sau bulbi, dacă se știe că el este insolubil în apă?

Distribuirea amidonului spre „depozitele" plantelor se produce prin intermediul a două transformări:

I – hidroliza enzimatică a amidonului din frunze; procesul decurge în etape, cu formarea intermediară a tetra-, tri-, di-zaharidelor (numite *dextrine*), și ajunge până la glucoză;

II – transportarea moleculelor de glucoză spre elementele morfologice ale plantei și recombinarea lor cu formarea amidonului (*fig. 2.3*).

Rolul biologic. Amidonul este una dintre sursele energetice importante ale organismelor uman și animal. Nimerind în organism cu hrana, amidonul se supune hidrolizei enzimatice, transformându-se în glucoză. Aceasta este transportată spre celule, unde se consumă parțial pentru necesitățile energetice ale organismului, conform schemei:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + Q$$

Glucoza care nu a fost consumată se combină din nou, formând un compus macromolecular – *glicogenul* – cu aceeași formulă moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$, dar mult mai ramificat decât amidonul.

Glicogenul este rezerva energetică a organismului între mese și în cazul unor eforturi sporite. El se consumă după același principiu ca și amidonul.

Glicogenul se depune în ficat și în mușchi. Dacă conținutul de glicogen depășește limita de 50–60 g la 1 kg de masă, organismul încetează să-l sintetizeze, restul glucozei transformându-se în grăsime.

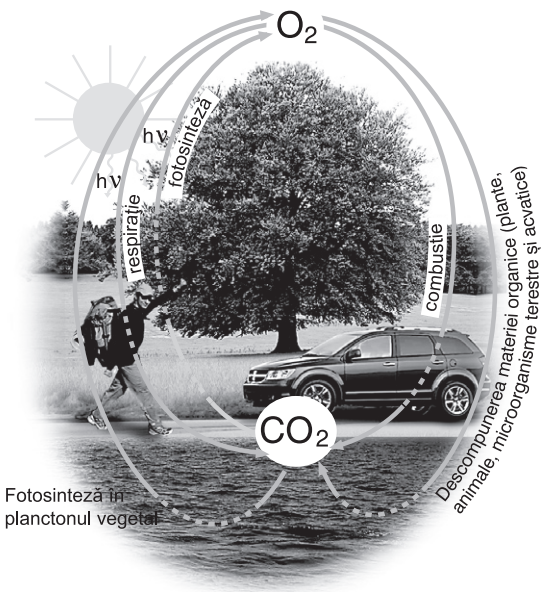


Fig. 2.4. Circuitul oxigenului și al dioxidului de carbon în natură

Hidrații de carbon sunt acumulatori și furnizori de energie solară. În *figura 2.4* este redat circuitul oxigenului și al dioxidului de carbon în natură.

Utilizarea. Amidonul este una dintre principalele surse alimentare. Produșii hidrolizei parțiale și totale a amidonului (dextrinele și glucoza) se asimilează mai ușor, de aceea pregătirea bucatelor din cartofi, din porumb sau cereale presupune o prelucrare termică (fierbere, prăjire, coacere), însoțită de hidroliza amidonului. Apariția unei pojghițe rumene pe pâinea coaptă sau pe cartofii prăjiți se datorează formării dextrinelor cleioase.

Amidonul este utilizat la obținerea glucozei, a dextrinelor (folosite la prepararea dulciurilor, marmeladelor, jeleurilor, biscuiților), precum și la fabricarea adezivilor (cleiurilor), hârtiei, cartonului. Cantități mari de amidon se consumă în industria textilă la imprimarea și apretarea țesăturilor. El se întrebuințează și la fabricarea chibriturilor, ca material de închegare a componentelor. În farmaceutică, din substanțe medicamentoase și amidon se produc paste, unguente, pastile ș.a.

Metoda de obținere. Amidonul este extras din cartofi și din porumb. Materia primă este mărunțită și depusă pe site, unde este spălată din abundență cu apă. Granulele de amidon sunt antrenate de șuvoiul de apă, trec prin sită și se depun pe fundul vasului. După spălare și decantare, amidonul este uscat la presiune redusă.

EVALUARE

1. Caracterizați amidonul după schema: a) răspândirea în natură; b) formula moleculară; c) proprietățile fizice.

2. Scrieți ecuația reacției de hidroliză a amidonului cu formarea glucozei. Arătați, în formula macromoleculei, fragmentul structural și punțile de oxigen.

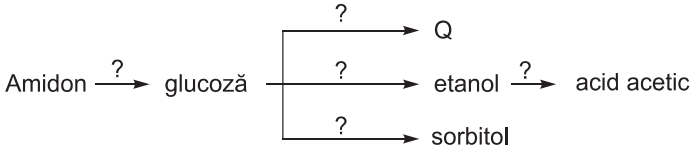
3. Prin ce se deosebește hidroliza amidonului de hidroliza zaharozei?

4. Din ce cauză fierbem sau prăjim cartofii?

5. Indicați asemănările și deosebirile dintre:
a) glucoză și amidon; b) amidon și zaharoză; c) amidon și polietenă.

6. Cartofii „atinși" de ger sunt dulci la gust. De ce?

7. Scrieți ecuațiile reacțiilor și indicați condițiile pentru următoarele transformări:



Denumiți fiecare transformare chimică.

8. Rufele scrobite, când sunt călcate cu fierul de călcat, se acoperă cu o pojghiță. Explicați transformările ce au loc.

9. Definiți procesul de fotosinteză. Cum se formează amidonul în bulbii de cartofi din sol, unde nu există condiții de realizare a fotosintezei?

10. Se iau trei eprubete fără etichete. În una se află glucoză, în alta – zaharoză, în a treia – amidon. Cum poate fi identificat conținutul fiecărei eprubete?

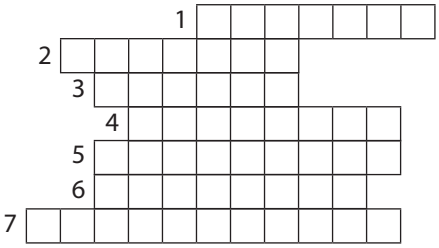
11. Ce masă de glucoză se va obține la hidroliza amidonului eliminat din 250 kg de cartofi, dacă partea de masă a acestuia în cartofi este de 24%?

12. Descrieți rolul biologic al amidonului. Ce este glicogenul și unde se depune acesta în organism? Când, cum și cu ce scop se consumă glicogenul în organism?

Lucru în echipă

13. Examinați *figura 2.4*. Alcătuiți un eseu în care să arătați circuitul în natură al dioxidului de carbon și al oxigenului, folosind exemple din mediul înconjurător. În baza eseului, desenați un tablou pentru a fi expus în cabinetul de chimie. Scrieți ecuațiile reacțiilor cuprinse în eseu.

14. Completând rubricile pe orizontală, veți obține pe verticală denumirea unui preparat gustos ce conține dextrine:
1. Compus macromolecular.
2. Zahărul din struguri.
3. Substanță.
4. Împreună cu glucoza, formează zaharoză.
5. Reacția amidonului cu apa.
6. Produși intermediari ai hidrolizei amidonului.
7. Proces natural de sinteză a hidraților de carbon.



Să reținem!

Amidonul $(C_6H_{10}O_5)_n$:
- este un polimer natural format din resturi de glucoză;
- se supune hidrolizei în etape, prin dextrine până la glucoză;
- poate fi identificat cu ajutorul iodului (apare o culoare albastră);
- se extrage din cartofi și din porumb.

2.2.5. Celuloza

Răspândirea în natură. Celuloza este materialul de construcție al pereților celulelor vegetale, de unde provine și denumirea. Celuloza conferă plantelor stabilitate și elasticitate.

La fel ca amidonul, celuloza este un produs al procesului natural de fotosinteză. Conținutul celulozei în reprezentanții regnului vegetal variază: fibrele de bumbac, de in, de cânepă sunt alcătuite, practic, numai din celuloză (până la 98%), lemnul conține circa 50% de celuloză.

Mostre de celuloză pură, obținute prin purificarea celulozei naturale, sunt vata și hârtia de filtru.

Proprietățile fizice și compoziția. Celuloza este o substanță solidă, fibrilară, insolubilă în apă și în dizolvanți organici, cu o stabilitate mecanică înaltă.

Ca și amidonul, celuloza este un polimer natural cu formula moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$. Macromoleculele de celuloză sunt constituite din fragmente de glucoză, având doar structură liniară. Moleculele de celuloză se formează, ca și cele de amidon, la combinarea prin deshidratare a moleculelor de glucoză. Masa moleculară medie a celulozei este mai mare decât cea a amidonului. Între moleculele liniare ale celulozei, în baza grupelor hidroxil, se realizează legături de hidrogen, ceea ce apropie moleculele și le ordonează sub formă de fibre. Aceasta îi conferă celulozei, comparativ cu amidonul, o stabilitate mecanică pronunțată.

Celuloza din bumbac, din in sau cânepă poate fi ușor trasă în fire, iar celuloza din lemn nu poate forma fire, deoarece este în amestec cu alte componente naturale, inclusiv lignina, rășinile etc. În afară de aceasta, în lemn, macromoleculele liniare de celuloză sunt orientate în diverse direcții, suprapuse una peste alta, ca într-o armătură (*fig.2.5*).

Obținerea industrială. Celuloza din bumbac, din in sau cânepă este, practic, pură și poate fi folosită după o tratare neesențială. Dar aceste culturi tehnice necesită anumite condiții climaterice și o îngrijire specială. O importantă sursă de celuloză este lemnul, însă conținutul celulozei în acesta constituie doar 50%.

Chimiștii-tehnologi au elaborat procedee de extragere a celulozei din lemn. Masa lemnoasă este tratată, conform *metodei viscozice*, cu bază alcalină și cu sulfură de carbon. Dintre toate componentele lemnului, doar celuloza interacționează, formând un derivat solubil în apă. Acesta este separat și pompat apoi prin filiere de diferite forme și dimensiuni, fiind concomitent supus hidrolizei acide. Celuloza extrasă din lemn se numește *viscoză*.

Proprietățile chimice. Celuloza este o substanță chimic stabilă și, la fel ca amidonul, nu dă reacții caracteristice aldehidelor. Fiind o polizaharidă, celuloza ar trebui să se descompună hidrolitic sub acțiunea acizilor.

Noțiuni-cheie

- Celuloză
- Polizaharidă
- Hidroliză
- Nitrare
- Acetilare
- Viscoză

Remarcă

Spre deosebire de amidon, celuloza nu poate fi folosită ca produs alimentar, deoarece organismul uman nu conține enzime capabile să o hidrolizeze. Asemenea enzime au doar animalele rumegătoare, al căror stomac este constituit din patru camere, ceea ce permite să se mărească durata procesului de fermentare.

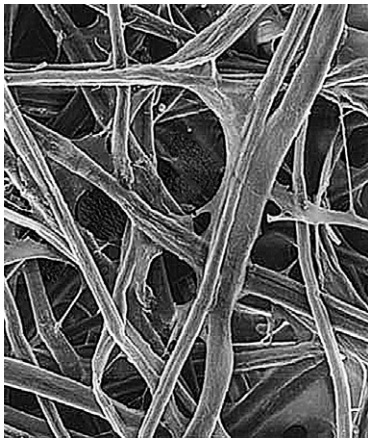


Fig. 2.5. Orientarea macromoleculelor de celuloză în componența lemnului

Sarcini imediate

Scrieţi ecuaţia sumară a reacţiei de hidroliză a celulozei, prin analogie cu cea a amidonului.

Hidroliza. Să mărunţim într-o piuliţă de porţelan câteva bucăţele de hârtie de filtru; să le îmbibăm cu acid sulfuric concentrat. Diluăm amestecul cu puţină apă şi îl neutralizăm. Încercăm produsul de hidroliză cu agenţi de identificare a aldehidelor, de exemplu, cu hidroxid de cupru (II). La încălzire, apare culoarea roşiatică de Cu_2O.

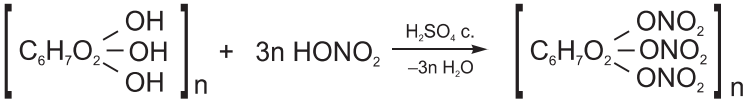
Celuloza, la fel ca amidonul, se supune hidrolizei în etape, formând, în cele din urmă, glucoză. Alte proprietăţi chimice ale celulozei sunt legate de prezenţa grupelor hidroxil care, asemeni celor din alcooli, pot fi supuse esterificării.

Reacţiile de nitrare şi de acetilare a celulozei au importanţă industrială. Pentru scrierea acestor ecuaţii, vom evidenţia cele trei grupe hidroxil (ale fragmentului structural glucozidic) care suferă transformările chimice respective.

Ştiaţi că...

Egiptenii obţineau fibre textile din in încă în mileniul V î.H.
În India, bumbacul era utilizat ca plantă textilă cu trei mii de ani î.H.
În secolul I d.H., în China, era cunoscut procedeul de fabricare a hârtiei.

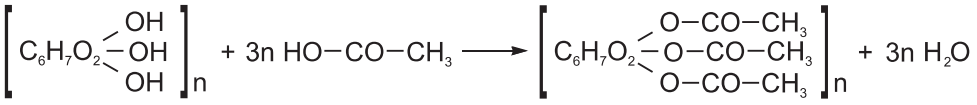
**Nitrarea*. Tratarea celulozei cu amestec nitrant dă esterul trinitrat de celuloză, numit *piroxilină*:



celuloză — trinitrat de celuloză

Piroxilina este un exploziv puternic. Din ea se produce pulbere fără fum.

**Acetilarea* celulozei stă la baza producerii industriale a fibrelor acetat, folosite la fabricarea confecţiilor.



celuloză — triacetat de celuloză

Din triacetatul de celuloză se produc, de asemenea, mase plastice, film neinflamabil, pelicule protectoare ş.a.

La încălzire în lipsă de aer, celuloza se supune *descompunerii termice*, formând apă, cărbune şi substanţe organice volatile, cum sunt metanolul, acidul acetic, acetona ş.a. Ea are şi capacitatea de a *arde* degajând căldură (scrieţi ecuaţia reacţiei).

Utilizarea. Celuloza şi derivaţii ei au o întrebuinţare largă. Sub formă de fibre, celuloza din bumbac *(fig. 2.6)*, in, cânepă se foloseşte în industria textilă. Celuloza extrasă din lemn este o materie primă ieftină pentru sinteza organică. Din aceasta se obţin eteri şi esteri, care se utilizează la producerea de mase plastice, fibre sintetice, filme neinflamabile, lacuri, emulgatori pentru săpunuri şi şampoane, celuloid, diverse tipuri de clei, plasturi utilizaţi în scopuri tehnice şi medicinale, materiale electroizolante, explozivi.

Fig. 2.6. Capsule de bumbac din al căror puf se obţine celuloză

La hidroliza totală a celulozei, se formează glucoză din care, prin fermentare, se obține alcool etilic tehnic. Cantități enorme de celuloză, obținută din lemn, se consumă la fabricarea hârtiei. Celuloza regenerată se deosebește de cea inițială; macromoleculele sunt întinse și au aceeași orientare. Materialele fabricate din viscoză se vopsesc mai bine și sunt mai trainice decât cele din celuloză naturală. Este binecunoscută și utilizarea lemnului ca sursă de căldură.

Cantități mari de celuloză regenerată se consumă la sinteza organică. Producția globală a celulozei din lemn constituie, în medie, peste 80 de milioane de tone pe an.

*EXPERIENȚA DE LABORATOR nr. 4

Solubilitatea hidraților de carbon. Identificarea glucozei și a amidonului
(Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice", *pag. 20*)

Utilaj: stativ cu eprubete, spatulă, clemă pentru eprubete, pipetă, spirtieră sau bec de gaz.
Reactivi: glucoză, zaharoză, amidon, reactiv Tollens, soluții de $CuSO_4$, NaOH, tinctură de iod, cartof.

a) Studierea solubilității hidraților de carbon
În trei eprubete numerotate introduceți câte o spatulă de glucoză *(I)*, zaharoză *(II)*, amidon *(III)*. Turnați în fiecare câte 2 ml de apă. Agitați 2-3 min. Care dintre substanțe s-a dizolvat? Încălziți puțin conținutul eprubetelor, agitând. Ce s-a format în eprubeta cu amidon? Notați observațiile, concluzionând privitor la solubilitatea substanțelor la rece și la cald.

b) Identificarea glucozei
În două eprubete bine curățate introduceți câte trei picături de soluție de glucoză (din experiența *a)* și adăugați în *I* – trei picături de reactiv Tollens, iar în *II* – trei picături soluție de $CuSO_4$ și câteva picături de soluție de NaOH (în exces). Încălziți slab conținutul eprubetelor, fără a-l agita. Ce observați? Există vreo asemănare cu probele de identificare a aldehidelor *(experiența nr. 1, pag. 18)*? Notați observațiile.

c) Identificarea amidonului
Aplicați câteva picături de soluție diluată de iod pe o felie proaspătă de cartof. Ce colorație apare? Completați tabelul. Descrieți mersul lucrării, notați observațiile, scrieți ecuațiile reacțiilor.

Utilaj și reactivi	Modul de lucru	Observații	Concluzii. Ecuațiile reacțiilor

EVALUARE

1. Care este etimologia cuvântului „celuloză"? Din ce tip de zaharide face parte celuloza?

2. Caracterizați celuloza, în comparație cu amidonul, după schema: a) răspândirea în natură; b) proprietățile fizice; c) formula moleculară; d) structura macromoleculei.

***3.** Scrieți schema de formare a celulozei din glucoză. Arătați în macromoleculă fragmentul structural și punțile de oxigen.

***4.** Scrieți schema de scindare hidrolitică a celulozei, cu formarea de: a) trizaharidă; b) dizaharidă; c) monozaharidă. Ce utilizare practică are hidroliza celulozei? Poate omul folosi celuloza ca produs alimentar? De ce?

***5.** Scrieți, pentru celuloză, ecuațiile reacțiilor de: a) nitrare; b) acetilare. Unde se utilizează produșii acestor reacții?

***6.** Indicați asemănarea și deosebirea dintre procesul de nitrare a celulozei și cel al glicerolului.

7. Descrieți domeniile de utilizare a celulozei extrase din lemn.

***8.** Indicați asemănările și deosebirile (privitor la proprietățile fizice sau/ și chimice) dintre:
a) celuloză și glucoză; c) celuloză și eter dietilic;
b) celuloză și amidon; d) celuloză și cauciuc.

9. Calculați valoarea gradului de polimerizare (n) pentru celuloza din bumbac, a cărei masă moleculară relativă medie este egală cu 3 240 000.

10. Un copac verde poate asimila prin fotosinteză circa 50 g de dioxid de carbon pe zi. Câți litri de oxigen (c.n.) se elimină într-o zi?

Să reținem!

Celuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$:

- este un polimer natural, format din resturi de glucoză;
- se găsește în bumbac, in, cânepă, lemn;
- participă la reacții de hidroliză, nitrare, acetilare, descompunere termică, ardere;
- este extrasă din lemn prin metoda viscozică.

TEST DE EVALUARE SUMATIVĂ

TEMA: *HIDRAȚII DE CARBON*

Timp de lucru – 40 min.

În itemii 1-4, încercuiți răspunsurile corecte.

1. Glucoza conține în moleculă grupele funcționale:
a) hidroxil b) carboxil c) aldehidică d) nitro

2. Sunt hidrați de carbon compușii:
a) $C_6H_{12}O_6$ b) $C_6H_{12}O$ c) $(C_6H_{10}O_5)_n$ d) $C_{12}H_{22}O_{11}$

3. Care afirmații sunt adevărate?
A F Produșii de hidroliză a zaharozei sunt substanțe izomere.
A F Fructoza este o dizaharidă.
A F Glucoza se supune hidrolizei.
A F Amidonul și celuloza sunt polimeri naturali.

4. Care dintre substanțele enumerate dau reacția oglinzii de argint:

a) etena;	d) etanalul;	*g) fructoza;
b) etina;	*e) acidul metanoic;	h) amidonul;
c) metanolul;	f) glucoza;	i) celuloza.

5. Din amidon obțineți: *a) gluconat de calciu; b) etanol.

6. Terminați ecuațiile ce caracterizează celuloza:

*a) $(C_6H_{10}O_5)_n + 3n\ HONO_2 \longrightarrow$

*b) $(C_6H_{10}O_5)_n + 3n\ HO-CO-CH_3 \longrightarrow$

c) $(C_6H_{10}O_5)_n + (n-1)H_2O \longrightarrow$

d) $(C_6H_{10}O_5)_n + O_2 \xrightarrow{\text{ardere}}$

7. Calculați masa carbonatului de calciu care se obține la barbotarea prin apa de var a oxidului de carbon (IV) format la fermentarea glucozei cu cantitatea de substanță 2 mol.

2.3. Aminoacizii și proteinele

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să explicați noțiunile de *aminoacid, grupă peptidică, polipeptidă, proteină;*
- să caracterizați structura aminoacizilor, seria omoloagă, izomerii, metodele de sinteză, proprietățile, amfoteritatea aminoacizilor;
- să explicați procesul de formare a proteinelor, structura lor primară, secundară, *terțiară;
- să estimați importanța proteinelor, funcțiile biologice și răspândirea lor;
- să rezolvați exerciții, scheme, probleme teoretice și experimentale la tema dată.

2.3.1. Aminoacizii

Compușii ce conțin în moleculă grupele funcționale amină $-NH_2$ și carboxil –COOH se numesc *aminoacizi*.

Nomenclatura și *izomeria. După nomenclatura sistematică, aminoacizii poartă numele acidului respectiv, precedat de termenul *amino*, indicându-se, prin intermediul cifrelor, locul grupei $-NH_2$. În denumirile istorice, poziția grupei $-NH_2$ este indicată prin litere grecești. De exemplu:

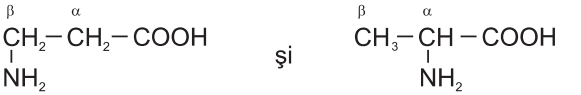
acid aminoetanoic
acid aminoacetic (α-)

acid 3-aminopropanoic
acid β-aminopropionic

Aminoacizii din componența proteinelor au denumiri specifice (vezi *tabelul 2.3, pag. 55*).

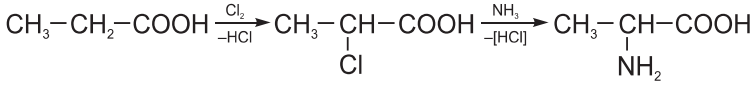
*În seria acizilor monoaminomonocarboxilici saturați există izomerie legată de poziția grupei amine față de grupa carboxil și de ramificarea catenei carbonice.

De exemplu:



acid β-aminopropionic — acid α-aminopropionic

***Metodele de obținere.** Aminoacizii se obțin pe cale chimică prin diverse metode, din acizi carboxilici, compuși carbonilici etc. Conform unei metode generale, aminoacizii pot fi obținuți din amoniac și acizi halogenocarboxilici care, la rândul lor, se formează la halogenarea acizilor. De exemplu, acidul α-aminopropionic se obține conform schemei:

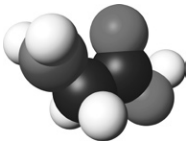


α-Aminoacizii care intră în componența proteinelor se obțin nu doar pe cale sintetică, ci și la hidroliza dirijată (în etape) a proteinelor.

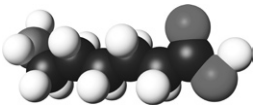
Proprietățile fizice și chimice. Aminoacizii sunt substanțe cristaline, incolore, cu temperaturi înalte de topire, bine solubile în apă. Unii acizi au gust dulce.

Noțiuni-cheie
- Aminoacizi
- Funcțiuni mixte
- Amfoteritate
- Policondensare
- Grupă amidă
- Grupă peptidică

Remarcă
Clasa aminoacizilor face parte din compușii cu funcțiuni mixte.



Modelul moleculei de acid aminoacetic



Modelul moleculei de acid aminocapronic

Amintiți-vă
Studiind aminele, ați înțeles că grupa amină poate fi introdusă în moleculă prin tratarea cu amoniac a derivaților halogenați.

Sarcini imediate

Care este mediul de reacție al soluțiilor apoase ale acizilor monocarboxilici?
Scrieți schema disocierii acidului formic.

Aminoacizii conțin în moleculă grupa funcțională $-NH_2$, care le conferă proprietăți de amine, și grupa funcțională –COOH, ce le imprimă proprietăți de acizi carboxilici.

Din cele studiate anterior la temele „Aminele" și „Acizii carboxilici", putem deduce comportamentul chimic al aminoacizilor.

În calitate de amine, aminoacizii vor manifesta proprietăți de bază, interacționând cu acizii și formând săruri. *În calitate de acizi*, aminoacizii vor disocia în soluții, vor interacționa cu compușii bazici (metalele active, oxizii de metale, bazele etc.).

Care trebuie să fie mediul de reacție al soluțiilor apoase ale acizilor monoaminomonocarboxilici?

Având în moleculă o grupă bazică ($-NH_2$) și una acidă (–COOH), aceștia manifestă *amfoteritate*. Soluțiile lor sunt neutre și nu schimbă culoarea indicatorilor.

**Disocierea*. Aminoacizii disociază în soluție în modul următor: protonul eliberat de la grupa carboxil se leagă de grupa amină, formându-se o sare internă:

$$H_2\ddot{N}-CH_2-COOH \rightleftarrows [H_2\ddot{N}-CH_2-COO^- + H^+] \rightleftarrows H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^-$$

acid aminoacetic

**Formarea de săruri*. În reacție cu agenții bazici, aminoacizii se comportă ca acizi, formând carboxilați de metale:

$$H_2N-CH_2-COOH + NaOH \longrightarrow H_2N-CH_2-COONa + H_2O$$

acid aminoacetic — aminoacetat de sodiu

În reacția aminoacizilor cu acizii minerali se obțin sărurile de amoniu respective:

$$H_2\ddot{N}-CH_2-COOH + HCl \longrightarrow \bar{Cl}\,[H_3\overset{+}{N}-CH_2-COOH]$$

Proprietățile specifice. Moleculele de aminoacizi pot interacționa între ele datorită prezenței grupelor funcționale cu caracter opus. De exemplu:

grupa amidă

$$H_2N-CH_2-CO\boxed{-OH + H-}NH-CH_2-COOH \xrightarrow[-H_2O]{} H_2N-CH_2\boxed{-CO-NH-}CH_2-COOH$$

Procesul de combinare a moleculelor în urma eliminării apei se numește *condensare*. Grupa –CO–NH– se numește *grupă amidă*.

*Produsul format la condensarea a două molecule este, de asemenea, un aminoacid, care, la rândul său, se poate condensa cu o a treia moleculă de aminoacid inițial:

$$H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-CO\boxed{-OH + H-}NH-CH_2-COOH \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\longrightarrow H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$$

Produsul constituit din trei molecule de aminoacizi conține două grupe amide –CO–NH–. La condensarea unui număr mare de aminoacizi se obține o macromoleculă cu un număr mare de grupe amide. Acest proces se numește *policondensare*, iar produsul macromolecular format – *poliamidă*.

*La policondensarea acidului ε-aminocapronic se formează o poliamidă, numită *capron*, din care se produc mase plastice și fibre sintetice:

$$NH_2-(CH_2)_5-CO\boxed{-OH + H-}NH-(CH_2)_5-CO\boxed{-OH + H-}NH-(CH_2)_5-CO\boxed{-OH} + \cdots \rightarrow$$

acid ε-aminocapronic

$$\xrightarrow[-(n-1)H_2O]{} NH_2-(CH_2)_5-CO\left[-NH-(CH_2)_5-CO-\right]NH-(CH_2)_5-CO-\cdots$$

fragment structural

capron (poliamidă)

Proteinele, de asemenea, sunt poliamide, însă la formarea acestora participă anumiți α-aminoacizi *(tabelul 2.3, pag. 55)*. Macromoleculele de proteine sunt formate din multe resturi de α-aminoacizi diferiți, aranjați într-o anumită succesiune. Grupa –CO–NH– din aceste poliamide se numește *grupă peptidică*.

Rolul biologic și utilizarea. Importanța mare a aminoacizilor din regnul animal și din cel vegetal se datorează participării lor la formarea proteinelor și a altor substanțe biologic importante. Nimerind în organism cu hrana, proteinele se hidrolizează enzimatic până la α-aminoacizii componenți, care, la rândul lor, se recombină, formând proteine proprii organismului respectiv.

Organismul uman poate produce unii α-aminoacizi, necesari la sinteza proteinelor proprii. În *tabelul 2.3* este indicată norma medie zilnică de α-aminoacizi pentru un om matur. Insuficiența de α-aminoacizi duce la dereglări fizice și psihice. De aceea α-aminoacizii sunt recomandați bolnavilor în caz de istovire a organismului, după intervenții chirurgicale ș.a. De exemplu, norma zilnică de acid glutamic – care, de altfel, are miros și gust de zeamă de pui – este de 16 g.

În afară de industria alimentară și cea farmaceutică, aminoacizii mai sunt utilizați la producerea coloranților, a maselor plastice, a fibrelor sintetice (de exemplu, capron) etc.

Remarcă

Plantele sunt o sursă naturală de α-aminoacizi şi de proteine. Ele produc α-aminoacizii din dioxid de carbon şi apă în *procesul de fotosinteză*, asimilând elementele necesare (N, P, S, Fe, Mg ş.a.) din sărurile solubile ce se găsesc în sol.

Știați că...

Organismul uman şi cel animal nu pot sintetiza o serie de α-aminoacizi, printre care: valina, leucina, izoleucina, treonina, metionina, lizina, triptofanul, fenilalanina ş.a. (vezi *tabelul 2.3*). Corpului nostru îi sunt însă absolut necesari respectivii compuşi, de aceea ei trebuie administraţi prin hrană. Aceştia sunt numiţi *acizi esenţiali*.

EVALUARE

1. Definiți aminoacizii. Din ce tip de compuși fac parte aminoacizii (după natura grupelor funcționale din molecula lor)?

***2.** Scrieți formulele de structură și numiți aminoacizii izomeri cu formula moleculară $C_4H_9O_2N$.

***3.** Argumentați amfoteritatea aminoacizilor în baza exemplului acidului β-aminopropionic. Scrieți ecuațiile reacțiilor.

4. Examinați grupele funcționale și structura aminoacizilor din *tabelul 2.3*. Cum vor acționa asupra turnesolului soluțiile de: a) alanină; b) acid glutamic; c) lizină; d) acid asparagic?

***5.** Caracterizați reacția de policondensare. Scrieți ecuația reacției de policondensare a acidului aminoenantic $H_2N–(CH_2)_6–COOH$. Produsul reacției este o poliamidă folosită la obținerea fibrelor sintetice *enant*. Cu ce fibră poliamidică se aseamănă enantul?

***6.** Obțineți acidul aminoacetic din compuși anorganici, indicând ecuațiile reacțiilor necesare.

***7.** Un acid monoaminomonocarboxilic saturat cu masa de 4,45 g formează, prin tratare cu metanol, 5,15 g de ester metilic. Care sunt formulele moleculară și de structură ale acestui acid, dacă el intră în componența proteinelor? Indicați necesitatea zilnică a organismului de acest acid.

Să reținem!

Aminoacizii:
- conțin în moleculă grupele $–NH_2$ și –COOH;
- se obțin din acizii carboxilici halogenați și din proteine;
- manifestă proprietăți amfotere (de bază și de acid);
- participă la reacții de policondensare, formând poliamide.

Noțiuni-cheie

- Biopolimeri
- Proteine
- Peptide
- Legătură peptidică
- Structură primară, secundară, terțiară
- Denaturare

2.3.2. Proteinele

Denumirea *proteine* provine de la grecescul *proteios* „primul". Acest nume corespunde perfect rolului *primar* al proteinelor în viața omului și în cea a animalelor.

Răspândirea în natură și importanța. Proteinele se găsesc în protoplasma și în nucleul tuturor celulelor animale și vegetale. Ele constituie baza a tot ce este viu pe pământ, îndeplinind cele mai diverse funcții în organism *(fig. 2.7)*.

Proteinele intră în componența pielii, oaselor, unghiilor, părului, ligamentelor, sângelui, țesuturilor nervoase și musculare ale tuturor organelor interne. Se găsesc în ouă, lapte, lână, mătase ș.a.

În natură, sursa primară de aminoacizi și de proteine sunt plantele, care le produc din dioxid de carbon și apă prin fotosinteză, folosind elementele necesare din sol. Conținutul proteinelor în regnul vegetal este mai redus (până la 15%) decât în regnul animal (în limitele a 20–80% din masa uscată).

Produse alimentare bogate în proteine

Organismul unui om matur are nevoie zilnic de 70–80 g de proteine. Sursele principale de proteine pentru om sunt carnea (până la 30%), peștele (~18%), brânza (20–22%), laptele (până la 4%), pâinea și crupele (8–10%), fasolea (36%), ouăle (12%), ciupercile (30%).

După funcțiile pe care le îndeplinesc în organism, proteinele sunt divizate în:

- *constructori* – constituie partea principală a materialului de construcție pentru celule și pentru țesuturi;
- *hormoni*– asigură coordonarea activității diverselor organe;
- *protectori* – sunt responsabili de imunitatea organismului;
- *transportori* – de exemplu, hemoglobina din sânge transportă oxigenul spre țesuturi și dioxidul de carbon – dinspre țesuturi spre plămâni;
- *enzime* – catalizează toate procesele biologice din organism;
- *rezervă energetică* – 1 g de proteină, la oxidarea enzimatică, furnizează organismului 17,6 kJ.

Acestea și alte funcții biologice ale proteinelor sunt consemnate în *figura 2.7.*

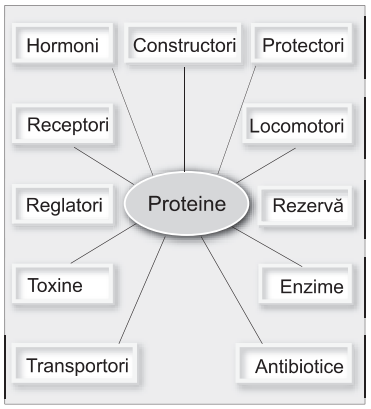
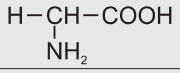
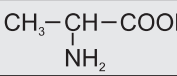
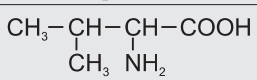
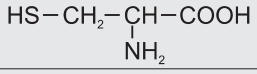
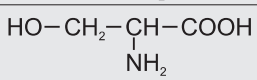
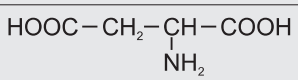
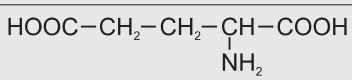
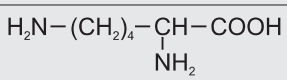
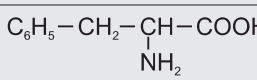


Fig. 2.7. Funcțiile biologice ale proteinelor

După importanța lor pentru organismele vii, proteinele pot fi comparate doar cu acizii nucleici, întrucât aceștia dirijează sinteza proteinelor.

Componența, legătura peptidică. Proteinele sunt compuși macromoleculari (biopolimeri). Principalele elemente constitutive ale proteinelor sunt C, H, N, O, S, P. Componența structurală a proteinelor a fost determinată cu ajutorul reacțiilor de hidroliză acidă, bazică sau enzimatică. În amestecul obținut la hidroliza diverselor tipuri de proteine au fost identificați 20 α-aminoacizi (*tabelul 2.3*), care poartă denumiri specifice și au însemne internaționale, folosite la redarea structurii moleculelor de proteină.

Tabelul 2.3. ***Unii α-aminoacizi din componența proteinelor***

Denumirea (însemnul internațional)	Structura	Norma zilnică (g)
Glicină (Gly)		3
Alanină (Ala)		3
Valină (Val) *(esențial)*		4
Cisteină (Cys)		3
Serină (Ser)		3
Acid asparagic (Asp)		6
Acid glutamic (Glu)		16
Lizină (Lys) *(esențial)*		4
Fenilalanină (Phe) *(esențial)*		3

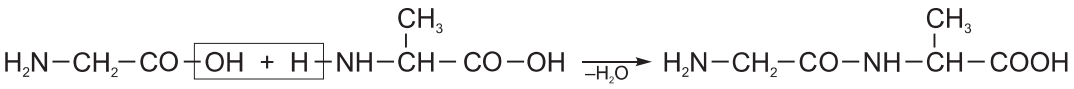
Cum sunt legate în molecula de proteină resturile de α-aminoacizi?

La începutul secolului al XX-lea, savantul chimist Hermann Emil Fischer a elaborat *teoria peptidică*. Conform acestei teorii, resturile de α-aminoacizi sunt unite în molecula de proteină prin intermediul legăturilor peptidice –CO–NH–.

Compușii naturali sau sintetici ce conțin în moleculă resturi de α-aminoacizi se numesc *peptide*. După numărul acestor resturi, deosebim *dipeptide, tripeptide, tetrapeptide* etc. Peptidele formate din mai multe resturi de aminoacizi se numesc *polipeptide*.
Polipeptidele naturale cu masa moleculară relativă mai mare de 6 000 se numesc *proteine*.

Prin hidroliza în etape a proteinelor se formează, într-o fază intermediară, polipeptide, apoi peptide și, în final, α-aminoacizi.

Sinteza proteinelor este procesul invers hidrolizei în etape a acestora. Schematic, formarea unei dipeptide din doi acizi poate fi redată astfel:



glicină (Gly) alanină (Ala) glicilalanină (Gly-Ala)

În total, din acești doi aminoacizi se pot forma patru dipeptide: glicilglicină (Gly-Gly), alanilalanină (Ala-Ala), alanilglicină (Ala-Gly) și glicilalanină (Gly-Ala).

Diversitatea proteinelor. O moleculă de proteină poate fi alcătuită din câteva sute sau chiar mii de resturi de α-aminoacizi. Numărul combinațiilor posibile este incomensurabil. Prin urmare, numărul tipurilor de proteine este foarte mare. Fiecare tip de proteină are structură și funcții strict determinate.

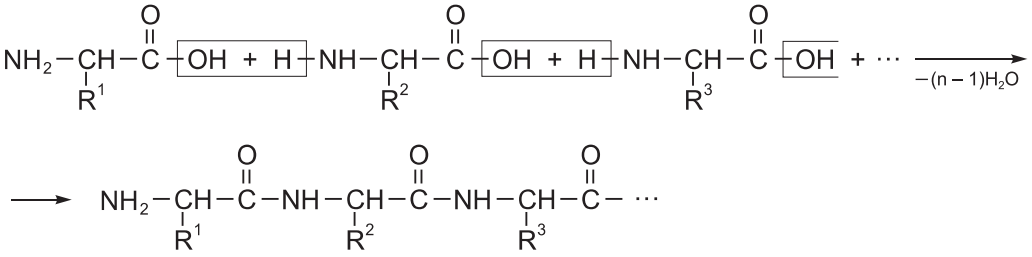
Sarcini imediate

a) Scrieți ecuațiile de formare a dipeptidelor: Gly-Gly, Ala-Ala, Gly-Ala și Ala-Gly.
b) Calculați numărul tripeptidelor ce se pot forma din trei α-aminoacizi și pronunțați-vă privitor la diversitatea proteinelor.

Structura proteinelor. Examinând formulele de structură ale aminoacizilor din *tabelul 2.3*, observăm în ele un fragment comun ce are structura $H_2N-\underset{|}{CH}-COOH$.

Formula generală a α-aminoacizilor este $H_2N-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-COOH$, unde R poate fi: H, CH_3, $HOCH_2$, $HSCH_2$ etc.

Schematic, formarea unei molecule de polipeptidă poate fi arătată astfel:



Structura moleculei de proteină este foarte complexă. Există câteva niveluri de caracterizare a structurii proteinelor.

Structura ce arată *care* aminoacizi și *în ce succesiune* sunt uniți la formarea catenei peptidice se numește *structură primară* (vezi catena de mai sus în formă generală).

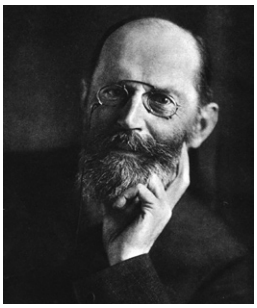
Au fost elaborate metode perfecte de stabilire a componenței proteinei în aminoacizi. Dar determinarea succesiunii aminoacizilor în catenă este o sarcină foarte dificilă, care necesită mijloace tehnice sofisticate, specialiști calificați și timp.

O realizare excelentă reprezintă determinarea structurii hormonului de insulină (a. 1953). S-a stabilit că molecula de insulină are masa moleculară relativă 5 733 și este alcătuită din 51 resturi de α-aminoacizi (*fig. 2.8*), situați în două catene (*A* – cu 21 resturi și *B* – cu 30 resturi), legate prin două punți disulfurice. Insulina reglează metabolismul glucozei în organism. În caz de insuficiență, survine boala diabetul zaharat. Iată de ce bolnavilor li se administrează insulina ca preparat medicinal.

*Macromoleculele de proteină au o anumită aranjare în spațiu: unele sunt întinse, fibrilare, altele sunt răsucite. Forma fibrilară este specifică pentru un număr redus de proteine, inclusiv cea din mătasea naturală (numită *fibroină).* În majoritatea cazurilor, catena de proteină este împachetată sub formă de spirală. Această amplasare spațială se datorează prezenței atomilor de hidrogen electropozitivi în gruparea N–H și a celor de oxigen electronegativi în C=O din diferite sectoare ale catenei polimerice care, apropiindu-se, formează legături de hidrogen C=O ... H–N (*fig. 2.9*). Asemenea tip de aranjare spațială a catenei polipeptidice se numește *structură secundară*.

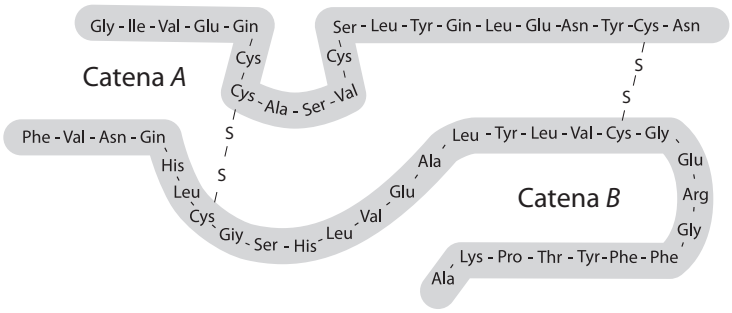
*Catena spiralică, la rândul său, poate avea diverse îndoiri și împachetări, datorită unui ansamblu de legături: disulfidice, ionice (în baza grupelor libere NH_2 și COOH), de atracție a sectoarelor cu diferită polaritate. O asemenea aranjare spațială a moleculei spiralice de proteină constituie *structura terțiară* (*fig. 2.10*).

Specificul aranjării spațiale la nivelul structurii terțiare determină activitatea biologică individuală a moleculei de proteină.



HERMANN EMIL FISCHER
(1852–1919)
Chimist german. A planificat și a realizat sinteze dificile din domeniul compușilor naturali: hidrați de carbon, α–aminoacizi, proteine, baze purinice. A fost numit *Magistru al sintezei organice.* Este laureat al Premiului Nobel (1902).

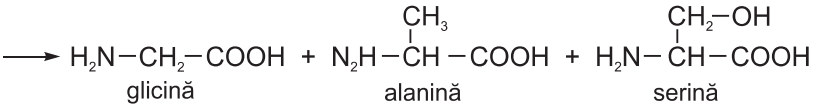
Fig. 2.8. Structura primară a hormonului de insulină



Proprietățile fizice și chimice. Majoritatea proteinelor sunt substanțe lichide sau gelatinoase. La dizolvarea în apă, unele proteine formează soluții coloidale (de exemplu, albușul de ou).

Hidroliza. Precum s-a menționat, proteinele *se scindează hidrolitic* la încălzire cu apă în prezența acizilor, bazelor sau enzimelor. De exemplu, hidroliza totală a tripeptidei glicil-alanil-serina decurge conform schemei:

glicil-alanil-serină (Gly–Ala–Ser)



glicină alanină serină

Denaturarea. Structurile secundară și terțiară ale moleculei de proteină constituie o anumită aranjare spațială (configurație). Ele se datorează unor legături mai slabe decât cele covalente (exceptând legăturile –S–S–), de aceea, sub influența unor factori externi (încălzire, tratare cu soluții de săruri, acizi, fenol, aldehidă formică sau vibrație, iradiere), aceste legături se distrug și configurația specifică a moleculei suferă modificări (*fig. 2.10*). Ca urmare, proteina se sedimentează sau se coagulează. Asemenea proces de distrugere a structurii secundare și terțiare se numește *denaturarea proteinei*. La fierberea cărnii, ouălor, la conservarea preparatelor anatomice (în formalină, vezi *fig. 1.2*) are loc denaturarea proteinelor.

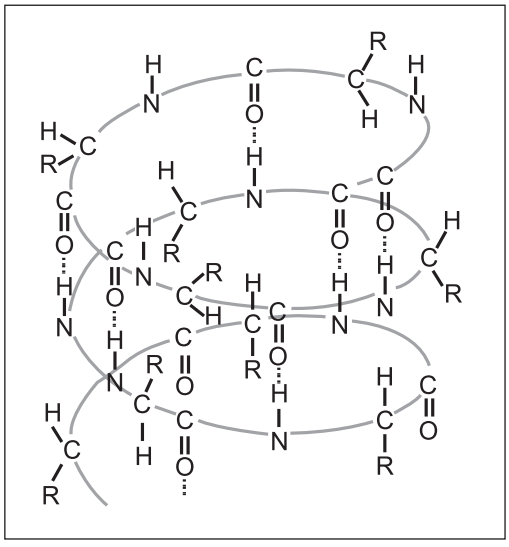


Fig. 2.9. Structura secundară a moleculei de proteină

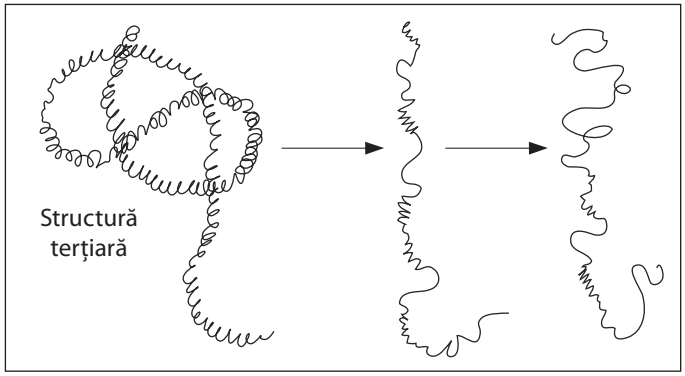


Fig. 2.10. Schema procesului de denaturare a moleculei de proteină

Descompunerea termică. La încălzire puternică, moleculele de proteină se descompun și elimină produși volatili ce răspândesc miros de pene arse. Această proprietate permite identificarea proteinelor. Fibrele sintetice, la ardere, răspândesc alt miros decât cele naturale.

Rolul proteinelor în organism. Proteinele constituie, alături de grăsimi și hidrații de carbon, o componentă importantă a rației alimentare zilnice.

În organism, proteinele se hidrolizează enzimatic până la polipeptide, peptide și, în final, se obțin α-aminoacizi. Aceștia sunt transportați de sânge în țesuturile diverselor organe, unde, în mare parte, se recombină pentru a forma proteinele proprii organismului respectiv, și, în cantități mai mici, se consumă la sinteza acizilor nucleici și la scindarea oxidativă pentru a furniza energia necesară organismului.

Știați că...

Pentru a obține insulina în laborator, savanții chimiști au parcurs o cale dificilă alcătuită din 223 de etape succesive de sinteză a celor două catene A și B *(fig. 2.8),* pe care apoi să le unească prin două punți disulfurice. Pentru aceasta, zeci de chimiști au muncit timp de 3 ani. Savanții biocimiști au stabilit că în celula vie insulina este sintetizată în... 3 secunde! Trei ani și trei secunde! Aceasta demonstrează cât de perfect este aparatul de sinteză al celulei vii.

Remarcă

În prezent, la nivel global, cca 415 mln de persoane suferă de diabet zaharat. În Republica Moldova sunt atestați peste 90 000 de bolnavi, dintre care 16 000 sunt dependenți de insulină.

Atenție! Orice boală (inclusiv diabetul) poate fi prevenită. Important este să ne informăm și să ținem cont de măsurile de precauție. Cunoscând chimia, o putem face cu ușurință.

Sinteza proteinelor. Realități și perspective. Cum credeți, din ce cauză, la examinarea compușilor naturali (grăsimi, hidrați de carbon, proteine), nu au fost indicate metodele chimice de producere a acestora? Teoretic, am putea considera că obținerea prin sinteză a produselor (necesare alimentației) din unele deșeuri industriale ar permite soluționarea pozitivă a problemei malnutriției în multe țări. Dar procesele naturale de sinteză sunt complexe, iar multe dintre ele nu pot fi imitate în condiții de laborator. Unii specialiști afirmă că obținerea proteinelor pe cale sintetică nu este rentabilă, deoarece acestea pot fi extrase mai ușor din produse naturale. De exemplu, *albumina* și *cazeina* pot fi extrase din lapte, iar *cheratina* – din păr, coarne, copite, pene, piele, coajă de ou etc.

Precum s-a menționat, diversele proteine se formează în organismul nostru din α-aminoacizii obținuți în urma hidrolizei proteinelor asimilate cu hrana. În procesul sintezei proteinelor sale, organismul poate obține singur unii α-aminoacizi (necesari la moment) din alte substanțe. Există însă un grup de α-aminoacizi care nu pot fi sintetizați; ei trebuie în mod obligatoriu să nimerească în organism cu hrana. Acești acizi se numesc *esențiali* (în *tabelul 2.3* sunt prezenți trei aminoacizi esențiali). Dacă organismul nu dispune de toți aminoacizii esențiali sau are o cantitate insuficientă, el nu poate produce proteinele responsabile de reproducerea, dezvoltarea și asigurarea tuturor funcțiilor vitale. Sinteza acestor proteine (*in vitro*, în afara organismului), cu respectarea tuturor nivelurilor de structură (primară, secundară, terțiară), este foarte dificilă. În schimb, pot fi obținuți cu ușurință α-aminoacizii, cu ajutorul cărora organismul bolnavului sintetizează singur proteinele necesare.

Obținerea pe cale chimică a diverselor tipuri de proteine a devenit posibilă după descifrarea structurii lor. Primele proteine (polipeptide) obținute în laborator au fost *vazopresina, exitocina* și *insulina*. În prezent, există metode fizico-chimice eficiente ce permit stabilirea structurii proteinelor. Ultimele realizări în domeniul sintezei proteinelor se datorează intensificării colaborării dintre chimiști și savanții microbiologi. De exemplu, cu ajutorul unor microorganisme, folosindu-se materia primă accesibilă (deșeuri lemnoase, fracții superioare petroliere ș.a.), se efectuează sinteza unor proteine, α-aminoacizi, vitamine ș.a.

LUCRAREA PRACTICĂ nr. 1

Identificarea proteinelor în produsele alimentare (albuș de ou, carne)
(Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice", *pag. 20*)

Utilaj: stativ cu eprubete, clemă, spirtieră sau bec de gaz, balon conic, pâlnie de filtrare, pipetă.
Reactivi: albuș de ou, carne tocată, soluții de NaOH, $CuSO_4$, $(CH_3COO)_2Pb$, $HNO_{3\,(c)}$, etanol, apă distilată.

1.1. Pregătirea soluțiilor

a) Turnați 25 ml de apă distilată într-un balon conic și adăugați ¼ dintr-un albuș de ou. Agitați energic amestecul, apoi filtrați-l. Turnați câte 1 ml din soluția obținută în cinci eprubete, numerotate de la 1 la 5.

b) Introduceți 2 g de carne tocată într-un balon conic, adăugați 5 ml de apă distilată și fierbeți amestecul timp de două minute. Repartizați soluția în cinci eprubete numerotate de la 1' la 5'.

1.2. Reacțiile de culoare

1) *Reacția xantoproteică.* În eprubetele 1 și 1' adăugați câte 2-3 picături de acid azotic concentrat. Ce colorație apare? Cum se numește proba?

2) *Proba biuretică.* În eprubetele 2 și 2' adăugați câte 1 ml de soluție de NaOH și câte trei picături soluție de $CuSO_4$. Agitați. Ce colorație apare?

1.3. Denaturarea proteinelor

1) Încălziți conținutul eprubetelor 3 și 3'. Ce observați?

2) În eprubetele 4 și 4' adăugați prin agitare soluții de $(CH_3COO)_2Pb$ sau de $CuSO_4$ până la apariția sedimentului.

3) În eprubetele 5 și 5' picurați (la agitare) alcool etilic până la apariția sedimentului.

Ce tipuri de structură ale proteinelor sunt distruse prin denaturare?
Transcrieți și completați tabelul de mai jos, descrieți mersul experiențelor, notați efectele observate.

Utilaj și reactivi	Modul de lucru	Observații	Concluzii

Planificarea și realizarea experimentului

Stabiliți tipul problemei experimentale:
a) studiul proprietăților fizice;
b) separare/ purificare;
c) identificare;
d) sinteză.

↓

Alcătuiți planul de lucru.

↓

Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

↓

Alcătuiți planul pentru fiecare experiență.

↓

Efectuați experiențele.

↓

Notați concluziile.

EVALUARE

1. Care este sursa primară de proteine? Descrieți răspândirea lor în regnul animal și cel vegetal.

2. Clasificați proteinele după funcțiile lor în organism.

3. Enumerați elementele chimice constitutive ale proteinelor, folosind pentru aceasta aminoacizii consemnați în *tabelul 2.3.*

4. Indicați numărul α-aminoacizilor din componența proteinelor, scrieți formulele de structură și denumirile a trei α-aminoacizi.

5. Scrieți ecuația reacției de condensare a glicinei cu: a) alanina; *b) valina. Numiți produșii reacției.

6. Câte dipeptide se pot forma din: a) doi α-aminoacizi; b) trei α-aminoacizi? Folosiți exemple de α-aminoacizi din *tabelul 2.3,* scrieți ecuațiile de condensare și numiți dipeptidele obținute.

7. Definiți structura primară a proteinei. Dați exemple de structură primară: a) generală; b) în baza exemplului unei tripeptide, care să conțină două resturi de glicină și unul de alanină.

***8.** Descrieți structurile secundară și terțiară ale proteinelor. Ce factori le determină?

9. Explicați fenomenul denaturării proteinelor. Ce condiții cauzează denaturarea acestora? Dați exemple din viața cotidiană.

10. Comparați rolul biologic al grăsimilor cu cel al amidonului și al proteinelor.

***11.** Propuneți un agent comun de identificare a glucozei și proteinei. Cum pot fi ele deosebite cu ajutorul acestui agent?

***12.** Examinați *figura 2.8*. Stabiliți în molecula de insulină numărul resturilor pentru următorii aminoacizi: a) glicină; b) alanină; c) valină; d) cisteină; e) serină.

***13.** Masa moleculară relativă a insulinei este egală cu 5 733. Ea conține în moleculă un anumit număr de atomi de sulf, care leagă catenele (punți de sulf). Analizând *figura 2.8*, calculați partea de masă a sulfului în insulină.

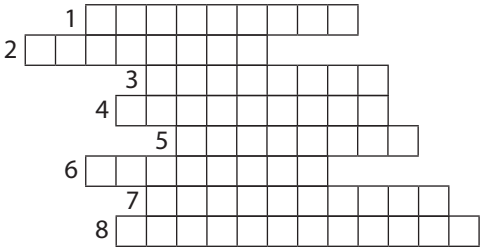
Lucru în echipă

***14.** Cu ajutorul ecuațiilor reacțiilor corespunzătoare, arătați asemănările și deosebirile dintre:

a) alcooli și proteine;
b) acizi carboxilici și proteine;
c) reacția de esterificare și cea de condensare;
d) polietenă și proteine;
e) poliamide și proteine;
f) proteine și polizaharide.

15. Completați rubricile, introducând cuvintele-lipsă pe orizontală și veți citi pe verticală numele unei proteine, care este hormonul pancreasului și poate fi obținut pe cale sintetică.

1. H.E. Fischer a elaborat teoria ... . 2. Molecula de ... este un biopolimer. 3. α-Aminoacidul ... conține în moleculă grupa SH. 4. Structura ... a proteinelor se datorează legăturilor de hidrogen. 5. Organismul nostru necesită zilnic 16 g de acid ... . 6. Aranjarea spațială a spiralei de moleculă proteică constituie structura ... . 7. Distrugerea structurilor secundară și terțiară ale moleculelor de proteină se numește ... . 8. Proteinele-enzime sunt ... ai proceselor biologice din organism.



Să reținem!

- Proteinele sunt polimeri naturali formați din resturile a 20 α-aminoacizi.
- Structura proteinelor (primară, secundară, terțiară) și funcțiile lor biologice sunt diverse.
- Proteinele se obțin în natură prin fotosinteză, iar în organism – prin policondensarea enzimatică a α-aminoacizilor.
- Probele de identificare a proteinelor: xantoproteică (cu HNO_3), biuretică (cu $Cu(OH)_2$), denaturarea.

*2.4. Noțiuni de vitamine și fermenți (enzime)

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să definiți noțiunile de *vitamine, fermenți, avitaminoză, hipervitaminoză*;
- să caracterizați vitaminele (după grupe, solubilitate) și fermenții (după natura proteică);
- să explicați sursele de vitamine și de fermenți (enzime);
- să estimați importanța vitală a vitaminelor și a fermenților, să evaluați calitatea produselor alimentare.

2.4.1. Vitaminele

Importanța vitală. Din cele studiate anterior (clasa a IX-a), am înțeles că *vitaminele* sunt compuși cu masa moleculară mică, având compoziții și structuri diferite. Organismul omului nu poate exista fără vitamine (în latină, *vita* – „viață"). Vitaminele au funcții de bioregulatori (reglează reacțiile biochimice).

Despre necesitatea unor compuși în tratarea anumitor boli se amintea încă în secolul al XVI-lea. Astfel, se știa că marinarii de pe corăbii sunt atacați de scorbut deoarece nu folosesc fructe și legume proaspete, copiii se îmbolnăvesc de rahitism dacă nu consumă untură (ulei) de pește ș.a. Către începutul secolului al XX-lea, în baza observărilor acumulate și a cercetărilor efectuate, s-a ajuns la concluzia că, pentru o dezvoltare normală, organismul nostru are nevoie nu doar de grăsimi, hidrați de carbon, proteine, minerale, apă, ci și de unele substanțe ce se conțin în alimente, acestea fiind numite *vitamine*.

Necesarul de vitamine al organismului este extrem de mic, dar importanța lor este colosală. Dacă organismul se alimentează normal, el este asigurat pe deplin cu doza necesară de vitamine. În cazul insuficienței de vitamine (*avitaminoză*), organismul poate fi atacat de diverse boli de piele sau de sânge, de afecțiuni hepatice, ale sistemului nervos etc. În asemenea situații, precum și în cazul persoanelor care depun efort fizic și mental susținut, sunt recomandate produse proaspete ce conțin anumite vitamine, precum și preparate medicinale. Este important să respectăm indicațiile medicului privind dozarea și modul de administrare a vitaminelor și să nu exagerăm, deoarece excesul de vitamine *(hipervitaminoză),* în special al vitaminelor A și D, este dăunător.

În prezent sunt descrise peste 30 de vitamine; este studiată structura lor, funcțiile pe care le îndeplinesc în organism. Dintre acestea, 13 tipuri de vitamine sunt mai bine cunoscute și, respectiv, utilizate, fiind produse și sub formă de substanțe medicamentoase. În organism pot fi sintetizate, sub acțiunea unor bacterii, doar cinci vitamine importante (B_1, B_2, B_9, B_{12}, K).

Vitaminele se împart în *hidrosolubile* (se dizolvă în apă) și *liposolubile* (se dizolvă în ulei).

Vitaminele B_1, B_2, B_3, B_5, B_6, B_8, B_9, B_{12}, C, H sunt hidrosolubile, iar vitaminele A, D, E, K sunt liposolubile.

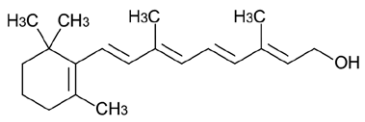
Noțiuni-cheie
- Vitamine
- Avitaminoză
- Hipervitaminoză
- Hidrosolubilitate
- Liposolubilitate

Știați că...
Savanții nu au reușit nici până în prezent să explice din ce cauză organismul omului și al animalelor (spre deosebire de plante și de microorganisme) are nevoie de vitamine. Se presupune că, în urma unor mutații de-a lungul mileniilor, s-au pierdut anumite etape din biosinteza cofermenților în organism. Și norocul cel mai mare este că omul și animalele pot să-și compenseze pierderea (din sinteza endogenică) cu ajutorul produselor naturale din rația zilnică.

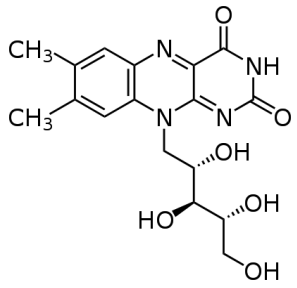
Fig. 2.11. Preparate medicinale ce conțin vitamine

Remarcă

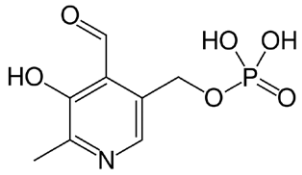
Vitaminele A, D, E, K pot fi consumate doar împreună cu ulei sau cu grăsime, deoarece sunt liposolubile.



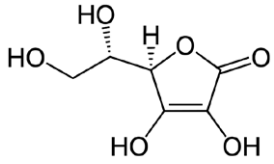
Structura moleculară a vitaminei A



Structura moleculară a vitaminei B_2



Structura moleculară a vitaminei B_6



Structura moleculară a vitaminei C

Vitamina A *(retinolul)* contribuie la creștere, la tratarea bolilor de piele, de ochi, a celor gastro-intestinale, la formarea oaselor și a dinților. Vitamina A este un antioxidant și astfel protejează celulele împotriva cancerului și a altor boli. Ea se găsește în pește, în gălbenuș de ou, în ficat. Fructele și legumele, mai ales morcovii, conțin ß–caroten sau provitamina A.

Vitamina B_1 *(tiamina)*. Lipsa acestei vitamine duce la dereglări ale sistemului nervos, la boli cardiovasculare, la atrofierea mușchilor. Tiamina are o influență pozitivă asupra capacității de memorizare. Se găsește în cereale, usturoi, ceapă, carne, lapte, pește, ouă.

Vitamina B_2 *(riboflavina)* este necesară celulelor respiratorii, stimulează creșterea, ajută la formarea globulelor roșii sangvine. Riboflavina previne și cataracta, elimină oboseala ochilor. Se găsește în lapte, ouă, crustacee, ficat, roșii ș.a.

Vitamina B_5 ajută la procesarea vitaminelor, la transformarea în energie a grăsimilor, hidraților de carbon și proteinelor. E prezentă în carne, ouă, legume, ficat, ciuperci, pește, grâu ș.a.

Vitamina B_6 *(piridoxina)* este implicată în mai multe funcții ale organismului, contribuind în special la ameliorarea sănătății mentale și fizice, la imunizarea împotriva cancerului și aterosclerozei. Se găsește în toate produsele animale și vegetale.

Vitamina C *(acidul ascorbic)* este un antioxidant necesar pentru cca 300 de funcții metabolice din organism, fiind cea mai solicitată vitamină. Contribuie la sporirea imunității, la tratarea aterosclerozei, este utilizată în chimioterapie, la răceli, pentru protejarea sângelui de coagulări anormale. Fructele și legumele, mai ales citricele, conțin din abundență vitamina C.

Vitamina D *(calciferolul)* este responsabilă de mineralizarea oaselor (inclusiv cu calciu). Insuficiența acestei vitamine duce la rahitism, la înmuierea oaselor. Se găsește în lapte, unt, pește gras, gălbenuș de ou, uleiuri. În organism se formează sub acțiunea luminii, care convertește dehidrocolesterolul din piele în provitamina D. De aceea bronzarea moderată a pielii este benefică pentru organism.

Vitamina E *(tocoferol)* stimulează circulația sângelui, regenerarea țesuturilor, previne cataracta, anemia, întărește mușchii. Se găsește în gălbenuș de ou, lapte, ficat, legume, uleiuri vegetale.

2.4.2. Enzimele (fermenții)

Caracterizarea generală. *Fermenții* reprezintă o clasă importantă de substanțe proteice (vezi și *fig. 2.7*), cu rol de catalizatori pentru sutele și miile de reacții biochimice. Mai sunt numiți și *enzime* (în greacă, *en* + *zyme* – „în drojdie“).

Omenirea cunoștea și folosea procesele fermentative încă din vremuri străvechi, de exemplu, la producerea vinului, oțetului, brânzei, la coacerea pâinii etc. Dar cercetările științifice în vederea consolidării bazelor enzimologiei au început abia în secolul al XIX-lea, odată cu descifrarea structurii unor enzime, cu studierea naturii și a

Noțiuni-cheie

- Fermenți
- Enzime
- Amilază
- Protează
- Lipază
- Metabolism

funcțiilor acestora. În prezent, sunt caracterizate câteva mii de fermenți, dintre care peste o mie sunt obținuți în stare pură.

Întrucât au funcție de catalizatori, fermenții participă la reacții, dar nu se consumă. Să ne amintim că, pe parcursul studierii chimiei organice, la descrierea reacțiilor chimice erau menționate și condițiile decurgerii lor, inclusiv prezența catalizatorilor. De exemplu, hidrogenarea este catalizată de Ni, Pt sau Pd, esterificarea – de acizi anorganici etc. La caracterizarea transformărilor chimice ale grăsimilor, hidraților de carbon și ale proteinelor ce pătrund în organism împreună cu hrana, se menționa că hidroliza lor și procesele ulterioare de „ardere" sau de recombinare, cu formarea componenților proprii organismului dat, constituie procese enzimatice.

Enzimele, în calitatea lor de catalizatori, pot mări viteza reacțiilor de milioane și de miliarde de ori, comparativ cu aceleași reacții efectuate în laborator. Mai mult, în cadrul reacțiilor catalizate de enzime nu se formează produși secundari.

Importanța enzimelor. Comparativ cu reacțiile efectuate în laborator, procesele industriale necesită cantități mari de produse și, evident, un timp redus de transformare. Reacțiile care stau la baza producerii berii, a brânzeturilor și altor lactate, a vinului, oțetului, produselor de panificație etc. – toate decurg doar în prezența unor mici cantități de anumiți fermenți (drojdie).

Funcțiile. Enzimele intervin aproape în toate transformările din organism. Fiecare enzimă are o funcție specifică. După funcțiile lor, enzimele se divizează în *digestive* și *metabolice*.

Enzimele digestive contribuie la prelucrarea alimentelor, fiind responsabile de hidroliza componentelor alimentare: hidrații de carbon, proteinele, grăsimile (lipidele). Ele se împart în trei tipuri: *amilază, protează și lipază (fig. 2.12).*

Amilaza contribuie la asimilarea hidraților de carbon. Ea se găsește în salivă, în sucul pancreatic și în secrețiile gastrice. Din enzimele amilazei fac parte *lactaza* (descompune zahărul din lapte), *maltaza* (hidrolizează zahărul din malț), *sucraza* (descompune zaharoza) ș.a. Aceste enzime acționează imediat ce începeți să mestecați mâncarea. De aceea alimentele trebuie mestecate bine.

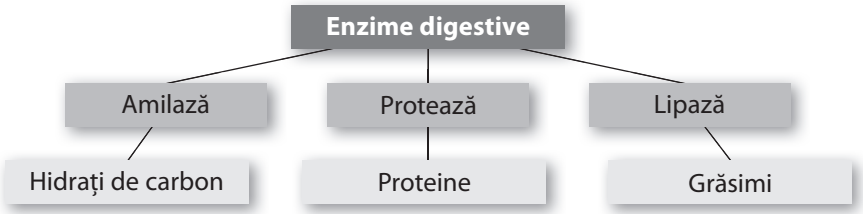


Fig. 2.12. Clasificarea enzimelor digestive

Remarcă

Metabolism – procesele de asimilare și dezasimilare a substanțelor din organismele vii pentru menținerea vieții.

Proteaza se găsește în secrețiile gastrice, în sucurile pancreatic și intestinal. Ea ajută la asimilarea proteinelor.

Lipaza se află în sucurile stomacale, în secreția pancreatică și în grăsimea din alimente. Ea contribuie la asimilarea grăsimilor.

Să nu uităm că în stomac mai există și acid clorhidric. Acesta nu este o enzimă, dar creează un anumit mediu (pH) și, de asemenea, interacționează cu enzimele digestive pentru a le intensifica acțiunea.

Enzimele metabolice catalizează reacțiile chimice din celule. Spre deosebire de enzimele digestive, care descompun componentele alimentelor, cele metabolice sunt „managerii" care construiesc și astfel asigură organismul cu proteine, cu hidrați de carbon și grăsimi proprii. Funcția unor enzime este și de a crea sute de enzime metabolice necesare organismului în locul și la timpul corespunzător.

Rolul pH-ului. Fiecare transformare biochimică catalizată de enzime decurge într-un anumit mediu (a cărui calitate se exprimă în valoarea pH-ului). Abaterea de la normă duce la dereglări seri-

Știați că...

Cercetările au demonstrat că enzimele sunt foarte sensibile la căldură – la temperatura de 45-50^{0}C ele se distrug. De ce? Are loc denaturarea lor. Astfel, pentru a profita din plin de enzime, trebuie să mâncăm fructe și legume crude.

Fig. 2.13. Enzime digestive

oase. Astfel, valoarea normală a pH-ului în sânge constituie 7,35-7,45, iar în citoplasmă – 4,5-5,5.

Valoarea pH-ului în tractul digestiv este diferită: în stomac mediul este acid (pH=2), iar în intestine mediul este bazic (pH>8). Diapazonul atât de mare al pH-ului asigură toate tipurile de transformări ce țin de asimilarea alimentelor.

Enzimele din alimente. Procesul de autocreare a enzimelor din organism nu este exclusiv. Rezerva de enzime existentă în corp este suplimentată și cu enzimele din alimente.

Enzimele se găsesc în alimentele vegetale și animale. În special sunt bogate în enzime avocado, ananasul, bananele, varza, grâul ș.a.

Uneori, pentru a acoperi necesarul organismului de anumite enzime, sunt recomandate preparatele medicamentoase ce le conțin (de exemplu, tripsina, lipaza, amilaza ș.a.) Enzimele nu se fabrică pe cale sintetică. Prin urmare, medicamentele conțin enzime extrase din surse animale și vegetale.

De menționat aici că acțiunea enzimelor va fi benefică pentru organismul nostru doar în cazul când se respectă norma; supradozajul acestora este la fel de dăunător ca și insuficiența lor.

EVALUARE

1. Explicați noțiunile de: a) vitamine; b) fermenți (enzime).
2. Descrieți primele descoperiri care au argumentat importanța: a) vitaminelor; b) fermenților.
3. Caracterizați compoziția (în elemente) și funcțiile: a) vitaminelor; b) fermenților (enzimelor).
4. Caracterizați tipurile de vitamine și de enzime. Dați exemple.
5. Explicați rolul industrial al fermenților.
6. Descrieți vitaminele: a) A, B_1, B_2; b) B_5, B_6, C, D, E. Arătați rolul lor în organism și indicați sursele alimentare.
7. Examinați marcajul de pe medicamentele din farmacia familiei. Ce vitamine (a) sau enzime (b) conțin acestea?

2.5. Compușii macromoleculari sintetici

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să explicați noțiunile de *monomer, polimer, reacții de polimerizare, *policondensare, fragment structural, grad de polimerizare;*
- să exemplificați clasificarea compușilor macromoleculari, structura lor;
- să explicați metodele de obținere a maselor plastice și a cauciucurilor, să definiți proprietățile lor, să descrieți procesul de vulcanizare;
- să estimați caracterul ecologic și economic al utilizării maselor plastice;
- să comparați fibrele naturale, sintetice, artificiale după compoziție și proprietăți;
- să recunoașteți materialele produse din compușii macromoleculari.

Polimerii care au moleculele formate dintr-un număr mare de fragmente, unite prin legături chimice, se numesc *compuși macromoleculari*.

2.5.1. Caracterizarea generală a polimerilor

După proveniența lor, compușii macromoleculari se împart în: *naturali, artificiali* și *sintetici*. Cauciucul natural, amidonul, celuloza sunt *polimeri naturali*. Compușii macromoleculari naturali din organismele vii se numesc *biopolimeri* (dați exemple).

Polimerii obținuți cu ajutorul reacțiilor chimice sunt *polimeri sintetici*. Unii dintre aceștia (polietena, cauciucurile sintetice, capronul) au fost descriși la studierea proprietăților chimice ale compușilor nesaturați (alchenele, dienele) sau ale celor cu funcții active, capabili să participe la reacții de policondensare (acidul aminocapronic, fenolul cu aldehida formică).

Cum vom nominaliza viscoza și acetilceluloza (studiate anterior)?

Polimerii naturali (de exemplu, celuloza), supuși anumitor modificări chimice pentru a le ameliora calitatea, poartă denumirea de *polimeri artificiali*.

Compușii macromoleculari pot fi sintetizați cu ajutorul reacțiilor de polimerizare sau de policondensare (studiate anterior).

Noțiuni-cheie

- Polimeri naturali, sintetici
- Biopolimeri
- Polimerizare
- Policondensare
- Fragment structural
- Grad de polimerizare
- Polimeri liniari, ramificați, reticulați

! Combinarea consecutivă a mai multor molecule de aceeași substanță nesaturată (numită *monomer*), în baza scindării legăturilor chimice mai slabe *(legăturile π) cu formarea unui compus macromolecular (numit *polimer*), este reacție de *polimerizare*.

De exemplu:

$$n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

monomer etenă — polimer polietenă (tehn. – polietilenă)

! Combinarea consecutivă a moleculelor de substanță, în procesul căreia se formează un compus macromolecular și unul inferior (H_2O, NH_3), se numește *policondensare*.

De exemplu:

$$NH_2-(CH_2)_5-CO\underbrace{-OH + H-}_{\text{acid ε-aminocapronic}}NH-(CH_2)_5-CO\underbrace{-OH + H-}NH-(CH_2)_5-CO-OH + \cdots \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-(n-1)H_2O]{} NH_2-(CH_2)_5-CO\underbrace{-NH-(CH_2)_5-CO-}_{\text{fragment structural; capron (poliamidă)}}NH-(CH_2)_5-CO-\cdots$$

! Fragmentul sau grupa de atomi ce se repetă de mai multe ori în macromoleculă se numește *fragment structural*.

Din ecuațiile de mai sus se vede că, *după compoziția sa*, fragmentul structural din cadrul polimerizării este identic cu monomerul, iar cel din cadrul policondensării se deosebește de monomerul

Sarcini imediate

La ce tip de reacții poate fi raportată sinteza cauciucului izoprenic?

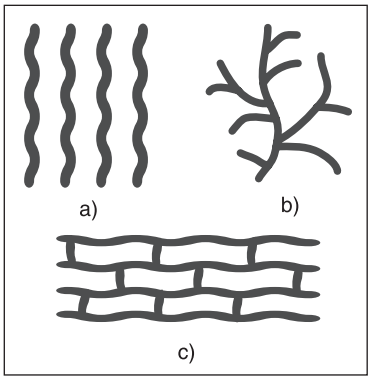


Fig. 2.14. Formele geometrice ale macromoleculelor de polimer: a) liniare; b) ramificate; c) reticulate

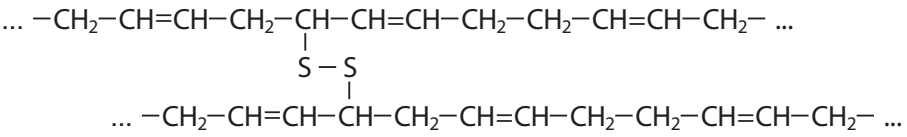
sau monomerii inițiali. În aceste ecuații *n* este *gradul de polimerizare*. Valoarea lui *n* din partea stângă constituie numărul moleculelor de monomer ce se combină, iar a celui din partea dreaptă – numărul de fragmente structurale.

Gradul de polimerizare *n* diferă de la moleculă la moleculă în cadrul aceluiași polimer, de aceea se indică *valoarea medie* a lui sau a masei moleculare. De exemplu, masa moleculară medie relativă a polietenei este de 28 000, dar în realitate ea conține macromolecule cu valori ale lui M_r în limitele 10 000–46 000. Respectiv, gradul mediu de polimerizare este egal cu 1 000.

Clasificarea structurală a polimerilor. După structura și modul de aranjare a macromoleculelor, deosebim trei tipuri de polimeri: a) *liniari*; b) *ramificați*; c) *reticulați* (*fig. 2.14*).

Macromoleculele de polietenă, polipropenă, celuloză, capron sunt, practic, liniare, iar cele de amidon și glicogen – ramificate.

La vulcanizarea cauciucurilor, se formează o rețea (carcasă) în baza creării legăturilor chimice de sulf în locul scindării unor legături π din macromolecule sau prin substituirea unor atomi de hidrogen din grupele $–CH_2–$. Astfel se formează *polimeri reticulați* (cu formă de rețea)*:*



cauciuc butadienic vulcanizat

Să ne amintim că până la inventarea și aplicarea procesului de vulcanizare, cauciucul natural era necalitativ: la căldură se înmuia, iar la rece devenea casant. „Legarea" macromoleculelor în anumite sectoare le conferă elasticitate, stabilitate termică și mecanică.

*La policondensarea fenolului cu aldehidă formică în prezența alcaliilor se formează polimeri fenolformaldehidici liniari *(novolacuri),* iar la temperaturi mai înalte, în exces de aldehidă – polimeri tridimensionali *(bachelite).*

După conținutul lor în elemente, polimerii se împart în: *hidrocarbonici* (de exemplu, polietena), *halogenați* (policloroetena), *oxigenați* (celuloza), *azotați* (capronul).

Proprietățile polimerilor. După caracteristicile lor, compușii macromoleculari se deosebesc considerabil de compușii inferiori. Fiind un amestec de macromolecule cu diferite mase moleculare, ei nu au valori fixe ale temperaturilor de topire, de fierbere sau ale altor caracteristici. Dacă încălzim un polimer liniar (polietenă), observăm că acesta mai întâi se înmoaie, apoi se transformă, treptat, într-un lichid vâscos, care se descompune odată cu creșterea temperaturii de încălzire.

Majoritatea polimerilor liniari se dizolvă cu greu în unii dizolvanți organici, formând soluții vâscoase. Polimerii reticulați nu se topesc și nu se dizolvă. Ei se descompun la temperaturi înalte. Pentru ca substanța să se topească sau să se dizolve, trebuie învinse forțele de atracție dintre molecule. Aceste forțe sunt cu mult mai mari în cazul polimerilor liniari decât în cel al compușilor inferiori, de aceea polimerii respectivi se topesc și se dizolvă mai

greu. În cazul polimerilor reticulați, unde macromoleculele sunt legate chimic, este, practic, imposibilă dizolvarea sau topirea fără a evita descompunerea.

Totalitatea forțelor intermoleculare le conferă polimerilor o înaltă rezistență mecanică. Aceasta, împreună cu alte proprietăți importante, cum sunt stabilitatea chimică pronunțată, densitatea mică, le asigură polimerilor o arie largă de utilizare în industrie, în agricultură și în gospodăria casnică.

EVALUARE

1. Cum pot fi clasificați polimerii după sursa de obținere?

2. Definiți reacțiile de: a) polimerizare; *b) policondensare. Dați câte un exemplu pentru fiecare tip de reacție.

3. Selectați substanțele capabile de polimerizare: a) etenă; b) metanol; c) acid acetic; d) benzen; e) clorobenzen; f) cloroetenă; g) but-1,3-dienă.

***4.** Aldehida formică este un gaz. Pentru a o face mai practicabilă, ea este polimerizată (pe contul legăturii π din C=O) și transformată într-o substanță solidă (poliformaldehidă), stabilă la păstrare. Prin încălzire lentă, ea se depolimerizează până la aldehida inițială. Scrieți ecuațiile acestor două transformări.

5. Definiți noțiunile de: a) monomer; b) polimer; c) grad de polimerizare. Indicați-le pe exemplul ecuației de polimerizare a propenei.

6. Se dau polimerii: a) polietenă; b) polipropenă; *c) policloroetenă; d) cauciuc natural; e) cauciuc butadienic vulcanizat; f) amidon; g) celuloză; *k) capron; *i) triacetilceluloză. Clasificați acești polimeri în trei coloniţe după structura lor: A (liniari); B (ramificați); C (reticulați).

7. Caracterizați polimerii din coloniţele *A* și *C* (*exercițiul* 6) după comportamentul lor la încălzire.

8. Scrieți formulele de structură ale polimerilor din exercițiul 6. Clasificați-i după conținutul calitativ al catenei lor polimerice: a) conțin doar atomi de carbon și hidrogen; b) conțin atomi de carbon, hidrogen și oxigen; c) conțin atomi de carbon, hidrogen, oxigen și azot.

2.5.2. Materialele polimerice

Polimerii sintetici se utilizează la producerea industrială a maselor plastice, a fibrelor sintetice, a cauciucurilor.

Masele plastice

Materialele polimerice capabile să treacă, prin încălzire, în stare plastică, să adopte și, la răcire, să păstreze forma necesară se numesc *mase plastice*.

După componența lor, masele plastice se împart în: *simple* și *compuse*. Masele plastice simple sunt alcătuite dintr-un anumit polimer cu mici adaosuri de stabilizator și colorant. Cele compuse constituie un amestec de umplutură, de plastifiant, colorant și de alte ingrediente, în care se adaugă polimerul în stare topită, ca material de legare (liant). De exemplu, pentru rășinile fenolformaldehidice, sunt utilizate ca umplutură făina sau rumegușul de lemn, fibrele de sti-

Noțiuni-cheie

- Mase plastice termoplastice și termoreactive
- Fibre sintetice, artificiale și naturale
- Cauciucuri sintetice
- Cauciuc natural
- Cauciuc vulcanizat

Remarcă

Din mase plastice se fabrică detalii care înlocuiesc diferite părți ale organelor *(implanturi)*. De exemplu, din polimerii care au la bază acizi acrilici se produc oase, trahei, articulații, din politetrafluoroetenă și polipropenă – vase sangvine, din polietenă – accesorii pentru inimă, intestine, oase, încheieturi ale degetelor etc.

clă, țesăturile și deșeurile textile, hârtia. Acestea măresc duritatea, stabilitatea și rezistența mecanică a materialelor polimerice, sporesc rentabilitatea producerii lor.

După comportamentul lor la încălzire, masele plastice se împart în *termoplastice* și *termoreactive*. Cele termoplastice se înmoaie la încălzire și pot lua orice formă, pe care o păstrează ulterior la răcire. Forma lor poate fi schimbată din nou prin repetarea procedurii de încălzire și de răcire. Această proprietate este caracteristică doar maselor plastice obținute în baza polimerilor liniari.

Masele plastice termoreactive sunt produse din unii polimeri, care se înmoaie la prima încălzire, capătă forma necesară, apoi pierd plasticitatea și solubilitatea, datorită legăturilor chimice care se creează între macromolecule, formându-se polimeri reticulați. De exemplu, cauciucul vulcanizat, bachelitele sunt mase plastice termoreactive.

Din masele plastice obținute în bază de polietenă, polipropenă, policloroetenă se produc materiale electroizolante, pelicule protectoare, țesături hidro- și gazoimpermeabile, conducte (*fig. 2.15*), obiecte de uz casnic (pungi, veselă, canistre ș.a.).

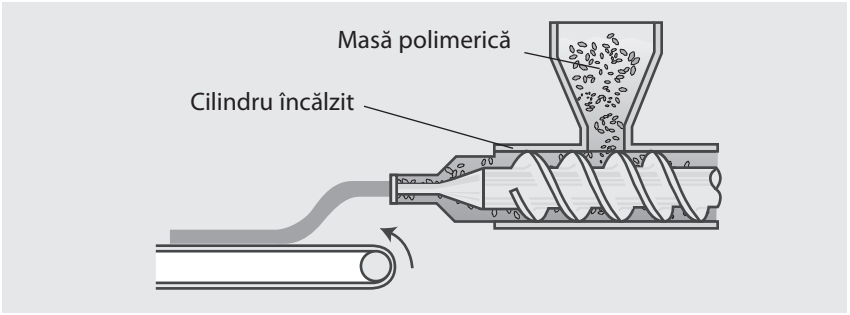


Fig. 2.15. Schema fabricării conductelor din mase termoplastice

Știați că...

Teflonul a salvat Statuia Libertății!

Construită în anul 1883 din plăci de cupru, prinse de bare din fier cu 300 000 de nituri, cântărind 280 de tone și având înălțimea de circa 50 m, Statuia Libertății se înalță la periferia orașului New York, SUA. Cu timpul, din cauza aerului și a apei, a început un proces vertiginos de corodare a statuii.

SUA au lansat un apel către toți savanții din lume, anunțând că „Libertatea pierde electroni" (adică statuia este corodată).

Cea mai eficientă metodă de salvare s-a dovedit a fi acoperirea tuturor pieselor cu teflon.

Masa plastică obținută în bază de polistiren este termoplastică, se înmoaie la 80°C, apoi se topește. Polistirenul este stabil față de acizi și alcalii, se dizolvă în benzen și în dicloroetan. Datorită acestor însușiri, confecțiile din polistiren pot fi încleiate sau modelate. La barbotarea aerului prin topitura de polistiren, se formează un material penoplastic (poros), care este folosit în calitate de termo- și fonoizolant (izolator de sunet).

O mare importanță au masele plastice pe bază de polimetilmetacrilat (sticlă organică sau plexiglas) și politetrafluoroetenă $(–CF_2–CF_2–)_n$, denumită și *teflon*. Acesta se topește la temperatura de peste 300°C, este insolubil în dizolvanți și are o stabilitate deosebită față de orice agenți chimici. Din polimetilmetacrilat se produce sticlă ce permite trecerea razelor ultraviolete (cca 70%), se fabrică proteze în medicină, se confecționează detalii pentru aparatele cu laser, se produc lacuri. Din politetrafluoroetenă se produc pompe, fibre, conducte rezistente la temperaturi înalte și la medii agresive chimic.

Obiectele sanitare și de igienă, flacoanele, folia pentru împachetarea medicamentelor și alte articole din mase plastice au o utilizare largă în medicina contemporană. Acestea se produc din polimeri medico-biologici.

Polimerii medicobiologici trebuie să fie: a) netoxici; b) compatibili cu organismul; c) durabili; d) să nu formeze produși nocivi în procesul descompunerii.

Fibrele chimice

! Fibrele care au la bază polimeri naturali modificați chimic (viscoza, triacetilceluloza) se numesc *fibre artificiale*, iar cele formate în bază de polimeri obținuți integral prin sinteză chimică – *fibre sintetice*.

Fig. 2.16. Confecții din fibre sintetice

La pomparea sub presiune a topiturii de polimer prin filiere cu orificii de diferite dimensiuni se formează șuvițe de polimer. După răcire, acestea se transformă în fibre, care sunt apoi depănate pe bobine. În momentul întinderii, macromoleculele capătă formă orientată, fibrele obținând astfel o rezistență mecanică înaltă.

Marcajele de pe diversele confecții indică neapărat natura fibrei, pentru a ne sugera modul de îngrijire a articolului respectiv. Astfel, întâlnim deseori confecții din polipropenă, lavsan, nitron, capron, viscoză etc. *(fig. 2.16)*. Din fibre polipropenice se confecționează de asemenea covoare, odgonuri, cabluri ș.a.

Lavsanul se obține în urma reacției de policondensare a unui acid aromatic dicarboxilic cu etilenglicolul. Țesăturile din fibre de lavsan nu se șifonează, sunt trainice, stabile în intervale mari de temperaturi (−70 ... +170°C).

Dintre toate fibrele naturale, artificiale și sintetice, *nitronul* este cel mai rezistent la acțiunea luminii și a altor factori atmosferici. Fibrele de nitron seamănă cu cele de lână, de aceea din ele se confecționează paltoane, costume, blănuri ș.a.

Capronul este alcătuit din macromolecule poliamidice, în componența cărora intră resturi de acid aminocapronic (vezi și *pag. 65*):

$$(-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO-)_n$$

capron

Din capron se produc obiecte de îmbrăcăminte, covoare, huse, plase de pescuit, piese tehnice. Un neajuns al fibrelor de capron este că ele se topesc la temperaturi mai înalte de 200°C și se distrug la acțiunea acizilor. De aceea se recomandă să nu călcăm confecțiile din fibre de capron cu fierul de călcat, să fim precauți în lucrul cu acizii.

Cauciucurile sintetice. La studierea alcadienelor, ne-am familiarizat cu cauciucul natural și cu cauciucurile sintetice (butadienic și izoprenic), ultimele fiind produse industriale elastice și rezistente, fa-

Fig. 2.17. Anvelope din cauciuc

bricate prin procedee chimice. În urma tratării termice a cauciucului cu sulf (vulcanizarea), sporește elasticitatea acestuia și se amplifică apreciabil rezistența la temperaturi joase și înalte.

Din cauciucuri sintetice se produc diverse piese tehnice, încălțăminte, anvelope pentru toate tipurile de transport terestru *(fig. 2.17)*.

EVALUARE

1. Definiți masele plastice. Cum se clasifică ele după:
a) componența chimică; b) comportamentul la încălzire? Exemplificați.

2. Vasele din plastic, în care se vând băuturi răcoritoare, nu sunt recomandate pentru temperaturi înalte. De ce? Stabiliți gradul de rezistență la încălzire a unui astfel de vas, turnând în el apă fierbinte.

3. Dați exemple de fibre naturale, artificiale și sintetice. Caracterizați procesul tehnologic de obținere a fibrelor și explicați de ce întinderea lor are importanță pentru mărirea rezistenței mecanice.

4. Cum pot fi deosebite: a) țesătura din lână de cea din capron; b) țesătura din mătase naturală de cea din bumbac?

5. În baza cărui tip de reacție (polimerizare sau policondensare) se obțin fibrele:
a) polietena; b) polipropena; c) capronul?

6. Calculați gradul de polimerizare al polipropenei cu masa moleculară relativă medie egală cu 21 000.

***7.** Stabiliți masa de triacetilceluloză cu 10% de impurități, care se obține din 150 kg de celuloză.

8. Examinați marcajul de pe diferite confecții din fibre, pe care le aveți la dispoziție. Apreciați proprietățile lor și corespunderea cu tipul produsului textil: calitățile mecanice, higroscopice, igienice, estetice.

Să reținem!

- Există trei tipuri de compuși macromoleculari: naturali, artificiali și sintetici.
- Polimerii sintetici se obțin pe cale chimică.
- Reacțiile de obținere a compușilor macromoleculari sunt: polimerizarea, policondensarea.
- Din polimeri se produc mase plastice, fibre sintetice, cauciucuri.

LUCRAREA PRACTICĂ nr. 2

Studierea proprietăților compușilor macromoleculari
(Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțe chimice“, *pag. 20*)

Utilaj: bec de gaz sau spirtieră, clemă pentru creuzet, placă de tinichea, baghetă de sticlă, pipetă.

Reactivi: mostre de mase plastice (polietenă, polimetilmetacrilat), fibre naturale și sintetice (lână, bumbac, capron), soluție de NaOH de 10%.

1. Studierea proprietăților maselor plastice. Identificarea polietenei și a polimetilmetacrilatului

Examinați aspectul exterior al mostrelor de mase plastice: culoarea, duritatea, elasticitatea, transparența sau opacitatea, greutatea. Cercetați mai atent masele plastice din polietenă și polimetil-

metacrilat. Veți observa că mostrele din polietenă pot avea diferite culori, sunt grase la pipăit, semiopace, elastice, au duritate mecanică. Cele din polimetilmetacrilat (sticlă organică) sunt incolore sau colorate, transparente, au duritate mecanică.

Comportarea la încălzire. Fixați placa de tinichea în poziție orizontală cu ajutorul clemei, puneți o bucățică de polietenă pe placă și încălziți-o la flacăra unei spirtiere. Masa plastică se va înmuia. Încercați să formați fire cu ajutorul baghetei de sticlă sau cu un chibrit. Repetați aceeași operație cu o bucățică de sticlă organică. Veți observa că aceasta se înmoaie, dar nu formează fire.

Caracterul reacției de ardere. Prindeți în cleşte o bucățică de polietenă și țineți-o deasupra flăcării. Observați că ea se aprinde și arde cu flacără violetă, răspândind un miros identic cu cel emanat la arderea lumânării de parafină. La ardere, se desprind picături. Scoateți polietena din flacără. Veți observa că ea continuă să ardă.

Repetați aceste operații cu o bucățică de sticlă organică. Sticla va arde trosnind, cu o flacără gălbuie, care va avea marginile albăstrui. La ardere, se răspândește un miros de ester.

Notați în tabel cele observate.

2. Studierea proprietăților fibrelor și identificarea lor

Trei pachețele numerotate conțin mostre de fibre naturale și sintetice: lână, bumbac, capron. Studiați aspectul exterior al pachețelelor și identificați conținutul lor, folosind în acest scop informația de mai jos.

Lâna. Se aprinde și arde lent, răspândind miros de pene arse. După ardere, rămâne un scrum negru. Se dizolvă lent în soluție de NaOH de 10%.

Planificarea și realizarea experimentului

Stabiliți tipul problemei experimentale:
a) studiul proprietăților fizice;
b) separare/ purificare;
c) identificare;
d) sinteză.

↓

Alcătuiți planul de lucru.

↓

Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

↓

Alcătuiți planul pentru fiecare experiență.

↓

Efectuați experiențele.

↓

Notați concluziile.

Bumbacul. Arde rapid, emanând miros de hârtie arsă. În urma arderii, rămâne o cenușă surie. Nu se dizolvă în soluție de NaOH de 10%, dar numai se umflă.

Capronul. La o încălzire slabă, se înmoaie, apoi se topește, formând o bilă întunecată, care se întărește. Din topitură pot fi trase fire. La ardere, răspândește un miros neplăcut. Nu se dizolvă în soluție de NaOH de 10%.

Notați în tabel cele observate.

Materialul	Comportarea la încălzire Caracterul arderii	Acțiunea soluției de NaOH

3 GENERALIZAREA CURSULUI DE CHIMIE ORGANICĂ

După studierea acestui capitol, veți fi capabili:

- să exemplificați principiile teoriei structurii chimice a compușilor organici, modul de creare a legăturii chimice, tipurile de izomerie;
- să descrieți seriile omoloage pentru fiecare tip de hidrocarburi sau clasă de compuși organici și izomerii lor;
- să explicați relația cauză-efect dintre structură și proprietăți;
- să deduceți și să exemplificați legăturile genetice dintre diversele tipuri de hidrocarburi și clase de compuși organici;
- să rezolvați exerciții și probleme integrate, teoretice și experimentale;
- să alegeți anumite aspecte teoretice și experimentale din materialul studiat și să elaborați lucrarea semestrială „Chimia organică în creația liceenilor".

3.1. Corelația compoziție-structură-proprietăți

Pe parcursul studierii chimiei organice, însușind principiile teoriei structurii chimice a compușilor organici, am ajuns să cunoaștem ce reprezintă compoziția și structura lor, care sunt omologii și izomerii acestora, care este relația dintre structură și proprietăți.

Compușii asemănători după compoziție, structură și proprietăți, care se deosebesc între ei prin una sau mai multe grupe CH_2 sunt numiți *omologi*. Cunoscând câteva substanțe de acest fel, putem alcătui și caracteriza seria omoloagă a clasei respective de compuși.

Relația dintre structură și proprietăți rezultă și din definiția noțiunii de *izomer*.

Substanțele cu aceeași compoziție moleculară, dar cu structură și proprietăți diferite se numesc *izomeri* (vezi și *pag. 8)*.

Primul pas în studierea chimiei organice l-a constituit ordonarea *hidrocarburilor* în serii omoloage: a) cu catena deschisă și ciclică; b) saturate, nesaturate și aromatice. În continuare am înțeles că, prin înlocuirea atomului de hidrogen din aceste tipuri de hidrocarburi cu anumite grupe funcționale (–X, –OH, $–NH_2$, –CH=O, –COOH etc.), se obțin *clase de compuși organici* monofuncționali (halogenoderivați, alcooli, amine, aldehide, acizi etc.) și difuncționali (hidrați de carbon, aminoacizi etc.).

*Luându-se în considerare relația dintre proprietățile și structura electronică, s-a ajuns, prin determinări indirecte, la conceptul hibridizării complete C_{sp^3} (cu participarea tuturor orbitalilor de valență ai atomului de carbon) și hibridizării parțiale C_{sp^2} și C_{sp}. Prin întrepătrundere, orbitalii hibridizați formează legături σ (mai stabile), iar cei nehibridizați – legături π (mai slabe).

Comportamentul chimic al substanțelor depinde mult de ordinea de legare și de influențarea reciprocă a atomilor în moleculă. Însușind aceste conexiuni, am găsit răspunsul la multe întrebări ce au apărut pe parcurs:

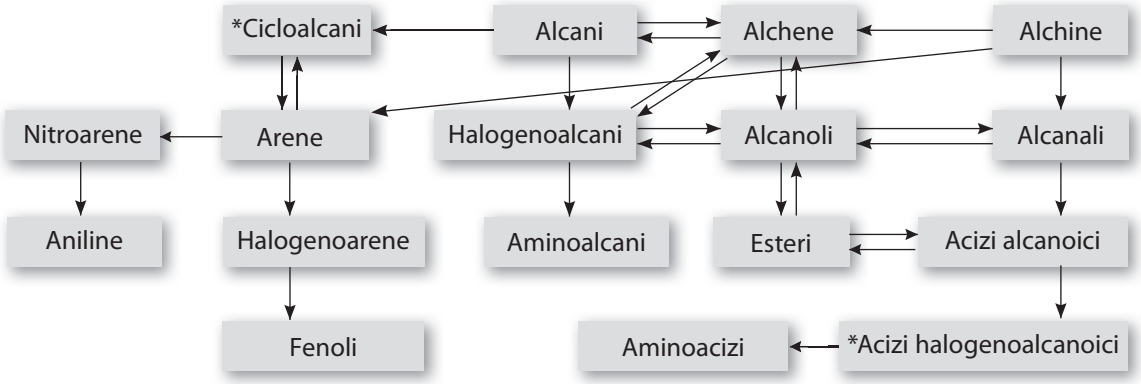
- de ce substanțele nesaturate sunt mai active;

• de ce benzenul, fiind foarte nesaturat, este mai stabil față de agenții chimici decât compușii nesaturați;

• de ce nucleul benzenic din moleculele de toluen, fenol, anilină, este mai activ, în special evidențiindu-se pozițiile 2, 4, 6;

• de ce aminele manifestă proprietăți de bază (interacționează cu acizii), iar alcoolii, fenolii, acizii carboxilici au proprietăți de acid.

Legăturile genetice dintre seriile de hidrocarburi și clasele de compuși organici, de asemenea, au la bază corelația dintre structură și proprietăți. De exemplu:



3.2. Relația dintre structura și proprietățile compușilor organici și anorganici

Dacă am face o comparație între schemele legăturilor genetice ale claselor de compuși organici și ale celor anorganici, am observa o analogie: atât unele, cât și celelalte reflectă corelația dintre structură și proprietăți. Din cele studiate anterior, rezultă că acizii interacționează nu doar cu bazele, ci și cu alți agenți bazici: metalele, oxizii de metale, unele săruri. Bazele, la rândul lor, interacționează atât cu acizii, cât și cu alți agenți acizi: nemetalele, oxizii lor, unele săruri. Aceeași condiție este valabilă pentru compușii organici. De exemplu, fenolul C_6H_5–OH nu este referit la baze, ci la acizi, deoarece interacționează cu bazele; legătura chimică din grupa hidroxil este polarizată O←H și atomul de hidrogen se desprinde ușor:

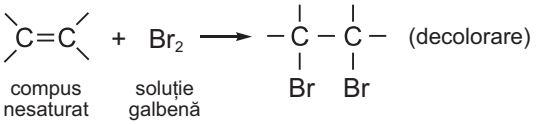
$$C_6H_5–O–H + NaOH \rightarrow C_6H_5–ONa + H_2O$$

fenolat de sodiu

Analogia dintre clasele de compuși anorganici și cei organici ne-a permis să descriem cu ușurință proprietățile acizilor carboxilici, comparându-i cu cei anorganici:

Acizii anorganici	Acizii organici
a) $H_2SO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2\uparrow$	a) $2HCOOH + Mg \rightarrow (HCOO)_2Mg + H_2\uparrow$
b) $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$	b) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$
c) $2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$	c) $2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$

Identificarea substanțelor organice. Corelația *structură-proprietăți* este un reper în studierea teoretică și experimentală a proprietăților compușilor organici. Astfel, cu ajutorul acestei corelații este posibilă identificarea substanțelor (a hidrocarburilor sau a claselor de compuși). De exemplu, compușii ce decolorează apa de brom sunt calificați drept compuși nesaturați (are loc reacția de adiție a bromului la legătura dublă):



Compușii aromatici fenolul sau anilina, fiind trataţi cu apă de brom, formează un sediment alb de 2,4,6-tribromofenol sau de 2,4,6-tribromoanilină, iar compușii ce conţin în moleculă grupa aldehidică CH=O (aldehidele, acidul formic, glucoza) se deosebesc prin capacitatea lor de a se oxida uşor, de exemplu:

$$CH_3–CH=O + Ag_2O \xrightarrow{t^o} CH_3–COOH + 2Ag\downarrow$$

EVALUARE

Lucru în echipă

1. Scrieţi formulele generale, în care se înscriu următorii reprezentanţi ai seriilor şi claselor de compuşi organici:
a) etan; b) etenă; c) etină; d) but-1,3-dienă; e) benzen; *f) nitrobenzen; g) cloroetan; *i) ciclohexan; î) etanol; j) etanal; *k) fenol; l) acid acetic; m) acetat de etil; *n) anilină.

2. Scrieţi câte un omolog mai superior pentru fiecare compus din *exerciţiul 1*.

***3.** Scrieţi câte un izomer pentru substanţele din *exerciţiul 2* (acolo unde este posibil) şi numiţi-i.

4. Arătaţi câte o metodă de obţinere a fiecărei substanţe din *exerciţiul 1*.

5. Scrieţi câte două ecuaţii ale reacţiilor ce caracterizează substanţele din *exerciţiul 1*.

6. Care dintre substanţe (din perechile *a-g)* este mai activă chimic:
a) etanul sau etena;
b) acetilena sau fenolul;
c) benzenul sau fenolul;
d) etanolul sau fenolul;
*e) anilina sau benzenul;
*f) acidul formic sau acidul stearic;
g) acidul acetic sau acidul clorhidric?
Argumentaţi răspunsul.

7. Trasaţi două legături genetice, în care să fie implicate cât mai multe substanţe din *ex. 1.*

8. Scrieţi câte un exemplu de ecuaţie pentru fiecare tip de reacţie dintre cele nominalizate:
a) hidrogenare; b) halogenare; *c) dehalogenare; d) hidratare; e) deshidratare; f) oxidare; g) reducere; h) hidroliză; i) esterificare; j) polimerizare; *k) depolimerizare.

9. Examinaţi schema legăturii genetice, *pag. 73*. Divizaţi-o (cu ajutorul profesorului) în trei-patru sectoare. Repartizaţi sarcinile şi completaţi fiecare schemă cu:
a) formule generale; b) exemple concrete.

10. Alcătuiţi o schemă a legăturii genetice pentru acidul acetic, făcând analogie cu cea a acidului clorhidric. Scrieţi şi comparaţi ecuaţiile reacţiilor.

LUCRAREA PRACTICĂ nr. 3

Generalizarea cunoştinţelor din cursul de *chimie organică*
(Amintiţi-vă „Normele de lucru cu substanţele chimice“, *pag. 20*)

Lucrările practice de generalizare a cunoştinţelor poartă un caracter divers. Ele sunt concepute ca sarcini imediate, ce ţin de identificarea substanţelor, separarea amestecurilor cu stabilirea părţii de masă a componentelor, obţinerea compuşilor pornind de la anumite substanţe iniţiale ş.a. Pentru efectuarea unor astfel de lucrări practice, sunt necesare toate cunoştinţele acumulate şi aptitudi-

nile formate până acum. Aceasta vă va permite să soluționați problemele experimentale propuse, construind anumite raționamente, printre care:

1) evidențierea proprietăților caracteristice ale unei serii de hidrocarburi sau clase de compuși, de exemplu, pentru *alchene, alchine* – proprietățile de compuși nesaturați, pentru *amine* – proprietățile de baze, pentru *aminoacizi* – proprietățile amfotere;
2) stabilirea specificului în cadrul unei serii de hidrocarburi sau clase de compuși (de exemplu, *acidul formic,* spre deosebire de alți acizi carboxilici, manifestă și proprietăți de aldehidă);
3) compararea diverselor tipuri de hidrocarburi sau clase de compuși, evidențiind asemănările și deosebirile dintre ele (de exemplu, fenolul și anilina sunt compuși aromatici activi, formează cu apa de brom produși tribromurați sub formă de sediment alb, dar se deosebesc după grupele funcționale, fenolul fiind un acid, iar anilina – o bază, ceea ce permite separarea lor pe cale experimentală).

Planificarea și realizarea experimentului

Stabiliți tipul problemei experimentale:
a) studiul proprietăților fizice;
b) separare/ purificare;
c) identificare;
d) sinteză.

↓

Alcătuiți planul de lucru.

↓

Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

↓

Alcătuiți planul pentru fiecare experiență.

↓

Efectuați experiențele.

↓

Notați concluziile.

Probleme experimentale (se va lucra sub nișa de ventilație)

Pentru efectuarea problemelor experimentale, pe fiecare masă se repartizează un set de vase și reactivi. Elevul urmează să aleagă cele necesare pentru fiecare probă. În laborator trebuie să existe un îndrumar de compuși organici, care poate fi consultat în caz de necesitate.

I. *Identificarea compușilor organici*

1. Demonstrați că zahărul conține carbon.
2. În trei eprubete numerotate se găsesc soluții apoase de: a) glicerol; b) aldehidă formică; c) acid formic. Alegeți un reagent și un indicator, cu ajutorul cărora să determinați conținutul fiecărei eprubete. Indicați condițiile de efectuare a reacțiilor.
3. Cu ajutorul probelor de identificare, stabiliți conținutul eprubetei în care se află una dintre cele trei substanțe indicate:
   a) carbură de calciu, oxid de calciu, carbonat de calciu;
   b) etanol, glicerol, soluție de fenol;
   c) benzen, anilină, fenol (în soluție);
   d) fenol (în soluție), acid formic, acid acetic;
   e) glucoză, zahăr, amidon;
   f) fenol (în soluție), formalină, glicerol (în soluție).
4. Demonstrați, pe cale experimentală, că policlorura de vinil (policloroetena) și cloroformul $CHCl_3$ conțin clor (amintiți-vă de proba Beilstein – manualul cl. IX).
5. Adăugați într-o eprubetă câte cinci picături de etanol și soluție de permanganat de potasiu, apoi o picătură de acid sulfuric concentrat. Încălziți prin agitare. Ce schimbare de culoare se observă și ce miros se simte?

II. *Separarea amestecurilor și stabilirea părții de masă a componentelor*

6. O eprubetă conține 5 ml de amestec de etanol și benzen. Separați benzenul și determinați partea de masă a acestuia în amestecul inițial.
7. Se ia un amestec de carbură de calciu și oxid de calciu. Cum poate fi determinată experimental partea de masă a fiecărei componente?
8. Într-un vas sunt 10 ml de amestec de hexan, fenol și anilină. Separați amestecul în componente. Determinați partea de masă a hexanului în amestecul inițial.

TEST DE EVALUARE SUMATIVĂ

TEMA: *GENERALIZAREA CURSULUI DE CHIMIE ORGANICĂ* *Profil real*

Timp de lucru – 40 min.

1. Notați formulele generale, în care se înscriu următorii reprezentanți ai seriilor de hidrocarburi și claselor de compuși organici: a) butan; b) bromoetan; c) propenă; d) etină; e) benzen; f) propan-2-ol; g) etanal; h) acid butanoic.

2. Scrieți câte un omolog inferior pentru fiecare compus din *exercițiul 1*.

3. Indicați câte o metodă de obținere pentru compușii *a-e* din *exercițiul 1*.

4. Arătați câte o ecuație a reacției caracteristice pentru substanțele *a-e* din *exercițiul 1*.

5. Scrieți câte un exemplu de ecuație pentru fiecare tip de reacție din cele nominalizate:

a) hidrogenare; b) halogenare; c) hidratare; d) deshidratare; e) oxidare; f) reducere.

6. La neutralizarea unui acid alcanoic cu masa de 3,7 g s-au consumat 5 ml de soluție de KOH de 40% (dens. 1,4 g/ml). Care este formula moleculară a acestui acid?

*3.3. Elaborarea lucrării (tezei): *Chimia organică în creația liceenilor*

Lucrările (tezele) au drept scop stimularea activității creative, dezvoltarea capacității de a descoperi corelații noi între diferite noțiuni, de a propune soluții ingenioase pentru anumite probleme. Lucrările pot fi elaborate individual sau în grup. Mai jos este oferită o listă de teme, din care alegeți una, pentru a o elabora luând în considerare indicațiile ce urmează cu privire la modalitatea de structurare, de elaborare și de prezentare a tezei.

Tematica lucrărilor de creație:

1) Diversitatea compușilor organici.
2) Nomenclatura sistematică a tipurilor de hidrocarburi.
3) Nomenclatura claselor de compuși organici.
4) Tipuri de izomerie caracteristice hidrocarburilor.
5) Tipuri de izomerie specifice claselor de compuși organici.
6) Reacții de substituție în chimia organică.
7) Reacții de adiție în chimia organică.
8) Reacții de oxidare în chimia organică.
9) Legătura genetică între hidrocarburile aciclice și clasele de compuși organici.
10) Reacții de hidroliză și de hidratare în chimia organică.
11) Reacții de halogenare în chimia organică.
12) Particularități în comportamentul compușilor organici.
13) Surse naturale de compuși organici.
14) Rolul grăsimilor în organism.
15) Esențe și parfumuri.
16) Relații între structura și proprietățile compușilor organici.
17) Probe de identificare a compușilor organici.
18) Demonstrarea proprietăților chimice ale compușilor organici cu ajutorul experiențelor de laborator.

19) Utilizarea compușilor organici bazată pe proprietățile lor fizice.
20) Utilizarea compușilor organici bazată pe proprietățile lor chimice și activitatea biologică.
21) Măsuri de protecție a mediului înconjurător împotriva poluării cu substanțe organice.
22) Relații între chimia organică și chimia anorganică (interdisciplinaritate).
23) Relații între chimia organică și celelalte discipline studiate în liceu (informație utilă vezi și la *pag. 42, 47, 61*).

Structura tezei:

a) foaia de titlu; b) introducere (obiectivul, importanța, actualitatea); c) investigații (conținutul propriu-zis); d) concluzii; e) bibliografie.

Surse bibliografice. Informația pentru elaborarea tezei poate fi selectată din manual, din alte cărți, reviste, ziare și din internet. Pentru a accesa informația din internet, pot fi utilizate site-urile:

www.chemheritage.org
www.google.com (cu scrierea ulterioară a cuvântului-cheie din temă)
www.wikipedia.org
www.portal.acs.org
www.химия.ru

Conținutul lucrării. Teza trebuie să conțină informația obligatorie, structurată pe capitole, și să explice noțiunile de bază, completate cu informații tangențiale din alte domenii. Autorul tezei poate formula anumite întrebări, probleme, propunând totodată căi de soluționare a acestora.

La tema ***Diversitatea compușilor organici*** vor fi menționate fenomenele ce condiționează această diversitate: varietatea catenelor carbonice, a tipurilor de legături chimice, de hibridizare a atomilor de carbon. Tot aici vor fi descrise: fenomenul omologiei (în cadrul diverselor tipuri de hidrocarburi și al claselor de compuși), fenomenul și tipurile izomeriei (de catenă, de poziție, cis-trans, funcțională).

Dacă alegeți tema ***Particularități în comportamentul compușilor organici***, trebuie să indicați compușii care manifestă proprietăți deosebite (de exemplu, *alchinele marginale* dau reacții de substituție, *acidul formic* se manifestă și ca aldehidă), să explicați mai întâi care sunt proprietățile lor caracteristice (*alchinele* au proprietăți de compus nesaturat, *acidul formic* – de acid carboxilic), iar apoi, prin comparație, să demonstrați particularitățile compușilor studiați, aducând pentru aceasta argumentele necesare cu referire la relația: ***structură – proprietăți***.

Ați putea întâmpina mai multe dificultăți la tratarea temei ***Relații între chimia organică și celelalte discipline studiate***. În acest caz, alegeți un domeniu oarecare, de exemplu, *Surse naturale de hidrocarburi*. Stabiliți legătura chimiei organice cu:

a) **geografia**, indicând regiunile cu rezerve de petrol, țările, populația acestora;

b) **fizica**, explicând că gazul, petrolul sunt amestecuri de hidrocarburi, arătând starea lor de agregare, temperaturile de fierbere, fracțiile și proprietățile fizice etc.;

c) **limba de comunicare** (nomenclatura);

d) **istoria** (informația din Antichitate și din secolele XVIII–XX);

e) **matematica** (rezolvarea de probleme);

f) **informatica** (modelarea structurilor, căutarea informației despre combustibili etc.);

g) **desenul, arhitectura** (construirea formulelor) ș.a.

4 REACȚIILE ÎN PRODUCEREA CHIMICĂ

(pentru profilul real)

4.1. Legitățile decurgerii reacțiilor chimice

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:

- să deduceți noțiunea de *efect termic* al reacției chimice;
- să scrieți ecuațiile termochimice și să efectuați calcule în baza acestora;
- să definiți noțiunile *sisteme omogene, sisteme eterogene*;
- să definiți viteza de reacție chimică (VRC);
- să deduceți expresia matematică pentru VRC;
- să explicați influența diferitor factori asupra vitezei de reacție;
- să definiți și să explicați procesele reversibile și ireversibile, echilibrul chimic;
- să explicați și să aplicați noțiunea de *deplasare a echilibrului chimic*;
- să explicați noțiunile de *catalizator* și de *cataliză*;
- să demonstrați aplicarea catalizei în chimie și în viața de zi cu zi;
- să efectuați experimentul chimic.

4.1.1. Clasificarea reacțiilor chimice

Proprietățile chimice ale substanțelor se manifestă în reacțiile chimice. Reacția chimică poate fi reprezentată, în formă generală, prin ecuația:

$$aA + bB = cC + dD,$$

unde substanțele A și B, ce intră în reacție, se numesc *reactanți* (sau *substanțe inițiale*), iar C și D, formate în urma reacției, *produși de reacție* (sau *substanțe finale*). Parametrii a, b, c, d din ecuația reacției se numesc *coeficienți stoechiometrici*.

Reacțiile chimice se clasifică după diverse criterii *(tabelul 4.1)*.

Tabelul 4.1. ***Clasificarea reacțiilor chimice***

Criterii de clasificare	Tipuri de reacții chimice	Exemple
1. Compoziția și numărul reactanților și al produșilor	a) combinare; b) descompunere; c) substituție; d) schimb.	a) $2Zn + O_2 = 2ZnO$ b) $CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$ c) $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$ d) $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$
2. Efectul termic	a) exoterme (cu eliminare de căldură, lumină); b) endoterme (cu absorbție de căldură, lumină).	a) $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + Q$ b) $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 - Q$

3. Schimbarea gradului de oxidare	a) oxido-reducere; b) fără schimbarea gradului de oxidare.	a) $\overset{0}{2Zn} + \overset{0}{O_2} = \overset{+2\ -2}{2ZnO}$ b) $\overset{+2\ -2\ +1}{Cu(OH)_2} = \overset{+2\ -2}{CuO} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$
4. Direcția reacției	a) reversibile; b) ireversibile.	a) $H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$ b) $2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$
5. Participarea catalizatorului	a) catalitice; b) necatalitice.	a) $N_2 + 3H_2 \overset{[Fe]}{\rightleftarrows} 2NH_3$ b) $2Zn + O_2 = 2ZnO$
6. Starea de agregare a substanțelor	a) omogene; b) eterogene.	a) $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$ b) $FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftarrows Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$

EVALUARE

1. Indicați reagenții și produșii în ecuațiile reacțiilor:

a) $3KOH + H_3PO_4 = K_3PO_4 + 3H_2O$
b) $CaCO_3 = CaO + CO_2 - Q$

2. Indicați tipul fiecărei reacții de mai jos:

a) $CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl$
b) $Mg_2CO_3(OH)_2 = 2MgO + CO_2 + H_2O$
c) $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$
d) $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2 - Q$
e) $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2 + Q$

3. Alcătuiți ecuațiile reacțiilor chimice de schimb și stabiliți coeficienții:

a) hidroxid de potasiu + acid sulfuric → sulfat de potasiu + apă;
b) ortofosfat de sodiu + nitrat de argint → ortofosfat de argint + nitrat de sodiu;
c) sulfit de potasiu + acid azotic → nitrat de potasiu + oxid de sulf (IV) + apă.

4. În ecuațiile reacțiilor de oxido-reducere, stabiliți coeficienții prin metoda bilanțului electronic, indicați oxidantul și reducătorul:

a) $HCl + CrO_3 \rightarrow Cl_2 + CrCl_3 + H_2O$
b) $Fe + KNO_3 + KOH \rightarrow KFeO_2 + N_2 + H_2O$
c) $KClO_3 + KOH + MnO_2 \rightarrow K_2MnO_4 + H_2O + KCl$

5. Se dau cuvintele-cheie: „a micșora", „a mări", „a ceda", „a adiționa", „a reduce", „a oxida". Alegeți cuvântul potrivit pentru a completa spațiile libere din expresiile de mai jos:

a) oxidare – este procesul de ... a electronilor;
b) reducere – este procesul de ... a electronilor;
c) oxidant – este substanța care ... electroni;
d) reducător – substanța care ... electroni;
e) în reacție, oxidantul se ..., iar reducătorul se ... .

Lucru în echipă

6. Prin analogie cu clasificarea din *tabelul 4.1,* arătați exemple de reacții din chimia organică. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice respective.

4.1.2. Reacții exo- și endoterme. Efectele termice ale reacțiilor

Reacțiile chimice sunt însoțite de degajare sau absorbție de căldură sau lumină.

Reacțiile însoțite de degajare de căldură se numesc *exoterme.*

Reacțiile însoțite de absorbție de căldură se numesc *endoterme.*

Cantitatea de căldură care se degajă sau se absoarbe în reacția chimică se numește *efect termic al reacției.*

Efectul termic al reacției Q se exprimă în kilojouli și se scrie în partea dreaptă a ecuației termochimice cu semnul „+" în cazul degajării căldurii și cu semnul „–" la absorbția ei. De exemplu:

reacție exotermă:

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + Q$$

reacție endotermă:

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)} - Q$$

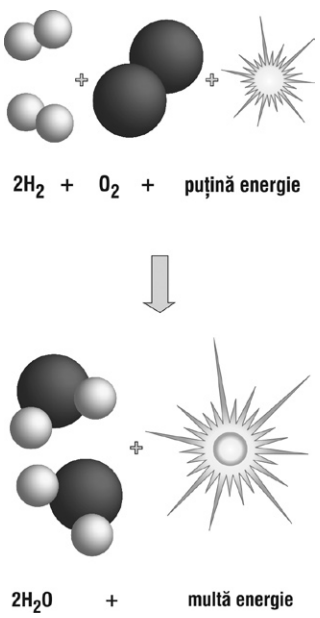


Fig. 4.1. Explozia este o reacție exotermă

Ecuațiile reacțiilor în care sunt indicate efectul termic și starea de agregare a substanțelor se numesc *ecuații termochimice.*

Calculele pot fi efectuate după ecuațiile termochimice, folosind raportul dintre cantitatea de căldură și cantitatea de substanță. În ecuațiile termochimice se admit și coeficienți fracționari. De exemplu, prin ecuația:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(l)} + 571{,}6\ kJ$$

ecuație termochimică

se arată că la combinarea hidrogenului, cu cantitatea de substanță de 2 mol, cu oxigenul, având cantitatea de substanță de 1 mol, se degajă 571,5 kJ de căldură.

Următoarea ecuație:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(l)} + 285{,}8\ kJ/mol$$

arată că la combinarea 1 mol de hidrogen cu 0,5 mol de oxigen se formează apă cu cantitatea de substanță 1 mol și se degajă 285,8 kJ de căldură, de două ori mai puțin decât în prima ecuație.

În continuare sunt expuse modalități de rezolvare a unor probleme pe baza ecuațiilor termochimice.

I. Determinarea cantității de căldură după cantitatea de substanță participantă la reacție

Exemplul 1. Calculați cantitatea de căldură Q care se degajă la arderea hidrogenului cu cantitatea de substanță de 4 mol conform ecuației termochimice:

$$\overset{4\ mol}{2H_{2(g)}} + O_{2(g)} = \overset{Q}{2H_2O_{(l)} + 571{,}6\ kJ}$$
$$\underset{2\ mol}{}$$

Se dă:	*Rezolvare:*
$\nu(H_2) = 4$ mol	Schema logică
Q – ?	conform ecuației, 2 mol H_2 degajă 571,6 kJ
	conform condiției, 4 mol H_2 … Q

$$Q = \frac{4\ mol \cdot 571{,}6\ kJ}{2\ mol} = 1\ 143{,}2\ kJ$$

Răspuns: Cantitatea de căldură degajată Q = 1143,2 kJ.

II. Stabilirea cantității de căldură după volumul cunoscut de gaz și efectul termic al reacției

Exemplul 2. Calculați cantitatea de căldură care se degajă la arderea acetilenei cu volumul de 896 l (c.n.) după ecuația :

$$\overset{896\ l}{2C_2H_{2(g)}} + 5O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + \overset{Q}{2\ 600\ kJ}$$
$$\underset{2\cdot 22{,}4\ l}{\underset{2\ mol}{}}$$

Se dă:	*Rezolvare:*
$V(C_2H_2) = 896$ l	Schema logică
Q – ?	conform ecuației, 44,8 l C_2H_2 degajă 2 600 kJ căldură
	conform condiției, 896 l C_2H_2 … Q

$$Q = \frac{896\ l \cdot 2\ 600\ kJ}{44{,}8\ l} = 52\ 000\ kJ$$

Prin altă metodă:

$$1)\ \nu(C_2H_2) = \frac{896\ l}{22{,}4\ l/mol} = 40\ mol$$

$$2)\ \overset{40\ mol}{2C_2H_{2(g)}} + 5O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + \overset{Q}{2\ 600\ kJ}$$
$$\underset{2\ mol}{}$$

$$Q = \frac{40\ mol \cdot 2\ 600\ kJ}{2\ mol} = 52\ 000\ kJ$$

Această reacție are un efect termic mare, de aceea are o aplicare largă în arzătoarele acetilenice pentru sudarea și tăierea metalelor.

Răspuns: Cantitatea de căldură degajată Q = 52 000 kJ.

Sarcini imediate

Comparați diferite metode de rezolvare a problemelor.

III. Determinarea cantității de substanță, al masei sau al volumului uneia dintre substanțele reactante sau ale produșilor de reacție după cantitatea de căldură cunoscută

Sarcini imediate

Ce putem determina dacă se cunoaște efectul termic al reacției?

Exemplul 3. Calculați masa magneziului, dacă la arderea lui în oxigen s-au degajat 76,45 kJ de căldură. Ecuația termică a reacției:

$$\overset{m}{2Mg} + O_2 = 2MgO + \overset{76,45\ kJ}{1\ 223,2\ kJ}$$

$$\underset{2\cdot 24\ g}{\underset{2\ mol}{2Mg}} + O_2 = 2MgO + 1\ 223,2\ kJ$$

Se dă:
Q = 76, 45 kJ

m(Mg) – ?

Rezolvare:

$$m(Mg) = \frac{48\ g \cdot 76,45\ kJ}{1\ 223,2\ kJ} = 3\ g$$

Răspuns: Masa magneziului este egală cu 3 g.

IV. Determinarea efectului termic al reacției după cantitatea de substanță (masă, volum) și cantitatea de căldură

Exemplul 4. Calculați efectul termic al reacției de ardere a magneziului în oxigen, dacă la formarea oxidului de magneziu cu masa 40 g se degajă 611,6 kJ de căldură.

Ecuația termochimică a reacției:

$$\overset{40\ g}{2Mg} + O_2 = \overset{611,6\ kJ}{2MgO} + Q$$

$$\underset{2\cdot 40\ g}{\underset{2\ mol}{2MgO}}$$

Se dă:
m(Mg) = 40 g

Q – ?

Rezolvare:
Schema logică

conform ecuației, 80 g MgO degajă Q
conform condiției, 40 g MgO … 611,6 kJ

$$Q = \frac{611,6\ kJ \cdot 80\ g}{40\ g} = 1\ 223,2\ kJ$$

Ecuația termică a reacției:

$$2Mg + O_2 = 2MgO + 1\ 223,2\ kJ$$

O altă metodă:

$$1)\ \nu(MgO) = \frac{40\ g}{40\ g/mol} = 1\ mol$$

$$2)\ 2Mg + O_2 = \underset{2\ mol}{\overset{1\ mol}{2MgO}} + \overset{611,6\ kJ}{Q}$$

$$Q = \frac{611,6\ kJ \cdot 2\ mol}{1\ mol} = 1\ 223,2\ kJ$$

Răspuns: Efectul termic al reacției Q = 1 223,2 kJ.

EVALUARE

1. Alegeți afirmațiile corecte.
Reacția poate fi exotermă dacă:
a) la ruperea legăturilor chimice, în substanțele inițiale se absoarbe mai puțină energie decât se va degaja la formarea noilor legături în produșii reacțiilor;
b) este o reacție de combinare;
c) este o reacție de descompunere;
d) este o reacție de neutralizare.

2. Alegeți reacțiile exoterme:
a) obținerea oxidului de azot (II) din azot și oxigen;
b) reacția de neutralizare;
c) descompunerea carbonaților la calcinare;
d) obținerea amoniacului din substanțe simple.

3. Ecuația reacției termochimice de ardere a hidrogenului este:
$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} + 483{,}2$ kJ
Ce cantitate de căldură se degajă la formarea apei cu masa 180 g?

4. Calculați efectul termic și alcătuiți ecuația termochimică de ardere a metanului, dacă la arderea a 100 l (*c.n.*) de metan s-au degajat 3 582 kJ de căldură?

5. La descompunerea carbonatului de calcium cu masa de 50 g se absoarbe 90 kJ de căldură. Calculați efectul termic al reacției și alcătuiți ecuația termochimică.

6. Calculați efectul termic al reacției de formare a oxidului de aluminiu din substanțe simple, dacă la oxidarea aluminiului cu masa de 27 g s-au degajat 838 kJ de căldură.

7. Alcătuiți ecuația termochimică și calculați cantitatea de căldură ce se degajă la arderea carbonului cu masa de 24 g, dacă efectul termic al reacției este 394 kJ.

Lucru în echipă

8. Găsiți legătura dintre expresiile și ecuațiile reacțiilor din coloanele A, B și C.

A	B	C
I. Reacție exotermă	(1) Degajare de căldură	a) $CaCO_3 = CaO + CO_2 - Q$
II. Reacție endotermă	(2) Absorbție de căldură	b) $2H_2 + O_2 = 2H_2O + Q$
		c) $NaOH + HCl = NaCl + H_2O + Q$
		d) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - Q$

4.1.3. Viteza reacțiilor chimice. Sisteme omogene și eterogene

Reacțiile chimice decurg:
– în ***mediu omogen***, de exemplu, reacția între gaze:

$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$

sau între substanțele din soluții:

$$3KOH_{(s)} + H_3PO_{4(s)} = K_3PO_{4(s)} + 3H_2O_{(l)}$$

– în ***mediu eterogen*** (între substanțe aflate în diferite stări de agregări), de exemplu, între o substanță din soluție și o substanță solidă (cristalină):

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)}$$

Reacțiile omogene decurg în toată masa reagenților, iar reacțiile eterogene – la suprafața de contact a substanțelor.

! Viteza de reacție omogenă se determină prin variația concentrației molare a substanței inițiale sau a produsului de reacție într-o unitate de timp.

Pentru a stabili viteza reacției, se alege o substanță în baza căreia poate fi urmărită experimental variația concentrației. Se măsoară concentrația la diferite intervale de timp și se trasează dependența „concentrația molară C – timpul t" *(fig. 4.2).*

Noțiuni-cheie

- Viteza de reacție
- Factori ce influențează viteza de reacție
- Natura substanțelor
- Concentrația substanțelor
- Temperatura
- Presiunea
- Legea acțiunii maselor

Remarcă

Sistemul omogen constă din componente în aceeași stare de agregare, mărunțite până la molecule sau ioni și repartizate uniform între ele. *Sistemul eterogen* constă din două sau mai multe componente, separate printr-o suprafață de contact.

$$C(x) = \frac{\nu(x)}{V_{(amestec)}};\ (mol/l)$$

După cum se observă din *fig. 4.2*, concentrația substanțelor inițiale se micșorează și diferența $C_2 - C_1$, este negativă. Pentru ca viteza de reacție să fie o mărime pozitivă, înaintea expresiei matematice se pune semnul minus „–“;

$$\upsilon_{omog} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

$$\upsilon_{omog} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{viteza medie de reacție} \quad (2)$$

$$\upsilon_{omog} = \pm \frac{\Delta \nu}{V \cdot \Delta t} \quad (3)$$

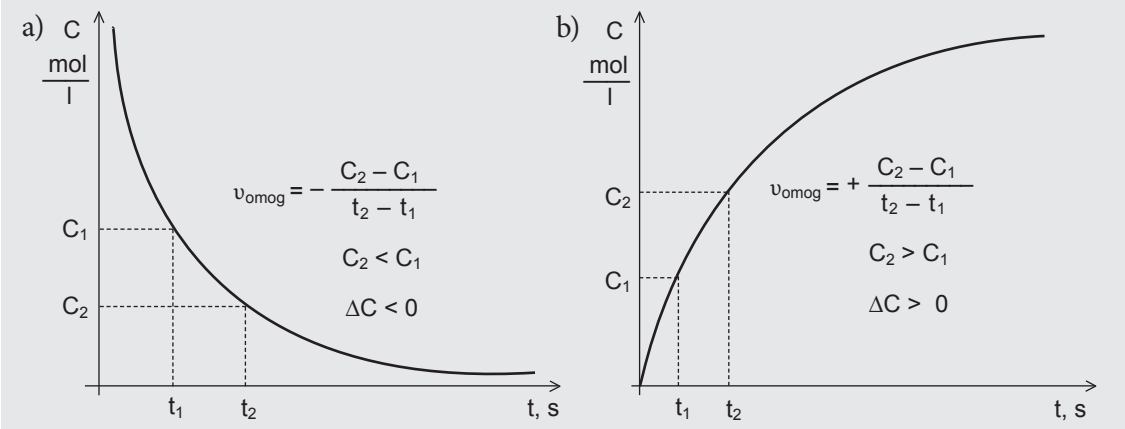


Fig. 4.2. Variația concentrației în procesul reacției: a) a substanțelor inițiale; b) a produșilor de reacție.

! Viteza de reacție eterogenă este determinată de cantitatea de substanță ce intră în reacție pe o unitate de suprafață de contact (S) într-o unitate de timp.

$$\upsilon_{eter.} = \pm \frac{\Delta \nu}{S \Delta t} \quad (4)$$

Valoarea vitezei de reacție determinată astfel este medie.

În decursul reacției (în cinetică) se examinează mai ales viteza momentană, adică viteza luată într-un moment dat de timp.

4.1.4. Factorii ce influențează viteza reacției chimice

Viteza reacțiilor chimice depinde de următorii factori:

– natura substanțelor reactante;
– concentrația substanțelor reactante;
– temperatură;
– presiune (pentru gaze);
– gradul de mărunțire (pentru reacții eterogene);
– prezența catalizatorului.

Sarcini imediate

Arătați exemple de reacții chimice în care se manifestă natura substanțelor reactante.

Să examinăm mai detaliat influența fiecărui factor asupra vitezei de reacție.

Influența naturii substanțelor reactante. Dependența vitezei unei reacții de natura substanțelor se observă la reacția de ruginire a fierului, care decurge foarte lent, pe când explozia prafului de pușcă se produce foarte repede.

Influența concentrației substanțelor reactante. Pentru realizarea reacției chimice, este necesară ciocnirea moleculelor active. Cu cât mai mare este concentrația, cu atât mai mare este numărul de ciocniri și cu atât mai mare este viteza de reacție.

Pentru reacția scrisă în formă generală:

$$aA + bB = dD + fF \qquad (5)$$

legea acțiunii maselor (LAM) pentru viteza de reacție are expresia:

$$\upsilon = kC^a(A) \cdot C^b(B) \qquad (6)$$

Viteza de reacție este direct proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor reactante ridicate la indicii de putere egali cu coeficienții stoechiometriei.

Coeficientul de proporționalitate k – constanta de viteză – nu depinde de concentrație, ci doar de natura substanțelor și de temperatură.

Ecuația (6) se numește ***ecuație cinetică***. Indicii de putere ai concentrațiilor substanțelor sunt egali cu coeficienții din ecuația reacției numai în cazul în care reacția (5) este un act elementar. În toate celelalte cazuri, indicii de putere, în ecuația cinetică, se determină experimental.

Variația presiunii și schimbarea volumului substanțelor reactante are importanță doar pentru gaze. Această schimbare se manifestă în concentrațiile substanțelor reactante.

La mărirea presiunii, se micșorează volumul și, prin urmare, se mărește concentrația.

Exemplu. Dacă admitem că presiunea se mărește de trei ori, cum se va schimba viteza de reacție pentru sistemul: $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2SO_{3(g)}$

Rezolvare:

1. Scriem legea acțiunii maselor:

$$\upsilon_1 = k \cdot C_1^2(SO_2) \cdot C_1(O_2)$$

notăm $C_1(SO_2) = a$; $C_1(O_2) = b$, atunci vom scrie

$$\upsilon_1 = ka^2b$$

2. Determinăm cum variază concentrația substanțelor după mărirea presiunii de trei ori. Volumul se micșorează de trei ori, prin urmare, concentrația se va mări de trei ori:

$$C_2(SO_2) = 3a;\ C_2(O_2) = 3b$$

3. Scriem legea acțiunii maselor pentru noile condiții:

$$\upsilon_2 = k(3a)^2 \cdot (3b) = 27\ ka^2b$$

4. Calculăm raportul vitezelor:

$$\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = \frac{27\ ka^2b}{ka^2b} = 27$$

Răspuns: Viteza de reacție se mărește de 27 de ori.

EVALUARE

1. Explicați ce sunt procesele omogene și eterogene.

2. Scrieți expresia vitezei de reacție în sistemele: a) omogen; b) eterogen.

3. Alcătuiți expresia matematică pentru viteza medie în diferite sisteme de reacție, explicați semnele (+) și (–) în aceste expresii.

4. Enumerați factorii ce influențează asupra vitezei de reacție.

5. Explicați influența naturii substanțelor reactante asupra vitezei de reacție, dați exemple.

6. Formulați legea acțiunii maselor (LAM) pe exemplul $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2H_2O_{(g)}$.

7. Comparați influența concentrației substanțelor reactante, a presiunii și a volumului asupra vitezei de reacție cu participarea gazelor.

8. Explicați în ce formă este aplicată legea acțiunii maselor pentru procesele eterogene, pe baza exemplului $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)}$. Notă: expresia LAM nu include concentrația substanței solide.

9. Scrieți expresia legii acțiunii maselor pentru reacțiile ce decurg după schemele:
a) $A_{2(g)} + B_{2(g)} = 2AB_{(g)}$ c) $A_{2(g)} + B_{(g)} = BA_{2(g)}$
b) $2A_{2(g)} + B_{2(g)} = 2A_2B_{(g)}$ d) $A_{(sol)} + B_{(sol)} = AB_{(sol)}$

10. Viteza de reacție $A + 2B = AB_2$ este egală cu 0,08 mol/l · min., la concentrația A egală cu 0,2 mol/l și B egală cu 0,4 mol/l. Determinați constanta de viteză.

11. Cum se va schimba viteza de reacție pentru $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$ la:
a) mărirea concentrației oxigenului de două ori;
b) mărirea presiunii de patru ori;
c) mărirea volumului de trei ori? Argumentați prin calcule.

12. Cum se schimbă viteza de reacție pentru $A_{2(g)} + B_{2(g)} = 2AB_{(g)}$ la mărirea presiunii de cinci ori:
a) se va mări de cinci ori;
b) se va micșora de cinci ori;
c) nu se va schimba;
d) se va mări de 25 ori? Argumentați prin calcule.

Lucru în echipă

13. Alcătuiți expresia teoretică a legii acțiunii maselor (coloana C) pentru ecuațiile propuse (coloana A). Comparați-le cu expresiile reale (coloana B). Explicați deosebirile.

A	B	C
$2NO + Cl_2 \rightleftarrows 2NOCl$	$\upsilon = kC^2(NO) \cdot C(Cl_2)$	_____
$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$	$\upsilon = kC(N_2O_5)$	_____
$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$	$\upsilon = kC(H_2) \cdot C(I_2)$	_____
$2H_2 + 2NO = 2H_2O + N_2$	$\upsilon = kC(H_2) \cdot C^2(NO)$	_____
$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$	$\upsilon = kC(N_2O_4)$	_____

4.1.5. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

În baza teoriei cinetice a gazelor, s-a calculat că la mărirea temperaturii numărul de ciocniri crește. Dependența vitezei de reacție de temperatură se descrie empiric prin ***regula lui Van't Hoff***:

! La creșterea temperaturii cu 10°C, viteza de reacție chimică crește de două-patru ori.

Mărimea care se schimbă de la 2 la 4 se numește ***coeficient de temperatură*** (γ – gamma) și depinde de natura substanțelor participante la reacție.

Dacă la temperatura t_1 viteza de reacție este υ_1, iar la temperatura t_2 viteza de reacție corespunde υ_2, atunci expresia matematică a regulii lui Van't Hoff va fi:

$$\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad \text{sau} \quad \upsilon_2 = \upsilon_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

unde γ este coeficientul de temperatură al vitezei de reacție.

Vom calcula de câte ori crește viteza de reacție la ridicarea temperaturii cu 50°C, dacă coeficientul de temperatură este egal cu 2 (a) și cu 3 (b):

a) $\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = 2^{\frac{50^\circ}{10^\circ}}$ $\qquad \frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = 2^5 = 32$

b) $\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = 3^{\frac{50^\circ}{10^\circ}}$ $\qquad \frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = 3^5 = 243$

JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF
(1852-1911)
Chimist olandez. A pus bazele cineticii chimice. Premiul Nobel (1901).

Nu toate ciocnirile moleculelor conduc la reacții chimice. La reacție participă doar moleculele activate, cele care capătă o anumită energie pentru reacția dată.

Încălzirea este una dintre metodele de activare a moleculelor. Ca urmare, la o creștere mică a numărului de ciocniri, practic fiecare dintre acestea poate declanșa o reacție chimică. Iată de ce viteza de reacție crește brusc, odată cu ridicarea temperaturii.

EVALUARE

1. Enunțați regula lui Van't Hoff.

2. Viteza căror reacții crește odată cu ridicarea temperaturii:
a) endoterme; b) exoterme; c) oricare.
Explicați fenomenul.

3. Calculați cum se va schimba viteza de reacție, dacă coeficientul de temperatură este egal cu 2, la:
a) creșterea temperaturii de la 10° la 50°C;
b) creșterea temperaturii cu 30°C;
c) micșorarea temperaturii de la 100° la 20°C;
d) micșorarea temperaturii cu 20°C.

4. Stabiliți de câte ori va crește viteza de reacție la mărirea temperaturii cu 50°C, dacă coeficientul de temperatură este egal cu 3:
a) 1,5 b) 6 c) $3^{\frac{50}{10}}$ d) $3^{\frac{50}{100}}$

5. Pentru oprirea practică a reacției, se aplică o răcire bruscă a amestecului reactant. Determinați de câte ori se va schimba viteza de reacție la răcirea amestecului reactant de la 40°C la 10°C, dacă coeficientul de temperatură este egal cu 2,7.

4.1.6. Noțiunea de cataliză

Unul dintre factorii de care depinde viteza de reacție este prezența în sistemul de reacție a ***catalizatorului***.

Ce este catalizatorul și care este rolul lui în cadrul reacției?

! Catalizatorul este substanța care schimbă viteza de reacție, dar nu se consumă în această reacție.

Remarcă

Catalizator înseamnă „accelerator".

Cataliza este fenomenul de ***schimbare a vitezei de reacție*** sub acțiunea catalizatorului. Unii catalizatori accelerează reacția (cataliză pozitivă), alții o încetinesc (cataliză negativă).

Cataliza negativă se numește ***inhibare***, iar catalizatorii ce reduc viteza de reacție se numesc ***inhibitori***.

După starea de agregare a participanților la reacție, deosebim *cataliză omogenă* și *cataliză eterogenă*.

În cazul ***catalizei omogene***, substanțele reactante și catalizatorul se află în aceeași stare de agregare.

Sarcini imediate

Aduceți exemple de reacții catalitice.

Oxidarea oxidului de sulf (IV) gazos SO_2 până la oxidul de sulf (VI) gazos SO_3 în prezența oxidului de azot (II) gazos NO este un exemplu de cataliză omogenă.

În cazul ***catalizei eterogene***, substanțele reactante și catalizatorul se găsesc în diferite stări de agregare și între ele există o suprafață de contact.

De regulă, catalizatorul este o substanță solidă, iar substanțele reactante sunt gaze sau lichide.

Drept exemple de cataliză din industrie pot servi:

– sinteza amoniacului din azot și hidrogen în prezența catalizatorului de fier;

– oxidarea $SO_{2(gaz)}$ în $SO_{3(gaz)}$ cu oxigen în prezența catalizatorului solid V_2O_5;

– oxidarea amoniacului până la oxidul de azot (II) pe catalizatorul de platină;

– hidroliza zaharozei în prezența acizilor etc.

Mecanismul de acțiune a catalizatorului este foarte complicat.

Sarcini imediate

Explicați dacă catalizatorul se consumă în reacție sau nu.

Pentru cataliza omogenă ipoteza de bază ce explică acest mecanism o constituie presupunerea că se formează produși intermediari la interacțiunea catalizatorului cu substanța reactantă.

Dacă reacția A + B = AB are loc lent, se adaugă catalizatorul K, care reacționează cu una dintre substanțe A + K = AK, formând un compus intermediar AK, foarte instabil și cu o mare reactivitate.

Substanța AK interacționează ușor cu altă substanță inițială B:

$$AK + B = AB + K$$

Ca urmare, se formează produsul final AB și se eliberează catalizatorul K.

Dacă reacția decurge în câteva etape, limita o constituie cea mai lentă etapă. Aceasta determină viteza de reacție generală.

Catalizatorul K nu este eficient la infinit, deoarece în amestecul reactant, în special în condiții industriale, se pot afla compuși care „otrăvesc" catalizatorul, adică îi micșorează activitatea. De exemplu, impuritățile neînsemnate de sulf (0,1%) întrerup acțiunea catalitică a fierului metalic poros la sinteza industrială a amoniacului.

Substanțele care măresc activitatea catalizatorului se numesc *promotori*. De exemplu, adaosurile de aluminat de potasiu $KAlO_2$ ($K_2O{\cdot}Al_2O_3$) sporesc activitatea catalitică a fierului metalic poros.

Cataliza are un rol important nu numai în chimie, ci și în biologie. Catalizatorii biologici – *fermenții* – catalizează toate transformările biochimice. Fermenții se referă la compuși proteici ce conțin, în moleculele lor enorme în formă de spirală, porțiuni mici, numite *centre reactante,* care interacționează foarte activ cu moleculele substanțelor reactante.

EVALUARE

1. Explicați noțiunile de *cataliză* și *catalizator*.
2. Explicați ce este *cataliza pozitivă* și *cataliza negativă*. Ce sunt inhibitorii? Ce sunt promotorii?
3. Comparați, după mecanismul lor, cataliza omogenă și cataliza eterogenă. Dați exemple.
4. Explicați ce sunt fermenții. Dați exemple.

4.1.7. Procese chimice reversibile și ireversibile. Echilibrul chimic

Noțiuni-cheie

- Echilibru chimic
- Constanta de echilibru
- Legea acțiunii maselor

Cunoaștem că reacțiile chimice pot fi reversibile și ireversibile.

Reacțiile ireversibile sunt cele care decurg ***până la capăt***, adică produșii de reacție nu interacționează.

De exemplu:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$CuO + H_2 \overset{t^o}{=} H_2O + Cu$$

Sarcini imediate

Enumerați condițiile în care reacțiile chimice decurg până la capăt.

Reacțiile reversibile, în unele și aceleași condiții, decurg în ***direcții opuse***.

Dacă vom scrie ecuația reacției chimice în formă generală:

$$\underset{\text{reacție endotermă}}{Q - aA + bB} \underset{\text{reacție indirectă}}{\overset{\text{reacție directă}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{reacție exotermă}}{dD + fF + Q}$$

atunci spre dreapta decurge reacția directă cu constanta de viteză k_{dir}, iar spre stânga are loc reacția opusă cu constanta k_{inv}.

Dacă *reacția directă este exotermă*, atunci *reacția opusă este endotermă*. Conform legii conservării energiei, cantitatea de căldură degajată în reacția directă este egală cu cantitatea de căldură absorbită în reacția opusă.

Scriem expresiile pentru viteza de reacție directă ($\upsilon_{dir.}$) și inversă ($\upsilon_{inv.}$):

$$\upsilon_{dir.} = k_{dir.}\, C^a(A) \cdot C^b(B)$$

$$\upsilon_{ind.} = k_{inv.}\, C^d(D) \cdot C^f(F)$$

Viteza de reacție directă se micșorează treptat, deoarece substanțele inițiale se consumă, iar viteza de reacție opusă crește. Treptat se ajunge la starea când acestea se egalează.

! Starea sistemului în care viteza reacției indirecte este egală cu viteza de reacție directă se numește *echilibru chimic*.

Concentrațiile tuturor substanțelor în stare de echilibru se numesc *concentrații de echilibru* ([ ] – notare)

$$C(A) = [A];\ C(B) = [B];\ C(D) = [D];\ C(F) = [F].$$

Astfel, în starea de echilibru:

$$\upsilon_{dir.} = \upsilon_{inv.} \text{ sau } k_{dir.}\,[A]^a[B]^b = k_{inv.}\,[D]^d\,[F]^f, \text{ de unde}$$

$$\frac{k_{dir}}{k_{ind.}} = \frac{[D]^d[F]^f}{[A]^a[B]^b} = K \qquad (\text{k este } \textbf{\textit{constanta de echilibru}}).$$

Această expresie matematică reprezintă ***legea acțiunii maselor*** în echilibrul chimic.

Trebuie să menționăm că, spre deosebire de legea acțiunii maselor pentru viteza de reacție, în această ecuație indicii de putere a, b, d, f sunt întotdeauna egali cu coeficienții din reacția reversibilă.

Valoarea numerică a ***constantei de echilibru K*** caracterizează gradul de transformare a substanțelor inițiale în produși și capătă valori mai mari sau mai mici decât 1.

De exemplu, în reacția:

$$2NO_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

$$K = \frac{[NO]^2 \cdot [O_2]}{[NO_2]^2} < 1$$

constanta de echilibru este mai mică decât 1. Aceasta semnifică poziția favorabilă a echilibrului.

Concentrațiile substanțelor solide nu intră în expresia constantei de echilibru. De exemplu:

$$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \rightleftarrows Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$$

$$\text{În acest caz, } K = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}$$

Sarcini imediate

De care condiții depinde constanta de echilibru în sistemul eterogen? Argumentați cu exemple.

Majoritatea reacțiilor chimice sunt reversibile; în unele condiții (temperatură, presiune, catalizator), ele decurg într-o direcție, în alte condiții – direcția se schimbă, în condiții intermediare – se produc concomitent în două direcții opuse.

4.1.8. Legea acțiunii maselor. Factorii ce influențează deplasarea echilibrului chimic. Principiul Le Châtelier

Noțiuni-cheie

- Principiul Le Châtelier
- Deplasarea echilibrului
- Factorii ce influențează deplasarea echilibrului:
  – concentrația;
  – presiunea;
  – temperatura

Echilibrul chimic este dinamic. Deplasarea acestuia înseamnă încălcarea egalității vitezelor de reacție.

Reacția reversibilă poate deveni, practic, ireversibilă, dacă:

– se schimbă condițiile;

– se elimină produșii din sfera de reacție.

Astfel, într-un proces chimic reversibil la echilibru:

– nici reacția directă, nici reacția indirectă nu se întrerupe, chiar dacă în sistem nu se observă niciun fel de schimbări exterioare;

– numărul de molecule ale substanțelor inițiale ce au reacționat într-o unitate de timp este egal cu numărul de molecule ale acestor substanțe, formate în același interval de timp în produșii de reacție;

– schimbarea concentrației uneia dintre substanțe, a temperaturii sau presiunii conduce la *deplasarea echilibrului chimic*, adică la schimbarea *concentrațiilor* tuturor substanțelor participante la reacție.

Echilibrul se deplasează spre stânga dacă concentrația substanțelor inițiale se micșorează, iar cea a produșilor se mărește în comparație cu concentrațiile de echilibru.

Echilibrul se deplasează spre dreapta dacă concentrațiile substanțelor inițiale cresc în comparație cu cele de echilibru, iar concentrațiile produșilor se micșorează.

Sarcini imediate

Explicați ce este echilibrul chimic și ce înseamnă deplasarea echilibrului chimic.

Echilibrul chimic se deplasează spre dreapta dacă viteza de reacție directă crește în comparație cu viteza reacției indirecte.

Echilibrul se deplasează spre stânga dacă viteza de reacție indirectă este mai mare decât viteza de reacție directă. Să analizăm exemple concrete:

Exemplul 1. Pentru reacția:

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)}$$

dacă se adaugă suplimentar Cl_2 în sistemul reactant, echilibrul se deplasează spre stânga.

Exemplul 2. În ce direcție se va deplasa echilibrul reacției $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$ la creșterea presiunii în sistem de 10 ori?

1. Scriem expresiile pentru viteza de reacție directă și indirectă, în stare de echilibru:

$$\upsilon_{dir.} = k_{dir}\,[NO]^2 \cdot [O_2] \qquad \upsilon_{inv.} = k_{inv.}[NO_2]^2$$

Introducem notările pentru concentrațiile de echilibru [NO] = a; $[O_2]$ = b; $[NO_2]$ = d. În asemenea caz:

$$\upsilon_{dir.} = k_{dir.}\,a^2b \qquad \upsilon_{inv.} = k_{inv.}d^2$$

2. Creșterea presiunii de zece ori duce la micșorarea volumului gazelor de zece ori și respectiv la mărirea concentrației fiecărei substanțe de zece ori:

$$C(NO) = 10a; \quad C(O_2) = 10b; \quad C(NO_2) = 10d$$

3. Calculăm viteza de reacție directă $\upsilon_{dir.}$ și viteza de reacție indirectă $\upsilon_{ind.}$ după ridicarea presiunii.

$$\upsilon_{dir.} = k_{dir.}\,(10a)^2\,(10b) = k_{dir.}\,10^3\,a^2b$$

$$\upsilon_{inv.} = k_{inv.}\,(10d)^2 = k_{inv.}\,10^2d^2$$

4. Comparăm cum se schimbă viteza de reacție directă și inversă după ridicarea presiunii:

$$\frac{\upsilon_{dir.}}{\upsilon_{dir.}} = \frac{k_{dir.}\,10^3a^2b}{k_{dir}a^2b} = 10^3 = 1\,000$$

$$\frac{\upsilon_{inv.}}{\upsilon_{inv.}} = \frac{k_{inv.}\,10^2d^2}{k_{inv.}\,d^2} = 10^2 = 100$$

5. Concluzie: odată cu creșterea presiunii, viteza reacției directe devine mai mare decât viteza reacției inverse, prin urmare, echilibrul se va deplasa spre dreapta.

Odată cu creșterea *presiunii*, echilibrul se deplasează în direcția micșorării volumului sau micșorării numărului de molecule de gaz.

Exemplul 3. a) În cazul unei reacții exoterme:

$$2NO \rightleftarrows N_2 + O_2 + Q$$

pentru deplasarea echilibrului în dreapta, amestecul reactant trebuie răcit (micșorarea temperaturii).

b) În cazul unei reacții endoterme:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI - Q$$

pentru deplasarea echilibrului în dreapta, amestecul reactant trebuie încălzit (mărirea temperaturii).

HENRY-LOUIS LE CHÂTELIER
(1850-1936)
Chimist și metalurg francez.

Deplasarea echilibrului se supune ***principiului Le Châtelier***:

> Dacă asupra unui sistem în stare de echilibru dinamic se aplică o acțiune din exterior (se schimbă temperatura, presiunea, concentrația), atunci echilibrul se deplasează în direcția acelei reacții care se opune acestei acțiuni (o diminuează).

Odată cu *creșterea presiunii*, echilibrul se deplasează în direcția micșorării presiunii datorită *micșorării volumului sau a numărului de molecule gazoase* (exemplul 2). Odată cu micșorarea presiunii, procesul decurge invers.

La *ridicarea temperaturii* (încălzire), echilibrul se deplasează în direcția micșorării temperaturii (răcire), datorită *absorbției de căldură (reacție endotermă).*

Dacă se *micșorează temperatura* (răcire), echilibrul se deplasează în direcția creșterii temperaturii, datorită *degajării de căldură (reacție exotermă).*

La *mărirea concentrației* substanțelor inițiale sau *micșorarea concentrației produșilor de reacție*, viteza reacției directe devine mai mare decât viteza reacției indirecte (exemplul 1).

Catalizatorii nu deplasează echilibrul, aceștia contribuie la stabilirea mai rapidă a echilibrului, deoarece accelerează reacțiile directe și indirecte în aceeași măsură.

Deplasarea echilibrului chimic joacă un rol important în realizarea reacțiilor reversibile în industrie: la sinteza amoniacului, obținerea acidului sulfuric, a alcoolilor etc.

EVALUARE

1. Alegeți expresiile corecte.
Reacțiile reversibile:
a) decurg până la capăt;
b) decurg simultan în ambele direcții;
c) decurg în ambele direcții, dar nu în același timp;
d) nici reacția directă, nici cea inversă nu se întrerupe.

2. Alegeți expresiile corecte.
La echilibrul chimic:
a) reacția directă se întrerupe;
b) nici reacția directă, nici cea indirectă nu se întrerupe;
c) se formează tot atâtea molecule de aceeași substanță câte molecule se distrug;
d) concentrațiile tuturor substanțelor devin constante;
e) catalizatorul accelerează reacția directă.

3. În ce direcție se deplasează echilibrul chimic în următoarele reacții:

1) $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ 2) $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$ 3) $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$
4) $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ 5) $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ 6) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$
7) $CO + H_2O_{(g)} \rightleftarrows H_2 + CO_2$ 8) $2H_2O_{(g)} + 2Cl_2 \rightleftarrows 4HCl + O_2$
9) $C_{(s)} + CO_2 \rightleftarrows 2CO$ 10) $Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)} \rightleftarrows 3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)}$

a) la creșterea presiunii; b) la mărirea concentrației substanțelor inițiale.
Scrieți expresiile pentru constantele de echilibru ale acestor reacții.

4. Cum va influența temperatura asupra echilibrului chimic pentru următoarele sisteme:

a) $C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 - Q$ d) $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + Q$

b) $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + Q$ e) $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2 + Q$

c) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - Q$

Cum se deplasează echilibrul:
a) la creșterea simultană a temperaturii și a presiunii;
b) la creșterea presiunii.

5. La o anumită temperatură, echilibrul reacției $H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftarrows 2HBr_{(g)}$ s-a stabilit la următoarele concentrații de echilibru: $[H_2] = 0,5$ mol/l; $[Br_2] = 0,1$ mol/l, $[HBr] = 1,6$ mol/l. Determinați concentrațiile inițiale ale hidrogenului și bromului. Calculați constanta de echilibru.

4.1.9. Rezolvarea problemelor cu aplicarea noțiunii de parte de masă/ de volum al randamentului produsului de reacție

Studierea echilibrului chimic are o mare importanță atât pentru cercetările teoretice, cât și pentru rezolvarea problemelor practice. Determinând poziția echilibrului chimic pentru diferite temperaturi și presiuni, pot fi găsite cele mai bune condiții pentru efectuarea unui proces chimic. Sunt necesare astfel de condiții pentru a obține produsul final la un randament maxim posibil și la o viteză cât mai mare a procesului de formare a acestuia.

Produsul fabricării se caracterizează prin randament, calitate și preț de cost.

! Partea de masă a randamentului produsului practic este egală cu raportul dintre masa practică a produsului și masa lui teoretic posibilă.

Randamentul teoretic se calculează în baza ecuațiilor reacțiilor sumare, folosite în producere, în procesul cărora sunt inevitabile pierderile:

$$\text{randament teoretic} = \text{randament practic} + \text{pierderi}$$

$$m(\text{randament teoretic}) = m(\text{randament practic}) + m(\text{pierderi})$$

$$\omega_{(\text{randament practic})} = \frac{m_{(\text{rand. pr.})}}{m_{(\text{rand. teor.})}} \cdot 100\% \quad \text{sau} \quad \omega_{(\text{rand. pr.})} = \frac{m_{(\text{pr.})}}{m_{(\text{teor.})}} \cdot 100\%$$

Dacă randamentul produsului constituie 60% din cel teoretic posibil, atunci pierderile alcătuiesc 40%.

Pentru substanțele gazoase se aplică noțiunea de ***parte de volum a randamentului produsului practic***:

$$\eta = \frac{V_{(\text{rand. pr.})}}{V_{(\text{rand. teor.})}} \cdot 100\% \quad \text{sau} \quad \eta = \frac{V_{(\text{pr.})}}{V_{(\text{teor.})}} \cdot 100\%$$

De exemplu, partea de volum a randamentului amoniacului alcătuiește 10-40%.

Calitatea produsului este determinată de puritatea lui sau de concentrația în el a substanței de bază. Există standarde de calitate a produselor. De exemplu, pe borcanele cu re-

activi scrie „PCh – chimic pur". Fiecărei mărci de reactivi îi corespunde o cantitate anumită de impurități.

Un alt exemplu: conținutul componentei utile în îngrășăminte minerale alcătuiește de la 15% la 50%, restul este balast. Din 100 de milioane de tone de produs transportat, jumătate sau mai mult o constituie balastul. Prin urmare, optimizarea producerii trebuie să fie orientată spre obținerea unui produs cât mai pur.

Partea de masă și partea de volum a randamentului produsului de reacție față de cel teoretic posibil se exprimă în părți de unitate – de exemplu, 0,95 – sau în procente – 95%.

Problema nr. 1. Calculați masa calcarului, a nisipului și a potasei necesare pentru obținerea a 102 kg de sticlă chimică greu fuzibilă. Părțile de masă ale impurităților în nisip și calcar sunt egale cu 10%.

Se dă:
m(sticlă) = 102 kg
ω(impur.) = 10%
sau 0,1

m(calcar) – ?
m(nisip) – ?
$m(K_2CO_3)$ – ?

Rezolvare

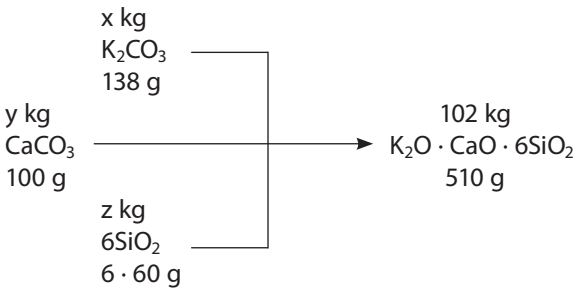
a) La producerea sticlei greu fuzibile, reacțiile chimice au loc între carbonatul de calciu (principalul compus chimic din calcar), carbonatul de potasiu și oxidul de siliciu (IV) (principala substanță din nisip) la topire:

$$CaCO_3 + SiO_2 \overset{t^o}{=} CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$
$$K_2CO_3 + SiO_2 \overset{t^o}{=} K_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

Compoziția sticlei se exprimă prin formula:

$$K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$$

b) Pentru a efectua calculele, alcătuim schema logică și, în baza acesteia, calculăm masele substanțelor simple, necesare obținerii sticlei cu masa de 102 kg.



$$m(K_2CO_3) = x = \frac{138\ g \cdot 102\ kg}{510\ g} = 27{,}6\ kg$$

$$m(CaCO_3) = y = \frac{100\ g \cdot 102\ kg}{510\ g} = 20\ kg$$

$$m(SiO_2) = z = \frac{6 \cdot 60\ g \cdot 102\ kg}{510\ g} = 72\ kg$$

c) Calculăm masa calcarului și a nisipului:

$$\omega(\text{subst. pură}) = 100 - 10 = 90\% \text{ sau } 0{,}9$$

$$\omega(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{m(\text{calcar})}; \qquad m(\text{calcar}) = \frac{20\ kg}{0{,}9} = 22{,}2\ kg$$

$$\omega(SiO_2) = \frac{m(SiO_2)}{m(\text{nisip})}; \qquad m(\text{nisip}) = \frac{72\ kg}{0{,}9} = 80\ kg$$

Răspuns: m(calcar) = 22,2 kg, m(nisip) = 80 kg, $m(K_2CO_3)$ = 27,6 kg.

Problema nr. 2. O uzină chimică produce zilnic 144 t de nitrat de amoniu. Amoniacul necesar se obține din hidrogen și azot cu un randament de 20%. Determinați necesitatea zilnică a uzinei în hidrogen, azot și acid azotic cu partea de masă de 60%, dacă partea de masă a randamentului nitratului de amoniu este de 90%.

Se dă:
$m(NH_4NO_3) = 144t$
$\omega_{pr}(NH_3) = 20\%$
$\omega_{sol}(HNO_3) = 60\%$
$\omega_{pr}(NH_4NO_3) = 90\%$

$m(H_2) - ?$
$m(N_2) - ?$
$m_{sol}(HNO_3) - ?$

Rezolvare

a) Stabilim masa randamentului teoretic al nitratului de amoniu:

$$m_t = \frac{m_{pr} \cdot 100\%}{\omega_{pr}} = \frac{144t \cdot 100\%}{90\%} = 160\ t$$

b) Determinăm ce masă de NH_3 și, respectiv, HNO_3 se consumă pentru a obține 160 t de nitrat de amoniu, conform ecuației:

$$\underset{\substack{1\ mol\\17\ g}}{NH_3} + \underset{\substack{1\ mol\\63\ g}}{HNO_3} = \overset{160\ t}{\underset{\substack{1\ mol\\80\ g}}{NH_4NO_3}}$$

$$m(NH_3) = \frac{17\ g \cdot 160\ t}{80\ g} = 34\ t$$

$$m(HNO_3) = \frac{63\ g \cdot 160\ t}{80\ g} = 126\ t$$

c) Calculăm masa soluției de HNO_3 de 60% ($\omega = 0,6$):

$$m(sol.\ HNO_3) = \frac{m(HNO_3)}{\omega(HNO_3)} = \frac{126t}{0,6} = 210\ t$$

d) Determinăm masa teoretică (m_t) a amoniacului, considerând că cele 34 t (m_{pr}) constituie doar 20%:

$$m_t(NH_3) = \frac{m_{pr}(NH_3) \cdot 100\%}{\omega_{pr}} = \frac{34\ t \cdot 100\%}{20\%} = 170\ t$$

e) Determinăm necesitatea de hidrogen și de azot pentru producerea celor 170 t de amoniac conform ecuației:

$$\underset{\substack{3\ mol\\3 \cdot 2\ g}}{3H_2} + \underset{\substack{1\ mol\\28\ g}}{N_2} \rightleftarrows \overset{170\ t}{\underset{\substack{2\ mol\\2 \cdot 17\ g}}{2NH_3}}$$

$$m(H_2) = \frac{6\ g \cdot 170\ t}{34\ g} = 30\ t$$

$$m(N_2) = \frac{28\ g \cdot 170\ t}{34\ g} = 140\ t$$

Răspuns: Necesitatea zilnică a uzinei chimice constituie: 30 t de hidrogen, 140 t de azot și 210 t de soluție de acid azotic.

Problema nr. 3. Din carbură de calciu cu masa de 33,33 kg, ce conține 4% de impurități, a fost obținută acetilenă care, prin reacția Kucerov, a fost transformată în aldehidă. Ce volum de hidrogen (*c.n.*) se consumă pentru reducerea aldehidei acetice și care este masa alcoolului obținut?

Se dă:
$m_{teh}(CaC_2) = 33,33\ kg$
$\omega(imp) = 4\%$

$V(H_2) - ?$
$m(CH_3CH_2OH) - ?$

Rezolvare

a) Scriem ecuațiile reacțiilor:

$$\overset{0,5\ mol}{CaC_2} + 2H_2O \rightarrow \underset{1\ mol}{C_2H_2} + \underset{1\ mol}{Ca(OH)_2}$$

$$\underset{1\ mol}{C_2H_2} + H_2O \xrightarrow{[Hg^{2+}],\ t} \underset{1\ mol}{CH_3{-}CH{=}O}\ (\text{aldehidă acetică})$$

$$\underset{1\ mol}{CH_3{-}CH{=}O} + \underset{1\ mol}{H_2} \xrightarrow{Ni,\ t} \underset{1mol}{CH_3{-}CH_2{-}OH}$$

b) $\omega_{pură}(CaC_2) = 100\% - 4\% = 96\%$

$$m_{pură}(CaC_2) = \frac{33{,}33 \cdot 96\%}{100\%} = 31{,}99\ kg$$

$M(CaC_2) = 40 + 2 \cdot 12 = 64\ kg/kmol$

c) $\nu(CaC_2) = \frac{31{,}99\ kg}{64\ kg/kmol} = 0{,}5\ kmol$

$\nu(CaC_2) = \nu(C_2H_2) = \nu(CH_3COH) = \nu(H_2) = \nu(CH_3CH_2OH) = 0{,}5\ kmol$

d) $V(H_2) = 22{,}4\ l/mol \cdot 0{,}5\ kmol = 11{,}2 \cdot 10^3\ l = 11{,}2\ m^3$

e) $m(CH_3CH_2OH) = 0{,}5\ kmol \cdot 46\ kg/kmol = 23\ kg$

Răspuns: $V(H_2) = 11{,}2\ l \cdot 10^3 = 11{,}2\ m^3$, $m(CH_3CH_2OH) = 23\ kg$

TEST DE EVALUARE SUMATIVĂ

TEMA: ***LEGITĂȚILE DECURGERII REACȚIILOR CHIMICE***

1. Expresia corectă pentru legea acțiunii maselor după reacția $A_{(g)} + B_{(g)} = 2D_{(g)}$ este:

a) $\upsilon = K \cdot \frac{C_A \cdot C_B}{C_D^2}$ b) $\upsilon = K \cdot \frac{C_D^2}{C_A \cdot C_B}$ c) $\upsilon = K \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_D^2$ d) $\upsilon = K \cdot C_A \cdot C_B$

2. Viteza reacției directe $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$, la micșorarea presiunii sistemului de patru ori, se va micșora:

a) de 4 ori; b) de 8 ori; c) de 16 ori; d) de 32 ori; e) de 64 ori.

3. De câte ori se schimbă viteza reacției de obținere a amoniacului din azot și hidrogen, la mărirea concentrației substanțelor reactante de trei ori:

a) de 3 ori; b) de 6 ori; c) de 9 ori; d) de 12 ori; e) de 81 ori.

4. Echilibrul chimic al reacției

$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{(g)} - Q$ se deplasează spre dreapta:

a) la creșterea temperaturii;
b) la micșorarea temperaturii;
c) la mărirea presiunii;
d) la mărirea concentrației azotului;
e) la micșorarea concentrației oxigenului.

5. La combinarea a 4,2 g de fier cu sulf, se degajă 7,15 kJ de căldură. Scrieți ecuația termochimică a reacției.

6. În care dintre reacții mărirea presiunii în sistem va conduce la creșterea randamentului produșilor de reacție:

a) $2H_2O_{(g)} \rightleftarrows 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$
b) $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$
c) $CaCO_{3(solid)} \rightleftarrows CaO_{(solid)} + CO_{2(g)}$
d) $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

7. Pentru reacția $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$ scrieți expresia constantei echilibrului chimic.

8. Pentru a mări viteza de reacție de 64 ori (coeficientul de temperatură 4) este necesară ridicarea temperaturii:

a) cu 10°C; b) cu 20°C; c) cu 30°C; d) cu 40°C.

4.2. Tehnologia chimică

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să definiți, să explicați, să aplicați noțiunile *tehnologie chimică, materie primă, materiale auxiliare, produs al procesului, aparate principale și auxiliare, proces tehnologic, regim tehnologic, principii științifice ale procesului, dirijare a procesului tehnologic;*
- să deduceți legătura dintre noțiunile *substanță, materie primă, produs al procesului*;
- să selectați condițiile optime ale procesului tehnologic;
- să descrieți și să clasificați reacțiile chimice care stau la baza procesului tehnologic;
- să efectuați calcule în baza noțiunilor: *randament teoretic și practic, pierderi în procesul tehnologic;*
- să explicați, să comparați procesele tehnologice la: producerea varului nestins și a etanolului, a fontei și a oțelului, a cimentului și a sticlei, a produselor petroliere;
- să explicați și să găsiți soluții pentru problemele ecologice în baza cunoștințelor integrate (din chimie, biologie, fizică etc.).

4.2.1. Noțiuni generale

Noțiuni-cheie
- Tehnologie chimică
- Producere chimică
- Materie primă
- Înnobilarea materiei prime
- Flotarea

Cunoaștem cu toții că chimia îl ajută pe om să-și organizeze o viață mai confortabilă: materialele chimice folosite în viața cotidiană sunt, de regulă, frumoase, practice, ușoare, comode. Chimia contribuie la creșterea unor recolte bogate și la protecția lor.

Diverse materiale, îngrășăminte minerale, pesticide etc. sunt fabricate în industria chimică.

Știința despre metodele, procesele, operațiile, procedeele folosite pentru obținerea unor materii prime, semifabricate, produse sau confecții se numește *tehnologie*.

Tehnologia chimică studiază procesele industriale în cadrul cărora au loc reacții chimice cu schimbarea esențială a compoziției și a structurii substanțelor inițiale, ceea ce conduce la formarea unor substanțe noi, cu proprietăți noi. Astfel, la noțiunile de bază pe care le cunoaștem deja *(substanța, elementul chimic* și *reacția chimică*) se va adăuga cea de *producere chimică*, noțiune complexă, având propria sa structură.

4.2.2. Materia primă

Materia primă este materialul inițial folosit la fabricarea produselor industriale.

Materialul reprezintă substanțe și amestecuri aplicate în calitate de obiecte de muncă.

Materia primă, precum apa, aerul, produsele prelucrării altor ramuri ale industriei, deșeurile industriale, are o structură foarte complexă și este de proveniență minerală, vegetală sau animală. Materia primă se divizează în două grupe: mineralochimică și hidrocarburică.

Prima grupă – cea ***mineralochimică*** – reprezintă fosfații (fosforiți, apatite ș.a.), sărurile (de potasiu, Glauber, sarea de bucătărie ș.a.), materia primă ce conține sulf (sulful

natural, gazul natural, pirita), carbonații (calcarul, creta, dolomita), azbestul, baritele, cromitele ș.a.

Materia primă mineralochimică se folosește în diferite ramuri, în special la producerea îngrășămintelor minerale și a substanțelor chimice pentru protecția plantelor (SCPP), în industria cauciucului.

Grupa a doua – ***materia primă hidrocarburică*** – reprezintă materia primă gazopetrolieră (gaz natural, gaze petroliere, petrol), deșeurile și produsele altor ramuri, materia primă cocsochimică (gaz de cocs, fenoli, hidrocarburi aromatice, nesaturate, sulf, hidrogen), produsele prelucrării șisturilor combustibile (hidrogen, fenoli, rășini de șisturi combustibile), materia primă silvică (celuloză, alcooli), materia primă metalurgică (gazul sulfuros al metalurgiei neferoase, clor, sodă etc.). Materia primă hidrocarburică se folosește cu precădere în sinteza organică și la fabricarea polimerilor.

Rolul materiilor prime a variat în funcție de timp. Înainte, de exemplu, principala sursă pentru materia primă de hidrocarburi era cocsochimia și agricultura (din cartofi și grâu se obținea etanol, materia primă pentru producerea cauciucului sintetic). În prezent, a crescut considerabil rolul materiei prime gazopetroliere.

Materia primă este uneori clasificată în două categorii: mineralizată și nemineralizată.

Materia primă mineralizată conține substanțe din care este avantajos, din punct de vedere economic, să obținem metale. Celelalte substanțe constituie *materia primă nemineralizată*. *Impuritățile* care nu sunt utilizate în industrie pentru obținerea produselor se numesc roci sterile. *Materia primă este caracterizată de partea de masă a substanței de bază sau a impurităților ce se conțin în ea.*

$$\omega_{(\text{impurități})} = \frac{m_{(\text{impur.})}}{m_{(\text{mat. prim.})}} \cdot 100\%; \qquad \omega_{(\text{subst. de bază})} = \frac{m_{(\text{subst.})}}{m_{(\text{mat. prim.})}} \cdot 100\%$$

Alegerea materiei prime determină tehnologia producerii, prețul de cost și calitatea produselor obținute și depinde de rezervele materiei prime și de un șir de factori economici și sociali.

Principalele direcții ce contribuie la rentabilizarea materiei prime sunt:

1. Folosirea unei materii prime mai ieftine;
2. Folosirea deșeurilor ca resurse materiale secundare;
3. Folosirea materiei prime concentrate;
4. Folosirea complexă a materiei prime;
5. Schimbarea materiei prime alimentare cu cea nealimentară.

De obicei, se alege acea materie primă care poate fi prelucrată cel mai eficient, adică cea care permite să fie folosite la maximum substanța și energia, să fie organizat un proces de producere la un randament înalt (cu mai puține etape, continuu, cu rezolvarea eficientă a problemelor ecologice și cu folosirea proceselor automatizate).

Pentru a obține un produs de calitate superioară cu cheltuieli minime, se folosește materia primă *concentrată* sau *îmbogățită* în prealabil. *Înnobilarea* materiei prime reprezintă creșterea părții de masă a componentei de bază în materia primă. Se aplică diverse metode de îmbogățire pentru materiale solide, lichide și gaze. Una dintre metodele de bază de îmbogățire a materiei prime solide este *flotarea*. În decursul flotării, mineralele se mărunțesc, se amestecă bine cu apă și cu spumanți, apoi se suflă aer pentru formarea spumei. Particulele

neumezite, de exemplu, mineralele sulfhidrice, se ridică la suprafață, formând o spumă mineralizată, iar roca sterilă se precipită.

Pe lângă materialele de bază, în industria chimică se mai folosesc materiale auxiliare: catalizatori, oxigen pentru intensificarea proceselor de ardere etc.

Sarcini imediate

Definiți noțiunile: *catalizator, activant* sau *promotor, agent purtător.* Explicați-le.

4.2.3. Caracteristicile reacțiilor chimice folosite în procesele tehnologice

Reacțiile care stau la baza proceselor tehnologice se caracterizează după principiile de clasificare indicate în *tabelul 4.1.* De exemplu, reacția de sinteză a amoniacului

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + Q$$

poate fi caracterizată în modul următor:

1) reacție de combinare; 2) exotermă; 3) de oxido-reducere; 4) reversibilă cu o poziție a echilibrului nefavorabilă ($K_{echil} < 1$); 5) omogenă (gaze); 6) catalitică (catalizator – fier poros; cataliza – eterogenă).

În industria chimică, noțiunea de *reacție chimică* are un înțeles mai larg. Apare, în același timp, și noțiunea de *proces chimic,* care include însăși reacția, modalitatea de introducere a substanțelor inițiale și modalitatea de eliminare a produșilor reacției, precum și folosirea reacțiilor secundare ce vor decurge în același timp cu reacția de bază.

Particularitățile reacțiilor chimice servesc drept bază a regimului tehnologic, implicând condițiile producerii chimice.

4.2.4. Condițiile optime de realizare a procesului chimic cu un randament maximal

Noțiuni-cheie

- Regim tehnologic
- Condiții optime
- Contracurent
- Schimb de căldură
- Reactor

Totalitatea factorilor de bază care influențează viteza procesului, randamentul reacției și calitatea produsului se numește ***regim tehnologic***. Rentabilitatea producerii înseamnă condiții optime, principii fundamentate științific și gestiunea producerii.

Condițiile optime ale producerii se aleg în funcție de particularitățile reacției chimice. Astfel, la alegerea condițiilor (temperatură, presiune și catalizator) pentru producerea amoniacului, se ține cont de reversibilitatea reacției de obținere.

a) ***Temperatura*** este de 450–500°C. La temperaturi joase viteza reacției este foarte mică, iar la cele indicate este suficientă, chiar dacă echilibrul se deplasează spre stânga.

b) ***Presiunea***. La 500°C și presiune atmosferică, doar 0,1% de amestec de azot și hidrogen se transformă în amoniac. Conform principiului Le Châtelier, la mărirea presiunii, echilibrul acestei reacții se va deplasa spre dreapta, în direcția micșorării volumului. Pentru a deplasa în dreapta echilibrul, este nevoie de aplicarea unei presiuni mărite. Presiunea optimală este de 15-100 mPa (de 150-1 000 de ori mai mare decât cea atmosferică).

Această reacție reversibilă are o poziție nefavorabilă a echilibrului, prin urmare, practic nu este posibilă deplasarea totală a echilibrului spre dreapta. De aceea, se aplică reîntoarcerea amestecului azot-hidrogen în coloana de sinteză.

c) ***Catalizatorul***. La sinteza amoniacului se utilizează fierul (supraporos) ce conține trei agenți de activare: Al_2O_3, K_2O, CaO. Hidrogenul sulfurat și alți compuși cu conținut de sulf otrăvesc ireversibil catalizatorul (0,1% de sulf otrăvesc catalizatorul în proporție de 50%). Apa și oxizii de carbon, de asemenea, otrăvesc foarte puternic catalizatorul de fier, dar în mod reversibil. Prin urmare, este necesară purificarea prealabilă a azotului și a hidrogenului de aceste impurități. Toate impuritățile cu conținut de sulf din gazul natural (CS_2 ș.a.) se transformă în sulfură de hidrogen, care este absorbită de cărbunele activat, soluțiile de carbonați, oxidul de zinc:

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$$

Baza *gestiunii producerii* este menținerea condițiilor optime. La sinteza amoniacului pe baza reacției exoterme, temperatura se poate ridica mai sus de limita de 500°C. Pe de altă parte, pe baza reducerii volumului în reacție, presiunea se micșorează în timpul procesului. Prin urmare, la sinteza amoniacului, dirijarea procesului va consta în micșorarea temperaturii și ridicarea presiunii până la cea optimă.

Principiile științifice ale producerii chimice servesc ca bază pentru obținerea produsului de calitate înaltă cu un randament maximal. Mai jos sunt enumerate principiile științifice, o parte dintre ele fiind deja cunoscute.

1. *Alegerea materiei prime, purificarea acesteia*.
2. *Mărirea concentrației reagenților* (îmbogățirea materiei prime).
3. *Utilizarea complexă a materiei prime* (toate componentele).
4. *Optimizarea suprafețelor de contact* (mărunțirea, mărirea porozității, plase polistratificate).
5. *Stabilirea regimului optim de temperatură*. La fabricarea acidului azotic, reacția de oxidare a amoniacului pe plase de platină și rodiu necesită o încălzire inițială, iar apoi reacția exotermă servește drept sursă de căldură. Temperatura optimă este de 800–900°C.

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 907kJ$$

6. *Aplicarea presiunii optimale*.
7. *Utilizarea catalizatorilor activi*.
8. *Eliminarea produselor finale din sfera reacției*. De exemplu, amestecul de gaze după coloana de sinteză a amoniacului (ce conține azot, hidrogen și amoniac) la presiunea de 30 mPa se răcește. Totodată, amoniacul se lichefiază și este eliminat din amestecul de reacție. Amoniacul lichid se separă și este expediat la depozit.
9. *Aplicarea concentrației mărite a uneia dintre substanțele reactante*. La sinteza amoniacului, raportul volumelor azotului și hidrogenului se menține aproximativ egal cu cel din ecuația reacției, adică de 1:3. În procesul industrial de oxidare a oxidului de sulf (IV) ($2SO_2+O_2 \rightleftarrows 2SO_3$) reacția decurge în condiții de exces de oxigen, conducând la deplasarea echilibrului spre dreapta.
10. *Asigurarea continuității*. Procesul tehnologic se numește *continuu* în cazul în care acțiunile de introducere a materiei prime în aparat și de eliminare a produsului au loc neîntrerupt.
11. *Menținerea circulației*. Procesul se numește *circular* în cazul în care substanțele ce nu au reacționat se separă de produșii reacției și se întorc din nou în sistemul de reacție.

Sarcini imediate

Aduceți exemple de procese tehnologice: continuu, periodic și circular.

12. *Asigurarea periodicității*. Procesul tehnologic se numește *periodic* în cazul în care o porțiune de materie primă se introduce în aparat, unde este supusă unui șir de etape de prelucrare, după care se elimină toți produșii.

13. *Contracurentul* este un proces în care componentele reactante se mișcă unul în întâmpinarea altuia. În ultimul stadiu de fabricare a acidului sulfuric, în coloana de absorbție de sus se pompează acid sulfuric de 98%, iar în întâmpinarea lui se mișcă un curent de oxid de sulf (VI) gazos.

14. *Schimbul de căldură* este un proces de transmitere a căldurii de la componenta încălzită la cea rece. Astfel, la sinteza amoniacului în coloana de sinteză, amestecul care a reacționat transmite căldura amestecului inițial. În alte cazuri, amestecurile încălzite se trec prin schimbătoarele de căldură ale cazanelor. În cazane, apa rece se încălzește și se folosește sub formă de apă fierbinte și vapori pentru necesitățile producției și în viața cotidiană. Acest proces se numește *utilizarea căldurii*.

15. Pentru reducerea pierderilor de căldură în mediul înconjurător se aplică *izolarea termică* a utilajului pentru minimalizarea cedării de căldură a aparatajului.

16. *Mecanizarea*. *Automatizarea.* Mecanizarea și automatizarea sunt mijloace de intensificare a lucrului utilajului, de creștere a securității în timpul funcționării acestuia.

Mecanizarea este procesul în care are loc înlocuirea lucrului fizic cu lucrul mașinilor.

Automatizarea înseamnă utilizarea aparatelor care permit efectuarea procesului de producere fără participarea nemijlocită a omului, ci doar sub conducerea acestuia.

17. *Utilizarea eficientă a energiei electrice*. Aceasta se obține pe calea reducerii consumului energiei electrice, de exemplu, prin creșterea electroconductibilității electrolitului în procesele electrochimice, prin utilizarea energiei gazelor comprimate și lichidelor, prin înlăturarea pierderilor la contacte etc.

18. *Tehnica securității (TS) și protecția muncii*. Asigurarea TS trebuie să fie introdusă în proiectul producerii pe bază științifică: ermeticitatea aparaturii, ventilația, izolarea suprafețelor fierbinți, eliminarea riscului de arsuri, de intoxicații sau deteriorări mecanice, securitatea regimului de lucru al aparatelor.

19. *Protecția mediului încojurător* necesită: dotarea uzinelor cu instalații de purificare, controlul inspecției sanitare, organizarea producerii continue fără deșeuri, asigurarea protecției mediului ambiant.

Aparatele folosite în producere se împart în *reactoare* și *aparate auxiliare*.

Reactor este aparatul în care decurge reacția de bază a producerii respective. Reactoarele sunt de diferite tipuri, dar au și caracteristici comune (de exemplu, aparatele de contact, coloana de sinteză, cuptoarele).

Construcția aparatelor de contact are, la rândul său, caracteristici comune. De exemplu, zona de contact poate avea aspect de: a) rafturi în formă de grilaj, pe care se așază componenta solidă sau catalizatorul pentru reacții (de exemplu, cu gaze); b) tuburi cu catalizatori (particulele solide au dimensiunea de 4-5 mm); c) site polistratificate; d) stratul „fierbinte“ de particule solide menținute în stare de suspensie datorită presiunii gazului (arderea piritei).

Aparatele auxiliare reprezintă pompe, separatoare, refrigerente, filtre diverse ș.a.

EVALUARE

1. Explicați ce este *tehnologia chimică*.

2. Explicați noțiunea *regim tehnologic*.

3. Caracterizați materia primă după schema:

a) compararea noțiunilor *materie primă* și *materiale*;

b) structurarea și clasificarea materiei prime;

c) alegerea materiei prime, îmbunătățirea caracteristicilor sale;

d) caracterizarea cantitativă a materiei prime;

e) principalele direcții de soluționare a problemei materiei prime.

4. Enumerați principiile științifice ale producerii chimice.

5. Explicați legătura din schemă:

Substanță ⟶ Reacție chimică ⟶ Proces chimic

6. Caracterizați condițiile producerii (regim tehnologic), arătați componentele sale, alegeți expresiile corecte:

a) prezența catalizatorului;

b) condiții optime;

c) alegerea materiei prime;

d) principii științifice;

e) îmbogățirea materiei prime;

f) gestiunea producției.

7. Clasificați, după principiile de bază, următoarele reacții chimice *(tabelul 4.1):*

a) $N_2 + H_2 \overset{[Fe]}{\rightleftarrows} NH_3 + 92\ kJ$

b) $FeS_2 + O_2 \overset{t^o}{\rightarrow} Fe_2O_3 + SO_2 + Q$

c) $SO_2 + O_2 \overset{[V_2O_5]}{\rightleftarrows} SO_3 + 394\ kJ$

d) $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + Q$

e) $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl + Q$

f) $NH_3 + O_2 \overset{[Pt]}{\rightarrow} NO + H_2O + Q$

Stabiliți coeficienții în ecuațiile reacțiilor *a-f*. Calculați cantitatea de căldură ce se elimină în reacțiile (a) și (c), la obținerea a: 10 mol de produs (1), 1 tonă de produs (2).

4.2.5. Producerea varului nestins

1. Produsul finit în procesul de producere a varului nestins este:

a) oxidul de calciu cu impurități (SiO_2, Fe_2O_3 etc.), numit *var nestins*, care constituie o masă solidă, albă, greu fuzibilă;

b) dioxidul de carbon, gaz produs complementar.

2. Reacția chimică ce stă la baza producerii varului nestins (prăjirea calcarului) este o reacție de descompunere:

$$\underset{\text{calcar sau cretă}}{CaCO_3} \overset{t^o}{\rightleftarrows} \underset{\text{var nestins}}{CaO_{(s)}} + \underset{\text{oxid de carbon (IV)}}{CO_{2(g)}}\uparrow - Q$$

Aceasta este o *reacție endotermă,* adică decurge cu absorbție de căldură. Încălzirea este condiția principală de decurgere a reacției. Temperatura optimă este de circa 1 300°C. Reacția este *eterogenă*; la ea participă două substanțe solide și una gazoasă. Reacția este **reversibilă**. Din acest motiv, dioxidul de carbon este evacuat continuu din sfera reactantă, absorbția lui contribuie la obținerea noilor cantități de CO_2 și la decurgerea reacției până la capăt.

3. Materia primă. La producerea varului, în calitate de materie primă se utilizează calcarul și creta. Republica Moldova dispune de zăcăminte considerabile, care conțin 92-94% de substanță de bază – carbonat de calciu și 6-8% de impurități (nisip SiO_2). Creta are o umiditate mai mare decât calcarul, de aceea necesită mai mult combustibil pentru prăjire.

Calcarul este mărunțit în concasor (mașină de sfărâmat materiale dure), bucățile se separă după dimensiuni (se calibrează): cele de 7-12 cm sunt folosite pentru producerea varului, iar cele mai mici – pentru producerea cimentului.

Bucățile de calcar de dimensiunile necesare se încălzesc bine. Reacția de descompunere decurge în masă, aerul fierbinte pătrunzând printre bucăți.

Aerul. Pentru îmbunătățirea arderii combustibilului și obținerea temperaturilor înalte, aerul este îmbogățit cu oxigen (până la 35% din volum).

Combustibilul. Uzina din localitatea Vatra folosește, în calitate de combustibil, gazul natural, la arderea căruia se formează oxid de carbon (IV) și vapori de apă:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + Q$$

La fabricile de zahăr, pentru obținerea varului, se folosește cărbunele (cocsul), la arderea căruia, după reacția $C + O_2 = CO_2 + Q$, nu se formează apă. Consumul de combustibil alcătuiește 140-160 m^3 de gaz sau 125-135 kg de cocs la fiecare tonă de var.

4. Cuptorul de prăjire a varului. Cuptoarele au formă cilindrică, iar în partea de jos trec într-o formă conică.

Cuptorul are înălțimea unei clădiri cu cinci etaje și este montat pe un inel de fontă fixat pe un fundament de beton. Pereții sunt făcuți din straturi duble cu o parte izolatoare, în exterior fiind acoperiți cu foi de oțel sau cu inele de oțel. Stratul intern este făcut din cărămidă refractară, rezistentă la temperaturi mai mari de 1 300°C. Diametrul cuptoarelor poate fi de la 4,5 până la 6,5 m.

În partea de jos a cuptorului este o gură pentru descărcarea continuă a varului și alta pentru pătrunderea aerului.

În partea superioară a cuptorului sunt amplasate instalații speciale cu conuri de dispersare pentru introducerea în cuptor a calcarului calibrat sau a amestecului de calcar cu cărbune.

Știați că...

Perlele sunt constituite din formațiuni ale mineralului *aragonit* – carbonat de calciu $CaCO_3$. Acestea conțin circa 10-14% de substanță organică și de la 2% la 4% de apă. Perla se formează în interiorul mai multor moluște de mare sau de râu, având un luciu deosebit. Cea mai mare perlă are masa de 6,4 kg, seamănă cu un corp uman și a fost extrasă dintr-o moluscă de 3 tone cu o vârstă de 450 de ani, de lângă insulele Filipine.

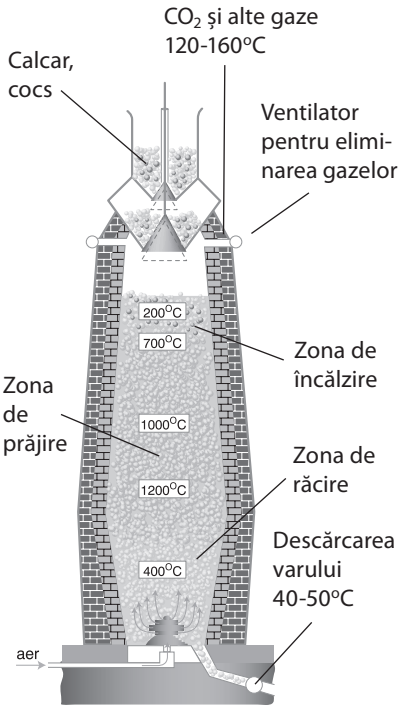


Fig. 4.3. Schema procesului chimic în cuptorul de prăjire a varului (combustibil – cocs)

5. Procesele din cuptorul de prăjire

Încărcarea calcarului se face prin instalații speciale. Conurile de dispersare repartizează calcarul în mod egal în tot spațiul intern al cuptorului. Calcarul umed mai întâi se usucă la 200°C, apoi se încălzește de la gazele fierbinți ce vin de jos. Are loc schimbul de căldură. Calcarul uscat se lasă în jos, iar în locul lui vine o altă cantitate de amestec de calcar cu cărbune.

Încălzirea. În zona de încălzire calcarul se înfierbântă până la 700°C și se descompune parțial.

Prăjirea. În zona de prăjire, datorită arderii (1000-1200°C) cărbunelui sau a gazului natural, în aerul îmbogățit cu oxigen se atinge temperatura de 1 200°C și are loc descompunerea totală a calcarului. La o temperatură mai mare de 1 300°C decurge reacția dintre calcar și nisip cu formarea unei mase de sticlă topită $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$. Bucățile de calcar se acoperă cu această topitură, făcând imposibilă descărcarea varului. De aceea se menține o temperatură optimă – 1200°C. Gazul obținut la prăjire conține 40% de dioxid de carbon, azotul rămas din aer, precum și vapori de apă, dar numai acest cuptor funcționează cu gaz. Temperatura gazului la ieșire ajunge până la 140-150°C. Gazul se ridică în sus, cedează căldura calcarului (procesul este numit *contracurent*), după care trece, pentru purificare, în ciclon și în filtrul electric. Apoi din el se elimină CO_2.

Răcirea. Aerul care vine din partea de jos a cuptorului (40°C) este rece și absoarbe căldura în zona de răcire (*fig. 4.3*), unde se lasă în jos continuu produsul după prăjire. Aici are loc schimbul de căldură: aerul se încălzește, iar produsul se răcește (40°C). Aerul fierbinte trece mai sus în zona de prăjire, unde arde combustibilul (cocsul sau gazul).

Descărcarea. Din zona de prăjire varul cu temperatura de 40°C se lasă în jos pe un platou de construcție, iar apoi, prin gura de descărcare, se duce cu transportorul la depozit sau în mașini speciale.

Întregul proces durează 36 de ore.

Procesul de producere a varului nestins este continuu, automatizat și electrificat, ceea ce este mai avantajos decât procesul întrerupt.

Cuptoarele de prăjire a varului funcționează încontinuu timp de șapte-opt ani, adică fără întrerupere și fără reparație.

6. Controlul și dirijarea. Procesul de producere a varului este supravegheat cu ajutorul unor aparate de control și de măsurare.

Se verifică:

a) compoziția aerului (îmbogățirea cu oxigen trebuie să constituie 30-35%);

b) volumul aerului (trebuie să fie exces de aer ~5%);

c) temperatura gazului după prăjire, la ieșire (120-140°C);

d) temperatura varului obținut la ieșire (40°C);

e) temperatura în zonele de uscare, încălzire, prăjire, răcire (200°C, 700°C, 1000-1200°C, 400°C);

f) dimensiunile bucăților de calcar (7-12 cm) și de cocs (3-6 cm);

g) consumul combustibilului (140-160 m^3 de gaz sau 125-135 kg de cocs pentru 1 t de CaO);

h) compoziția materiei prime (impurități, carbonat de calciu) și a varului obținut (oxid de calciu, impurități).

7. Randamentul produsului. Calcarul conține anumite impurități (SiO_2 ș.a.) care nu se descompun, ci trec în var. De aceea varul nestins obținut conține cca 85% oxid de calciu, iar restul sunt impurități.

Productivitatea cuptoarelor depinde de dimensiunile lor, de compoziția materiei prime, constituind de la 100-200 t până la 500-600 t în 24 de ore.

Sarcini imediate

Deduceți principiile științifice ale producerii varului nestins.

4.2.6. Producerea etanolului

Se cunosc mai multe metode de obținere a etanolului. Vom examina metoda de obținere a alcoolului etilic prin hidratarea etilenei.

Alcoolul etilic sintetic se obține în industrie prin reacția de hidratare a etilenei cu vapori de apă:

$$CH_2{=}CH_{2(g)} + H_2O_{(vapori)} \overset{H_3PO_4}{\rightleftharpoons} C_2H_5OH_{(g)} + Q$$

Deoarece reacția este însoțită de micșorarea numărului de molecule, pentru deplasarea echilibrului spre dreapta trebuie aplicată creșterea presiunii.

La temperaturi joase reacția nu se produce, de aceea se folosește temperatura de 280-300°C. Echilibrul însă se deplasează spre stânga în direcția reacției endoterme de descompunere a etanolului. Deoarece reacția este însoțită de micșorarea volumului și a numărului de molecule, ridicarea presiunii deplasează echilibrul spre dreapta. Pentru a compensa deplasarea echilibrului spre stânga, la încălzire se folosește o presiune excedentară de 70-80 de ori mai mare decât cea atmosferică (7-8 MPa). Pentru ca reacția să decurgă cu viteza necesară, se utilizează catalizatorul H_3PO_4.

Pentru a mări suprafața de contact a amestecului $C_2H_{4(gaz)} - H_2O_{(vapori)}$ cu catalizatorul lichid H_3PO_4, aparatul de contact se umple cu țevi de ceramică sau inele, utilizate în calitate

Tabelul 4.2. ***Producerea etanolului***

Materia primă	Etilena C_2H_4 se obține din hidrocarburi saturate prin dehidrogenare: a) $2CH_4 \xrightarrow{250-650^oC} C_2H_4 + 2H_2$ b) $C_2H_6 \xrightarrow{500^oC} C_2H_4 + H_2$
Reacția chimică și caracteristicile sale	$C_2H_4 + H_2O_{(vap.)} \overset{H_3PO_4}{\rightleftharpoons} C_2H_5OH_{(g)} + Q$ este o reacție de combinare, de oxidoreducere, reversibilă, cu poziția nefavorabilă a echilibrului, cu gradul de transformare de 5%, exotermă, omogenă, catalitică, cataliză eterogenă (gaz-vapori-lichid).
Condiții optime	Temperatura de 280-300°C, presiunea 7-8 MPa (70-80 atm.), catalizator H_3PO_4 pe purtător solid.
Aparate	Reactorul – aparatul de contact (coloana de sinteză). Aparate auxiliare: compresor, pompă circulantă, schimbător de căldură, agitator, condensator, separator de gaze.
Principii științifice de producere	Proces continuu (circulație), crearea de condiții optime, mărirea suprafeței de contact (catalizator pe purtător), folosirea temperaturii ridicate, contracurent, aplicarea catalizatorului, folosirea presiunii înalte, schimbul de căldură și folosirea căldurii, mecanizarea, electrificarea, automatizarea parțială, protecția mediului înconjurător.
Gestiunea producerii	Micșorarea temperaturii până la cea optimă, mărirea presiunii până la cea optimă.
Produs	Etanol lichid C_2H_5OH (96%).

Știați că...

Loțiunile cosmetice fară apă conțin 25-40% de alcool etilic, diferite adaosuri anorganice și organice, de exemplu, acid boric, săruri de aluminiu, conservanți.

de purtător. Acidul fosforic umezește purtătorul și astfel se mărește suprafața de contact.

Când sunt respectate condițiile optime, la trecerea etilenei prin aparatul de contact doar 5% de etilenă se transformă în etanol. Aceasta se explică prin faptul că constanta de echilibru este mai mică decât 1:

$$K = \frac{[C_2H_5OH_{vap.}]}{[CH_2{=}CH_{2(g)}] \cdot [H_2O_{(g)}]} < 1$$

De aceea gradul de transformare a substanțelor inițiale în produși de reacție nu este mare, poziția echilibrului nefiind favorabilă.

Pentru ca producerea să fie rentabilă, etilena trebuie redirecționată în aparatul de contact, separând în prealabil alcoolul etilic. Ca și la producerea amoniacului, aici se aplică *circulația*.

Producerea etanolului este descrisă în *tabelul 4.2*. Să examinăm schema instalației industriale (*fig. 4.4*).

a) Amestecul de etilenă, gaz circulant și apă este pompat la presiunea de 7-8 MPa (70-80 atm.) în schimbătorul de căldură 1, unde se încălzește (300°C) datorită produșilor de reacție. Mai apoi, amestecul se încălzește în cuptorul tubular 2 până la 280-300°C.

b) Amestecul încălzit vine în partea de sus a aparatului de contact, hidratorul 3.

c) Aparatul de contact reprezintă o coloană cilindrică din oțel, acoperită în interior cu plăci de cupru (pentru protecția împotriva coroziunii) și umplută cu purtător solid de aluminosilicat, pe suprafața căruia se prelinge catalizatorul – acidul ortofosforic. Amestecul de etilenă cu vapori de apă trece sub presiune prin coloană și din partea de jos a acesteia produșii de reacție trec la separare.

d) Deoarece la ieșire amestecul de gaze constă din vapori de etanol, apă, picături de H_3PO_4, etilenă și produși secundari, el se prelucrează mai întâi cu bază alcalină până la înlăturarea acidului fosforic.

e) Amestecul fierbinte trece în schimbătorul de căldură 1 și dă o parte de căldură unei noi cantități de etilenă. După aceasta, el se adună în condensatorul 4. Apa și alcoolul condensat se

Sarcini imediate

Enumerați și alte metode de obținere a etanolului. Ce este etanolul alimentar?

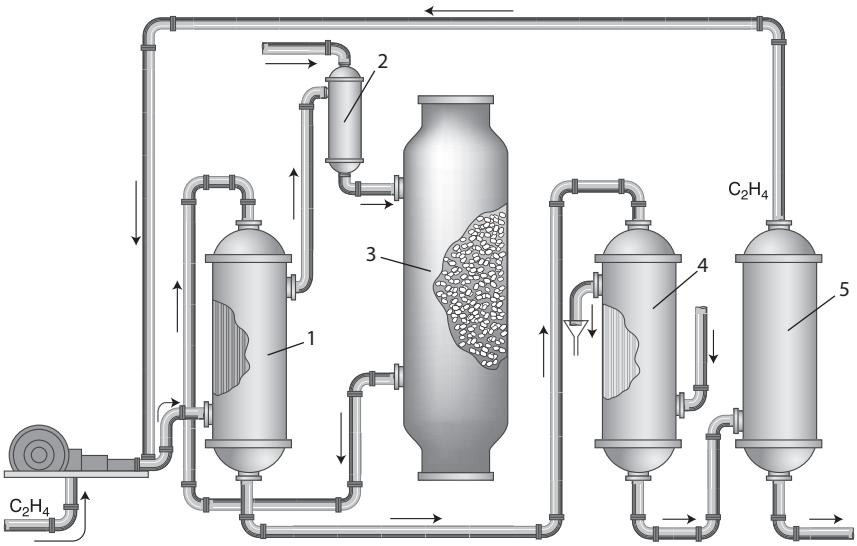


Fig. 4.4. Schema instalației industriale a hidratării directe a etilenei: 1 – schimbător de căldură; 2 – cuptor tubular (agitator); 3 – coloana de sinteză (hidrator); 4 – condensator; 5 – separator de gaze

separă de amestecul gazos. Apa din refrigerent se încălzește și poate fi folosită în condiții cotidiene. Etilena rămâne în stare gazoasă.

f) În separatorul 5 etilena se separă de soluția care conține 95% de alcool în apă. Etilena nereacționată cu ajutorul pompei circulare, se reîntoarce la începutul procesului, iar alcoolul etilic se depozitează.

Etanolul obținut după această schemă tehnologică se purifică.

Sarcini imediate

Amintiți-vă, din chimia organică, domeniile de utilizare a etanolului.

4.2.7. Producerea fontei și oțelului (noțiuni elementare)

Noțiuni-cheie

- Fontă
- Oțel
- Furnal
- Convertor

Metalurgia este știința despre metodele industriale de obținere a metalelor.

Deosebim metalurgia feroaselor și neferoaselor. Producerea fierului și a aliajelor sale se referă la metalurgia feroasă. Aproape 90% din metalele utilizate revin acestei metalurgii. Producerea celorlalte metale – neferoase – ține de metalurgia neferoaselor. Printre metalele neferoase, primul loc îi revine aluminiului, iar cel de-al doilea – cuprului.

Cele mai importante aliaje ale fierului sunt *fonta* și *oțelul*.

Fonta reprezintă aliajul ce conține 2%-6% de carbon, precum și siliciu, mangan, sulf, fosfor. *Oțelul* este aliajul fierului ce conține 0,1–2% de carbon și cantități neînsemnate de mangan, fosfor și sulf (vezi *pag. 109*).

Drept *materie primă* pentru obținerea fierului servesc minereurile de fier care au la bază oxizii fierului:

Fe_2O_3 – hematitul; Fe_3O_4 – magnetitul

Fierul se reduce din minereu, iar în calitate de reducător se folosește cocsul. Însă cele două substanțe solide – minereul și cocsul – au o suprafață de contact mică, de aceea viteza reacției $2Fe_2O_3 + 3C = 4Fe + 3CO_2$ nu este mare, iar randamentul este mic. Cel mai bun reducător, care asigură o bună suprafață de contact, este oxidul de carbon (II) CO, care se formează din cocs și oxid de carbon (IV) direct în furnal, unde se obține fonta:

$$C + O_2 = CO_2 + Q$$

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO - Q$$

Procesul de reducere a hematitului decurge treptat conform schemei:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$$

$$3Fe_2O_3 + CO \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} 2Fe_3O_4 + CO_2\uparrow$$

$$Fe_3O_4 + CO \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} 3FeO + CO_2\uparrow$$

$$FeO + CO \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} Fe + CO_2\uparrow$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} 2Fe + 3CO_2\uparrow$$

Minereul de fier se reduce în cuptoare verticale speciale *(fig. 4.5)*. Furnalul are o înălțime de câteva zeci de metri și o capacitate interioară de 5 000 m^3; corpul său este confecționat din

oțel, fiind căptușit în interior cu cărămidă refractară. Productivitatea acestui furnal constituie până la patru milioane de tone de fontă pe an.

Procesul de obținere a fontei în furnale este redat în *fig. 4.5.*

Din partea de sus a furnalului se introduce neîntrerupt materia primă (minereu de fier, cocs, calcar), iar din partea de jos – aer îmbogățit cu oxigen până la 30% și încălzit. În partea de jos, prin orificii speciale, se colectează fonta și zgura.

Reacția exotermă de ardere a cocsului $C + O_2 = CO_2 + Q$ asigură creșterea temperaturii până la 1600 – 1800°C, depășind temperatura de topire a fierului (1535°C). Îmbogățirea aerului cu oxigen contribuie la accelerarea acestei reacții. Ridicându-se în sus, CO_2 se transformă în CO, care reduce minereul.

Venind în contact cu carbonul, fierul lichid îl dizolvă, de unde rezultă aliajul – fonta – care conține până la 6% de carbon.

Principala impuritate în minereu este nisipul SiO_2. Acesta nu se topește la temperatură înaltă în interiorul furnalului. Însă la topirea cu calcar, nisipul formează o zgură ușor fuzibilă, care este silicatul de calciu:

Știați că...

În Anglia, fonta se numește „fier spiritual". Cum credeți, de ce este numită astfel?
Oțelul putea fi obținut încă în Antichitate. O daltă de oțel găsită în piramidele egiptene are vârsta de 5 000 de ani.

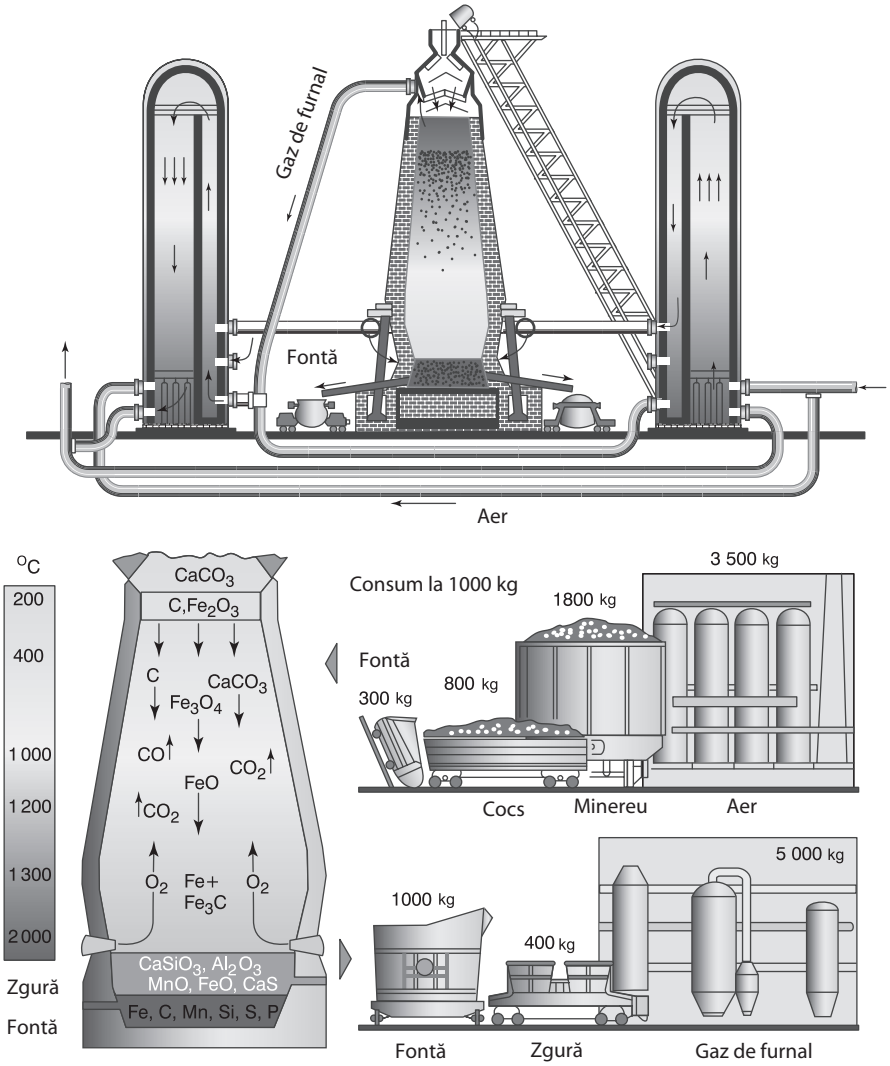


Fig. 4.5. Schema producerii fontei

$$SiO_{2(s.)} + CaCO_{3(s.)} = CaSiO_{3(s.)} + CO_{2(g)} - Q$$

Zgura este mai ușoară decât fonta și plutește la suprafață. De aceea este ușor de a scurge separat un strat de fontă lichidă și unul de zgură lichidă. Impuritățile de sulf și de fosfor în fontă influențează proprietățile acesteia.

Din fontă se confecționează piese care nu sunt supuse loviturilor: volanți, suporturi, carcase etc. O bună parte din fontă este totuși folosită la producerea oțelului, care este un aliaj mult mai necesar.

Pentru a transforma fonta în oțel, trebuie să se micșoreze (prin ardere) conținutul de carbon până la 0,5-2%. Oțelul se obține în convertizoare, suflând oxigen prin fonta topită, sau în cuptoare Martin.

Odată cu înlăturarea carbonului, în oțel se introduc adaosuri de metale și se obțin diferite tipuri de oțeluri, numite *aliate*.

Știați că...

În secolul al XX-lea, au început să fie utilizate oțeluri aliate cu adaosuri de crom, nichel, mangan, cobalt, crom, vanadiu, wolfram, titan ș.a. Un rol important îl au oțelurile de crom-nichel, în care cromul îi conferă oțelului duritate, iar nichelul – plasticitate. Astăzi, în lume se produc circa 500 de milioane de tone de oțel anual. Aproape 1/3 din masa Pământului o reprezintă fierul. Acesta este concentrat în nucleul Pământului, unde temperatura este de +5400°C.

EVALUARE

1. Comparați fonta și oțelul după compoziție și proprietăți și deduceți prin ce se deosebesc.

2. Explicați ce reacții chimice se produc în furnal atunci când se reduce fierul din minereu, având ca exemplu magnetitul.

3. Explicați de ce, în procesul care are loc în furnal, nu se poate utiliza cărbunele de pământ. Care este rolul cocsului?

4. Evidențiați principiile științifice generale ale industriilor chimice care se respectă în procesul din furnal. Care dintre ele contribuie la sporirea vitezei de reacție a acestui proces?

5. Minereul de fier conține oxid de fier (III) în proporție de 90% și oxid de siliciu în proporție de 10%. Calculați părțile de masă de fier și siliciu în minereu.

6. Calculați masa fontei care poate fi obținută din 100 t de hematit Fe_2O_3, cu partea de masă a impurităților de 10%, dacă fonta conține 95% de fier.

7. La arderea în curent de oxigen a 100 g de oțel, se formează 2,2 g de oxid de carbon (IV). Calculați partea de masă a carbonului în oțel.

8. Calculați volumul oxidului de carbon (II) necesar pentru reducerea a: a) 160 t de Fe_2O_3; b) 232 t de Fe_3O_4.

4.2.8. Producerea cimentului și a sticlei

Sticla, cimentul, ceramica, diferite materiale de construcție sunt fabricate în industria silicaților din silicați naturali.

Materia primă de bază a industriei silicaților este argila (în greacă – *keramon*). Ea are o calitate și o compoziție diferită. Caolinitul, de exemplu, are compoziția $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Noțiuni-cheie

- Ciment
- Sticlă
- Beton
- Cuptor cilindric

Producerea cimentului

Ca *materie primă* pentru obținerea cimentului se folosesc argila și calcarul, ce conțin oxid de siliciu SiO_2. În anumite cuptoare de formă cilindrică, înclinate, a căror lungime atinge 200 m și lățimea 5 m, se calcinează amestecul de argilă și calcar. Cuptorul se rotește

Știați că...

Cimentul Portland are această denumire datorită asemănării și proprietăților comune cu piatra care se extrage lângă orașul Portland din Anglia. În anul 1824, pietrarul englez Joseph Aspdin a obținut un brevet de producere a acestui ciment. În prezent, există diferite tipuri de ciment: cu aglutinare rapidă, expansiv, rezistent la ger, rezistent la temperaturi înalte.

încet, iar amestecul se mișcă treptat în jos, în direcția curentului de gaze încinse (contracurentul!). Se folosește combustibil gazos sau solid pulverizat. În acest proces se produce o reacție chimică complexă. Ea poate fi prezentată succint în trei etape.

1. Deshidratarea caolinitului:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t^o} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$$

2. Descompunerea calcarului:

$$CaCO_3 \overset{t^o}{=} CaO + CO_2\uparrow$$

3. Formarea silicaților și aluminaților de calciu:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$
$$CaO + Al_2O_3 = Ca(AlO_2)_2$$

Bucățile mari contopite de ciment se mărunțesc până la o pulbere fină. Acesta este procesul de obținere a cimentului Portland. La amestecarea cimentului cu apă se formează o pastă de ciment. Dacă în acesta se adaugă piatră mărunțită și nisip, se formează un material de construcție numit *beton*. Introducerea carcaselor din bare de metal în beton permite obținerea *betonului armat*.

Fabricarea sticlei

După compoziția și proprietățile sale, sticla poate fi: obișnuită, greu fuzibilă, de cristal, de cuarț. Pentru fabricarea *sticlei obișnuite* se folosesc nisipul de cuarț (SiO_2), soda (Na_2CO_3), calcarul ($CaCO_3$), sarea lui Glauber ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Aceste substanțe se amestecă și se încălzesc până la 1500°C în cuptoare speciale. În acest caz, se formează un aliaj din silicați de sodiu și calciu după reacțiile:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$

Sarcini imediate

Informați-vă dacă în Republica Moldova există fabrici de producere a sticlei și cimentului. Ce fel de sticlă și ciment se produc la aceste fabrici?

Sticla obișnuită are compoziția: $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

Sticla greu fuzibilă se obține înlocuind soda cu potasă K_2CO_3. Compoziția ei este $K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Ea are un coeficient de dilatare la încălzire foarte mic.

Sticla de cristal $K_2O \cdot PbO \cdot 6SiO_2$ se obține pe baza potasei K_2CO_3 și a oxidului de plumb (II). Din ea se confecționează lentile, prisme, veselă.

Sticla de cuarț se obține din nisipul de cuarț topit. Ea permite să treacă razele ultraviolete, de aceea din ea se fabrică lămpi de cuarț, folosite în medicină. Sticla de cuarț se dilată puțin la încălzire, de aceea vesela de laborator fabricată din acest material poate fi încălzită la flacăra deschisă a arzătorului de gaz și poate fi răcită brusc fără a suferi modificări.

Articolele din masa de sticlă topită se fabrică prin suflare (vase, becuri), prin presare (nasturi), prin laminare (sticlă pentru oglinzi), prin tragere (foi, tuburi și baghete de sticlă).

Din tipuri speciale de sticlă se fabrică fibre și țesături. Obiectele confecționate din poliester armat cu fibră de sticlă sunt rezistente ca oțelul și nu se tem de coroziune.

Știați că...

Sticla colorată se obține adăugând la materia primă oxizi ai diferitelor metale:
– albastru – oxid de cobalt (II);
– verde – oxid de crom (III);
– albastru-verzui – oxid de cupru (II);
– rubin (roșu) – aur cu dispersie fină.

EVALUARE

1. Ce proprietăți ale argilei stau la baza producerii confecțiilor ceramice?
2. Comparați reacțiile chimice prin care se obțin: a) sticla obișnuită; b) sticla termostabilă; c) sticla de cristal; d) sticla de cuarț. Care dintre aceste tipuri de sticlă este cea mai simplă după compoziție?
3. Cărămida silicioasă se produce din nisip alb și din var stins și prezintă grăuncioare de cuarț, întărite cu silicat de calciu. Alcătuiți ecuația reacției care are loc la producerea cărămidei albe. Încercați să exprimați compoziția acesteia ca sumă de oxizi.
4. Explicați ce se întâmplă cu argila în timpul calcinării ei, bazându-vă pe compoziția sa.
5. Explicați ce proprietăți ale cimentului stau la baza aplicării lui.
6. Din timpurile străvechi, producătorii de sticlă foloseau mineralul piroluzit MnO_2 pentru a da culoare verde sticlei, ce conține impurități de fier. De aceea piroluzitul a fost numit și „săpun de sticlă". În anul 1774, Carl Scheele și alți savanți au obținut metalul *mangan* prin calcinarea piroluzitului cu cărbune. Calculați volumul (c.n.) oxidului de carbon (IV) care se elimină la obținerea a 55 g de mangan prin această metodă.

4.2.9. Produse petroliere. Procese chimice de obținere

Noțiuni-cheie

- Coloană de rectificare
- Scară octanică
- Cracare termică
- Cracare catalitică

Masa organică totală a petrolului este de cca 98%. *Compoziția* lui după elemente este următoarea:

C	83%
N	13%
O+N	0,2-0,3%
S	0,1-0,7%
cenușă	0,1-0,5%
inclusiv metale	0,01%

Petrolul reprezintă un amestec de hidrocarburi. În compoziția lui intră mai bine de 150 de hidrocarburi diferite. Peste jumătate dintre acestea sunt hidrocarburi lichide saturate, o altă jumătate sunt arene: benzenul, toluenul și xilenul.

Fiecare substanță din compoziția petrolului are temperatura sa de fierbere. Cu cât masa moleculară este mai mare, cu atât mai înaltă este temperatura de fierbere a substanței.

a) Prelucrarea petrolului. Principiul distilării fracționate

Prima etapă de prelucrare a petrolului cuprinde următoarele faze: se aduce petrolul la fierbere, se urmărește temperatura și se adună vaporii în recipiente speciale. În fiecare recipient se găsește lichidul care fierbe la o anumită temperatură. Acest procedeu se numește *distilare*.

Astfel, prima etapă de prelucrare a petrolului constă în separarea lui pe fracții. Amestecurile de substanțe cu temperaturi de fierbere și cu mase moleculare apropiate se numesc *fracții*.

Instalația pentru distilarea continuă a petrolului *(fig. 4.6)* este alcătuită dintr-un cuptor pentru încălzirea petrolului și o coloană de rectificare. Cuptorul se încălzește datorită arderii păcurii sau gazului. În serpentină petrolul se încălzește până la 320-350°C (nu mai mult!). La temperaturi mai înalte, începe scindarea nedorită a moleculelor.

Coloana de rectificare este un aparat cilindric de oțel cu înălțimea de aproape 40 m. În interior are câteva zeci de diafragme orizontale cu orificii numite *talere*. Vaporii de petrol

ajung în coloană și se ridică în sus. Aceștia trec prin orificiile din talere, se răcesc treptat la mișcarea în sus și se lichefiază parțial.

Hidrocarburile mai grele sunt mai puțin volatile și se lichefiază pe primele talere. Astfel, se formează prima fracție – *motorina* C_{13}–C_{18}. Hidrocarburile mai volatile C_{12}–C_{15} se adună mai sus și se formează a doua fracție – *petrolul lampant*. Și mai sus se adună a treia fracție – C_8–C_{14}, *ligroina*. Cele mai volatile hidrocarburi C_5–C_{11} intră în compoziția vaporilor din coloană, trec prin refrigerent și, după condensare, formează *benzina*. O parte din benzină se reîntoarce în coloană. Aceasta contribuie la răcirea și la condensarea gazelor ce se ridică în sus.

Toate aceste fracții se numesc *produse de distilare deschisă*.

Fracția lichidă a petrolului supraîncălzit, care nu fierbe la 350°C, se scurge în partea de jos a coloanei, formând *păcura neagră*; pentru „a distila" cât mai complet hidrocarburile dizolvate în păcură, vaporii încălziți se direcționează în partea de jos, spre păcură.

Din *păcură* se pot obține multe substanțe prețioase, însă aceasta se descompune la o temperatură de peste 350°C. Tehnologii au aplicat proprietatea substanțelor de a fierbe la temperaturi mai joase și presiune redusă. De aceea păcura se distilează în coloane de rectificare în vid, obținându-se *uleiuri lubrifiante*, parafină, vaselină *(fig. 4.6)*. Ceea ce nu se distilează se numește *zgură*. Aceasta se folosește la asfaltarea drumurilor.

Cantitatea de benzină obținută prin rectificarea petrolului nu este suficientă. În plus, trebuie ameliorată calitatea ei, a o face rezistentă la explozii.

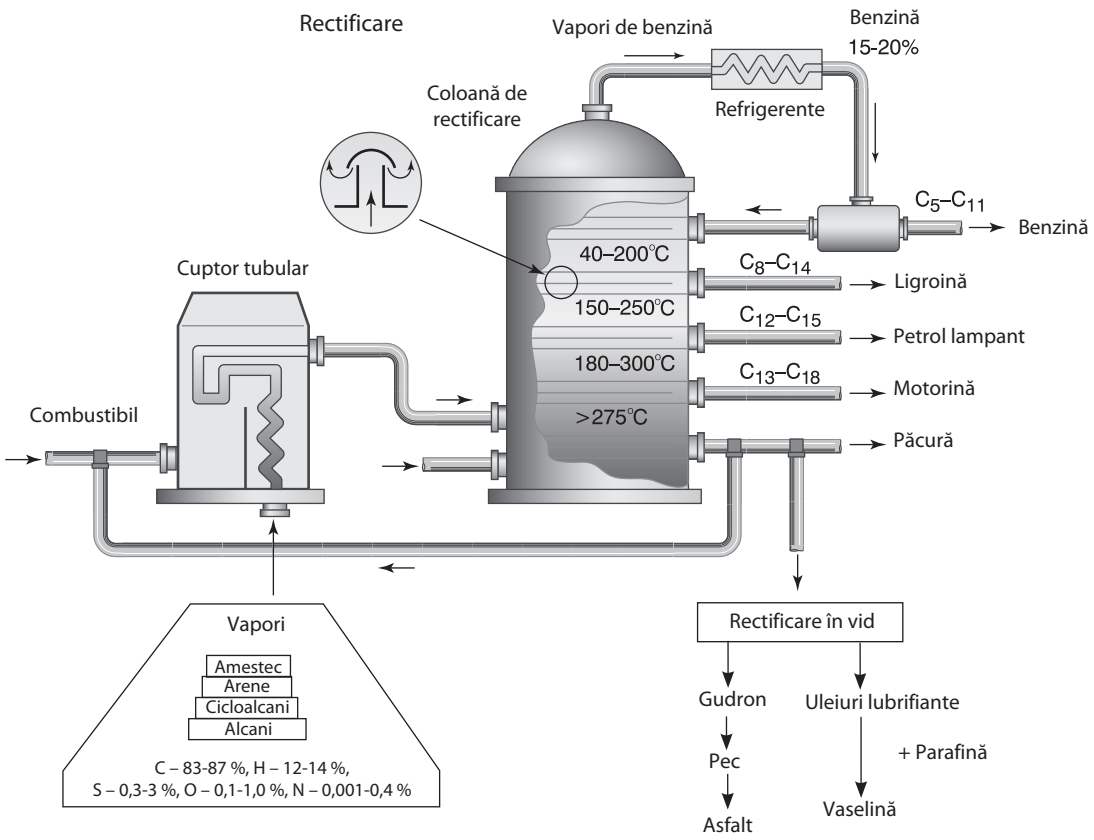


Fig. 4.6. Prelucrarea petrolului

Pentru a caracteriza rezistența la explozii (stabilitatea la detonație) a benzinei a fost elaborată *scara octanică.*

Izooctanul C_8H_{18} (2, 2, 4 – trimetil pentan) are cea mai înaltă stabilitate la detonare și de aceea i-a fost atribuită valoarea de 100 (*cifra octanică*). N-Heptanul, care detonează cel mai ușor, are cifra octanică 0. Amestecul de heptan și izooctan are cifra octanică egală cu partea de masă a izooctanului care se conține în el:

n-heptan	0	24%	5%
izooctan	100%	76%	95%
cifra octanică	100	76	95

Folosind această scară, se determină cifrele octanice ale benzinei. De exemplu, benzina 95 are cifra octanică 95. Aceasta înseamnă că ea admite aceeași comprimare (fără detonare) în cilindrul motoarelor ca și amestecul de 95% de izooctan și 5% de n-heptan.

Pentru a obține cantități considerabile de benzină, este necesar să realizăm transformarea în benzină a petrolului lampant, a ligroinei, a păcurii și a motorinei.

În coloana de rectificare nu se admite ridicarea temperaturii mai sus de 350°C, deoarece moleculele hidrocarburilor vor începe să se descompună.

** *Cracarea*. Dacă am supune petrolul prelucrării termice la temperatura de 400-700°C, atunci hidrocarburile petrolului s-ar descompune în molecule mai mici, fenomen numit *cracare*. Astfel, a apărut o altă metodă importantă de prelucrare a petrolului – *cracarea termică*. Procesul de cracare poate fi descris în felul următor:

$$\underset{\text{hexadecan}}{C_{16}H_{34}} \rightarrow \underset{\text{octan}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{octenă}}{C_8H_{16}}$$

Catena de carbon se scindează în continuare, cu formarea unor hidrocarburi mai inferioare. Scindarea legăturii chimice are loc preponderent la mijlocul catenei, dat fiind că aici legătura e mai slabă. De exemplu, n-octanul (deasupra legăturilor sunt indicate energiile lor, kJ/mol) se va descompune în butan și butenă:

$$CH_3 \overset{335}{—} CH_2 \overset{322}{—} CH_2 \overset{314}{—} CH_2 \overset{310}{—} CH_2 \overset{314}{—} CH_2 \overset{322}{—} CH_2 \overset{335}{—} CH_3$$

$$\underset{\text{butan}}{C_8H_{18}} \rightarrow \underset{\text{butan}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{butenă}}{C_4H_8}$$

În continuare, o bună parte din butan se descompune în etan și etenă:

$$\underset{\text{butan}}{C_4H_{10}} \rightarrow \underset{\text{etan}}{C_2H_6} + \underset{\text{etenă}}{C_2H_4}$$

Parțial este posibilă și o scindare nesimetrică: $\underset{\text{butan}}{C_4H_{10}} \rightarrow \underset{\text{metan}}{CH_4} + \underset{\text{propenă}}{C_3H_6}$

Astfel, în produșii de cracare apar alchene, în plus, se obțin hidrocarburi aromatice. Toate acestea duc la ridicarea cifrei octanice.

Cracarea termică se efectuează într-un cuptor tubular. Prin cuptor se trec produșii petrolieri, de exemplu, păcura, la temperatura de 470-550°C și sub o presiune de câțiva megapascali (20-30 atm.), pentru ca hidrocarburile ușoare să rămână în stare lichidă. Produșii de cracare sunt canalizați spre coloana de rectificare, pentru separare. Prin metoda cracării termice se obține o cantitate suplimentară de benzină. Cel mai mare neajuns al acestui tip de benzină este instabilitatea ei la păstrare (oxidarea, polimerizarea). Pentru a înlătura acest neajuns, în benzină se adaugă antioxidanți.

La temperaturi ridicate de 650-670°C se efectuează cracarea *(piroliza)* pentru obținerea hidrocarburilor nesaturate gazoase.

Știați că...

Petrolul era cunoscut încă din Antichitate și se folosea pentru iluminare și încălzire. În anul 1854, prin distilare și purificare, din petrol a început să se obțină petrol lampant. Lampa cu petrol lampant a servit mai bine de o sută de ani ca sursă unică de lumină.
În anul 1900, extragerea petrolului în toată lumea constituia 20 de milioane de tone, iar în prezent – mai bine de trei miliarde de tone. O mare parte din petrol (80-90%) se folosește în calitate de combustibil și materiale lubrifiante și numai 8% se consumă pentru obținerea unor substanțe organice.
Aproape toate tipurile de transport – avioane, vapoare, automobile – utilizează produsele petroliere.
Din cele 8% de petrol se obțin polimeri, cauciucuri, fibre sintetice, detergenți, îngrășăminte, medicamente și alte produse.
Cu toate că actualmente se studiază posibilitatea folosirii și altor surse de energie, deocamdată petrolul rămâne principala sursă de energie.
Se poate afirma că bunăstarea civilizației contemporane este bazată pe petrol. Din cauza petrolului au loc multe războaie deschise și secrete. Economia tuturor țărilor depinde de petrol mai mult decât de oricare alt produs.

Cracarea catalitică decurge în prezența aluminosilicaților naturali sau sintetici, utilizați în calitate de catalizatori. Procesul are loc la temperaturi mai joase de 450-500°C, dar cu o viteză mai mare. În acest caz, se obține benzină de o calitate mai înaltă. Ridicarea cifrei octanice a acestui tip de benzină se datorează izomerizării alcanilor: din alcani liniari se obțin produși ramificați, de exemplu:

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 \rightarrow CH_3–CH(CH_3)–CH_2–CH_2–CH_3$$

b) Produsele petroliere și protecția mediului

Cracarea este un proces de prelucrare a fracțiilor petroliere. În funcție de condițiile efectuării, cracarea este însoțită de *reformarea* și de *hidrorafinarea* produselor petroliere.

Reformarea (din engl. *reforming*) benzinei este procesul care decurge în prezența unui catalizator (platină) și conduce la transformarea alcanilor liniari și ramificați în hidrocarburi aromatice. În acest caz, crește considerabil cifra octanică a combustibilului.

Hidrorafinarea este prelucrarea produselor petroliere cu hidrogen la presiune și încălzire, în prezența unui catalizator. Totodată, substanțele organice cu azot și sulf se descompun și se formează sulfura de hidrogen H_2S și amoniacul NH_3.

Această prelucrare complexă a petrolului asigură folosirea lui integrală și contribuie la protecția mediului înconjurător.

Prelucrarea complexă a petrolului este procesul în urma căruia din petrol se extrag toate componentele importante care, la rândul lor, se folosesc în calitate de combustibil și materie primă pentru industria chimică. Din sulfură de hidrogen se obține sulf și acid sulfuric, care se folosește la rafinarea petrolului. Din amoniac se obține sulfat de amoniu, care este un îngrășământ prețios. Din cenușa petrolului se obțin, prin metode hidrocatalitice, metale rare: vanadiu, nichel, titan, cupru, staniu ș.a.

Formarea oxizilor de sulf și de azot în timpul funcționării motoarelor mijloacelor de transport duce la poluarea gravă a mediului ambiant. De aceea hidrorafinarea produselor petroliere este foarte importantă.

Este important să fie bine gestionată transportarea petrolului brut la uzinele de prelucrare, precum și transportarea produselor petroliere către consumatori.

Anual în ocean ajung circa 5-10 milioane de tone de petrol și produse petroliere din cauza accidentelor de pe vasele marine și tancurile petroliere sau în procesul extragerii și prelucrării petrolului pe platformele marine. Este o daună ireparabilă pentru natură. Un litru de petrol poluează 40 000 de litri de apă. Pier peștii, animalele acvatice și păsările.

O parte mică (~5%) de petrol se dizolvă în apă, printre care și hidrocarburile aromatice. În apa de mare, acestea se transformă în compuși cu proprietăți cancerigene și mutagene.

Pentru combaterea acestor poluări se folosesc metode biochimice. Se cunosc peste 1 000 de microorganisme care au capacitatea de a prelucra hidrocarburile. De exemplu, culturile de drojdii din specia *Candida* se alimentează cu parafinele petrolului și dau o masă biologică (50%) ce conține proteine și vitamine.

4.2.10. Soluționarea problemelor de utilizare a deșeurilor și de ocrotire a mediului

În fiecare țară există cadrul legislativ care interzice poluarea cu substanțe nocive a apelor, aerului și solului. Reziduurile industriale trebuie purificate în prealabil. Sunt stabilite concentrațiile maxime admisibile pentru fiecare substanță, în miligrame la 1 litru de aer, de exemplu:

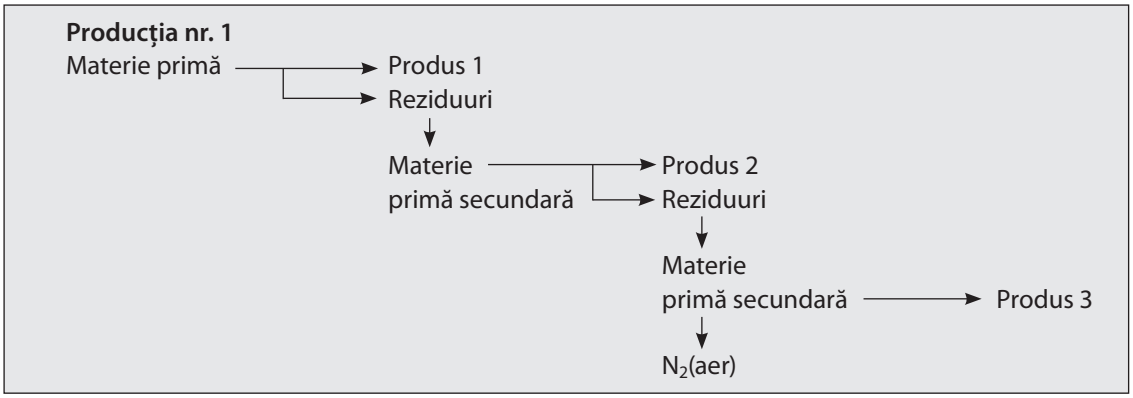
– amoniac – 0,02;
– benzină, gaz lampant – 0,3;
– arseniu – 0,0003;
– oxid de carbon (II) – 0,02;
– sulfură de hidrogen și sulfură de carbon – 0,01.

Există un control permanent asupra mediului înconjurător. Industriile poluante sunt penalizate sever: de la amenzi până la închiderea unor secții sau a întreprinderilor. Se reconstruiesc uzinele vechi, care nu mai asigură purificarea reziduurilor industriale. Noile uzine sunt proiectate și construite luându-se în considerare necesitatea protecției mediului ambiant împotriva poluării. Acest obiectiv major se poate realiza prin următoarele metode.

1. Introducerea *tehnologiilor fără reziduuri (schema 4.1)*, adică a unor astfel de procese de producere în care deșeurile industriale pot fi folosite în calitate de materie primă pentru alte procese.

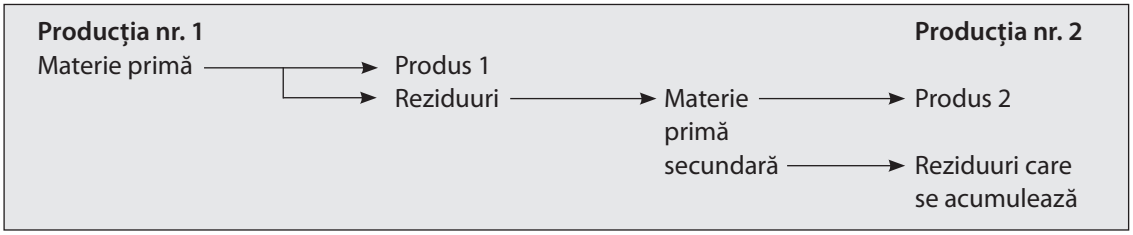
În mediul înconjurător pot fi aruncate, în cantități nu prea mari, doar substanțe care nu sunt nocive: apă purificată, oxid de carbon (IV), azot ș.a. Sunt posibile și alte tehnologii fără reziduuri *(schema 4.1)*.

Schema 4.1



2. Aplicarea *tehnologiilor cu reziduuri de acumulare*. În unele procese se formează reziduuri care nu pot fi folosite în continuare și astfel se acumulează *(schema 4.2)*.

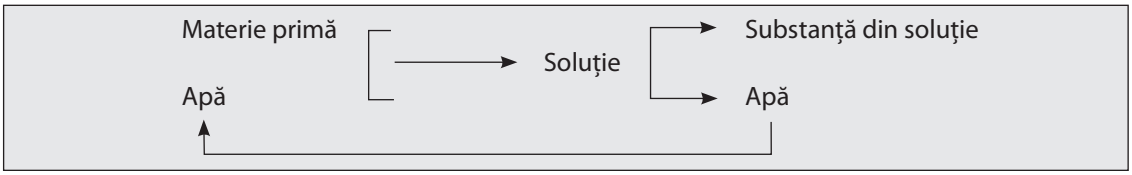
Schema 4.2



3. Aplicarea *sistemelor de circulație a apei (schema 4.3)*, unde apa pură este folosită pentru răcire (încălzire sau dizolvare). Totodată, apa se încălzește (se răcește sau formează soluție), mai apoi se răcește (se încălzește sau se evaporă din soluție), după care se folosește din nou, adică efectuează același lucru de mai multe ori. De aceea rareori se adaugă cantități proaspete de apă.

Trecerea la folosirea apei în ciclu închis (sisteme circulare închise) sau a altor materiale permite dezvoltarea industriei și economisirea materialelor necesare producerii.

Schema 4.3



EVALUARE

1. Arătați ecuațiile reacțiilor care stau la baza producerii varului nestins, numiți condițiile de realizare a lor în producere, explicați dacă acest proces de producere poate fi dirijat.

2. Alegeţi noțiunile ce corespund (din coloanele A și B) și argumentați-vă alegerea.

A	B
1. Utilizarea catalizatorului	I. Producerea varului nestins
2. Aplicarea presiunii optime	II. Producerea fontei și oțelului
3. Cuptor cilindric	III. Producerea cimentului și sticlei
4. Aparate de contact	IV. Producerea etanolului
5. Schimb de căldură	
6. Proces circular	
7. Contracurent	
8. Furnal	
9. Convertizor	

3. Calculați masa etanolului care poate fi obținut la hidratarea etilenei cu volumul de 448 m^3, dacă, la o singură trecere prin aparatul de contact, în etanol se transformă doar 5% din etanolul inițial. Indicați condițiile reacției.

4. În industria farmaceutică, la deshidratarea alcoolului etilic, dată fiind temperatura de 140°C, în prezența acidului sulfuric concentrat, se obține eter dietilic. Calculați volumul alcoolului etilic de 96% (densitatea 789,4 kg/m^3), care poate fi utilizat pentru obținerea a:

a) 740 kg de eter dietilic; b) 1 000 kg de eter dietilic.

5. Gazul de apă, obținut la gazificarea cocsului într-o instalație de acțiune periodică, constă din hidrogen (50%), oxid de carbon (IV) (38%), azot (5%), metan (0,5%) și sulfură de hidrogen (0,5%). Calculați părțile de masă ale carbonului, azotului, sulfului în cocs, care se transformă în gaz de apă, dacă dintr-o tonă de cocs se formează 1 500 m^3 de gaz de apă.

6. Pentru topirea unei tone de fontă obișnuită, ce conține 2% de mangan, 4% de siliciu, 2,5% de carbon, este necesară o tonă de cocs. În ce procese se consumă cocsul, dacă se consideră că minereul constă din oxid de fier (III), oxid de mangan (II), oxid de siliciu (IV). Calculați masa cocsului consumat în fiecare proces.

7. Arzând combustibil organic, omenirea anual aruncă în atmosferă 12 milioane de tone de oxid de azot (II). Ce masă de acid azotic poate fi obținută din această cantitate de NO, luând în considerare faptul că randamentul practic constituie 80%?

8. Varul nestins ars se aplică în construcție, obținându-se la calcinarea calcarului. Determinați partea de masă a componentei de bază (carbonat de calciu) în calcar, dacă la calcinarea a 5 kg s-a eliminat 1 m^3 de oxid de carbon (IV) *(c.n.)*.

NOȚIUNE DE ANALIZĂ CHIMICĂ

5

După studierea acestui capitol, veți fi capabili:
- să determinați obiectul și sarcinile chimiei analitice;
- să explicați noțiunile de *reactiv de grupă* și *reactiv specific*;
- să deosebiți o reacție chimică obișnuită de o reacție analitică;
- să interpretați noțiunile de *interferență* sau *specie jenantă;*
- să clasificați reactivii analitici.

Noțiuni-cheie
- Analiză chimică
- Reacție analitică
- Reactiv analitic
- Reactiv specific
- Reactiv de grupă

Orice material este constituit din elemente chimice. Compartimentul chimiei ce stabilește care dintre elementele chimice sau combinațiile lor și în ce raport se găsesc în materialul dat poartă numele de *chimie analitică.*

Totalitatea procedeelor și a tehnicilor folosite pentru obținerea informației despre componența calitativă și cantitativă a materialului analizat se numește *analiză chimică.*

Unele operații de analiză chimică sunt cunoscute din Antichitate. Cu toate acestea, noțiunea de *analiză chimică* a fost introdusă mult mai târziu, prin secolul al XVII-lea, de către englezul Robert Boyle. În spațiul românesc, primele noțiuni de analiză chimică au fost utilizate de Dimitrie Cantemir în *Descrierea Moldovei.*

În activitatea lor cotidiană, oamenii folosesc permanent operații de analiză chimică: zilnic, evaluează din ce este confecționat un obiect sau altul, determină masele prin cântărire sau măsoară volumele ingredientelor necesare pentru a prepara un sistem mai complex, evaluează aciditatea, conținutul de sare, zahăr, proprietățile multor preparate alimentare etc. Deseori oamenii desfășoară această activitate fără a-și da seama că efectuează o analiză chimică propriu-zisă. Fără îndoială, o acțiune de acest gen ar putea fi mai eficientă dacă ar fi cunoscute legitățile și factorii care stau la baza acestor procese.

Scurt istoric. Chimia analitică s-a constituit ca știință în decursul unui timp îndelungat, odată cu evoluția altor ramuri ale chimiei. Descoperirea unor legi fundamentale ale chimiei a favorizat efectuarea multor experiențe însoțite de măsurări și de analize chimice, a creat condiții de perfecționare a procedeelor de separare și de precipitare, de obținere a unor forme noi de substanțe, a generat numeroase întrebări despre starea atomilor în substanțe, despre gradul lor de oxidare, despre metodele sigure de identificare și determinare a conținutului lor în diferite sisteme.

Dezvoltarea relațiilor de producere, industrializarea, elaborarea tehnologiilor avansate, necesitatea obținerii noilor materiale au determinat crearea unor servicii responsabile de analiză a calității materiei prime folosite în producere și a produselor fabricate. Era necesară generalizarea și sistematizarea procedeelor folosite, argumentarea lor științifică, previziunea

Știați că...

Cuvântul *analitic* provine de la franțuzescul *analytique* și are semnificația de „care se bazează pe analiză".

comportamentului diferitelor forme de substanțe, elaborarea unor metode de analiză mai exacte, mai rapide, mai performante. Astfel s-au creat premisele apariției unui nou domeniu în chimie. Acest domeniu avea menirea să cuprindă toată informația despre analiza chimică și a fost numit *chimie analitică*.

! Chimia analitică este știința care dezvoltă bazele teoretice ale analizei chimice a substanțelor, elaborează metode de detectare, separare, identificare și de determinare cantitativă a elementelor chimice, a compușilor lor, precum și metode de stabilire a structurii chimice a substanțelor.

În conformitate cu această definiție, sarcinile chimiei analitice sunt:

- stabilirea compoziției chimice a sistemului analizat, care include detectarea și identificarea formelor prezente, determinarea cantității lor în amestecul analizat;
- determinarea structurii compușilor chimici;
- punerea în evidență a neuniformităților de pe suprafața sau în interiorul unui corp solid;
- cercetarea evoluției proceselor tehnologice.

Stabilirea compoziției chimice a sistemului analizat se efectuează la diferite nivele: *izotopic, atomar, elemental, ionic* și *molecular*. Spre exemplu, dacă substanța analizată este o magnetită Fe_3O_4, prin analiza elementelor, se stabilește că este constituită din fier și oxigen, iar prin analiza ionică, se stabilește că ea conține două tipuri de ioni, Fe^{2+} și Fe^{3+}. În gazele de eșapament, au fost găsite elementele C, O, S și H. Însă numai după o analiză moleculară se poate concretiza care dintre variantele posibile se găsește în sistemul analizat:

a) CO_2, CO, SO_2, H_2O; b) CO_2, SO_2, H_2O;

c) CO_2, CO, SO_2, H_2O, hidrocarburi; d) CO_2, SO_2, H_2O, hidrocarburi etc.

În funcție de scopul urmărit, chimia analitică este divizată în două compartimente: *chimia analitică calitativă* și *chimia analitică cantitativă*.

! Chimia analitică calitativă oferă informații despre varietatea componentelor unui sistem și răspunde la întrebarea „Ce conține acest sistem?".

O analiză calitativă include identificarea obiectului și detectarea componentelor lui.

Detectare înseamnă punerea în evidență a prezenței sau absenței unor componente în obiectul cercetat. *Identificarea* presupune stabilirea identității formei chimice analizate cu substanța sau cu forma deja cunoscută prin compararea proprietăților fizice și chimice. De exemplu, după fierberea unui volum de apă, a fost observată formarea unui precipitat alb. Folosind informațiile teoretice acumulate anterior, se poate conchide că, prin această operație, în apa supusă fierberii au fost detectați ioni a căror prezență condiționează duritatea temporară a apei. Aceștia pot fi Ca^{2+}, Mg^{2+} și HCO_3^-. Etapa de identificare are menirea să stabilească ce cationi sunt prezenți în apă: ambii sau doar unul dintre ei. Prin reacții de identificare se stabilește compoziția concretă.

Sarcini imediate

Prezența căror ioni în apă cauzează duritatea temporară a acesteia? Ce transformări au loc la fierberea apei dure?

Chimia analitică cantitativă oferă informații despre conținutul cantitativ al componentei într-un sistem și răspunde la întrebarea „Ce cantitate de componentă conține acest sistem?".

Sarcina principală a chimiei analitice este de a determina din ce este format sistemul sau obiectul analizat și ce cantități de componente conține.

5.1. Reacțiile analitice. Semnalul analitic

Reacțiile chimice folosite în scopul identificării, detectării, separării, mascării sau determinării unei componente (elemente, ioni, molecule etc.) din sistemul analizat sunt numite *reacții analitice*.

În condițiile reacției analitice, în substanță se produce modificarea unor proprietăți ale acesteia: schimbarea culorii, formarea unui precipitat, eliminarea unui gaz. Aceste modificări, ce pot fi observate cu ochiul liber sau înregistrate cu ajutorul unor aparate, reprezintă așa-numitul *semnal analitic*. Astfel, semnalul analitic este purtătorul informației despre compoziția calitativă și cantitativă a sistemului analizat.

Sunt cunoscute diferite metode de înregistrare a semnalului analitic. Spre exemplu, schimbarea culorii indicatorilor acido-bazici la concentrații diferite ale ionilor de hidrogen sau apariția nuanței roșii la tratarea unei sări de fier (III) cu sulfocianură de potasiu pot fi observate cu ochiul liber.

În soluțiile colorate, schimbarea mediului unui sistem poate fi înregistrată cu ajutorul unui electrod de sticlă. Posibilitatea de a înregistra semnalul analitic este determinată de *sensibilitatea reacției analitice*. Întrucât intensitatea semnalului analitic depinde de concentrația componentului, este firesc că, odată cu micșorarea acesteia, se va micșora și intensitatea semnalului. Cel mai mic conținut al componentei de determinat, care mai provoacă un semnal analitic detectabil prin metoda dată, se numește *limită de detecție*. Cu cât este mai mică limita de detecție, cu atât reacția analitică este mai sensibilă.

Posibilitatea apariției semnalului analitic depinde de concentrația componentei analizate.

O altă caracteristică a reacției analitice și, prin urmare, a semnalului analitic este *selectivitatea*. Semnale analitice asemănătoare pot fi înregistrate în urma reacțiilor analitice a mai multor specii. De exemplu, în cazul tratării clorurii de bariu și a clorurii de calciu cu acid sulfuric în concentrații superioare limitei de detecție, semnalele analitice sunt asemănătoare pentru ambii ioni de Ba^{2+} și de Ca^{2+}. Am putea extinde acest grup, dacă am încerca aceeași experiență cu ioni de stronțiu sau de plumb. În asemenea caz, reacția analitică *nu este selectivă*. Unul și același semnal analitic este manifestat nu de un singur ion, ci de o grupă de ioni. O asemenea reacție (sau un asemenea semnal) nu este selectivă și este calificată ca *reacție analitică pentru o grupă de ioni*.

În cazul în care reacția analitică poate fi efectuată numai pentru un singur ion, ea este selectivă și se numește *reacție analitică specifică*. Colorația roșie a soluției în reacția de identificare a fierului apare numai atunci când soluția de Fe^{3+} este tratată cu o sulfocianură. Această reacție este selectivă. Ea nu poate fi confundată cu altele. Selectivitatea unei reacții analitice este, prin urmare, un parametru invers proporțional numărului de ioni care provoacă același semnal analitic. Ionii care manifestă un semnal analitic analog cu cel al ionului studiat sunt calificați ca *specii care împiedică analiza, ioni jenanți* sau *ioni care prezintă interferențe*.

5.1.1. Reactivi analitici

Substanța care, fiind adăugată la sistemul analizat, dă naștere la o reacție analitică se numește *reactiv analitic*.

Natura reactivilor analitici este foarte variată. Acidul sulfuric, care formează cu ionii de Ba^{2+} și Ca^{2+} precipitate albe, și sulfocianura de potasiu, care formează cu ionii de Fe^{3+} un compus de culoare roșie, pot fi considerați drept reactivi analitici.

Există *reactivi analitici de grupă* și *reactivi analitici selectivi* sau *specifici*. Această clasificare se face în conformitate cu caracterul reacției analitice provocate de reactivul dat. Unul și același reactiv poate să-și schimbe caracterul în funcție de ionul analizat. Hidroxidul de potasiu este un reactiv specific pentru identificarea ionului de amoniu:

$$NH_4Cl + KOH \overset{t^o}{=} KCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

În același timp, el este și un reactiv de grupă pentru ionii Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}. Din soluțiile acestor ioni, la tratarea cu KOH, se precipită hidroxizii respectivi.

Reactivii specifici interacționează cu un singur ion, generând semnalul analitic respectiv, și sunt folosiți preponderent pentru identificarea ionilor.

Reactivii de grupă provoacă (în aceleași condiții) cu o grupă de ioni, semnale analitice asemănătoare. Aceștia se folosesc pentru:

- detectarea prezenței cationilor din grupa analitică dată;
- separarea ionilor din grupa analitică dată în timpul analizei sistematice;
- preconcentrarea urmelor de specii respective;
- separarea ionilor care împiedică identificarea altor ioni.

Numărul reacțiilor și reactivilor selectivi este foarte redus, de aceea, în practică, se aplică procedee speciale pentru a înlătura sau a reduce influența componentelor jenante:

- înlăturarea prin separare a componentei ce prezintă interferențe (de exemplu, precipitarea sau extracția);
- înlăturarea (suprimarea) influenței jenante a componentei în interiorul aceluiași sistem (prin mascare).

Mascarea este procesul de trecere a componentelor jenante într-o formă chimică, în care acestea nu vor manifesta reacții caracteristice cu reactivul analitic în cauză. Pentru aceasta se folosesc, de obicei, reacții de formare a compușilor coordinativi sau de schimbare a gradului de oxidare.

EVALUARE

1. Explicați aria de cercetare a chimiei analitice.
2. Formulați scopul unei analize chimice.
3. Prin ce se deosebește analiza calitativă de analiza cantitativă?
4. Identificați esența semnalului analitic. Ce modalități de înregistrare a semnalului analitic cunoașteți?
5. Caracterizați specificul unei reacții analitice.
6. Ce sunt reactivii analitici de grupă? Dați exemple.
7. Descrieți deosebirile dintre reactivii specifici și reactivii de grupă.
8. Explicați ce este limita de detecție a unei reacții analitice.
9. Comparați noțiunile *detectare* și *identificare*.
10. Indicați condițiile de efectuare a reacțiilor analitice.
11. Explicați de ce, pentru efectuarea unor reacții analitice, sistemele reactante sunt încălzite.
12. Determinați cauza depunerii calcarului pe pereții ceainicului.

5.2. Soluțiile. Compoziția și concentrația soluțiilor

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să conștientizați deosebirea dintre soluțiile nesaturate, saturate, suprasaturate;
- să identificați noțiunile de *concentrație molară, **concentrație molară a echivalentului, **titrul soluției;*
- să aplicați algoritmii de calcul pentru diferite tipuri de concentrații;
- să corelați diferitele modalități de exprimare a concentrațiilor soluțiilor;
- să determinați prin calcule masa unei substanțe chimice necesară pentru a prepara o soluție cu volumul și concentrația dată.

5.2.1. Tipuri de soluții

! Un sistem omogen format din două sau mai multe substanțe (componente) sau din produșii de interacțiune a acestora se numește *soluție*.

Noțiuni-cheie
- Solut
- Solvent
- Soluție saturată
- Soluție nesaturată
- Partea de masă a substanței dizolvate
- Concentrație molară

Soluția poate fi preparată prin dizolvarea unui compus chimic, numit *substanță dizolvată* sau *solut*, într-o altă substanță, numită *solvent* (*dizolvant*). Se consideră solvent substanța care are aceeași stare de agregare ca și soluția și se conține în cantitate mai mare decât celelalte componente. De exemplu, în soluția formată din 80 g de acetonă și 20 g de apă, acetona este solventul și apa este solutul. Dacă se amestecă 40 g de acetonă și 60 g de apă, solventul este apa, iar solutul – acetona. Soluția formată din 50 g de acetonă și 50 g de apă poate fi considerată și soluție de apă în acetonă, și soluție de acetonă în apă. În realitate însă, mai des apa este considerată solvent. Din aceste motive, chiar și în cazul în care masa apei este mai mică decât masa solutului, se admite că se formează o soluție apoasă. În cazul soluțiilor apoase preparate din substanțe solide, drept solvent este considerată anume apa.

Soluțiile pot fi *lichide, gazoase* sau *solide*.

Sarcini imediate

Dați exemple de soluții de lichide în lichide, de gaze în lichide, de substanțe solide în lichide, de substanțe solide în solide.

În soluțiile lichide, se pot folosi drept solvenți apa, alcoolii, acetona și alte substanțe organice lichide.

Aerul reprezintă o soluție gazoasă, în care azotul este considerat solvent, iar restul gazelor din aer (oxigenul, bioxidul de carbon etc.) sunt substanțe dizolvate în azot.

Aliajele sunt considerate soluții solide.

Pentru soluțiile lichide, cantitatea solutului nu poate depăși o anumită mărime-limită ce caracterizează solubilitatea substanței date. Solubilitatea depinde de natura solutului, a solventului și de temperatura sistemului. De regulă, solubilitatea crește odată cu mărirea temperaturii. De exemplu, în 100 g de apă, la 20°C, se dizolvă doar 36 g de clorură de sodiu, iar la 80°C – 38,4 g. Există însă și cazuri când solubilitatea scade odată cu creșterea temperaturii. Astfel, solubilitatea acetatului de calciu $Ca(CH_3COO)_2$ la 10°C este de 36 g în 100 g apă, iar la 80°C – de doar 33,5 g.

! Soluția în care nu mai poate fi dizolvată nici cea mai neînsemnată cantitate de solut în condițiile date se consideră *soluție saturată*.

Soluțiile saturate conțin cantitatea maximă de solut pentru temperatura dată, care corespunde solubilității. Dacă o soluție saturată la 50°C se răcește până la 20°C, atunci surplusul de solut se separă prin sedimentare, iar soluția rămâne saturată la temperatura de 20°C.

Uneori, la o răcire bruscă sau la scăderi nesemnificative ale temperaturii, nu are loc sedimentarea imediată a solutului. Astfel de soluții se numesc *suprasaturate*. Ele conțin o cantitate de substanță dizolvată care depășește solubilitatea acestei substanțe la temperatura dată. Soluțiile suprasaturate sunt instabile. Dacă într-o asemenea soluție se introduce un cristal de substanță dizolvată sau dacă soluția se agită, cantitatea de substanță care depășește solubilitatea se precipită.

Soluțiile care conțin solut în cantități mai mici decât admite solubilitatea substanței în condițiile date se consideră soluții *nesaturate*.

Pentru evaluarea mai exactă a conținutului substanței dizolvate într-o soluție, se folosește noțiunea de *concentrație*.

5.2.2. Metode de exprimare a compoziției și concentrației soluțiilor

Concentrația unei soluții este expresia numerică ce arată conținutul substanței dizolvate (solutului) într-un anumit volum de soluție.

Modalitățile de exprimare a compoziției și concentrației soluțiilor sunt variate și depind de domeniul în care se aplică și de scopul urmărit. Mai des, compoziția soluțiilor se exprimă prin partea de masă a substanței dizolvate, iar concentrația lor – prin cantitatea de substanță, exprimată în moli, care se conține într-un litru de soluție.

Partea de masă a substanței dizolvate, exprimată în procente, reprezintă masa solutului care se conține în 100 g de soluție și se notează prin ω. Pentru calcularea părții de masă a substanței dizolvate, se folosește relația:

$$\omega(X),\% = \frac{m(X)}{m_{sol.}} \cdot 100\%, \qquad (5.1)$$

în care m(X) este masa substanței dizolvate (g) și $m_{sol.}$ – masa soluției, exprimate în grame. Masa soluției reprezintă suma maselor solutului și a solventului.

$$m_{sol.} = m(X) + m_{solvent} \qquad (5.2)$$

Deseori însă masa solventului nu este cunoscută. În aceste cazuri, masa soluției poate fi calculată din relația:

$$m_{sol.} = V_{sol.} \cdot \rho \qquad (5.3)$$

unde ρ este densitatea soluției exprimată în g/ml, iar $V_{sol.}$ – volumul ei (ml).

Conținutul substanței dizolvate într-o soluție poate fi exprimat prin *concentrație molară,* care se notează prin C_M și reprezintă cantitatea (numărul de moli) de substanță ce se conține într-un litru de soluție. Calcularea concentrației molare a unei soluții poate fi efectuat folosind relația matematică:

$$C_M(X) = \frac{\nu(X)}{V_{sol.}} \qquad (5.4)$$

unde ν(X) este cantitatea de substanță (mol), care se află în volumul $V_{sol.}$ de soluție, exprimat în litri. Concentrația molară se exprimă în mol/l.

Dacă masa substanței dizolvate se exprimă în grame, atunci concentrația molară poate fi calculată conform ecuației:

$$C_M(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{sol.}} \qquad (5.5)$$

unde $m(X)$ este masa substanței (g) dizolvate în volumul $V_{sol.}$ de soluție (l), iar $M(X)$ – masa molară a substanței X (g/mol).

Soluțiile care conțin 1 mol de substanță dizolvată într-un litru de soluție se numesc soluții *molare*, iar cele care, într-un litru, conțin 0,1, 0,01, 0,001 mol sunt numite, respectiv, *decimolare*, *centimolare* și *milimolare*. Soluțiile cu astfel de concentrații sunt utilizate mai frecvent în practica de laborator și în analiza chimică.

Exemplu: Calculați concentrația molară a clorurii de calciu în soluția preparată prin dizolvarea unei mase de $CaCl_2$, egală cu 2,7745 g, în 250 ml de soluție.

Rezolvare: Pentru calcule, se folosește formula *(5.5)*. Masa molară a clorurii de calciu $M(CaCl_2)$ = 110,98 g/mol. Volumul soluției preparate, exprimat în litri, alcătuiește 0,25 l. Prin urmare:

$$C_M(CaCl_2) = \frac{2{,}7745 \text{ g}}{110{,}98 \text{ g/mol} \cdot 0{,}25 \text{ l}} = 0{,}10 \text{ mol/l}$$

În practica de laborator, mai cu seamă la efectuarea analizelor chimice cantitative cu aplicarea metodelor volumetrice, se folosește noțiunea de *concentrație molară a echivalentului,* care se mai numește *concentrație normală.*

Un mol de echivalenți de orice substanță este un ansamblu de particule reale sau convenționale care interacționează, substituie sau corespunde cu un mol de ioni de hidrogen într-o reacție de neutralizare sau un mol de electroni într-o reacție de oxido-reducere.

Concentrația molară a echivalentului sau concentrația normală arată cantitatea de substanță, exprimată în moli echivalenți, care este dizolvată într-un litru de soluție. Ea se notează prin $C_M(f \cdot X)$ sau $C_N(X)$ și se calculează aplicând relația:

$$C_M(f \cdot X) = \frac{\nu(f \cdot X)}{V_{sol.}} \qquad (5.6)$$

unde $\nu(f \cdot X)$ este cantitatea de substanță (mol de echivalenți), $V_{sol.}$ – volumul soluției (l), f – factorul de echivalență.

Numărul care arată ce parte a unui mol de substanță reprezintă un mol de echivalenți se numește *factor de echivalență* și se notează prin *f.*

Dacă este cunoscută masa substanței dizolvate, exprimată în grame, atunci concentrația molară a echivalentului soluției se calculează conform ecuației:

$$C_M(f \cdot X) = \frac{m(X)}{M(f \cdot X) \cdot V_{sol.}} \qquad (5.7)$$

unde $m(X)$ este masa substanței (g), $M(f \cdot X)$ – masa molară a echivalentului substanței (g/mol echivalent), $V_{sol.}$ – volumul soluției, în litri.

Factorul de echivalență numeric poate fi reprezentat prin $1/n$. Valoarea lui n se determină în funcție de tipul reacției și de natura substanțelor reactante. În reacțiile acido-bazice, pentru acizi, n reprezintă numărul

Sarcini imediate

Explicați deosebirea dintre particula reală și particula convențională.

de ioni H^+ substituiți în molecula acidului, iar pentru baze – numărul de ioni OH^- substituiți în molecula bazei în reacție.

Este evident că valoarea factorilor de echivalență *f* ai acizilor monobazici și bazelor monoacide este egală cu 1, deoarece numărul de ioni H^+ sau de grupe OH^- substituite este egal cu 1.

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

$$HNO_3 + NH_4OH = NH_4NO_3 + H_2O$$

În funcție de reacția chimică ce are loc, acizii polibazici și bazele poliacide pot avea factori de echivalență diferiți. De exemplu, acidul sulfuric și hidroxidul de calciu pot interacționa în două moduri cu hidroxidul de sodiu și, respectiv, cu acidul clorhidric:

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$$

$$n(H^+) = 1, \quad f(H_2SO_4) = 1$$

$$Ca(OH)_2 + HCl = CaOHCl + H_2O$$

$$n(OH^-) = 1, \quad f(Ca(OH)_2) = 1$$

Remarcă

Acizii care conțin, în moleculele lor, mai mulți ioni de hidrogen disponibili pentru a fi substituiți se numesc *acizi polibazici*.

În acest caz, concentrația molară a acidului sulfuric și, respectiv, cea a hidroxidului de calciu vor fi egale cu concentrațiile normale:

$$C_M(H_2SO_4) = C_M(f \cdot H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(1 \cdot H_2SO_4) \cdot V_{sol.}} \quad (5.8)$$

$$C_M(Ca(OH)_2) = C_M(f \cdot Ca(OH)_2) = \frac{m(Ca(OH)_2)}{M(1 \cdot Ca(OH)_2) \cdot V_{sol.}} \quad (5.9)$$

Remarcă

Bazele care conțin în moleculele lor mai multe grupe hidroxil disponibile pentru a fi substituite se numesc *baze poliacide*.

Dacă în urma reacțiilor se obțin săruri neutre, factorii de echivalență ai acidului sulfuric și hidroxidului de calciu sunt egali cu 1/2:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$n(H^+) = 2, \quad f(H_2SO_4) = 1/2$$

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

$$n(OH^-) = 2, \quad f(Ca(OH)_2) = 1/2$$

La calcularea concentrațiilor soluțiilor se vor folosi relațiile:

$$C_M(1/2H_2SO_4) = C_N(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(1/2 \cdot H_2SO_4) \cdot V_{sol.}} \quad (5.10)$$

$$C_M(1/2Ca(OH)_2) = C_N(Ca(OH)_2) = \frac{m(Ca(OH)_2)}{M(1/2 \cdot Ca(OH)_2) \cdot V_{sol.}} \quad (5.11)$$

Acidul ortofosforic este un acid tribazic. El poate forma trei tipuri de săruri. În cazul formării dihidrogenofosfaților, în molecula acidului se substituie un ion de hidrogen, iar factorul de echivalență al acidului este 1:

$$NaOH + H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + H_2O$$

Dacă reacția se desfășoară cu formarea hidrogenofosfaților, factorul de echivalență *f* al H_3PO_4 este egal cu 1/2, deoarece se substituie doi ioni de hidrogen:

$$2NaOH + H_3PO_4 = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

În mod respectiv, în cazul formării fosfatului de sodiu, în urma interacțiunii acidului fosforic cu hidroxidul de sodiu, factorul de echivalență al acidului este 1/3:

$$3NaOH + H_3PO_4 = Na_3PO_4 + 3H_2O$$

Astfel, cunoscând specificul reacției, se stabilește factorul de echivalență pentru H_3PO_4 și poate fi calculată concentrația normală. Pentru ultima reacție, formula de calcul este:

$$C_M(1/3H_3PO_4) = C_N(H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{M(1/3 \cdot H_3PO_4) \cdot V_{sol.}} \quad (5.12)$$

În toate cazurile interacțiunii hidroxidului de sodiu cu acidul sulfuric sau fosforic, precum și a acidului clorhidric cu hidroxidul de sodiu sau de calciu, factorii de echivalență ai NaOH și HCl sunt egali cu 1.

Pentru săruri, *n* este produsul dintre numărul ionilor metalului din componența moleculară a sării și valența lor:

$$2Na_3PO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$$

$f(Na_3PO_4) = 1/(3 \cdot 1) = 1/3$; $f(CaCl_2) = 1/(1 \cdot 2) = 1/2$;

$f(Ca_3(PO_4)_2) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$; $f(NaCl) = 1/(1 \cdot 1) = 1$.

Sarcini imediate

**Scrieți ecuațiile reacțiilor posibile ale acidului fosforic cu hidroxidul de calciu și indicați factorii de echivalență ai H_3PO_4 în aceste reacții.

Factorul de echivalență al oxizilor este determinat prin împărțirea unității la numărul dublat al atomilor de oxigen din moleculă:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

$$f(P_2O_5) = 1/(5 \cdot 2) = 1/10.$$

Concentrația molară a echivalentului (sau concentrația normală) este folosită foarte des la calcularea rezultatelor analizei titrimetrice, bazate pe legea echivalenților.

Exemplu: Calculați masa sulfatului de magneziu cristalohidrat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ necesară pentru a prepara 100 ml de soluție cu concentrația molară a echivalentului (concentrația normală) de 0,1 mol echiv./l.

Rezolvare: Se stabilește factorul de echivalență *f* al sulfatului de magneziu cristalohidrat. Pentru $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $f = 1/2$, deoarece o moleculă conține un cation cu valența 2. Dat fiind că un mol de cristalohidrat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ conține un mol de $MgSO_4$, concentrația molară a echivalentului va fi calculată astfel:

$$C_M(1/2MgSO_4) = C_M(1/2MgSO_4 \cdot 7H_2O) = \frac{m(MgSO_4 \cdot 7H_2O)}{M(1/2 \cdot MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot V_{sol.}}$$

de unde:

$$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = C_M(1/2MgSO_4) \cdot M(1/2 \cdot MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot V_{sol}$$

Efectuând aplicațiile numerice, se calculează masa:

$$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 123,24 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ l} = 1,2324 \text{ g}$$

În chimia analitică, este folosită foarte des noțiunea de *titru al soluției,* care arată masa *(m)* substanței, exprimată în g, ce se conține într-un mililitru (cm^3) de soluție. Titrul soluției substanței *X* se notează prin *T(X)* și se calculează în felul următor:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{sol.}}, \text{ (g/ml)} \qquad (5.13)$$

unde *m(X)* este masa substanței *X* (g), $V_{sol.}$ – volumul soluției (ml).

Exprimarea concentrației prin titru este eficientă pentru cazurile determinărilor cantitative. Cunoscând volumul și titrul soluției, poate fi calculată masa substanței dizolvate.

$$m(X) = T(X) \cdot V_{sol.} \qquad (5.14)$$

Exemplu: Calculați titrul KOH, dacă în 250 ml de soluție se conțin 1,4565 g de hidroxid de potasiu.

Rezolvare: Efectuând aplicațiile numerice în expresia *(5.13),* se calculează titrul soluției:

$$T(KOH) = \frac{m(KOH)}{V_{sol.}} = \frac{1,4565 \text{ g}}{250 \text{ ml}} = 0,005826 \text{ g/ml}$$

Sarcini imediate

**Densitatea și titrul soluțiilor se exprimă în aceleași unități de măsură. Explicați deosebirea dintre aceste noțiuni.

Deseori, în calcule, sunt necesare treceri de la o modalitate de exprimare a concentrației soluțiilor la alta. În tabelul care urmează, sunt prezentate corelațiile dintre diferite tipuri de concentrații și formulele de recalculare a acestora.

Tabelul 5.1. ***Formulele de recalculare a compoziției și concentrației soluțiilor***

Modalitatea necesară de exprimare a conținutului substanței (X) dizolvate	***Modalitatea cunoscută de exprimare a conținutului substanței dizolvate***			
	Partea de masă $\omega(X)$, %	*Concentrația molară a moleculelor* $C_M(X)$, mol/l	*Concentrația molară a echivalentului* $C_M(f \cdot X) = C_N(X)$, mol/l	*Titrul* $T(X)$, g/ml
Partea de masă, $\omega(X)$, %	—	$\frac{C_M(X) \cdot M(X)}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_M(fX) \cdot M(fX)}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T(X) \cdot 100}{\rho}$
Concentrația molară a moleculelor $C_M(X)$, mol/l	$\frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(X)}{M(X)}$	—	$C_M(fX) \cdot f(X)$	$\frac{T(X) \cdot 1000}{M(X)}$
Concentrația molară a echivalentului $C_N = CM(f \cdot X)$, mol echiv./l	$\frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(X)}{M(f \cdot X)}$	$\frac{C_M(X)}{f(X)}$	—	$\frac{T(X) \cdot 1000}{f(X) \cdot M(X)}$
Titrul $T(X)$, g/ml	$\frac{\rho \cdot \omega(X)}{100}$	$\frac{C_M(X) \cdot M(X)}{1000}$	$\frac{C_M(fX) \cdot M(f \cdot X)}{1000}$	—

EVALUARE

1. Evidențiați caracteristicile unui sistem chimic omogen.
2. Numiți tipurile de soluții și arătați prin ce se deosebesc acestea.
3. Propuneți exemple de sisteme omogene gazoase, lichide, solide.
4. Formulați definiția soluției și numiți componentele ei.
5. Dați exemple de soluții saturate folosite în industria alimentară.
6. Numiți tipurile de soluții în funcție de starea lor de agregare și dați exemple.
7. Relevați deosebirile dintre soluțiile saturate și cele nesaturate.
8. Ce arată concentrația unei soluții și care sunt modalitățile uzuale de exprimare a concentrațiilor?
9. Cunoscând formulele inițiale, deduceți formulele de calcul ale concentrațiilor indicate în tabelul de mai sus.
****10.** Calculați partea de masă a sulfatului de cupru în soluția obținută la dizolvarea probei de piatră-vânătă ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) cu masa 5,00 g în 95 ml de apă.

Răspuns: $\omega(CuSO_4) = 3{,}2\%$.

11. Determinați masa (g) clorurii de sodiu și volumul de apă necesare pentru a prepara 300 g de soluție cu partea de masă a substanței dizolvate de 25%.

Răspuns: 75 g de clorură de sodiu și 225 ml de apă.

12. Determinați ce masă (g) de HCl se conține în 200 ml de soluție cu partea de masă a substanței dizolvate 15% și densitatea 1,072 g/ml.

Răspuns: 32,16 g de acid clorhidric.

13. Calculați masa (g) de NaOH care trebuie adăugat la 100 g de soluție cu partea de masă a hidroxidului de sodiu egală cu 10% pentru a obține o soluție cu partea de masă a substanței dizolvate egală cu 20%.

Răspuns: $m(NaOH) = 12{,}5$ g.

14. Calculați ce volum de apă trebuie adăugat la 100 ml de soluție de NaOH cu C_M(NaOH) = 0,2 mol/l pentru a prepara o soluție cu concentrația molară a NaOH egală cu 0,05 mol/l.

Răspuns: $V(H_2O)$ = 300 ml.

15. Determinați volumul de apă care trebuie adăugat la 2 000 g de soluție de acid fosforic cu partea de masă 40% și densitatea 1,25 g/ml pentru a prepara o soluție cu concentrația molară a H_3PO_4 egală cu 2,50 mol/l.

Răspuns: $V(H_2O)$ = 1665,32 ml.

16. Calculați partea de masă și concentrația molară a hidroxidului de sodiu în soluția care conține NaOH cu masa 4,00 g dizolvată într-un litru de soluție ($\rho_{sol.}$ = 1 g/ml).

Răspuns: C_M(NaOH) = 0,1 mol/l; ω(NaOH) = 0,4 %.

****17**. Calculați masa acidului sulfuric care se conține în 250 ml de soluție cu concentrația molară a echivalentului $C_M(1/2H_2SO_4)$ egală cu 0,15 mol/l.

Răspuns: $m(H_2SO_4)$ = 1,8375 g.

****18.** Calculați ce volum de apă trebuie adăugat la 200 ml de soluție cu titrul $T(KMnO_4)$ 0,004741 g/ml pentru a obține o soluție cu $C_M(1/5KMnO_4)$ egală cu 0,0500 mol echiv./l.

Răspuns: $V(H_2O)$ = 400 ml.

****19.** Calculați ce volum de soluție de acid oxalic cu concentrația normală 0,2000 mol echiv./l trebuie adăugat la 500 ml de soluție a aceluiași acid cu concentrația 0,0250 mol/l pentru a prepara o soluție de $H_2C_2O_4$ cu $C_M(1/2H_2C_2O_4)$ egală cu 0,1000 mol echiv./l.

Răspuns: $V(H_2C_2O_4)$ = 375 ml.

5.3. Teoria disociației electrolitice

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:

- să definiți procesul de disociere electrolitică;
- să clasificați electroliții în funcție de mărimea gradului de disociere a lor în soluții;
- să scrieți ecuațiile proceselor de disociere a electroliților;
- să prognozați sensul unor reacții care decurg în soluții și să scrieți ecuațiile acestor reacții;
- să identificați condițiile de desfășurare a unei reacții chimice în soluții.

Noțiuni-cheie

- Dizolvare
- Electrolit
- Electrolit tare
- Electrolit slab
- Disociație electrolitică
- Reacție de schimb ionic

5.3.1. Procese ce au loc la dizolvarea substanțelor în apă

Fiind dizolvate în apă, substanțele chimice manifestă proprietăți diferite. De exemplu, unele substanțe (acizi, baze, săruri) formează soluții care conduc curentul electric.

! Substanțele chimice ale căror soluții apoase și topituri conduc curentul electric se numesc *electroliți*.

Există o serie de substanțe chimice care sunt solubile în apă, dar soluțiile lor nu conduc curentul electric (zahărul, alcoolul, glicerolul, ureea etc.). Asemenea substanțe se numesc *neelectroliți*.

Cauza apariției conductibilității electrice în soluțiile de acizi, de baze și de săruri a fost explicată de fizicianul și chimistul suedez Svante August Arrhenius, care a elaborat teoria disociației (disocierii) electrolitice. Conform acestei teorii, moleculele unor substanțe,

SVANTE AUGUST ARRHENIUS
(1859-1927)
Fizician și chimist suedez. Autor al teoriei disociației electrolitice (1887). Premiul Nobel (1903).

în soluții, sub acțiunea moleculelor de solvent, se desfac în particule separate cu sarcini electrice, numite *ioni*. Acest fenomen se numește *disociație electrolitică*. Fiecare substanță formează, în timpul disocierii, două tipuri de ioni: cu sarcină pozitivă – *cationi* și cu sarcină negativă – *anioni*. În toate cazurile disociației electrolitice, suma sarcinilor cationilor este egală cu suma sarcinilor anionilor. Soluția în întregime este electroneutră.

Disociația electrolitică este un proces reversibil. Prin urmare, în soluția unui electrolit, se pot găsi concomitent ioni și molecule nedisociate. Prezența ionilor în soluție condiționează conductibilitatea electrică a acesteia.

Disociația electrolitică este procesul de desfacere a electroliților în ioni sub acțiunea moleculelor solventului sau în topituri.

În funcție de natura substanței și de concentrația ei, gradul de avansare a procesului de disociere poate fi diferit. În soluțiile diluate ale substanțelor cu legături ionice sau puternic polarizate, echilibrul este deplasat spre dreapta, adică aproape toate particulele din soluție sunt disociate în ioni. În acest caz, se recomandă să se omită semnul reversibilității. Acest mod de scriere a ecuației nu neagă însă caracterul reversibil al procesului de disociere, dar indică o deplasare aproape totală a echilibrului spre dreapta:

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

În cazul substanțelor cu legături covalente slab polarizate, disociația este mai puțin avansată. Concomitent cu formele ionice, în sistem este prezentă și forma moleculară. În ecuația reacției, această situație este ilustrată prin semnul reversibilității.

Sarcini imediate

Explicați de ce soluția de zahăr nu manifestă electroconductibilitate.

În funcție de gradul de disociere, electroliții se divizează în două grupe: electroliți tari și electroliți slabi.

a) *Electroliții tari* sunt substanțe cristaline cu rețea ionică (săruri solubile, alcalii) sau cu legături covalente ușor polarizabile. La dizolvarea lor, în rezultatul interacțiunii cu moleculele polare de apă, rețeaua cristalină se distruge, moleculele se ionizează și ionii trec în soluție: $HNO_3 = H^+ + NO_3^-$.

b) *Electroliții slabi* sunt substanțe cu legături covalente slab polarizate, care pot fi ionizate parțial. La dizolvarea acestora, interacțiunea dipol-dipol dintre moleculele substanței dizolvate și cele de apă nu se soldează întotdeauna cu formarea ionilor. O parte din molecule nu disociază în ioni: $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$.

Disocierea în trepte. În unele cazuri, desfacerea moleculelor în ioni poate avea loc în una sau în câteva trepte. De exemplu, acidul sulfuric disociază în două trepte:

$$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^- \text{ (prima treaptă)}$$
$$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-} \text{ (treapta a doua)}$$

În soluții apoase diluate, sărurile solubile se consideră completamente disociate.

5.3.2. Reacții în soluții de electroliți

Întrucât cele mai multe reacții analitice decurg în soluții, este evident că, în asemenea condiții, reacționează nu substanța dizolvată, ci speciile prezente în soluții. Compușii, care disociază, produc ioni și aceștia sunt particulele care pot interacționa. Reacția chimică poate fi finalizată, dacă în sistemul reactant se formează specii noi, care asigură deplasarea echilibrului existent spre dreapta. În caz contrar, se stabilește un echilibru ionic cu șanse egale de a fi deplasat spre dreapta sau spre stânga.

Particulele care apar în urma interacțiunii substanței dizolvate cu solventul și există în soluție se numesc *specii*.

Dacă la o soluție de clorură de potasiu se adaugă o soluție de nitrat de sodiu, am putea presupune că are loc o reacție redată prin ecuația:

$$KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl$$

La o examinare mai atentă, nu se constată însă schimbări calitative în acest sistem:

$$K^+ + Cl^- + Na^+ + NO_3^- = K^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^-$$

Prin urmare, nu se poate afirma că a avut loc o reacție chimică.

Un alt tablou se observă în cazul când, în locul nitratului de sodiu, se ia nitratul de argint:

$$KCl + AgNO_3 = KNO_3 + AgCl\downarrow$$

La amestecarea soluțiilor de clorură de potasiu și nitrat de argint, se obține un precipitat alb de clorură de argint. În sistem s-a produs o reacție chimică, condiționată de asocierea ionilor de argint și de clor și formarea unui produs greu solubil AgCl:

$$K^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- = K^+ + NO_3^- + AgCl\downarrow$$

Această formă de scriere a ecuației reacției se numește *ionică completă* (EIC), spre deosebire de cea precedentă, denumită *formă moleculară* (EM). În urma acestei transformări, s-a schimbat componența calitativă a sistemului, care conține speciile ionice K^+ și NO_3^-, precum și produsul puțin solubil AgCl. La reducerea termenilor prezenți în ambele părți ale ecuației precedente se obține *forma ionică redusă* (EIR):

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$$

Reacții de schimb ionic. În chimia analitică, sunt utilizate diferite tipuri de reacții chimice care se produc între ioni. Este important să fie cunoscute condițiile desfășurării lor și modul de scriere corectă a ecuațiilor respective.

Reacțiile de schimb ionic sunt cel mai des folosite în analiza chimică. Pentru ca o reacție de schimb să poată decurge până la capăt, este necesar ca unul dintre produși să fie eliminat din sfera reacției în formă de precipitat, de gaz sau să se formeze un electrolit slab.

a) *Formarea precipitatului.*

$BaCl_2 + H_2SO_4 = 2HCl + BaSO_4\downarrow$ — *ecuaţie în formă moleculară (EM)*

$Ba^{2+} + 2Cl^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2H^+ + 2Cl^- + BaSO_4\downarrow$ — *ecuaţie în formă ionică completă (EIC)*

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$ — *ecuaţie în formă ionică redusă (EIR)*

Semnalul analitic al acestei reacții este formarea unui precipitat alb de $BaSO_4$.

b) *Formarea unei substanțe slab disociate.* Drept exemplu poate servi reacția unui acid tare cu o bază tare (reacție de neutralizare):

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$
$$H^+ + Cl^- + K^+ + OH^- = Cl^- + K^+ + H_2O$$
$$H^+ + OH^- = H_2O$$

c) *Degajarea unui gaz.* În calitate de reacție de schimb, însoțită de degajarea unui gaz puțin solubil și de formarea unui electrolit slab, poate servi reacția de identificare a carbonaților:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- = 2Na^+ + 2Cl^- + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2O + CO_2\uparrow$$

La scrierea ecuațiilor unor reacții de dizolvare a precipitatelor, se ține cont de tăria electroliților și de solubilitatea substanțelor reactante. Ecuația procesului de dizolvare a hidroxidului de fier (III) în acid clorhidric are următorul aspect:

$$Fe(OH)_3\downarrow + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$
$$Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+ + 3Cl^- = Fe^{3+} + 3Cl^- + 3H_2O$$
$$Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$$

5.3.3. Concentrația ionilor în soluții

Fiind dizolvate în apă, unele substanțe rămân în soluție în formă de molecule hidratate, altele disociază în ioni.

Pentru neelectroliți specia existentă în soluție este molecula hidratată. Numărul de molecule hidratate care se află în întregul volum al soluției este egal cu numărul de molecule luate pentru dizolvare. Concentrația speciei în soluție este egală cu concentrația molară a substanței dizolvate, care este numită *concentrație analitică*.

Clorura de sodiu NaCl în soluții diluate disociază totalmente în ioni: $NaCl = Na^+ + Cl^-$.

Deoarece la disocierea unui mol de sare se obține câte un mol de ioni de Na^+ și Cl^-, concentrațiile molare ale ionilor vor fi egale cu concentrația molară a sării. Astfel, concentrația molară a fiecăruia dintre ionii Cl^- și Na^+ este egală cu concentrația analitică a clorurii de sodiu.

În cazul acidului sulfuric cu concentrația molară de 0,1 mol/l, la o disociere totală se va forma aceeași cantitate de ioni SO_4^{2-} și o cantitate dublă de ioni de hidrogen: $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$. Astfel, concentrația molară a ionilor de hidrogen, în cazul examinat, va fi de $(0{,}1 \cdot 2)$ mol/l, iar a ionului SO_4^{2-} – de 0,1 mol/l. Concentrația analitică a acidului sulfuric coincide cu valoarea concentrației molare a ionilor SO_4^{2-}, dar alcătuiește numai jumătate din concentrația molară a ionilor de hidrogen.

Pentru orice substanță K_nA_m totalmente disociabilă: $K_nA_m = nK^{m+} + mA^{n-}$
concentrațiile molare ale cationului și anionului pot fi exprimate prin concentrația analitică a substanței în felul următor:

$$C_M(K^{m+}) = nC_M(K_nA_m)$$
$$C_M(A^{n-}) = mC_M(K_nA_m)$$

Pentru substanțele parțial disociabile în soluții există specii atât ionice, cât și moleculare. Într-o soluție de acid acetic sunt cationi de hidrogen, anioni de acetat, precum și molecule nedisociate de acid. Prin urmare, concentrația analitică a acidului acetic reprezintă suma concentrațiilor molare ale moleculelor disociate și ale celor nedisociate la echilibru:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Concentrațiile speciilor în soluție la echilibru se notează cu paranteze pătrate.

$$C_M(CH_3COOH) = [CH_3COOH]_{molec.} + [CH_3COOH]_{dis.}$$

Pentru partea disociată $[CH_3COOH]_{dis.}$ concentrația poate fi exprimată prin concentrația molară a ionilor respectivi, adică: $[CH_3COOH]_{dis.} = [H^+] = [CH_3COO^-]$
Prin urmare, concentrația analitică a acidului acetic poate fi exprimată prin concentrațiile speciilor în soluție în modul următor:

$$C_M(CH_3COOH) = [CH_3COOH]_{molec.} + [H^+] \text{ sau}$$
$$C_M(CH_3COOH) = [CH_3COOH]_{molec.} + [CH_3COO^-]$$

Astfel, pentru determinarea cantitativă a unei substanțe nu este suficient să se determine conținutul unei singure specii, fiindcă nu întotdeauna concentrația speciei este egală cu concentrația substanței. Este necesar să se cunoască toate speciile care se obțin la dizolvarea substanței, corelația dintre concentrațiile lor și metodele de calculare a acestora.

EVALUARE

1. Stabiliți prin ce se deosebesc electroliții de neelectroliți.
2. Relatați despre factorii care conduc la disocierea electroliților.
3. Interpretați noțiunile *electrolit tare* și *electrolit slab*.
4. Explicați rolul solventului (apei) în procesul de dicosiere.
5. Numiți acizii care sunt electroliți tari.
6. Selectați hidroxizii care sunt electroliți slabi:
$NaOH$; $Ca(OH)_2$; $Fe(OH)_3$; KOH; NH_4OH.
7. Completați ecuațiile reacțiilor posibile și indicați semnalul analitic:
a) $HNO_3(conc.) + Cu \rightarrow$ c) $H_2SO_4 + Ca(NO_3)_2 \rightarrow$
b) $KCl + Na_2SO_4 \rightarrow$ d) $Na_2CO_3 + HCl \rightarrow$
8. Indicați speciile prezente în soluțiile următoarelor substanțe:
CH_3OH; H_3PO_4; $BaCl_2$; $NaCl$; H_2CO_3; Na_2SO_4; NH_4OH; H_2S.

5.4. Echilibre în sisteme eterogene

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:
- să aplicați legea acțiunii maselor pentru sisteme eterogene;
- să deduceți expresia matematică a *produsului de solubilitate (P.S.);*
- să determinați prin calcule solubilitatea și produsul solubilității unei sări puțin solubile;
- să determinați concentrațiile ionilor în soluțiile saturate ale electroliților puțin solubili;
- să utilizați noțiunea de solubilitate și de concentrație molară a ionilor pentru rezolvarea problemelor.

5.4.1. Solubilitatea. Produsul de solubilitate

Printre reacțiile analitice, un loc deosebit revine celor însoțite de formarea precipitatelor. Aceste reacții conduc la formarea sistemelor eterogene de tipul *soluție – precipitat* și stau la baza metodelor de identificare, de separare și determinare cantitativă a unor specii.

Conform teoriei disociației electrolitice, la dizolvarea substanțelor cu structuri cristaline ionice, are loc distrugerea rețelei cristaline și în soluție trec ionii separați. De aceea echilibrul într-o soluție saturată se stabilește între ionii care au trecut în soluție și substanța din faza solidă. Prin urmare, în soluția saturată a unui electrolit greu solubil decurg concomitent două procese contrare: *dizolvarea,* adică trecerea ionilor din rețeaua cristalină în soluție, și *cristalizarea* – asocierea ionilor din soluție și formarea precipitatului.

De exemplu:

$$\underset{solid}{AgCl} \overset{\overset{dizolvare}{\rightleftarrows}}{\underset{precipitare}{}} \underbrace{AgCl = Ag^+ + Cl^-}_{soluție}$$

Pentru simplificare forma moleculară dizolvată se omite:

$$\underset{solid}{AgCl} \rightleftarrows \underbrace{Ag^+ + Cl^-}_{soluție}$$

Orice proces reversibil este caracterizat de o constantă de echilibru:

$$K_{ech.} = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]_{(solid)}} \qquad (5.15)$$

Noțiuni-cheie
- Solubilitate
- Produs de solubilitate
- Soluții saturate
- Produs ionic
- Formarea precipitatului

Concentrația substanței [AgCl] într-un sistem eterogen are o valoare constantă și atunci expresia 5.15 se transformă:

$$K_{ech.} \cdot [AgCl] = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \quad (5.16)$$

Produsul a două constante este, la fel, o constantă. De aceea se poate nota:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = const.$$

Din această egalitate rezultă că, în soluția saturată a unui electrolit greu solubil, produsul dintre concentrațiile ionilor lui, la echilibru, este o mărime constantă la temperatura dată. Această mărime fizică se numește *produs de solubilitate* și se notează prin *P.S.*

$$P.S.(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \quad (5.17)$$

Dacă electrolitul greu solubil disociază formând mai mult de doi ioni, la calcularea produsului de solubilitate, concentrația fiecărui ion trebuie să fie luată la puterea egală cu coeficientul stoechiometric corespunzător. De exemplu:

Ag_2CrO_4 (*solid*) $\rightleftarrows$ $2Ag^+ + CrO_4^{2-}$ (*soluție*); $\quad P.S.(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$

BiI_3 (*solid*) $\rightleftarrows$ $Bi^{3+} + 3I^-$ (*soluție*); $\quad P.S.(BiI_3) = [Bi^{3+}] \cdot [I^-]^3$

$Ca_3(PO_4)_2$ (*solid*) $\rightleftarrows$ $3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$ (*soluție*); $\quad P.S.(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$

Pentru caz general:

K_nA_m (*solid*) $\rightleftarrows$ $nK^{m+} + mA^{n-}$ (*soluție*); $\quad P.S.(K_nA_m) = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \quad (5.18)$

Solubilitatea poate varia în funcție de natura substanței, a solventului și în funcție de temperatură. În condiții constante, solubilitatea depinde doar de natura substanței dizolvate.

Solubilitatea este capacitatea substanței de a se dizolva într-un solvent.

Solubilitatea se exprimă prin concentrația substanței dizolvate (mol/l) și se notează ***S***.

Solubilitatea este o mărime care poate fi determinată în mod experimental. Cunoscând solubilitatea, poate fi stabilit produsul de solubilitate al unui electrolit puțin solubil.

Exemplul 1. Calculați produsul de solubilitate al sulfatului de calciu, dacă la temperatura de 25°C 250 ml de soluție saturată conțin 0,1655 g de sare dizolvată.

Rezolvare: În soluția saturată de sulfat de calciu, substanța dizolvată disociază conform ecuației:

$$\underset{S}{CaSO_4} = \underset{S}{Ca^{2+}} + \underset{S}{SO_4^{2-}}$$

Din ecuația care caracterizează soluția rezultă că $C_M(CaSO_4) = [Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$.

Se calculează concentrația molară a soluției saturate de sulfat de calciu:

$$C_M(CaSO_4) = \frac{0{,}1655\ g}{136 g/mol \cdot 0{,}25\ l} = 0{,}00487\ (mol/l)$$

Prin urmare, produsul solubilității va fi:

$$P.S.(CaSO_4) = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 0{,}00487 \cdot 0{,}00487 = 2{,}37 \cdot 10^{-5}$$

Exemplul 2. Calculați solubilitatea clorurii de argint (în mol/l), dacă $P.S.(AgCl) = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$.

Rezolvare: În soluția saturată de AgCl, substanța dizolvată este totalmente disociată:

$$AgCl = Ag^+ + Cl^-$$

Dacă solubilitatea AgCl este S (mol/l), concentrațiile molare ale ionilor Ag^+ și Cl^- vor avea aceeași valoare S.

$$\underset{S}{AgCl} = \underset{S}{Ag^+} + \underset{S}{Cl^-}$$

Înlocuind concentrațiile molare ale ionilor în expresia produsului de solubilitate cu solubilitatea, se ajunge la expresia:

$$P.S.(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S \cdot S = S^2,$$

de unde

$$S(AgCl) = \sqrt{P.S.(AgCl)} = \sqrt{1{,}78 \cdot 10^{-10}} = 1{,}33 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}$$

Pentru electroliții puțin solubili, care disociază în soluții conform ecuației:

$$\underset{S}{K_nA_m} = \underset{nS}{nK^{m+}} + \underset{mS}{mA^{n-}},$$

relația dintre produsul solubilității și solubilitate este redată astfel:

$$P.S.(K_nA_m) = (n \cdot S)^n \cdot (m \cdot S)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m} \qquad (5.19)$$

Reiese din *(5.19)* că solubilitatea substanței K_nA_m se exprimă prin formula:

$$S(K_nA_m) = \sqrt[n+m]{\frac{P.S.\ (K_nA_m)}{n^n \cdot m^m}} \qquad (5.20)$$

Astfel, dacă se cunoaște solubilitatea unui electrolit puțin solubil, poate fi calculat produsul solubilității acestuia *(5.19)* și invers *(5.20)*.

Soluția pentru care produsul concentrațiilor ionilor (ridicate la puterile egale cu coeficienții stoechiometrici) este egal cu produsul de solubilitate se numește *soluție saturată*.
În cazul în care produsul concentrațiilor ionilor (ridicate la puterile egale cu coeficienții stoechiometrici) care ar putea forma un precipitat, este inferior produsului de solubilitate, soluția compusului puțin solubil este *nesaturată*.
Soluția pentru care produsul concentrațiilor ionilor (ridicate la puterile coeficienților stoechiometrici) este superior produsului de solubilitate se numește *suprasaturată*.

5.4.2. Condiții de formare a precipitatelor

Produsul de solubilitate are mare importanță în chimia analitică, permițând rezolvarea multor probleme care vizează formarea precipitatelor în reacțiile chimice. Să analizăm câteva exemple.

Exemplul 1. Determinați dacă se va forma precipitat de AgCl în cazul când la 5 ml de soluție de $AgNO_3$ cu $C_M(AgNO_3) = 0{,}1$mol/l se vor adăuga 5 ml de soluție de HCl cu $C_M(HCl) = 0{,}01$mol/l.

Rezolvare: Se calculează concentrațiile ionilor de Ag^+ și de Cl^- în condițiile de diluare, determinate de mărirea volumului la amestecarea a două soluții. În condițiile problemei, concentrațiile ionilor vor fi:

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}}{V_{Ag^+} + V_{Cl^-}} = \frac{0{,}1 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 0{,}05 \text{ mol/l};$$

$$[Cl^-] = \frac{C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-}}{V_{Ag^+} + V_{Cl^-}} = \frac{0{,}01 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 0{,}005 \text{ mol/l}.$$

Produsul concentrațiilor ionilor va fi:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 0{,}05 \cdot 0{,}005 = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$$

Această valoare ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$) este mai mare decât cea a produsului de solubilitate al sării respective ($1{,}78 \cdot 10^{-10}$) și, prin urmare, se formează o soluție suprasaturată. Un asemenea sistem nu este stabil și excesul concentrațiilor ionilor de Ag^+ și de Cl^- se va reduce prin formarea precipitatului AgCl.

Un precipitat se formează atunci când produsul concentrațiilor ionilor în soluție (*P.I.)* depășește produsul de solubilitate (*P.S.*) al electrolitului respectiv.
Condiția formării precipitatelor electroliților puțin solubili în soluții este *P.I.* > *P.S.*

Exemplul 2. Determinați dacă se va forma precipitat AgCl, în cazul când 5 ml de soluție $AgNO_3$ cu $C_M(AgNO_3)$ = 0,00001mol/l se vor amesteca cu 5 ml de soluție de HCl cu $C_M(HCl)$ = 0,00001mol/l.

Rezolvare: Problema se rezolvă în mod analogic cu cea precedentă. După aplicațiile numerice, se stabilește că:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \frac{0{,}00001 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l},$$

iar

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-6} = 2{,}5 \cdot 10^{-11}.$$

Valoarea produsului concentrațiilor ionilor ($2{,}5 \cdot 10^{-11}$) este mai mică decât cea a produsului de solubilitate ($1{,}78 \cdot 10^{-10}$). Așadar, sistemul format după amestecarea soluțiilor inițiale rămâne nesaturat și nu sunt create condiții de formare a precipitatului AgCl. Pentru a atinge condițiile de saturație într-un asemenea sistem, este necesară adăugarea unor cantități suplimentare de $AgNO_3$ sau de HCl.

Precipitatul unui electrolit puțin solubil se dizolvă dacă produsul concentrațiilor ionilor P.I. este inferior produsului solubilității. Condiția dizolvării precipitatelor este *P.I.* < *P.S.*

Întrucât nu există substanțe absolut insolubile în apă, niciunul dintre ioni nu poate fi supus unei precipitări complete. O parte de ioni, fie chiar și foarte mică, va rămâne în soluție. Iată de ce, la precipitarea ionilor, este necesar să se aleagă un reactiv care ar forma cu ionul dat un precipitat cu un produs de solubilitate cât mai mic.

În unele cazuri, reactivul care precipită completamente ionul dat nu are o acțiune specifică și precipită, concomitent, mai mulți ioni. În așa cazuri, pentru a efectua o precipitare mai selectivă, poate fi ales un precipitant care formează un produs cu o solubilitate mai mare, dar cu o selectivitate mai înaltă. În acest caz, se atinge o precipitare completă prin mărirea concentrației precipitantului. Pentru aceasta, se recomandă să se folosească un exces de precipitant, de 1,5 ori mai mare decât cantitatea teoretic calculată conform ecuației reacției.

Sarcini imediate

Care sunt condițiile de formare și de dizolvare a precipitatelor? Cum poate fi mărit randamentul precipitării unei specii?

Se consideră că precipitarea este completă atunci când concentrația speciei precipitate rămasă în soluție nu depășește valoarea de 10^{-6} mol/l.

EXEMPLE DE PROBLEME CU REZOLVARE

1. Calculați solubilitatea $PbCrO_4$ (mol/l) în apă dacă *P.S.*($PbCrO_4$) = $1{,}8 \cdot 10^{-14}$.

Rezolvare: $S(PbCrO_4) = \sqrt{P.S.(PbCrO_4)} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-14}} = 1{,}34 \cdot 10^{-7}$ *(mol/l)*

Răspuns: $S(PbCrO_4) = 1{,}34 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

2. Calculați *P.S.*(AgI), dacă $S(AgI) = 9{,}11 \cdot 10^{-9}$ mol/l.

Rezolvare: Se scrie ecuația care redă disocierea iodurii de argint în soluția saturată:

$$\underset{S}{AgI} = \underset{S}{Ag^+} + \underset{S}{I^-}$$

Deoarece concentrațiile ionilor Ag^+ și Cl^- sunt egale cu concentrația molară a sării, produsul solubilității poate fi exprimat prin ecuația:

$$P.S.(AgI) = [Ag^+] \cdot [I^-] = S \cdot S = (S(AgI))^2 = (9{,}11 \cdot 10^{-8}) = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$$

Răspuns: P.S.$(AgI) = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$.

3. Se știe că *P.S.*$(PbSO_4) = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$. Calculați masa (g) a $PbSO_4$, dizolvat în 50 ml de soluție saturată.

Rezolvare: Solubilitatea sulfatului de plumb, exprimată în mol/l, reprezintă concentrația sării în soluția saturată. Solubilitatea poate fi exprimată prin relația produsului solubilității:

$$\underset{S}{PbSO_4} = \underset{S}{Pb^{2+}} + \underset{S}{SO_4^{2-}}$$

$$P.S.(PbSO_4) = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = S^2$$

de unde:

$$S(PbSO_4) = \sqrt{P.S.(PbSO_4)} = \sqrt{1{,}6 \cdot 10^{-8}} = 1{,}26 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/l)}.$$

Fiind cunoscută concentrația sulfatului de plumb, se determină masa sării în soluție, folosind formula:

$$m(PbSO_4) = C(PbSO_4) \cdot M(PbSO_4) \cdot V_{sol.} = 1{,}26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 303{,}3 \text{ g/mol} \cdot 0{,}05 \text{ l} = 1{,}91 \cdot 10^{-3} \text{ g}.$$

Răspuns: $m(PbSO_4) = 1{,}91 \cdot 10^{-3}$ g.

4. Stabiliți, prin calcule, se va forma oare precipitat la amestecarea a 5 ml de soluție de KI de 10^{-3} mol/l, cu 5 ml de soluție de $AgNO_3$, cu concentrația molară de 10^{-3} mol/l. P.S.$(AgI) = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$.

Rezolvare: La amestecarea soluțiilor, volumul se mărește de două ori, deci, concentrațiile $[Ag^+]$ și $[I^-]$ scad dublu. Calculăm $[Ag^+]$ și $[I^-]$ după amestecarea soluțiilor inițiale, excluzând eventuala precipitare:

$$[Ag^+] = \frac{C(AgNO_3)}{2} = \frac{10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/l)}$$

$$[I^-] = \frac{C(KI)}{2} = \frac{10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/l)}$$

Cunoscând valorile $[Ag^+]$ și $[I^-]$ după diluare, calculăm produsul $[Ag^+] \cdot [I^-]$. Dacă acest produs va fi mai mare decât *P.S.*(AgI), are loc formarea precipitatului, în caz contrar – nu.

$$[Ag^+] \cdot [I^-] = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$$

Deoarece P.I. > *P.S.*, se va forma precipitat.

Răspuns: are loc formarea precipitatului.

EVALUARE

1. Dați exemple de sisteme eterogene, alcătuite din componente în stare de agregare:
a) lichidă-gazoasă; b) lichidă-lichidă; c) gazoasă-solidă; d) solidă-solidă.

2. Explicați de ce nu există sisteme eterogene în care componentele s-ar găsi în stare gazoasă.

3. Formulați noțiunea de produs de solubilitate și numiți ce soluții caracterizează aceasta.

4. Indicați condițiile de formare a precipitatelor în soluțiile electroliților puțin solubili.

5. Interpretați noțiunile de *soluție saturată* și *soluție concentrată*.

6. Calculați produsul solubilității fluorurii de calciu (P.S.(CaF_2)), dacă într-un litru de soluție saturată sunt dizolvate 0,0168 g de substanță.

Răspuns: P.S.$(CaF_2) = 4{,}0 \cdot 10^{-11}$.

7. Determinați, prin calcule, dacă se va forma precipitat de PbI_2 la amestecarea a 20 ml de soluție de nitrat de plumb, cu concentrația 0,01 mol/l, cu 50 ml de soluție de iodură de potasiu, cu concentrația 0,005 mol/l. P.S.$(PbI_2) = 1{,}1 \cdot 10^{-9}$.

Răspuns: P.I. > P.S., se formează precipitat.

8. Determinați, prin calcule, concentrația ionilor Ba^{2+} și CrO_4^{2-} în soluția saturată de $BaCrO_4$, dacă P.S.($BaCrO_4$) = $1,2 \cdot 10^{-10}$.

Răspuns: [Ba^{2+}] = [CrO_4^{2-}] = $1,095 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

9. Calculați solubilitatea clorurii de argint (mol/l), dacă se cunoaște că *P.S.*(AgCl) = $1,78 \cdot 10^{-10}$.

Răspuns: $\mathcal{S}$(AgCl) = $1,33 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

10. Calculați solubilitatea Cu_2S (mol/l), dacă se știe că *P.S.*(Cu_2S) = $2,5 \cdot 10^{-48}$.

Răspuns: $\mathcal{S}$(Cu_2S)=$8,55 \cdot 10^{-17}$ mol/l.

11. Calculați produsul solubilității clorurii de plumb, dacă concentrația molară a substanței în soluția saturată este de $1,59 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Răspuns: P.S.($PbCl_2$) = $1,61 \cdot 10^{-5}$.

12. Calculați *P.S.*($Pb_3(PO_4)_2$), dacă concentrația sării, în soluția saturată, este de $1,85 \cdot 10^{-9}$ mol/l.

Răspuns: P.S.($Pb_3(PO_4)_2$) = $2,34 \cdot 10^{-42}$.

13. Știind că *P.S.*($PbCO_3$) = $7,5 \cdot 10^{-14}$, calculați masa (g) a carbonatului de plumb care se găsește în 5 000 ml de soluție saturată.

Răspuns: m($PbCO_3$) = $3,66 \cdot 10^{-4}$ g.

14. Determinați, prin calcule, dacă este posibilă prepararea unei soluții de $PbBr_2$ cu concentrația molară a substanței egală cu 0,1 mol/l. *P.S.*($PbBr_2$) = $9,1 \cdot 10^{-6}$.

Răspuns: nu e posibil, deoarece $\mathcal{S}$($PbBr_2$) = $1,32 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

15. Stabiliți dacă va fi posibilă dizolvarea completă a 3 mg de CuCl în 500 ml de apă distilată dacă *P.S.*(CuCl) = $1,2 \cdot 10^{-6}$.

Răspuns: P.I. < *P.S.,* dizolvarea va fi completă.

16. Calculați dacă se va forma un precipitat în condiția că la 20 ml de soluție de Na_2SO_4 cu concentrația molară de 10^{-3} mol/l, se va adăuga soluție de $BaCl_2$ cu volumul 50 ml și concentrația molară de 10^{-2} mol/l. *P.S.*($BaSO_4$) = $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Răspuns: P.I. > *P.S.,* are loc formarea precipitatului.

17. La soluția ce conține 0,1 mol/l de KCl și 0,1 mol/l de KI se adaugă, în picături, soluție de $AgNO_3$. Ce sare va începe să se precipite în primul rând? *P.S.*(AgCl) = $1,78 \cdot 10^{-10}$; *P.S.*(AgI) = $8,3 \cdot 10^{-17}$.

Răspuns: AgI va începe să se precipite în primul rând.

5.5. Echilibrul chimic la disocierea electroliților slabi

După studierea acestui subcapitol, veți fi capabili:

- să identificați caracteristicile cantitative ale procesului de disociere;
- să clasificați electroliții în funcție de valoarea gradului de disociere;
- **să identificați expresiile matematice ale gradului de disociere și ale constantei de disociere;
- **să calculați valoarea gradului de disociere a electroliților slabi, pornind de la constanta de disociere și concentrația lor în soluții;
- să explicați caracterul bifuncțional al apei;
- să definiți noțiunile de *indice de hidrogen* și *indice de hidroxid* și să folosiți aceste noțiuni la rezolvarea problemelor practice și de calcul;
- să aplicați expresia produsului ionic al apei pentru a calcula mărimea indicelui de hidrogen.

5.5.1. Caracteristicele cantitative ale procesului de disociere electrolitică

Gradul de disociere electrolitică. În soluțiile electroliților slabi, substanța dizolvată nu se desface totalmente în ioni. O parte din aceasta este prezentă în formă de molecule nedisociate.

Raportul dintre numărul moleculelor disociate ale electrolitului și numărul total al moleculelor dizolvate se numește *grad de disociere electrolitică (α):*

$$\alpha = \frac{\text{Numărul de molecule disociate}}{\text{Numărul total de molecule dizolvate}} \qquad (5.21)$$

Noțiuni-cheie

- Electroliți slabi
- Grad de disociere
- Constantă de disociere
- Autodisocierea apei
- Produsul ionic al apei
- Indice de hidrogen

De exemplu, dacă un litru de soluție conține 0,05 mol de acid acetic, dar au disociat în ioni numai 0,001 mol, atunci gradul de disociere va fi:

$$\alpha = 0{,}001/0{,}05 = 0{,}02$$

Prin urmare, în soluția dată au disociat în ioni numai 0,02 părți din toate moleculele dizolvate de acid acetic, iar 0,98 părți au rămas nedisociate.

Mai frecvent, gradul de disociere se exprimă în procente:

$$\alpha,\ (\%) = \frac{C_{(\text{disociate})}}{C_{(\text{totală})}} \cdot 100\% \qquad (5.22)$$

Pentru soluția 0,05 *M* de acid acetic, vom avea:

$$\alpha,\ (\%) = 0{,}001/\ 0{,}05 \cdot 100\% = 2\%.$$

După capacitatea de a disocia în ioni, electroliții se împart în *electroliți tari* și *slabi*. Pentru electroliții tari, gradul de disociere tinde spre unitate, pentru cei slabi, tinde spre zero.

O altă clasificare împarte electroliții în trei grupe, în funcție de mărimea gradului de disociere. Electroliții care, în soluții cu concentrația ~0,1 mol/l, au gradul de disociere $\alpha \geq 0{,}3$ (30%) fac parte din grupa *electroliților tari*. Se consideră că electroliții tari se găsesc în soluții în formă totalmente disociată, deoarece numărul moleculelor disociate este mult mai mare în comparație cu cel al moleculelor nedisociate. Din această grupă fac parte unii acizi minerali (clorhidric, bromhidric, iodhidric, azotic, sulfuric, percloric ș.a.), alcalii (hidroxizii de sodiu, de potasiu, de bariu, de calciu) și majoritatea sărurilor solubile.

Electroliții cu gradul de disociere cuprins în intervalul 0,3 – 0,05 ($30\% > \alpha > 5\%$) sunt considerați *electroliți medii*. Din această grupă fac parte acidul fosforic (valoarea medie a gradului de disociere după cele trei trepte), acidul sulfuros ș.a. Numărul de molecule disociate este comparabil cu cel al moleculelor nedisociate.

Din categoria *electroliților slabi* fac parte electroliții cu gradul de disociere mai mic de 0,05 ($\alpha < 5\%$). Această grupă include acizii: acetic, azotos, carbonic, sulfhidric, fluorhidric, cianhidric, hipocloros, boric, hidroxidul de amoniu etc.

Gradul de disociere este un număr abstract, ce depinde de natura substanței dizolvate, a solventului, de temperatură și de concentrație. Odată cu diluarea soluției, gradul de disociere electrolitică crește, apropiindu-se de unitate, iar cu creșterea concentrației, gradul de disociere se micșorează.

Când temperatura soluției unui electrolit slab crește, gradul de disociere electrolitică α se mărește, în cazul în care procesul de disociere este însoțit de absorbție de căldură. Dacă disocierea este însoțită de degajare de căldură *α* se micșorează.

***Constanta de disociere electrolitică.* Disocierea în ioni a moleculelor de electroliți slabi în soluție este un proces reversibil, deplasat spre stânga. De exemplu, procesul de disociere a acidului acetic se desfășoară conform ecuației:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Aici, ca în orice proces reversibil, se stabilește un echilibru între moleculele nedisociate ale acidului CH_3COOH și ionii CH_3COO^- și H^+. Aplicând legea acțiunii maselor pentru procese reversibile, obținem:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COOH^-]}{[CH_3COOH]} \qquad (5.23)$$

unde *K* reprezintă *constanta de disociere electrolitică.*

Constanta de disociere electrolitică constituie raportul dintre produsul concentrațiilor ionilor în care se descompune electrolitul, ridicate la puterea coeficienților stoechiometrici, și concentrația moleculelor nedisociate la echilibru.

Constanta de disociere este valabilă numai pentru electroliții slabi și medii. Pentru electroliții tari, această caracteristică își pierde sensul, deoarece concentrația formei moleculare tinde spre zero și constanta capătă valori nedeterminate. Folosind valoarea constantei de disociere în șirul electroliților slabi, poate fi făcută o diferențiere a tăriei acestora. Cu cât constanta este mai mare, cu atât mai tare va fi electrolitul. De exemplu, acidul azotos ($K(HNO_2) = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$) este mai tare decât cel acetic ($K(CH_3COOH) = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$).

Electroliții care disociază în trepte au constante de disociere pentru fiecare treaptă. De exemplu, pentru acidul sulfhidric, disociația în două trepte poate fi redată prin două ecuații:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \text{ (prima treaptă)}$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \text{ (a doua treaptă),}$$

iar constantele de disociere pe trepte vor avea următoarele expresii:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \qquad (5.24) \qquad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 2{,}5 \cdot 10^{-13} \qquad (5.25)$$

Procesul sumar de disociere se exprimă prin ecuația:

$$H_2S^- \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}$$

și se caracterizează prin constanta sumară de disociere:

$$K_{sum} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} \qquad (5.26)$$

Folosind legea acțiunii maselor și noțiunea de *grad de disociere*, se poate deduce relația matematică dintre constanta de disociere și gradul de disociere.

Disocierea acizilor slabi monobazici poate fi exprimată în formă generală:

$$HAn \rightleftarrows H^+ + An^-,$$

iar constanta de disociere poate fi redată cu expresia:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]} \qquad (5.27)$$

Să notăm concentrația molară a acidului cu *C*, iar gradul de disociere la concentrația dată – cu α. În cazul acesta, concentrația fiecăruia dintre ioni va fi egală cu $\alpha \cdot C$, iar concentrația moleculelor nedisociate – cu ($C – C \cdot \alpha$) sau $C(1-\alpha)$. Înlocuind aceste expresii în relația constantei de disociere, obținem:

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \qquad (5.28)$$

Ecuația obținută stabilește corelația dintre constanta de disociere electrolitică K_d, gradul de disociere α și concentrația electrolitului *C*. Această relație permite să se calculeze gradul de disociere al electroliților slabi la diferite concentrații. Spre exemplu, la diluarea de zece ori a soluției 0,1 M de acid acetic (0,01 *M*), gradul de disociere se mărește de trei ori, de la 1,32% la 4,18%. Deoarece relația *(5.28)* indică influența variației concentrației asupra gradului de disociere, ea este expresia matematică a *legii diluției*. În soluții nu prea diluate de electroliți slabi, gradul de disociere este foarte mic ($\alpha < 0,05$) și diferența ($1 – \alpha$) poate fi considerată egală cu unitatea. În acest caz, formula *(5.28)* poate fi redată mai simplu:

$$K = C\alpha^2, \text{ de unde } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \qquad (5.29)$$

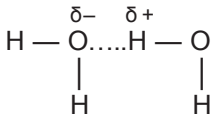
Spre deosebire de gradul de disociere, constanta de disociere (K) a unui electrolit slab este o mărime constantă și nu depinde de concentrația soluției, ci doar de temperatura acesteia.

5.5.2. Disocierea apei. Produsul ionic al apei

După studierea acestui compartiment, veți fi capabili:
- să explicați comportamentul bifuncțional al apei în procesul de ionizare;
- să deduceți produsul ionic al apei;
- să definiți indicele de hidrogen;
- să aplicați expresia produsului ionic al apei pentru calculul indicelui de hidrogen;
- să determinați mediul unei soluții apoase.

Comportamentul bifuncțional al apei în procesul de ionizare

Caracterul distructiv al moleculelor de apă, care se manifestă în procesul de dizolvare, nu dispare nici în lipsa substanței dizolvate. În asemenea situație, moleculele de apă „se atacă“ reciproc.



Rezultatul acestui „atac" este polarizarea mai puternică a legăturilor H–O. În unele cazuri însă, asupra unui „duet" de molecule de apă „dau buzna" mai multe molecule vecine și acțiunea lor comună poate conduce la ruperea legăturii H–O. Una dintre moleculele de apă „atacate" se desface, cedând hidrogenul celeilalte molecule, ea însăși transformându-se în ionul hidroxid OH^-. Asocierea moleculei de apă cu hidrogenul detașat de la molecula desfăcută formează un ion H_3O^+, numit *hidroxoniu*. Astfel, în apă apare un număr redus de ioni care asigură o conductibilitate foarte mică. Acest proces este numit *autoionizarea sau autoprotoliza apei* și este redat prin ecuația:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Pentru simplitate, deseori, se scrie forma redusă:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (5.30)$$

Prin urmare, apa manifestă un comportament bifuncțional, adică formează ioni de hidrogen și ioni de hidroxid, care conferă soluțiilor proprietăți diferite.

Aplicând legea acțiunii maselor la disociația apei, poate fi obținută expresia constantei de disociere, mărimea căreia a fost determinată prin studiul electroconductibilității apei și are valoarea de $1{,}8 \cdot 10^{-16}$:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \qquad (5.31)$$

Deoarece disocierea apei este nesemnificativă, concentrația molară a apei nedisociate în condiții normale poate fi considerată constantă și egală cu concentrația totală a apei (raportul masei unui litru de apă către masa molară a apei). La temperatura de 25°C, concentrația apei este:

$$[H_2O] = \frac{1\ 000\ g}{1\ l \cdot 18\ g/mol} = 55{,}5556\ mol/l$$

Incluzând această valoare în expresia *(5.31),* obținem:

$$K_{H_2O} \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] \qquad (5.32)$$

Produsul a două constante ($K_{H_2O} \cdot [H_2O]$) este o mărime constantă, se notează cu K_w, reprezintă *produsul ionic* al apei și caracterizează toate soluțiile apoase. La temperatura de 25°C, produsul ionic al apei K_w are valoarea $1 \cdot 10^{-14}$:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}5556 = 10^{-14} \qquad (5.33)$$

Valoarea produsului ionic al apei arată că, într-adevăr, apa disociază într-o măsură redusă și concentrațiile ionilor H^+ și OH^- în apă sunt foarte mici.

Conform ecuației 5.30, concentrațiile ionilor H^+ și OH^- în apă sunt egale și, deoarece produsul acestora este egal cu 10^{-14}, este evident că valoarea numerică a lor este:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}\ (mol/l)$$

Sistemele apoase în care concentrațiile ionilor H^+ și OH^- sunt egale între ele au un mediu neutru.

Întrucât produsul ionic este o mărime constantă, concentrațiile ionilor H^+ și OH^- în soluții apoase sunt invers proporționale una față de alta. Orice majorare a concentrației unuia dintre acești ioni duce la micșorarea concentrației celuilalt ion și invers. Astfel, dacă concentrația ionilor de hidrogen este mai mare de 10^{-7}, atunci concentrația ionilor de hidroxil este mai mică de 10^{-7}. Este corectă și afirmația inversă:

Sarcini imediate

Explicați de ce procesul de disociere a moleculelor de apă poartă denumirea de autoionizare sau autoprotoliză.

dacă concentrația ionilor de hidroxid (hidroxil) este mai mare de 10^{-7}, atunci concentrația ionilor de hidrogen este mai mică de 10^{-7}. Deși concentrațiile $[H^+]$ și $[OH^-]$ pot avea valori foarte mici, dar ele nu pot fi egale cu zero, deoarece produsul lor este întotdeauna constant și nu este nul. Prin urmare, chiar și în soluțiile apoase ale acizilor sunt prezenți nu numai ioni de H^+, ci și ioni de OH^-, iar în soluțiile alcaliilor, împreună cu ionii OH^-, se găsesc și ioni H^+.

Așadar, dacă concentrația $[H^+]$ depășește concentrația $[OH^-]$, se spune că mediul are reacție acidă sau mediul este acid. În cazul în care concentrația $[OH^-]$ este mai mare decât cea a ionilor de hidrogen, reacția mediului este alcalină sau mediul este alcalin.

Tabelul 5.2. ***Caracterizarea mediului unui sistem în funcție de concentrațiile ionilor de hidrogen și de hidroxid***

Reacția mediului	$[H^+]$	$[OH^-]$
acidă	$[H^+] > 10^{-7}$	$[OH^-] < 10^{-7}$
neutră	$[H^+] = 10^{-7}$	$[OH^-] = 10^{-7}$
alcalină	$[H^+] < 10^{-7}$	$[OH^-] > 10^{-7}$

Conform ecuației *(5.33),* dacă se cunoaște concentrația unuia dintre ionii numiți, poate fi calculată concentrația celui de-al doilea.

Calcularea concentrațiilor $[H^+]$ și $[OH^-]$ în soluțiile de acizi tari și baze tari

Exemplul 1. Ce concentrație au ionii OH^- în soluția cu concentrația $[H^+]$ egală cu $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/l?
Rezolvare: $[OH^-]$ se exprimă prin ecuația care rezultă din expresia produsului ionic al apei:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

După aplicațiile numerice, se calculează concentrația $[OH^-]$:

$$[OH^-] = 10^{-14} / 2{,}5 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/l)}$$

Produsul ionic al apei K_w este o caracteristică importantă. Ea permite calcularea concentrației ionilor H^+ în orice soluție apoasă, dacă se cunoaște concentrația ionilor OH^- și invers.

În soluțiile apoase ale acizilor, concomitent cu ionii H^+, rezultanți din disocierea apei, există și ionii care provin de la disocierea acidului. Astfel, concentrația $[H^+]$ totală reprezintă suma concentrațiilor ionilor de hidrogen proveniți de la disocierea apei și de la disocierea acidului:

$$[H^+]_{total} = [H^+]_{apă} + [H^+]_{acid}$$

În condițiile când $[H^+]_{acid} >> [H^+]_{apă}$, se poate admite că $[H^+]_{totală} = [H^+]_{acid}$. Dacă acidul este tare și disocierea poate fi considerată totală, atunci $[H^+]_{acid} = C_{N(acid)}$. Este evident că această concentrație a ionilor de hidrogen satisface și expresia produsului ionic al apei, astfel încât mărimea lui să rămână constantă. Aceasta face posibilă calcularea concentrației ionilor OH^- în astfel de sisteme.

Exemplul 2. Calculați concentrația ionilor OH^- în soluția de acid clorhidric cu concentrația molară de 10^{-2} mol/l.
Rezolvare: Deoarece acidul clorhidric se consideră disociat completamente: $\underset{1\text{ mol}}{HCl} = \underset{1\text{ mol}}{H^+} + \underset{1\text{ mol}}{Cl^-}$

$[H^+]$ este egală cu $C_M(HCl)$. Pentru calcule se folosește expresia:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{C_{M(HCl)}}$$

După aplicațiile numerice, obținem concentrația $[OH^-]$:

$$[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} \text{ (mol/l)}.$$

Același raționament este valabil și pentru o soluție de alcaliu, în care:

$[OH^-]_{totală} = [OH^-]_{apă} + [OH^-]_{alcaliu}$; dacă $[OH^-]_{alcaliu} >> [OH^-]_{apă}$,

se admite: $[OH^-]_{totală} = [OH^-]_{alcaliu}$; $[OH^-]_{alcaliu} = C_{N(alcaliu)}$.

Sarcini imediate

Indicați domeniul de variație a concentrațiilor ionilor H^+ și OH^- în mediu bazic și în mediu acid.

Exemplul 3. Determinați concentrația $[H^+]$ în soluția de KOH cu $C_M(KOH) = 0{,}001$ mol/l.

Rezolvare: KOH în soluție este disociat completamente: $\underset{1\ mol}{KOH} = \underset{1\ mol}{K^+} + \underset{1\ mol}{OH^-}$

Formula de calcul este:

$$[H^+] = \frac{K_w}{C_{M(KOH)}}$$

După aplicațiile numerice, se calculează $[H^+]$:

$$[H^+] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ (mol/l)}.$$

5.5.3. Indicele de hidrogen pH

Caracterizarea acidității sau alcalinității soluțiilor prin mărimea concentrațiilor ionilor H^+ și, respectiv, OH^-, s-a dovedit a fi incomodă din cauza valorilor mici ale acestora. În 1909, Peter Lauritz Sørensen a propus să se folosească, în acest scop, *exponentul concentrației ionilor de hidrogen* sau *indicele de hidrogen*, care se notează prin *pH* și reprezintă valoarea negativă a logaritmului decimal al concentrației ionilor de hidrogen:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Paralel cu această noțiune, a apărut și cea de *exponent al concentrației ionilor de hidroxid*, notat prin *pOH,* reprezentând logaritmul decimal negativ al concentrației ionilor OH^-:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

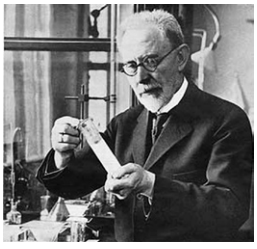
Între acești doi exponenți există o corelație liniară, ce rezultă din expresia K_{H_2O}:

$$-\lg[H^+] + (-\lg[OH^-]) = -\lg K_{H_2O} = -\lg 10^{-14}, \qquad (5.34)$$

de unde:

$$pH + pOH = 14.$$

! Suma exponenților concentrațiilor ionilor de hidrogen și de hidroxid pentru orice soluție apoasă este, la 25°C, o mărime constantă, fiind egală cu 14.



PETER LAURITZ SØRENSEN
(1868-1939)
Biochimist danez. A introdus noțiunea de pH.

În soluții acide, pH < 7 iar pOH > 7, în cele neutre, pH = pOH = 7, iar în cele alcaline, pH > 7 și pOH < 7.

Valoarea pH poartă nu numai o informație calitativă despre reacția mediului, dar și una cantitativă. Pentru orice soluție, aciditatea se va mări odată cu micșorarea valorii pH. De exemplu, aciditatea unei soluții cu pH-ul 2 este mai mare decât aciditatea soluției care are pH-ul 5.

! Valoarea pH-ului soluției se micșorează odată cu creșterea acidității și se mărește odată cu creșterea alcalinității.

Mediul puternic acid se caracterizează prin valorile pH-ului de la 0 până la 3, slab acid – de la 5 până la 7, slab bazic – de la 7 până la 9, puternic bazic – de la 11 până la 14.

Cunoscând concentrația $[H^+]$, poate fi calculat pH-ul soluției și invers – din valoarea pH-ului poate fi dedusă concentrația ionilor de hidrogen.

Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi tari și de baze tari. În soluții diluate, acizii tari se consideră disociați totalmente:

$$H_nA = nH^+ + A^{n-}$$

Concentrația totală a ionilor de hidrogen în soluțiile acizilor este egală cu suma concentrațiilor acestor ioni proveniți din acid și din apă. Dacă raportul $[H^+]_{acid}/[H^+]_{apă} > 100$, atunci neglijarea concentrației ionilor H^+, care provin din apă, nu va influența mărimea concentrației totale. Astfel, în asemenea cazuri se va ține cont numai de concentrația ionilor H^+ proveniți din acid.

**Concentrația ionilor de hidrogen $[H^+]$ este egală cu concentrația normală a acidului:

$$[H^+] = C_N(H_nA)$$

respectiv:

$$pH = -lg[H^+] = -lgC_N(H_nA) \qquad (5.35)$$

Așadar, pentru a calcula $[H^+]$ și pH-ul soluției unui acid tare trebuie să fie cunoscută concentrația acidului în soluție și modalitatea de disociere a acestuia. Relația *(5.35)* este valabilă pentru calcularea pH-ului soluțiilor acizilor polibazici tari.

Pentru acizii tari monobazici $C_N = C_M$, de aceea $pH = -lg[H^+] = -lgC_M(HA)$

Exemplul 1. Calculați pH-ul soluției de acid clorhidric cu concentrația molară $C_M = 0{,}0023$ mol/l.

Rezolvare: Se știe că HCl este un acid tare și, prin urmare, totalmente disociat. Deoarece raportul $[H^+]_{HCl} / [H^+]_{apă} > 100$, se va admite că $[H^+]_{totală} = [H^+]_{HCl} = C_M(HCl)$.

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

$$[H^+]_{total} = C_M(HCl)$$

Atunci:

$$pH = -lg[H^+] = -lgC_M(HCl) = -lg\ 0{,}0023 = 2{,}64.$$

Exemplul 2. Care este concentrația ionilor de hidrogen în soluția cu valoarea pH-ului 3,6?

Rezolvare: Dacă $pH = -lg\,[H^+]$, atunci $[H^+] = 10^{-pH}$. Prin urmare, concentrația ionilor de hidrogen în sistemul enunțat în problemă va fi:

$$[H^+] = 10^{-3,6} = 2{,}51 \cdot 10^{-4}\ (mol/l).$$

La fel ca și acizii tari, bazele tari (alcaliile), în soluții diluate, sunt disociate completamente:

$$Me(OH)_n = Me^{n+} + nOH^-$$

Concentrația totală a ionilor OH^- în asemenea soluții reprezintă suma concentrațiilor acestor ioni ce rezultă din disocierea apei și a alcaliului:

$$[OH^-]_{totală} = [OH^-]_{alcaliu} + [OH^-]_{apă}$$

Dacă concentrația ionilor OH^- care derivă din alcaliu este de o sută și mai multe ori mai mare decât concentrația rezultată în urma disociației apei, mărimea ultimei poate fi neglijată și concentrația $[OH^-]_{totală}$ poate fi considerată egală cu $[OH^-]_{alcaliu}$. Astfel, în soluțiile alcaliilor:

$$[OH^-] = C_N(Me(OH)_n) \qquad (5.36)$$

Pentru bazele tari monoacide $C_N = C_M$, de aceea $[OH^-] = C_M(MeOH)$.

Exemplul 3. Calculați pH-ul soluției de hidroxid de potasiu cu concentrația molară de 0,0014 mol/l.

Rezolvare: *Varianta 1.* Hidroxidul de potasiu este un alcaliu puternic și, în soluții, este disociat totalmente. Prin urmare:

$$[OH^-] = C_M(KOH)$$

iar:

$$[H^+] = \frac{K_w}{C_M(KOH)} = \frac{10^{-14}}{0{,}0014} = 7{,}14 \cdot 10^{-12}\ (mol/l)$$

Exponentul concentrației ionilor de hidrogen va fi:

$$pH = -lg\ 7{,}14 \cdot 10^{-12} = 11{,}15$$

O asemenea valoare a pH-ului caracterizează mediul alcalin (pH > 7), care se formează la dizolvarea hidroxidului de potasiu.

Varianta 2. Problema poate fi rezolvată și în alt mod. Fiind cunoscută concentrația $[OH^-]$, se calculează exponentul pOH și apoi pH-ul, după cum urmează:

$$pOH = -lg[OH^-] = -lg\ 0{,}0014 = 2{,}85$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - 2{,}85 = 11{,}15$$

Exemplul 4. Calculați concentrația molară a hidroxidului de sodiu în soluție, dacă valoarea pH a soluției este 10,23.

Rezolvare: *Varianta 1.* Se va calcula, în primul rând, concentrația ionilor de hidrogen:

$$[H^+] = 10^{-10{,}23} = 5{,}89 \cdot 10^{-11}\ (mol/l)$$

apoi, folosind expresia K_w, se va determina concentrația ionilor de hidroxid:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{5{,}89 \cdot 10^{-11}} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}\ (mol/l)$$

Este evident că $[OH^-]_{alcaliu}$ este cu mult mai mare decât $[OH^-]_{apă}$.

Astfel, $[OH^-] = C_M(NaOH)$. Respectiv concentrația hidroxidului de sodiu este egală cu $1{,}70 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Varianta 2. O altă variantă de rezolvare ar putea fi următoarea:

$$pOH = 14 - 10{,}23 = 3{,}77$$
$$C_M(NaOH) = [OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-3{,}77} = 1{,}70 \cdot 10^{-4}\ (mol/l)$$

Valoarea pH-ului unui sistem poate fi determinată prin calcule sau evaluată experimental. Pentru măsurători exacte ale pH-ului soluțiilor se folosește aparatul numit *pH-metru*. Pentru evaluarea calitativă sau semicantitativă a reacției unui sistem, se folosesc *indicatorii acido-bazici*.

Indicatorii acido-bazici sunt substanțe organice care își schimbă culoarea în funcție de pH-ul soluției.

Mai frecvent se folosesc următorii indicatori: turnesolul, fenolftaleina, metiloranjul. În tabelul de mai jos, sunt prezentate variațiile coloraţiei acestor indicatori în funcție de reacția soluției.

Tabelul 5.3. ***Culorile unor indicatori acido-bazici în diferite medii***

Indicatorul	***Solventul în care se dizolvă***	***Conținutul indicatorului, %***	***Intervalul de viraj, pH***	***Culoarea indicatorului în funcție de valoarea pH-ului soluției***
Metiloranj	H_2O	0,1	3,1 – 4,4	roșu * galben
Turnesol	H_2O	0,1	5,0 – 8,0	roșu * albastru
Fenolftaleină	C_2H_5OH, 60%	0,1 – 1,0	8,2 – 10,0	incolor * zmeurie
	pH-ul soluției			0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

Folosirea acestor indicatori poartă un caracter calitativ. Sunt utilizate şi diferite amestecuri de mai mulți indicatori, așa-numiții *indicatori universali*, cu ajutorul cărora poate fi evaluată aproximativ valoarea pH-ului într-un domeniu mai larg.

EXPERIENȚA DE LABORATOR nr. 5

Determinarea mediului soluțiilor apoase

Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice“ (*pag. 20).*

Reactivi şi vase chimice necesare: soluția unui acid mineral tare cu concentrația de 2 mol/l, soluție de NaOH cu concentrația de 2 mol/l, picurători cu soluții de indicatori acido-bazici (turnesol, fenolftaleină, metiloranj), hârtie de indicator universal, pisetă cu apă distilată, eprubete cilindrice.

Mediul soluțiilor apoase poate fi determinat cu hârtie de indicator universal sau cu indicatori acido-bazici. În cazul folosirii hârtiei de indicator, se poate determina pH-ul soluției cu o exactitate de circa o unitate.

Modul de lucru: în trei eprubete numerotate se toarnă câte 5-7 ml de apă distilată. În prima eprubetă se adaugă circa 1 ml de soluție de acid, în cea de-a doua – circa 1 ml de soluție de NaOH. În eprubeta a treia nu se adaugă nimic. Soluțiile se omogenizează şi se determină mediul soluției în fiecare eprubetă cu hârtie de indicator universal. Pentru aceasta, eprubeta se înclină cu precauție şi hârtia de indicator se imersează în soluție, apoi se compară culoarea ei cu culorile scării pH de pe cutia cu hârtie de indicator. Astfel, se determină pH-ul fiecărei soluții cu exactitatea de ±1 unitate pH.

Apoi, în fiecare dintre eprubete se adaugă două-trei picături de turnesol. Aceleași experiențe se efectuează cu indicatorii – fenolftaleina şi metiloranjul. Schimbările observate se notează în tabelul de mai jos.

Indicatorul	**Culoarea soluției observate (valoarea pH-ului)**		
	Soluție de acid	**Soluție de alcaliu**	**Apă**
Turnesol			
Fenolftaleină			
Metiloranj			
pH-ul determinat cu hârtie de indicator universal			

Analizați rezultatele obținute şi comparați-le cu cele indicate în *tabelul 5.3.*

TEST DE EVALUARE SUMATIVĂ

TEMA: *NOȚIUNE DE ANALIZĂ CHIMICĂ*

Timp de lucru – 45 min.

1. Alegeți varianta de răspuns care indică efectul ce însoțește o reacție analitică:
a) degajare de căldură; b) formarea unui precipitat; c) absorbție de căldură; d) mărirea volumului sistemului reactant.

2. Indicați factorii de care depinde apariția semnalului analitic:
a) masa molară a speciei analizate; b) modul de amestecare a reactanților; c) concentrația speciei de analizat; d) culoarea speciei de analizat.

3. Identificați în ce constă mascarea unei specii:
a) tratarea ei cu un acid tare; b) tratarea ei cu apă fierbinte; c) trecerea ei într-o formă chimică ce nu interacționează cu reactivul analitic; d) colorarea soluției cu un indicator.

4. Determinați factorii care influențează solubilitatea (mol/l) unei substanțe chimice:
a) natura solventului; b) temperatura sistemului; c) volumul solventului; d) natura substanței.

5. Recunoașteți care dintre caracteristicile enumerate se referă la o soluție saturată:
a) este diluată; b) este colorată; c) se află în stare gazoasă;
d) în ea nu se mai dizolvă nici cea mai mică cantitate de solut.

6. Indicați cum se numesc soluțiile cu concentrația 0,01 mol/l:
a) decimolare; b) milimolare; c) centimolare; d) molare?

7. Determinați care va fi partea de masă a hidroxidului de sodiu în soluția preparată la dizolvarea sodiului metalic cu masa de 4,60 g în 200 g de soluție de NaOH cu partea de masă de 5,82%:
a) 7,94%; b) 9,60%; c) 8,25%; d) 9,18%.

8. Alegeți varianta corectă care indică ce reprezintă o soluție de zahăr:
a) un electrolit; b) un electrolit slab; c) un neelectrolit; d) un sistem omogen lichid?

9. Alegeți varianta de răspuns care indică modul de disociere a acidului fosforic în soluții diluate:
a) disociere totală; b) disociere în trepte; c) disociere parțială; d) nu disociază.

10. Stabiliți formula de calcul a solubilității fosfatului de calciu $Ca_3(PO_4)_2$:

a) $S = \sqrt[5]{\frac{P.S.}{108}}$; b) $S = \sqrt[3]{\frac{P.S.}{27}}$; c) $S = \sqrt[6]{\frac{P.S.}{4}}$; d) $S = \sqrt{\frac{P.S.}{108}}$.

11. Identificați formula de calcul a concentrației ionilor I^- în soluția saturată de iodură BiI_3:

a) $[I^-] = \sqrt[4]{\frac{P.S.}{27}}$; b) $[I^-] = \sqrt[3]{\frac{P.S.}{27}}$; c) $[I^-] = 3 \cdot \sqrt[4]{\frac{P.S.}{27}}$; d) $[I^-] = 4 \cdot \sqrt{\frac{P.S.}{108}}$.

12. Dacă adăugăm 10 ml de soluție de oxalat de sodiu la 20 ml de soluție de $Ca(NO_3)_2$ cu concentrația $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, se obține o soluție saturată de CaC_2O_4. P.S.$(CaC_2O_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$. Determinați care este concentrația soluției de oxalat de sodiu:
a) $1,15 \cdot 10^{-5}$ mol/l; b) $2,15 \cdot 10^{-5}$ mol/l; c) $3,15 \cdot 10^{-5}$ mol/l; d) $3,45 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

13. Ce determină caracterul bifuncțional al apei:
a) existența ei în diferite stări de agregare; b) faptul că în componența moleculei intră atomii a două elemente chimice; c) disocierea moleculelor în ioni H^+ și OH^-; d) valorile temperaturilor de solidificare și fierbere.

14. Determinați care este valoarea pH-ului unei soluții preparate prin adăugarea a 50 ml de soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația molară de 0,015 mol/l la 200 ml de apă distilată:
a) 2,0; b) 3,0; c) 2,5; d) 3,5.

15. Care este mediul soluției dacă, la adăugarea metiloranjului, ea se colorează în roșu:
a) neutru; b) alcalin; d) acid?

6

NOȚIUNE DE ANALIZĂ CALITATIVĂ

După studierea acestui capitol, veți fi capabili:
- să explicați necesitatea și principiile clasificării ionilor în grupe analitice;
- să clasificați cationii și anionii în grupe analitice;
- să efectuați reacții de identificare a ionilor în soluții;
- să alcătuiți scheme de analiză și să efectuați analiza unui amestec de ioni;
- să explicați rolul analizei calitative în industrie și în viața cotidiană.

6.1. Clasificarea acido-bazică a cationilor în analiza calitativă

Noțiuni-cheie
- Grupă analitică de ioni
- Reactiv de grupă
- Clasificarea cationilor și anionilor în grupe analitice
- Reacții de identificare
- Identificarea cationilor și anionilor
- Interferența reacțiilor de identificare

Obiectivele unei analize calitative ar fi ușor de atins dacă fiecare dintre speciile componente ale probei analizate ar avea reacții specifice. Cu părere de rău însă, numărul speciilor, care au reacții specifice și ar putea fi identificate în prezența altora, este redus. Din aceste motive, pentru efectuarea analizei calitative, au fost elaborate metode care includ operații de fracționare a componentelor probei de analizat în grupe mai puțin numeroase. Astfel, numărul speciilor interferente la identificarea fiecărei componente ar fi mai mic, ceea ce ar face posibilă selectarea reacțiilor analitice pentru punerea în evidență a componentelor probei de analizat. Aceste selecții de ioni sunt numite *grupe analitice*, iar reactivii folosiți cu scopul separării – *reactivi de grupă.*

Clasificarea cationilor în grupe analitice este bazată pe proprietățile chimice ale compușilor ce se obțin la interacțiunea lor cu diferiți reactivi. În funcție de natura reactivilor folosiți pentru clasificarea cationilor în grupe analitice, deosebim:
- *metoda cu utilizarea acidului sulfhidric;*
- *metoda fosfat-amoniacală;*
- *metoda acido-bazică.*

Formarea grupelor analitice se bazează pe proprietatea unui set de ioni de a reacționa și de a da semnale analitice asemănătoare cu un reactiv analitic. Acest reactiv este numit *reactiv de grupă* și permite să se separe grupa dată de ioni de restul speciilor prezente în amestec. În clasificarea acido-bazică, cationii sunt repartizați în șase grupe analitice.

Separarea cationilor în grupe analitice se efectuează într-o anumită ordine, prin precipitarea cationilor grupei analitice în cauză și înlăturarea acesteia. Așa cum s-a menționat anterior, necesitatea separării cationilor în grupe mai mici este determinată de influența jenantă a unor cationi în timpul analizei și are ca scop micșorarea numărului de cationi care pot fi prezenți împreună (pentru înlăturarea acțiunii jenante) și identificarea lor.

Metoda acido-bazică de separare a cationilor are unele dezavantaje. De exemplu, clorura de plumb, sulfatul de calciu, hidroxidul de cupru şi alţi compuşi au o solubilitate relativ mare şi precipitarea acestor cationi nu este completă la acţiunea reactivilor de grupă. De aceea, în unele cazuri, la soluţia apoasă analizată se adaugă alcool etilic pentru micşorarea solubilităţii compuşilor respectivi.

Tabelul 6.1. ***Clasificarea acido-bazică a cationilor în grupe analitice***

Grupa analitică	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**
Componenţa cationică	Ag^+, **Pb^{2+}**, Hg_2^{2+}	**Ba^{2+}**, Sr^{2+}, **Ca^{2+}**	Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}	Fe^{2+}, **Fe^{3+}**, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Mg^{2+}	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}	K^+, Na^+, **NH_4^+**
Reactivul de grupă	HCl (2 *M*)	H_2SO_4 (1 *M*)	NaOH (6 *M*), *exces*	NaOH (6 *M*), *exces*	NH_4OH (conc.), exces	nu este
Organoleptica produselor reacţiei	Precipitate albe cristaline şi cazeinice	Precipitate albe cristaline	Hidroxo-complecşi solubili	Precipitate amorfe de hidroxizi	Compuşi coordinativi solubili	–

Sunt evidenţiaţi (cu bold) cationii a căror studiere este prevăzută de curriculum.

Separarea cationilor unei grupe analitice din proba de analizat şi identificarea lor necesită efectuarea unui şir de operaţii într-o consecutivitate strictă. Pentru majoritatea analizelor, acest şir include:

- adăugarea reactivului de grupă la soluţia de analizat;
- sedimentarea forţată a precipitatului prin centrifugare;
- separarea precipitatului de centrifugat;
- verificarea plenitudinii precipitării;
- spălarea precipitatului;
- solubilizarea precipitatelor grupei separate sau trecerea lor într-o formă accesibilă analizei;
- examinarea grupei analitice.

Conform schemei de separare, amestecul de cationi poate fi divizat în grupe analitice în formă de precipitate sau de compuşi solubili, precipitatele fiind apoi solubilizate, iar componenţa lor – identificată. Separarea grupelor analitice se efectuează treptat.

1) Separarea şi identificarea ionilor din grupa I. La soluţia de analizat, ce conţine ioni de plumb, se adaugă soluţie de acid clorhidric. Are loc formarea unui precipitat de culoare albă. Deoarece clorura de plumb are o solubilitate mai mare de 10^{-6} mol/l, pentru precipitarea cantitativă a ionilor de Pb^{2+} la soluţia analizată se adaugă un volum egal de alcool etilic ($PbCl_2$ are o solubilitate mai mică în solventul mixt apă-alcool etilic). Soluţia cu precipitat se centrifughează şi se verifică plenitudinea precipitării ionilor de plumb. Pentru aceasta, la centrifugat se mai adaugă câteva picături de reactiv de grupă. Dacă nu se formează precipitat sau dacă soluţia nu se tulbură, precipitarea se consideră completă. În caz contrar, se adaugă încă o porţiune de precipitant şi, după centrifugarea soluţiei, iarăşi se verifică plenitudinea precipitării. După precipitarea completă a ionilor de plumb, soluţia se centrifughează, precipitatul se separă de soluţie şi se spală de 2-3 ori cu câţiva mililitri de apă distilată rece pentru a înlătura ionii străini. Apoi, precipitatul se tratează cu apă fierbinte. Clorura de plumb se dizolvă. În soluţie, după răcirea ei, se efectuează reacţiile de identificare a ionilor de Pb^{2+}.

Remarcă

La separarea unui grup de ioni din amestec, întotdeauna se verifică plenitudinea precipitării sau complexării lor.

2) Separarea şi identificarea cationilor din grupa a II-a. Centrifugatul obţinut după separarea cationilor din grupa I se tratează cu

soluție de acid sulfuric. În prezența cationilor de bariu și de calciu, are loc formarea unui precipitat de culoare albă (sulfatul de calciu în solvent mixt apă-alcool etilic este mai puțin solubil):

$$Me^{2+} + SO_4^{2-} = MeSO_4\downarrow \ (Me = Ba, Ca)$$

Remarcă

Orice precipitat separat de soluție se spală cu apă distilată pentru înlăturarea speciilor adsorbite pe suprafața precipitatului.

După atingerea precipitării complete și centrifugarea soluției cu precipitat, acesta din urmă se separă de centrifugat și se spală cu câțiva mililitri de apă distilată rece. Sulfatul de bariu este insolubil în acizi și în alcalii, iar sulfatul de calciu se dizolvă în soluție de sulfat de amoniu (se formează hidrogenosulfatul de calciu) și, parțial, în acid azotic. Pentru solubilizare, precipitatul se tratează la fierbere de mai multe ori cu volume mici (5-7 ml) de soluție saturată de carbonat de sodiu separând de fiecare dată soluția de precipitat după ce precipitatul se dizolvă în soluție de acid acetic:

$$MeSO_4\downarrow + Na_2CO_3 = MeCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$MeCO_3\downarrow + 2CH_3COOH = Me(CH_3COO)_2 + CO_2\uparrow + H_2O \ (Me = Ba, Ca)$$

În soluția obținută, se identifică ionii de bariu și de calciu.

3) Separarea și identificarea cationilor din grupa a IV-a. Centrifugatul obținut după separarea cationilor din grupa a II-a se tratează cu un surplus de soluție de hidroxid de sodiu (6 mol/l) (o parte din hidroxidul de sodiu se consumă pentru neutralizarea acizilor din soluție). Cationii grupelor a III-a și a VI-a vor rămâne în soluție, iar cationii grupelor a IV-a și a V-a vor trece în precipitat sub formă de hidroxizi insolubili. În cazul analizei amestecului de cationi cu componența indicată anterior, ionii de Fe^{3+} se vor precipita în formă de $Fe(OH)_3$ care are o solubilitate foarte mică:

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$$

După verificarea plenitudinii precipitării ionilor de Fe^{3+} și centrifugarea soluției, precipitatul se separă, se spală cu apă distilată și se dizolvă în acid clorhidric cu concentrația de 2 mol/l. În soluția obținută se identifică ionii de fier (III).

4) Cationii NH_4^+ se identifică în filtratul obținut după separarea precipitatului de $Fe(OH)_3$ sau într-o porțiune de soluție inițială.

6.2. Reacții de identificare a cationilor

Reacții de identificare a ionului Pb^{2+} **Ionul Pb^{2+} face parte din grupa I analitică.**

Reactivul de grupă al grupei I analitice este soluția de HCl (2 mol/l).

1. Iodura de potasiu sau iodurile solubile interacționează cu ionii de plumb cu formarea unui precipitat de culoare galbenă:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2\downarrow + 2KNO_3$$

Iodura de plumb se dizolvă în exces de reactiv. În apă fierbinte, PbI_2 se dizolvă și, la răcirea soluțiilor, se formează foițe fine de culoare galbenă-aurie. Această reacție este una dintre cele mai frumoase reacții analitice.

Prezintă interferențe ionii Ag^+, Hg_2^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}.

Efectuarea reacției: La câteva picături de soluție de azotat sau acetat de plumb (II), se adaugă 1-2 picături de iodură de potasiu. Se observă formarea unui precipitat de culoare galbenă. La soluția cu precipitat se adaugă 2-3 ml de apă și eprubeta se încălzește pe baia de apă. Precipitatul de PbI_2 se dizolvă. La răcirea soluției sub jetul de apă rece, se observă formarea unui precipitat cristalin auriu.

2. Dicromatul de potasiu formează, cu ionii de Pb^{2+}, un precipitat de culoare galbenă:

$$2Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + 2CH_3COONa + H_2O = 2PbCrO_4\downarrow + 2CH_3COOH + 2KNO_3 + 2NaNO_3$$

Reacția se realizează în prezența acetatului de sodiu, care preîntâmpină eventuala formare a acidului tare, prezența căruia în concentrații medii duce la dizolvarea precipitatului:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

**Cromatul de plumb este solubil în alcalii concentrate și în acid azotic concentrat:

$$PbCrO_4 + 4NaOH = Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2CrO_4$$

Această reacție permite să deosebim cromatul de plumb de cel de bariu, care nu se dizolvă în NaOH.

Efectuarea reacției: La 2-3 picături de soluție neutră de Pb^{2+}, se adaugă câte 3-4 picături de soluție de acid acetic și acetat de sodiu de 2 mol/l (soluție tampon acetată) și 2-3 picături de soluție de $K_2Cr_2O_7$. Se formează un precipitat de culoare galbenă. După separarea precipitatului de soluție, acesta se tratează cu câteva picături de soluție de NaOH de 2 mol/l. Precipitatul se dizolvă.

Sarcini imediate

Verificați solubilitatea cromatului de plumb obținut în acizii azotic și clorhidric diluați.

Reacții de identificare a ionului Ba^{2+} **Ionul Ba^{2+} face parte din grupa a II-a analitică.**

Reactivul de grupă al cationilor grupei a II-a analitice este H_2SO_4 (1 mol/l).

1. Dicromatul de potasiu formează, cu ionii de bariu, un precipitat de culoare galbenă, solubil în acizi minerali și insolubil în acid acetic:

$$2Ba(NO_3)_2 + 2CH_3COONa + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2BaCrO_4\downarrow + 2KNO_3 + 2NaNO_3 + 2CH_3COOH$$

Prezintă interferențe ionul Pb^{2+}.

Remarcă

Soluțiile tampon se opun schimbării esențiale a concentrației ionilor H^+ la interacțiunea lor cu cantități moderate de acizi tari sau alcalii.

Efectuarea reacției: La 2-3 ml de soluție neutră care conține ioni Ba^{2+} se adaugă 5-7 picături de soluție tampon acetată (CH_3COOH + CH_3COONa) și soluție de dicromat de potasiu $K_2Cr_2O_7$. Se observă formarea unui precipitat galben. Ionii de Ca^{2+} nu jenează această reacție, deoarece cromatul de calciu este solubil în acid acetic. *Soluția tampon acetată se adaugă pentru transformarea acizilor minerali tari, eventual obținuți în urma reacției, în acid acetic CH_3COOH.*

2. Apa de ghips formează, cu ionii de bariu, un precipitat de culoare albă, insolubil în acizi minerali tari și în alcalii:

$$Ba(NO_3)_2 + CaSO_4 = BaSO_4\downarrow + Ca(NO_3)_2$$

Prezintă interferențe ionii Sr^{2+}, Pb^{2+}.

Pentru înlăturarea interferențelor ionilor de Sr^{2+} și Pb^{2+}, reacția se efectuează în mediu de acid azotic concentrat.

Efectuarea reacției: La 5-7 picături de soluție care conține ioni Ba^{2+} se adaugă apă de ghips (soluție saturată de sulfat de calciu $CaSO_4$). Se formează un precipitat alb, solubilitatea căruia se verifică în porțiuni aparte, în acid azotic HNO_3 și în soluție de hidroxid de sodiu NaOH.

3. Flacăra incoloră a arzătorului de gaz, în prezența sărurilor de bariu, se colorează în galben-verzui. Această proprietate a ionilor de bariu stă la baza fabricării focurilor de artificii de culoare verzuie.

Efectuarea reacției: Un inel de sârmă subțire din platină sau nicrom, sudat într-un tub de sticlă, se imersează în soluție de acid clorhidric HCl (2 mol/l) și se menține în fla-

Sarcini imediate

Observați cum se schimbă culoarea flăcării arzătorului de gaz în prezența sărurilor de bariu.

cără arzătorului de gaz până când flacăra devine incoloră. Apoi, pe sârmă se aplică soluția unei sări solubile de bariu și se introduce iarăși în flacără. Aceasta se colorează în galben-verzui.

Reacții de identificare a ionului Ca^{2+}

Ionul Ca^{2+} face parte din grupa a II-a analitică.

1. Acidul sulfuric și sulfații solubili (ionul SO_4^{2-}) precipită ionii de calciu, formând un precipitat cristalin de culoare albă, solubil în acizi tari și în soluție concentrată de $(NH_4)_2SO_4$:

$$Ca(NO_3)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2HNO_3$$

$$2CaSO_4\downarrow + 2HNO_3 = Ca(HSO_4)_2 + Ca(NO_3)_2$$

Prezintă interferențe ionii Ba^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}. Realizarea reacției în varianta microcristaloscopică înlătură aceste interferențe.

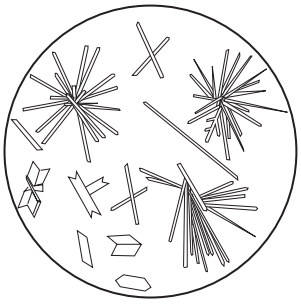


Fig. 6.1. Cristale de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Efectuarea reacției: La soluția care conține ioni Ca^{2+}, se adaugă câteva picături de soluție de acid sulfuric H_2SO_4 (1 mol/l). Se formează un precipitat alb.

Varianta microcristaloscopică a reacției: Pe o lamelă de sticlă, se aplică o picătură de soluție a unei sări de calciu și una de acid sulfuric diluat (1 mol/l) și se vaporizează până la apariția fazei solide pe marginea picăturii. La microscop se vizualizează cristale în formă de ace sau de fulgi *(fig. 6.1).* Reacția microcristaloscopică permite identificarea ionului Ca^{2+} în prezența ionilor Ba^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}.

Sarcini imediate

Desenați în caiete cristalele de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, vizualizate la microscop.

2. Oxalatul de amoniu sau potasiu în soluții neutre sau slab bazice formează, cu ionii de calciu, un precipitat alb cristalin, solubil în acizi tari și insolubil în acid acetic:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow$$

Prezintă interferențe ionii Ba^{2+}, Pb^{2+}.

Efectuarea reacției: La soluția neutră care conține ioni Ca^{2+} se adaugă 5-7 picături de soluție de oxalat de amoniu sau potasiu. Se formează un precipitat alb cristalin.

Sarcini imediate

Verificați solubilitatea precipitatului CaC_2O_4 în acizii azotic sau clorhidric cu concentrațiile de 2 mol/l.

Reacții de identificare a ionului Fe^{3+}

Ionul Fe^{3+} face parte din grupa a IV-a analitică.

Reactivul de grupă al cationilor grupei a IV-a analitice este NaOH în exces (6 mol/l).

**1. Hexacianoferatul (II) de potasiu formează, cu ionii Fe^{3+}, un precipitat de culoare albastră (albastru de Berlin). Reacția se realizează în soluții acide (pH = 2-3). În soluții puternic

Efectuarea reacției: La 2-3 picături de soluție care conține ioni Fe^{3+} acidulată cu acid clorhidric (pH = 2-3) se adaugă 1-2 picături de so-

acidulate și în exces de reactiv precipitatul se dizolvă, iar în alcalii se descompune, formând hidroxid de fier (III). În prezența ionului oxalat $C_2O_4^{2-}$, precipitat nu se formează:

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KCl$$

Prezintă interferențe oxidanții și reducătorii.

luție de hexacianoferat (II) de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$. Se formează un precipitat colorat în albastru-intens.

Sarcini imediate

**Explicați de ce hexacianoferatul (II) de potasiu nu interacționează cu ionii Fe^{3+}, cu formarea precipitatului $KFe[Fe(CN)_6]$ în prezența ionilor oxalat $C_2O_4^{2-}$.

2. Sulfocianura (tiocianatul) de amoniu sau potasiu, care generează anionii SCN^-, formează, cu ionii de fier (III), în soluții slab acide, un compus care colorează soluția în roșu (intensitatea culorii depinde de concentrația ionilor SCN^- și a Fe^{3+}):

$$FeCl_3 + 3KSCN = Fe(SCN)_3 + 3KCl$$

Prezintă interferențe ionii F^-, PO_4^{3-} și sărurile acizilor oxalic, tartric, citric etc., care formează, cu fierul (III), compuși mai stabili decât tiocianații sau reduc Fe^{3+} până la Fe^{2+}.

Efectuarea reacției: La câteva picături de soluție ce conține ioni Fe^{3+} se adaugă câteva picături de soluție de tiocianat de potasiu KSCN sau de amoniu NH_4SCN. Soluția se colorează în roșu (culoarea sângelui).

Reacții de identificare a ionului NH_4^+

Ionul NH_4^+ face parte din grupa a VI-a analitică.

Grupa a VI-a analitică nu are reactiv de grupă.

1. La încălzirea soluțiilor sărurilor de amoniu cu alcalii, se degajă un gaz cu miros specific înțepător:

$$NH_4Cl + NaOH \overset{t^o}{=} NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

Pentru identificarea amoniacului, în vaporii care se elimină din eprubetă se introduce hârtia de indicator universal umectată cu apă distilată (nu se admite atingerea hârtiei de indicator de pereții eprubetei). Colorarea hârtiei în albastru confirmă prezența ionilor NH_4^+ în soluție.

**De asemenea, identificarea poate fi făcută cu o hârtie de filtru, îmbibată cu soluție de $Hg_2(NO_3)_2$, care se înnegrește la interacțiunea cu amoniacul ce se degajă:

$$2NH_3\uparrow + Hg_2(NO_3)_2 = [HgNH_2](NO_3)\downarrow + Hg\downarrow + NH_4NO_3$$

Efectuarea reacției: La câteva picături de soluție de NH_4^+ se adaugă soluție de hidroxid de sodiu NaOH și amestecul se încălzește pe baia de apă. Gazul care se degajă are miros caracteristic, înțepător. În vaporii care se degajă din eprubetă la încălzire se introduce o fâșie de hârtie de filtru îmbibată cu soluție de nitrat de mercur (I) $Hg_2(NO_3)_2$. Apariția unei pete negre pe hârtie demonstrează prezența ionilor de amoniu în soluție.

Sarcini imediate

Determinați care dintre cele două reacții de identificare a amoniacului în vapori este mai sensibilă.

**2. Tetraiodomercuratul (II) de potasiu, în mediu bazic (reactivul Nessler), formează, cu ionii de amoniu, un precipitat caracteristic de culoare brună-cărămizie (la concentrații mici ale ionilor de amoniu, nu se formează precipitat, doar soluția se colorează în oranj):

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH = [OHg_2NH_2]I\downarrow + 7KI + KCl + 3H_2O.$$

Prezintă interferențe ionii metalelor grele.

Efectuarea reacției: La câteva picături de soluție care conține ioni de amoniu, se adaugă reactivul Nessler. Se observă formarea unui precipitat de culoare brună-cărămizie.

Remarcă

Reactivul Nessler prezintă soluția de $K_2[HgI_4]$ și KOH.

LUCRAREA PRACTICĂ nr. 4 ***Efectuarea reacțiilor de identificare a cationilor Pb^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, NH_4^+***

Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice" (*pag. 20).*

Reactivi și vase chimice necesare:

- stativ cu set de eprubete cilindrice și conice pentru centrifugare, pipetă, baghetă de sticlă, clemă pentru eprubete, inel de sârmă de nicrom sau platină sudat într-un tub de sticlă, lamele de sticlă, pisetă cu apă distilată, hârtie de indicator universal, baie de apă;
- microscop pentru vizualizarea precipitatelor, centrifugă pentru eprubete, spirtieră sau arzător de gaz;
- soluțiile reactivilor analitici cu concentrațiile de 0,5 mol/l, soluțiile acizilor și alcaliilor cu concentrațiile indicate în condițiile de realizare a reacțiilor de identificare a cationilor.

Modul de lucru:

Reacțiile de identificare a cationilor se efectuează, conform modalităților descrise anterior, în eprubete cilindrice. Cu soluțiile volatile se lucrează în nișa de evacuare a gazelor. Soluțiile folosite la efectuarea reacțiilor se colectează într-un vas și, la sfârșitul lucrărilor practice, se neutralizează, iar cationii metalelor se precipită cu carbonat de sodiu sau de potasiu, se separă de soluție, care poate fi aruncată în sistemul de evacuare a apelor uzate.

Rezultatele experiențelor efectuate se notează în tabel, se analizează și se trag concluziile respective.

Reacțiile de identificare a cationilor, condițiile de efectuare și semnalele lor analitice

Nr.	Cationul cercetat	Reactivul adăugat	Semnalul analitic	Ecuația reacției	Condițiile realizării reacției	Proprietățile produsului reacției	Observații
1	Pb^{2+}	KI, 0,5 M	Precipitat cristalin mărunt de culoare galbenă	$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow$	Mediu neutru, la rece	Solubil la încălzire, în CH_3COOH, HNO_3	La răcirea soluțiilor saturate, se formează folii fine aurii
2	Pb^{2+}	H_2SO_4, 1 M	Precipitat cristalin de culoare albă	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4\downarrow$	Mediu neutru	Solubil în alcalii concentrați și în soluție de CH_3COONH_4	–
3							

Rezultatele lucrării practice se analizează și de ele se va ține cont la efectuarea analizei unui amestec de cationi.

6.3. Clasificarea anionilor în grupe analitice. Reactivii de grupă

Clasificarea anionilor, mai frecvent folosită în analiza calitativă, se bazează pe solubilitatea sărurilor formate de aceștia cu ionii de bariu și de argint. În funcție de solubilitatea acestor compuși în apă și în acid azotic diluat, anionii sunt clasificați în trei grupe analitice.

Anionii din grupa I (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, SiO_3^{2-} etc.) formează, cu ionii Ba^{2+} în mediu neutru sau slab bazic, săruri puțin solubile ($BaSO_4$ este insolubil și în mediu acid).

Reactivul de grupă este clorura de bariu (2 mol/l) în mediu neutru sau slab bazic.

Anionii grupei a II-a (Cl^-, I^-, S^{2-}, Br^- etc.) formează cu ionii Ag^+ săruri care, spre deosebire de cele ale anionilor grupei I cu cationii acestui metal, sunt puțin solubile în soluții diluate de acid azotic. Sărurile anionilor grupei a III-a cu ionii Ag^+ sunt solubile în apă. Anionii grupei a II-a nu colorează soluțiile.

Reactivul de grupă al anionilor grupei a II-a este nitratul de argint (2 mol/l) în soluție de acid azotic diluat.

Anionii grupei a III-a (NO_3^-, CH_3COO^-, NO_2^-) nu au reactiv de grupă.

O altă metodă de clasificare a anionilor în analiza calitativă se bazează pe proprietățile oxido-reducătoare ale acestora. Conform proprietăților redox (o altă denumire pentru oxidoreducere), anionii sunt clasificați, de asemenea, în trei grupe:

Anionii reducători: S^{2-}, SO_3^{2-}, I^-, $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ ș.a.

Reactivul de grupă este permanganatul de potasiu (soluție 0,005 mol/l) în mediu de acid sulfuric (1 mol/l), care se decolorează la interacțiunea cu reducătorii.

Anionii oxidanți: MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, NO_3^- ș.a.

În mediu de acid sulfuric (2 mol/l), anionii oxidanți interacționează cu soluția de iodură de potasiu KI. Iodul eliminat colorează soluția în galben. Dacă la soluția de iod se adaugă 2-3 ml de benzen sau de cloroform, se observă colorarea fazei organice în roz-violet.

Anionii indiferenți: SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, CH_3COO^- ș.a.

Anionii indiferenți sunt inerți față de oxidanți și de reducători.

Spre deosebire de cationi, majoritatea anionilor pot fi identificați în prezența celorlalți, de aceea analiza amestecului de anioni nu necesită obligatoriu separarea lor în grupe analitice.

EXPERIENȚA DE LABORATOR nr. 6 — *Efectuarea reacțiilor de identificare a anionilor Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}*

Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice" (*pag. 20*).

Îndepliniți reacțiile de identificare a anionilor SO_4^{2-}, Cl^- și CO_3^{2-}, completați tabelul propus și analizați rezultatele obținute.

Reacții de identificare a anionilor, condițiile de efectuare și semnalele lor analitice

Nr.	Anionul cercetat	Reactivul adăugat	Semnalul analitic	Ecuația reacției	Condițiile realizării reacției	Proprietățile produsului reacției	Observații
1	SO_4^{2-}	$BaCl_2$, 0,5 M	Precipitat cristalin alb	$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$	Mediu de HNO_3	Insolubil în acizi și în alcalii	Cristale mărunte cubice

Reacții de identificare a ionului SO_4^{2-}

Ionii SO_4^{2-} fac parte din grupa întâi analitică de anioni

Ionii SO_4^{2-} reprezintă restul acidului sulfuric H_2SO_4, care este un acid tare (el cedează, după tărie, numai acizilor percloric, azotic și celor halogenați). Sulfații de bariu, de calciu și de plumb sunt săruri puțin solubile în apă. $BaSO_4$ nu se dizolvă nici în acizi și nici în alcalii.

1. Identificarea ionului SO_4^{2-} prin precipitarea sulfatului de bariu nu este jenată de nici un ion, dacă reacția este efectuată în mediu de acid azotic de o concentrație moderată. În alte condiții, reacția este jenată de amestecul de ioni SO_3^{2-} și S^{2-}, deoarece, la acidularea soluției, se formează sulf (precipitat alb cu nuanță gălbuie) care, la fel, nu se dizolvă în

Efectuarea reacției: Circa 1 ml de soluție de analizat se tratează cu un volum egal de acid clorhidric HCl concentrat și amestecul se încălzește pe baia de apă până la fierbere. Dacă se formează precipitat, după răcirea soluției acesta se separă prin centrifugare și la centrifugatul transparent obținut se

acizi și poate fi confundat cu sulfatul de bariu $BaSO_4$:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

$$2S^{2-} + SO_3^{2-} + 6H^+ = 3S\downarrow + 3H_2O$$

adaugă câteva picături de soluție de clorură sau nitrat de bariu. Formarea unui precipitat alb cristalin confirmă prezența ionilor SO_4^{2-} în proba analizată.

Sarcini imediate

Verificați solubilitatea $BaSO_4$ în acizi și alcalii.

2. *Reacția microcristaloscopică.* Sărurile solubile de calciu formează, cu ionii SO_4^{2-}, un precipitat alb cristalin, cu cristale aciforme *(fig. 6.1).*

Sarcini imediate

Vizualizați la microscop forma cristalelor de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ obținute.

Efectuarea reacției: Pe o lamelă de sticlă, se aplică o picătură de soluție de nitrat de calciu $Ca(NO_3)_2$ și se tratează cu o picătură de soluție care conține ioni SO_4^{2-}. Soluția de pe lamelă se vaporizează pe baia de apă până la apariția fazei solide și precipitatul se vizualizează la microscop.

Reacții de identificare a ionului CO_3^{2-} (HCO_3^-)

Ionii CO_3^{2-} (HCO_3^-) fac parte din grupa I analitică de anioni

Acidul carbonic H_2CO_3 este un acid slab, instabil în soluții. Ionul CO_3^{2-} poate fi conservat doar în soluții alcaline, unde formează sărurile respective. Carbonații de potasiu, sodiu și amoniu sunt solubili în apă, iar cationii celorlalte metale formează, cu CO_3^{2-}, compuși puțin solubili în formă de săruri neutre și bazice (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} din soluțiile carbonaților solubili se precipită în formă de hidroxizi). Soluțiile carbonaților de sodiu și de potasiu au mediu bazic cauzat de procesul de hidroliză.

1. Acizii, inclusiv cel acetic, descompun carbonații și hidrogenocarbonații cu eliminarea gazului CO_2:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$$

$$HCO_3^- + H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$$

Dioxidul de carbon este recunoscut după proprietatea lui de a tulbura apa de var (se folosește aparatul de recunoaștere a gazelor):

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Prezintă interferențe ionii SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$, care pot fi înlăturați prin oxidare până la SO_4^{2-}.

Efectuarea reacției: La 2-3 ml de soluție care conține ionii CO_3^{2-}, în aparatul de recunoaștere a gazelor se adaugă 4-5 picături de acid clorhidric de 2 mol/l. Tubul de evacuare a gazelor se introduce în soluție saturată transparentă de $Ca(OH)_2$. Se observă tulburarea soluției.

2. Clorura de bariu formează, cu ionii CO_3^{2-}, în mediu neutru sau slab bazic, un precipitat alb, solubil în acizi minerali, acid acetic și la barbotarea excesului de dioxid de carbon:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow$$

$$BaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ba(HCO_3)_2$$

Efectuarea reacției: Câteva picături de soluție de hidrogenocarbonat sau carbonat de sodiu se tratează cu 3-4 picături de soluție de hidroxid de amoniu NH_4OH și se adaugă 6-8 picături de soluție de clorură de bariu $BaCl_2$. Formarea unui precipitat

Hidroxidul de amoniu se adaugă pentru identificarea ionului hidrogenocarbonat HCO_3:

$$Ba(HCO_3)_2 + 2NH_4OH = BaCO_3\downarrow + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$$

alb indică prezența în soluția analizată a ionului CO_3^{2-} sau HCO_3^-.

Reacţii de identificare a ionului Cl^-

Ionii Cl^- fac parte din grupa a II-a analitică de anioni

Ionul Cl^- este restul acidului clorhidric, care reprezintă soluția apoasă a clorurii de hidrogen și se plasează printre cei mai tari acizi minerali. Soluțiile concentrate ale acidului clorhidric fumegă (se degajă clorura de hidrogen). Sărurile acidului clorhidric, clorurile, sunt solubile în apă, cu excepția AgCl, CuCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$.

Nitratul de argint formează, cu ionii Cl^-, un precipitat alb, AgCl, insolubil în soluții de acizi, dar solubil în soluții de NH_4OH și $(NH_4)_2CO_3$:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$**AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

$$**AgCl + (NH_4)_2CO_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl + H_2O + CO_2\uparrow$$

La acidularea soluției de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ cu acid azotic, se formează un precipitat alb AgCl:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Efectuarea reacției: La câteva picături de soluție de analizat, se adaugă 3-4 picături de soluție de nitrat de argint. Precipitatul obținut se separă de soluție și se spală de câteva ori cu volume mici (2-3 ml) de apă distilată, apoi se adaugă 5-6 picături de soluție de $(NH_4)_2CO_3$ de 10%. Amestecul obținut se agită bine cu bagheta de sticlă.

După separarea sedimentului, la centrifugat se adaugă 2 picături de fenolftaleină și acid azotic (2 mol/l), până la dispariția culorii roz. Se observă tulburarea soluției, cauzată de formarea clorurii de argint.

LUCRAREA PRACTICĂ nr. 5 — *Identificarea ionilor din amestec*

Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice" (*pag. 20).*

Analiza calitativă a unui amestec de cationi poate fi realizată prin două tehnici: *analiza fracționată* și *analiza sistematică*. Esența analizei fracționate constă în identificarea componentelor probei de analizat cu reacții specifice în porțiuni separate de probă. Reacțiile specifice pot fi realizate în orice succesivitate, deoarece înlesnesc identificarea speciilor în cauză în prezența tuturor celorlalte. Numărul reacțiilor specifice este limitat, de aceea, în majoritatea cazurilor, componența calitativă a probelor se identifică folosind tehnici de analiză sistematică. Analiza sistematică presupune efectuarea unui șir de operaţi într-o anumită succesivitate, care asigură înlăturarea speciilor interferente și realizarea reacțiilor de identificare a speciilor respective.

Analiza unui amestec de cationi include următoarele etape: observații preliminare; cercetări preliminare; analiza sistematică ce include, la rândul său, separarea grupelor analitice de cationi și identificarea lor.

La etapa *observațiilor preliminare*, se stabilește aspectul organoleptic (culoarea, prezența sau absența precipitatului, mediul soluției) al probei de analizat. Dacă mediul este alcalin și soluția nu conține precipitat, este puțin probabilă prezența cationilor, hidroxizii cărora sunt puțin solubili în apă și în hidroxid de amoniu.

Cercetările preliminare constau în efectuarea reacțiilor specifice cu care pot fi identificate speciile respective în proba de analizat.

Analiza sistematică se efectuează conform unei scheme, la alcătuirea căreia se ține cont de componentele presupuse ale amestecului analizat. Rezultatele operațiilor și reacțiilor analitice efectuate se introduc în tabelul analizei și, în baza lor, la finele analizei, se fac concluzii referitor la componența probei analizate.

Reactivi, vase chimice și ustensile necesare: soluții de acizi, alcalii și reactivi analitici folosiți în analiza calitativă; set de eprubete cilindrice și conice pentru centrifugare, pipetă, baghetă de sticlă, arzător de gaz (spirtieră), stropitoare, apă distilată, soluție de fenolftaleină, hârtie de indicator universal, centrifugă, microscop.

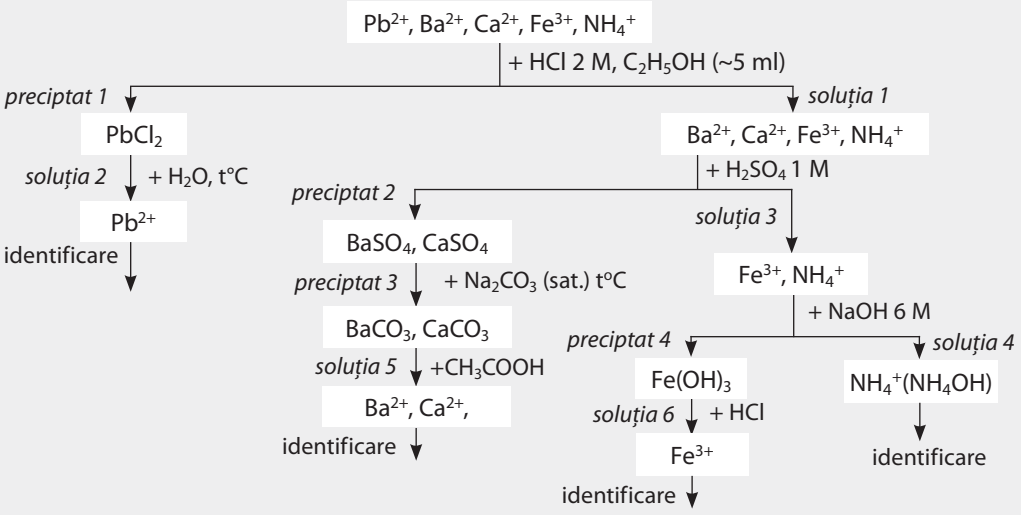
Modul de lucru: După efectuarea observațiilor și cercetărilor preliminare (pot fi identificați ionii NH_4^+, Ba^{2+}, Fe^{3+}), proba de analizat (soluția) se împarte în trei părți. O parte din probă este utilizată pentru a efectua operațiile conform schemei care urmează, iar celelalte două părți se păstrează pentru eventualele verificări (puteți alcătui o altă schemă pentru efectuarea analizei amestecului de cationi propus).

Rezultatele analizei amestecului de cationi

Nr. d/o	Operația efectuată	Reactivul adăugat	Semnalul analitic observat	Ecuația reacției	Concluzii
1	Determinarea mediului soluției	Hârtie de indicator universal	Se colorează în roz	—	Pot fi prezenți toți cationii presupuși
2	Identificarea ionului NH_4^+	NaOH în exces, t°C	Colorarea hârtiei umezite de indicator universal	$NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{t^oC} NH_3\uparrow + H_2O$	Ionul NH_4^+ este prezent

În baza concluziilor făcute în urma fiecărei operații, la finele analizei se trag concluzii generale referitoare la conținutul amestecului de cationi analizat.

Schema analizei sistematice a unui amestec de cationi



Notă: Verificați plenitudinea precipitării la separarea fiecărei grupe de cationi.

EVALUARE

1. Argumentați necesitatea separării cationilor în grupe analitice în analiza calitativă.
2. Distingeți deosebirile dintre reactivul de grupă și reactivul specific.
3. Numiți apartenența cationilor Ca^{2+}, Fe^{3+} și NH_4^+ la grupe analitice. Indicați reactivii de grupă și produsele interacțiunii lor cu acești cationi.
4. Propuneți o modalitate de separare a sulfaților de Pb^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}. Scrieți ecuațiile reacțiilor.
5. Descrieți operațiile care trebuie efectuate pentru a identifica ionul Cl^-. Scrieți ecuațiile reacțiilor.
6. Relatați despre clasificările cationilor în grupe analitice.
7. Ce reacție permite să se identifice ionul Ca^{2+} în prezența ionilor Pb^{2+} și Ba^{2+}?
8. Numiți reactivul care permite să se identifice ionul NH_4^+ în prezența tuturor celorlalți cationi.
9. Explicați de ce, pentru anionii grupei I, reactivul de grupă este soluția de $BaCl_2$, în mediu neutru sau slab bazic, iar pentru anionii grupei a II-a – nitratul de argint, în mediu de acid azotic 2M.

7 ANALIZA CANTITATIVĂ. TITRIMETRIA (VOLUMETRIA)

După studierea acestui capitol, veți fi capabili:
- să clasificați metodele de analiză cantitativă după esența lor;
- să relatați despre noțiunile de bază ale metodelor volumetrice;
- să clasificați metodele titrimetrice în funcție de tipul reacției pe care se bazează;
- să interpretați cerințele înaintate față de reacțiile folosite în volumetrie;
- să definiți noțiunile de *soluție standard primar* și *soluție standard secundar*;
- să utilizați corect ustensilele de laborator și vasele chimice pentru efectuarea unei titrări acido-bazice;
- **să aplicați, în calculele rezultatelor unei analize titrimetrice, noțiunile de *echivalent* și *legea echivalenților*;
- să efectuați calcule în baza rezultatelor titrimetriei acido-bazice;
- să deduceți domeniile de aplicare a metodelor de analiză titrimetrică;
- să apreciați rolul analizei chimice în controlul calității produselor industriale și agricole, a ocrotirii mediului și a sănătății.

7.1. Metode titrimetrice (volumetrice) de analiză. Generalități

Noțiuni-cheie
- Metode de analiză cantitativă
- Titrimetria acido-bazică
- Vase gradate
- Operații de titrare
- Parte alicotă
- Sfârșitul titrării
- Soluții standard
- Indicatori acido-bazici

Sarcini imediate

Dați exemple de aplicări ale analizei cantitative în diverse domenii de producție.

Analiza cantitativă are drept scop stabilirea proporției masice elementelor sau a grupelor de elemente ce constituie o substanță sau un amestec de substanțe. În baza rezultatelor analizei cantitative, se determină raportul maselor componentelor amestecului analizat, cantitățile de substanțe în soluție sau în amestec, compoziția moleculară a substanței cercetate etc.

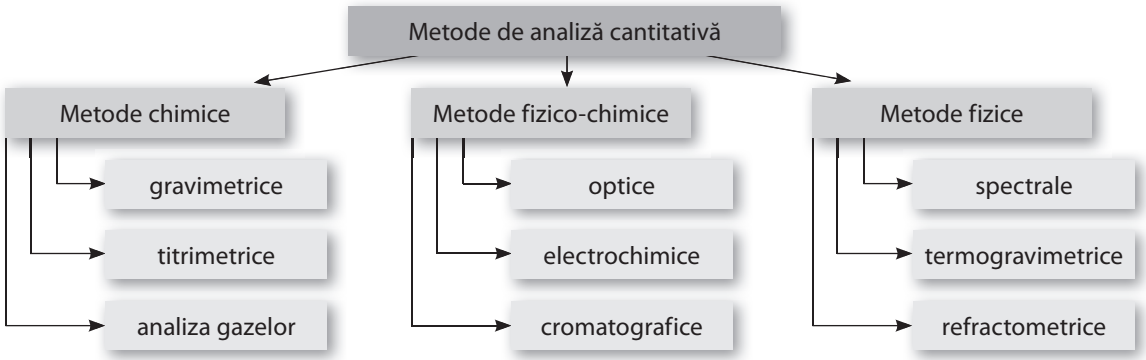
Analiza cantitativă are o mare importanță nu numai în chimie, ci și în multe alte domenii de activitate ale societății. Dezvoltarea medicinii, microbiologiei, farmacologiei, agrochimiei, industriei alimentare, geologiei, metalurgiei etc. este indisolubil legată de posibilitățile chimiei analitice și, în special, ale analizei cantitative.

Metodele analizei cantitative se împart, convențional, în trei grupe: *metode chimice, metode fizico-chimice* și *metode fizice de analiză*. Ultimele două grupe mai poartă denumirea de *metode instrumentale de analiză*.

Metodele chimice de analiză cantitativă includ *gravimetria, titrimetria* și *analiza gazelor.* Esența *gravimetriei* constă în obținerea compușilor puțin solubili sau volatili ai speciilor de analizat și determinarea masei lor. *Titrimetria* se bazează pe măsurarea volumelor soluțiilor substanțelor reactante, modalitatea de interacțiune și concentrația uneia dintre care sunt cunoscute.

Producerea bunurilor materiale și tehnologiile contemporane din toate domeniile activității umane necesită organizarea unui control analitic riguros al calității materiei prime și al produselor finite, caracterizat de o exactitate înaltă a rezultatelor și de o durată mică

Schema 7.1. ***Clasificarea metodelor de analiză cantitativă***



pentru obținerea acestora. Cunoașterea la timp a parametrilor compoziției produselor, fie chiar cu o precizie nu prea înaltă, permite efectuarea unor modificări operative în procesele tehnologice de producere în scopul menținerii calității producției în parametrii prevăzuți de documentația normativă. În industria alimentară, metalurgică, farmaceutică, chimică ș.a., durata realizării analizei chimice are importanță primordială și reducerea ei este una dintre cerințele principale înaintate față de metodele de analiză utilizate. Deseori, cele mai exacte rezultate ale analizei cantitative devin inutile, dacă nu sunt oferite la timp.

La efectuarea unei titrări, de regulă, la un volum bine determinat de soluție a substanței de analizat (*volum alicot*) se adaugă, în porțiuni mici, soluția reactivului analitic (numit *titrant)* până la interacțiunea completă a speciei analizate. Acest procedeu se numește *titrare*. Momentul în care la soluția speciei de analizat în procesul titrării este adăugată o cantitate echivalentă de titrant, exprimată în moli echivalenți, se numește *punct de echivalență*.

Cerințele înaintate față de reacțiile folosite în titrimetrie. Reacțiile chimice folosite în titrimetrie trebuie să satisfacă următoarele condiții:

- să decurgă conform unei stoechiometrii (raport molar de reactanți) bine cunoscute;
- să fie practic ireversibile;
- să nu fie însoțite de reacții secundare și concomitente, cu participarea reactivului analitic;
- să decurgă cu viteză mare;
- să fie posibilă stabilirea punctului de echivalență sau a sfârșitului reacției.

Specificul metodelor titrimetrice de analiză constă în faptul că, la titrare, nu se adaugă un exces de reactiv analitic, ci o cantitate strict necesară pentru interacțiunea cu specia analizată conform ecuației reacției. Calculele rezultatelor analizei titrimetrice se fac în baza legii echivalenților, conform căreia, în punctul de echivalență, cantitățile reactanților, exprimate în moli echivalenți, sunt egale.

Ireversibilitatea reacțiilor este necesară, deoarece nu este admisă adăugarea unui exces de reactant pentru deplasarea echilibrului în direcția produselor reacției. Reactivul analitic, adăugat în procesul titrării, trebuie să se consume numai la interacțiunea cu specia analizată, de aceea nu pot fi admise reacțiile secundare sau concomitente, care ar face imposibile calculele rezultatelor analizei.

Este evident că reacțiile utilizate în titrimetrie trebuie să decurgă cu viteză mare, altfel nu ar fi posibilă stabilirea corectă a punctului de echivalență. Momentul în care specia analizată a interacționat completamente în procesul titrării trebuie să fie însoțit de un semnal analitic. În cazul reacțiilor desfășurate cu viteză mică, stabilirea punctului de echivalență este anevoioasă sau chiar imposibilă.

Pentru realizarea unei analize titrimetrice sunt necesare:

- soluția reactivului analitic (titrantului) de concentrație cunoscută, numită *soluție standard,* care interacționează cu specia analizată;
- vase chimice pentru măsurarea exactă a volumelor soluțiilor reactanților (În titrimetrie, măsurarea volumelor soluțiilor se face cu *pipeta*, cu *biureta* și cu *balonul cotat*.);
- instalația pentru efectuarea titrării, incluzând stativul metalic pe care este fixată biureta;
- o modalitate suficient de exactă pentru determinarea punctului de echivalență.

În analiza titrimetrică, concentrația normală a soluțiilor standard se exprimă numeric cu aproximație de zecimi de miimi (patru cifre după virgulă), iar titrul – cu patru cifre semnificative.

Toate vasele chimice care se folosesc la efectuarea unei titrări se spală și se clătesc în prealabil cu apă distilată.

Fig. 7.1. Baloane cotate

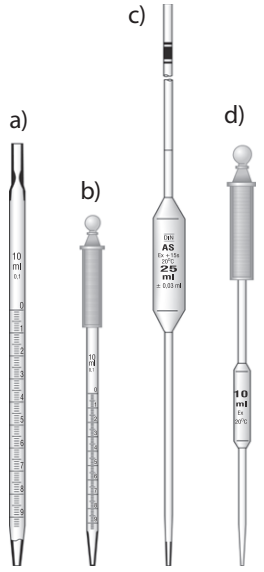


Fig. 7.2. Pipete pentru măsurarea volumului soluțiilor: a – pipetă gradată; b – pipetă gradată cu piston; c – pipetă cotată cu bulă; d – pipetă cotată cu piston

7.1.1. Măsurarea volumelor în metodele titrimetrice și erorile posibile

În metodele titrimetrice, de rând cu operațiile de cântărire și de titrare, măsurarea volumelor este una dintre cele mai importante operații (această grupa de metode se mai numește *volumetrie*). Măsurarea volumelor soluțiilor în titrimetrie se efectuează pentru a determina prin calcule concentrația soluției substanței analizate. Unitatea de măsură a volumului în titrimetrie este dm^3 sau litrul (l), care este definit ca volumul pe care îl ocupă 1 kg de apă distilată la 4°C. În calculele titrimetrice cu aplicarea legii echivalenților, poate fi folosită a mia parte dintr-un litru – mililitrul, cu condiția că în ambele părți ale egalității să fie aplicată aceeași unitate de volum.

Vasele chimice prevăzute pentru măsurarea volumelor cu exactitate înaltă se împart în două tipuri:

- *vase gradate pentru umplere* (semnul de marcare [cota] indică volumul pe care îl măsoară, dacă vasul este umplut cu soluție până la semn);
- *vase gradate pentru golire* (semnul [cota] indică până unde se va umple vasul, ca apoi, la golire, să măsoare volumul indicat de gradația respectivă).

Baloanele cotate sunt vase gradate pentru umplere, au fundul plat și gâtul lung, pe care este gravat un semn circular (cotă) ce indică limita lor de umplere *(fig. 7.1)*. Baloanele cotate pot fi cu sau fără dop rodat și se folosesc pentru prepararea soluțiilor cu concentrația exactă (soluții standard). Pentru aceasta, proba de substanță etalon se trece cantitativ în balonul cotat și se dizolvă. Dacă dizolvarea substanței este însoțită de degajarea sau de absorbția căldurii, după dizolvare se așteaptă până când temperatura soluției se normalizează, apoi volumul soluției se aduce, cu apă distilată (sau cu solventul respectiv), la cotă, folosind o pipetă. Balonul se astupă cu dopul rodat și soluția se omogenizează prin agitare. Baloanele cotate sunt de diferite capacități: 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1 000, 2 000 ml.

Pipetele fac parte din vasele gradate pentru golire și sunt de două tipuri:

- *Pipeta cotată* reprezintă un tub de sticlă cu un capăt subțiat și cu o umflătură la mijloc (pipeta cotată cu bulă). Servește pentru măsurarea exactă a volumului soluțiilor. Pipetele cotate sunt de următoarele capacități: 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ml *(fig. 7.2)*.
- *Pipeta gradată* reprezintă un tub de sticlă gradat în mililitri și fracțiuni de mililitru, cu un capăt subțiat. Se folosește pentru măsurarea exactă a volumelor mici de soluții.

Remarcă

Nu se permite suflarea soluției din pipetă la trecerea ei în paharul Erlenmeyer (balon conic).

Pentru măsurarea volumului cu pipeta, capătul inferior (subțiat) al acesteia se introduce în soluție și se aspiră cu o pară de cauciuc sau cu pistonul, până când soluția depășește cota sau gradația respectivă. Apoi, para de cauciuc se înlătură și pipeta se astupă repede cu degetul arătător, umezit în prealabil. Pipeta se scoate din soluție și se lasă să se scurgă lichidul până când marginea inferioară a meniscului este tangentă la cotă. Ulterior, pipeta se introduce în vasul pregătit din timp și se lasă să se scurgă liber soluția. După ce se scurge aproape toată soluția, vasul se înclină și vârful pipetei se atinge de fundul vasului, până când din pipetă nu se mai scurge soluție *(fig. 7.3)*.

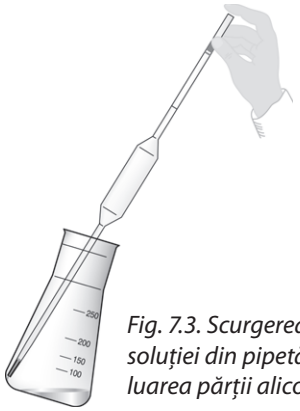


Fig. 7.3. Scurgerea soluției din pipetă la luarea părții alicote

Biuretele sunt vase gradate pentru golire și reprezintă un tub de sticlă gradat, dotat, în partea inferioară, cu un dispozitiv cu ajutorul căruia se poate închide sau regla scurgerea soluției. Dispozitivul de reglare a scurgerii soluției este confecționat dintr-un tub de cauciuc cu o clemă sau cu o mărgea în interior *(fig. 7.4)*. Există biurete cu robinet din sticlă sau din teflon *(fig. 7.5)*.

Pentru efectuarea titrării, biureta se fixează vertical în stativ *(fig. 7.4)*, se clătește cu apă distilată și apoi cu soluție, pentru a evita modificarea concentrației acesteia la amestecarea cu picăturile de apă care pot fi pe suprafața interioară a biuretei. După aceasta, biureta se umple cu soluție până peste semn, se înlătură aerul din tubul inferior al biuretei și nivelul soluției se aduce la semn. Înainte de a începe titrarea, se verifică dacă nivelul soluției în biuretă este la semn. Citirea gradației de pe biuretă se face astfel încât să fie exclusă eroarea de *paralaxă*. Pentru aceasta, privirea analistului trebuie să fie orientată pe orizontala tangentă la menisc

Fig. 7.4. Instalație pentru efectuarea titrărilor

Fig. 7.5. Biurete: a – biuretă dreaptă; b – biuretă cu robinet lateral

(fig. 7.6, b). Oricare altă variantă de măsurare a volumului implică o eroare pozitivă *(fig. 7.6, a)* sau negativă *(fig. 7.6, c)*.

Pentru măsurarea aproximativă a volumelor soluțiilor cu eroarea ±1-5%, se utilizează eprubete, cilindri, pahare gradate etc., măsurarea cu ele fiind mai puțin exactă din cauza diametrului relativ mare al acestor vase.

7.1.2. Efectuarea unei operații de titrare

! *Titrarea* este operația de adăugare treptată, în porțiuni mici de volum, a soluției reactivului analitic (titrantului) la un volum bine determinat de soluție a speciei de analizat, până când cantitățile de reactanți din soluții, exprimate în moli echivalenți, devin egale.

Fiecare operație de titrare are specificul său, în funcție de metoda titrimetrică folosită și de natura speciei analizate, însă la efectuarea majorității titrărilor se îndeplinesc un șir de operații comune. După cum s-a menționat anterior, toate vasele chimice folosite la efectuarea unei titrări se pregătesc din timp și trebuie să fie curate.

Remarcă

Este contraindicat ca vasele chimice, utilizate pentru măsurarea exactă a volumelor soluțiilor și substanțelor lichide (baloane cotate, biurete, pipete etc.), să fie încălzite pe baia de apă sau la flacăra arzătorului de gaz.

Proba care se analizează este întotdeauna dizolvată (sau diluată) și volumul soluției este adus la o mărime bine determinată. De regulă, pentru prepararea soluțiilor de analizat, se folosesc baloanele cotate.

În biuretă se află soluția titrantului, iar în balonul conic (pahar Erlenmeyer) se ia volumul alicot (partea alicotă) al soluției probei de analizat, la care se adaugă indicatorul respectiv pentru stabilirea sfârșitului titrării.

! Volumul soluției probei de analizat, luat pentru titrare, reprezintă o parte din volumul soluției speciei de analizat și se numește *volum alicot* sau *parte alicotă*.

Sarcini imediate

Explicați de ce este necesar ca volumul soluției speciei de analizat să fie bine determinat.

Capătul inferior al biuretei trebuie să fie cu 3-4 cm mai jos decât marginea paharului Erlenmeyer. După înlăturarea aerului din tubul inferior al biuretei și aducerea volumului soluției din biuretă la semnul „0“, se efectuează titrarea adaugând la volumul alicot de soluție de analizat în paharul Erlenmeyer volume mici de titrant (0,3-0,5 ml) din biuretă, la agitare continuă, până în *punctul de echivalență*. *Punctul de echivalență* sau, în practică, sfârșitul reacției care se desfășoară în procesul titrării (*sfârșitul titrării*), se stabilește cu ajutorul așa-numiților *indicatori,* care modifică culoarea soluției la adăugarea unui volum foarte mic (o picătură) de titrant în exces. Prima titrare efectuată astfel permite să se determine cu aproximație ce volum de titrant este necesar pentru titrarea unei părți alicote de soluție de analizat și, de aceea, se numește *titrare orientativă (aproximativă)*. În continuare, pentru determinarea cu *exactitate* a volumului titrantului, care corespunde punctului de echivalență, se titrează în parte mai multe volume alicote de soluție de analizat, până când volumele titrantului consumat la titrarea a trei părți alicote se vor deosebi între ele cu mai puțin de 0,2 ml. Titrarea exactă se efectuează adăugând, mai întâi,

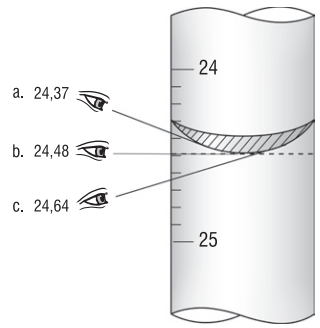


Fig. 7.6. Citirea nivelului soluției în biuretă: a, c – incorect, b – corect

până în apropierea volumului corespunzător punctului de echivalență, volume de titrant mai mari (~ 0,5–1 ml) și numai ultima porțiune de titrant (circa 1,0–1,5 ml) se adaugă cu picătura. Pentru aceasta, se ține cont de rezultatele titrării orientative.

> **!** În metodele titrimetrice se determină nu cantitatea produsului reacției chimice, ci cantitățile substanțelor care interacționează completamente, de aceea reactivii se iau în cantități strict echivalente și nu se admite surplusul niciunuia dintre ei.

După obținerea rezultatelor titrării a trei părți alicote de soluție de analizat cu o diferență de volume ale titrantului mai mică de 0,2 ml, se determină volumul mediu de titrant care se consumă la titrarea unei părți alicote și se efectuează calculele respective.

7.1.3. Soluții standard. Prepararea soluțiilor titranților

Este evidentă necesitatea cunoașterii concentrației soluției de titrant cu o exactitate înaltă, aceasta fiind una dintre condițiile obținerii rezultatelor adecvate ale analizelor titrimetrice. În metodele titrimetrice, soluțiile titranților se împart în două grupe, în funcție de modul cum au fost determinate concentrațiile lor: *soluții standard primar* și *soluții standard secundar*.

Soluțiile standard primar se prepară prin dizolvarea unei probe de substanță cu masa bine cunoscută, de regulă, cu exactitatea de zecimi de miimi de gram (patru cifre după virgulă), într-un volum determinat de apă distilată. De aceea, ele se mai numesc *soluții standard preparate de titranți*. Substanțele care pot fi folosite pentru prepararea soluțiilor standard primar au o compoziție strict corespunzătoare formulei chimice și se numesc *substanțe standard* sau *etalon*.

Majoritatea substanțelor chimice (NaOH, HCl, H_2SO_4, KOH, $KMnO_4$ etc.) nu sunt substanțe etalon, de aceea nu pot fi folosite pentru prepararea soluțiilor standard primar. Cu toate acestea, soluțiile acestor substanțe se utilizează pe larg în calitate de titranți în metodele titrimetrice. Dacă substanța chimică, soluția căreia poate fi folosită în calitate de titrant, nu este substanță standard, atunci se prepară soluția acesteia având concentrația aproximativ egală cu cea necesară și apoi se stabilește mărimea ei exactă (*se standardizează*), efectuând titrarea ei cu o soluție standard primar. Aceasta este operația de *standardizare a soluțiilor titranților,* care se numesc *soluții standard secundar* sau *standardizate*.

Soluțiile standard secundar nu pot fi utilizate pentru standardizarea soluțiilor altor titranți, deoarece, în asemenea cazuri, exactitatea concentrației determinate scade.

Cel mai frecvent, în calitate de titranți se utilizează soluții standard secundar, deoarece substanțele din care se prepară acestea sunt mai accesibile. Concentrațiile soluțiilor titranților se recomandă să fie stabilite în condiții similare cu condițiile realizării analizelor.

În practică, soluțiile standard primar pot fi preparate din așa-numitele probe *titrisol* (*fixanale*), care reprezintă niște fiole de sticlă sudate, în care se conțin cantități anumite de substanță în stare solidă sau în soluție (*fig. 7.7*). De regulă, aceste fiole conțin 0,1000 mol echivalent de substanță respectivă. Această informație și termenul de valabilitate sunt indicate pe fiolă.

La prepararea soluției, fiola se sparge, conținutul ei se trece cantitativ în balonul cotat și, după dizolvare, nivelul volumului soluției se aduce la cotă. Soluția se agită pentru omogenizarea concentrației substanței dizolvate în tot volumul ei.

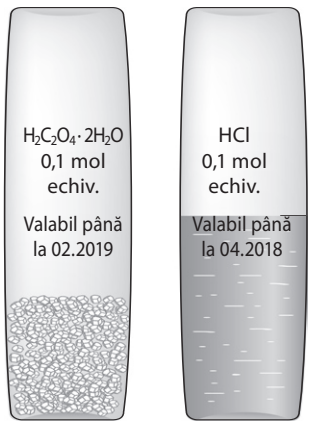


Fig. 7.7. Fiole de sticlă sudate care conțin o anumită cantitate de substanță (titrisol sau fixanale)

7.1.4. Calcule în metoda volumetrică

În analiza volumetrică, se efectuează un șir de calcule, care pot fi clasificate în două grupe:

- calculele efectuate la prepararea soluțiilor titranților prin dizolvarea probelor de substanțe standard sau prin diluarea soluțiilor mai concentrate;
- calculele concentrațiilor soluțiilor analizate și maselor speciilor respective.

De modalitățile principale de exprimare a concentrațiilor soluțiilor și de calculele respective ați luat cunoștință la *pag. 122-123.* Aici ținem să atenționăm că, în titrimetrie, metodele uzuale de exprimare a concentrației soluțiilor sunt *concentrația molară a echivalentului* (normală) și *titrul soluției.*

****Exemplul 1.** Calculați masa probei de acid oxalic cristalohidrat $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ necesară pentru a prepara o soluție cu concentrația molară a echivalentului (normală) 0,1500 mol echiv./l și volumul de 200 ml. Factorul de echivalență al acidului oxalic este 1/2. $M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126,066$ g/mol.

Rezolvare: Fiind cunoscute toate valorile numerice, se calculează masa probei, aplicând formula de calcul:

$$m(X) = C_M(fX) \cdot M(fX) \cdot V_{sol.}$$

După aplicațiile numerice, obținem:

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0,1500 \text{ mol/l} \cdot 1/2 \cdot 126,066 \text{ g/mol} \cdot 0,2 \text{ l} = 1,8910 \text{ g}$$

Remarcă

În cazul acizilor monobazici și al bazelor monoacide $C_M = C_N$ și în expresia legii echivalenților pot fi folosite concentrațiile molare.

La efectuarea analizelor titrimetrice, deseori este necesară prepararea soluțiilor prin diluare. Calculele se efectuează în conformitate cu legea echivalenților pentru diluția soluțiilor:

$$C_{N_1}(A) \cdot V_1(A) = C_{N_2}(A) \cdot V_2(A) \qquad (7.1)$$

în care: C_{N_1} și V_1 reprezintă concentrația normală și volumul soluției până la diluție; C_{N_2} și V_2 – concentrația normală și volumul soluției după diluție.

Astfel, cunoscând concentrația soluției inițiale, se determină volumul necesar pentru prepararea oricărui alt volum de soluție cu concentrația mai mică.

Exemplul 2. Calculați ce volum de soluție de acid clorhidric cu concentrația molară de 1,0000 mol/l este necesar pentru a prepara 250,00 ml de soluție cu concentrația molară de 0,2000 mol/l.

Rezolvare: Deoarece $C_M(HCl) = C_N(HCl)$, în expresia legii echivalenților poate fi folosită concentrația molară:

$$1,0000 \cdot V_1 = 0,2000 \cdot 250,00,$$

de unde:

$$V_1 = \frac{0,2000 \text{ mol/l} \cdot 250,00 \text{ ml}}{1,0000 \text{ mol/l}} = 50,00 \text{ ml}$$

Folosind aceeași expresie matematică, poate fi determinată concentrația soluției preparate prin diluția unui volum de soluție inițială cu concentrația cunoscută până la un volum indicat. Calculele rezultatelor analizei titrimetrice, la fel, se bazează pe legea echivalenților, care, în cazul reacțiilor în soluții, poate fi formulată astfel:

! Produsul concentrațiilor normale (C_N) și volumelor soluțiilor reactanților (V) în punctul de echivalență reprezintă mărimi egale.

Pentru cazul general:

$$A + B = C$$

legea echivalenților se exprimă prin relația:

$$C_N(A) \cdot V(A) = C_N(B) \cdot V(B) \qquad (7.2)$$

în care: $C_N(A)$ și $V(A)$ reprezintă concentrația normală și volumul soluției substanței A;
$C_N(B)$ și $V(B)$ – concentrația normală și volumul soluției substanței B.

Astfel, dacă se cunosc volumele soluției speciei de analizat și a titrantului, precum și concentrația normală a titrantului, se determină concentrația soluției speciei de analizat:

$$C_N(A) = \frac{C_N(B) \cdot V(B)}{V(A)} \quad (mol\ echiv./l) \qquad (7.3)$$

Cunoscând concentrația normală a soluției titrate și masa unui mol echivalent de substanță, se determină masa substanței în soluția analizată aplicând formula:

$$m(A) = C_N(A) \cdot M(fA) \cdot V(A) \qquad (7.4)$$

în care: $m(A)$ reprezintă masa substanței (A), g;
$C_N(A)$ – concentrația normală a soluției substanței (A), mol echiv./l;
$M(fA)$ – masa molară a echivalentului substanței (A), g/mol echiv.;
$V(A)$ – volumul soluției substanței (A), litri.

Exemplul 3. La titrarea unui volum de 10,00 ml de soluție de hidroxid de sodiu, s-au consumat 18,50 ml de soluție de acid clorhidric cu concentrația molară 0,1245 mol/ l. Determinați masa hidroxidului de sodiu care se găsește în 500 ml de soluție analizată.

Rezolvare: Se scrie ecuația reacției acidului clorhidric cu hidroxidul de sodiu:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

Factorii de echivalență ai acidului clorhidric și hidroxidului de sodiu, evident, sunt egali cu 1. Astfel:

$$C_N(HCl) = C_M(HCl); \qquad C_N(NaOH) = C_M(NaOH)$$

și masa molară a echivalentului hidroxidului de sodiu este egală cu masa molară.
Din relația matematică a legii echivalenților:

$$C_M(HCl) \cdot V(HCl) = C_M(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

se exprimă concentrația hidroxidului de sodiu:

$$C_M(NaOH) = \frac{C_M(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NaOH)}$$

După operarea numerică, se calculează concentrația soluției de NaOH:

$$C_M(NaOH) = \frac{0{,}1240\ mol/l \cdot 18{,}5\ ml}{10\ ml} = 0{,}2294\ mol/l$$

apoi masa substanței care se conține în volumul soluției, indicat în condițiile problemei:

$$m(NaOH) = C_M(NaOH) \cdot M(NaOH) \cdot V(NaOH) = 0{,}2294\ mol/l \cdot 40\ g/mol \cdot 0{,}5\ l = 4{,}588\ g.$$

Masele substanțelor calculate în baza rezultatelor analizei titrimetrice se prezintă cu exactitatea de miimi de gram (cu trei cifre după virgulă).

Dacă concentrația titrantului este exprimată prin titru, mai întâi se calculează concentrația normală a soluției acestuia, apoi calculele se reduc la cele efectuate anterior.

****Exemplul 4.** La titrarea unei părți alicote de soluție de acid sulfuric cu volumul 20 ml, s-au consumat 15,45 ml de soluție de hidroxid de potasiu cu titrul 0,005604 g/ml. Determinați concentrația normală a soluției de acid sulfuric și masa substanței care se găsește în soluția cu volumul de 200 ml.

Rezolvare: Se scrie ecuația reacției dintre acidul sulfuric și hidroxidul de potasiu:

$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Factorul de echivalență al acidului sulfuric este egal cu 1/2 (sunt substituiți doi ioni de hidrogen în molecula acidului sulfuric) și cu 1 pentru KOH. Astfel, $C_N(KOH) = C_M(KOH)$.
Se determină concentrația molară a soluției de hidroxid de sodiu:

$$C_M(KOH) = \frac{T(KOH) \cdot 1000}{M(KOH) \cdot 1\ l} = \frac{0{,}005611\ g/ml \cdot 1000\ ml}{56{,}106\ g/mol \cdot 1\ l} = 0{,}1000\ mol/l$$

Se determină concentrația normală a soluției de acid sulfuric, folosind egalitatea dedusă din expresia ecuației legii echivalenților:

$$C_N(H_2SO_4) = \frac{C_M(KOH) \cdot V(KOH)}{V(H_2SO_4)} = \frac{0{,}1000\ mol/l \cdot 15{,}45\ ml}{20\ ml} = 0{,}0773\ mol\ echiv./l$$

Se determină masa acidului sulfuric care se află în volumul de soluție indicat:

$$m(H_2SO_4) = C_N(H_2SO_4) \cdot M(1/2H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) = 0{,}0773\ mol\ echiv./l \cdot 1/2 \cdot 98{,}07\ g/mol \cdot 0{,}2\ l = 0{,}758\ g$$

Aplicând expresia legii echivalenților, pot fi efectuate și alte calcule necesare în titrimetrie.

La calcularea rezultatelor titrărilor acizilor polibazici și bazelor poliacide aplicând expresia matematică a legii echivalenților, se folosesc numai concentrațiile normale.

7.2. Titrimetria acido-bazică. Soluții standard

Titrările care au la bază reacția dintre ionii de hidroxoniu (în formă simplificată – ionii de hidrogen) și ionii de hidroxid, în urma căreia se formează apa slab disociată:

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$
$$H^+ + OH^- = H_2O$$

alcătuiesc grupa metodelor acido-bazice de titrare.

**Standardizarea soluțiilor de acizi se efectuează cu soluție de carbonat de sodiu Na_2CO_3 sau de tetraborat de sodiu (borax) care, în stare solidă, există în formă de cristalohidrat $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Reacția tetraboratului de sodiu cu apa este destul de complicată, dar ea poate fi redată într-un mod mai simplu prin ecuația:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaOH$$

Alcaliul format în urma hidrolizei interacționează cu acidul conform ecuației:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Astfel, ecuația sumară a reacției poate fi reprezentată astfel:

$$Na_2B_4O_7 + 5H_2O + 2HCl = 4H_3BO_3 + 2NaCl$$

Factorul de echivalență al tetraboratului de sodiu este 1/2, adică masa molară a echivalentului boraxului $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ este egală cu 1/2 din masa lui molară:

$$M(1/2\ Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 381{,}42/2 = 190{,}71\ g/mol\ echiv.$$

Soluțiile alcaliilor se standardizează cu acid oxalic care, în stare solidă (proaspăt recristalizat), reprezintă cristalohidratul $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Conform ecuației reacției:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = 2H_2O + Na_2C_2O_4$$

factorul de echivalență al acidului oxalic este 1/2 și, respectiv, masa molară a echivalentului este egală cu 1/2 din masa molară:

$$M(1/2\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1/2 \cdot 126{,}066 = 63{,}0330\ g/mol\ echiv.$$

Conform echilibrului acido-bazic în soluțiile apoase, reacția care se desfășoară la titrarea unui acid cu o bază este însoțită de micșorarea concentrației ionilor H^+ și mărirea concentrației ionilor OH^- sau de trecerea treptată de la mediul acid la mediul bazic al soluției. La

titrarea unei baze cu un acid, respectiv, are loc trecerea de la mediul alcalin la mediul acid.

Reprezentarea grafică a evoluției pH-ului în funcție de volumul titrantului adăugat pe parcursul titrării se numește *curbă de titrare* și are aspectul redat în *fig. 7.8.*

Curba de titrare pune în evidență trei etape ale procesului de titrare, în care valorile pH-ului soluției variază în mod diferit. De la începutul titrării și până în apropierea nemijlocită a punctului de echivalență, are loc o creștere lentă a valorii pH-ului soluției. Astfel, din punctul inițial (etapa I) și până în momentul când au fost adăugați 99,9 ml de titrant (99,9 % din acid sunt titrate), pH-ul soluției se modifică doar cu 2,3 unități. În apropierea punctului de echivalență, se observă o creștere bruscă a valorii pH-ului. Din momentul în care în soluție mai rămân 0,1 ml de HCl netitrat (0,1% din cantitatea totală) și până la adăugarea excesului de NaOH egal cu 0,1 ml (0,1 % din cantitatea de titrant corespunzătoare punctului de echivalență), pH-ul soluției se modifică cu 5,4 unități. Punctul de echivalență coincide cu punctul de neutralitate (pH = 7). După depășirea punctului de echivalență pH-ul soluției iarăși începe să se modifice lent.

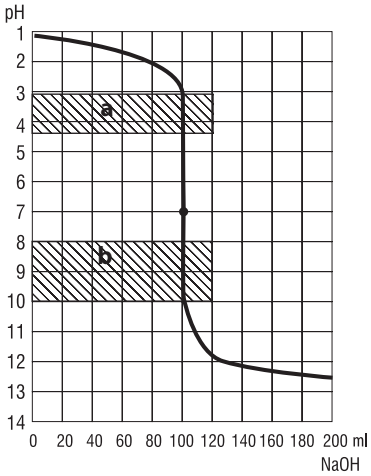


Fig. 7.8. Curba de titrare a 100 ml soluție de HCl 0,1000 mol/l cu soluție de NaOH 0,1000 mol/l. Intervalele de viraj ale indicatorilor: a – metiloranj; b – fenolftaleină

Variația bruscă a valorii pH-ului în apropierea nemijlocită a punctului de echivalență se numește *salt de titrare*.

Remarcă

Intervalul de viraj al indicatorului este intervalul de pH în care acesta își modifică culoarea.

Luând în considerare apropierea nemijlocită a saltului de titrare de punctul de echivalență, este evident că acest domeniu al curbei de titrare este cel mai informativ. Mărimea saltului de titrare depinde de concentrațiile speciei titrate și ale titrantului, de tăria electroliților și de temperatură.

Curba de titrare este o caracteristică de bază a sistemului care se creează la titrare și permite determinarea domeniului de pH în care este cuprins saltul de titrare.

Indicatorii folosiți în titrările acido-bazice trebuie să-și modifice culoarea în intervalul de pH al saltului de titrare.

Curba de titrare poate fi de asemenea trasată și în baza măsurărilor pH-ului pe parcursul titrării, cu aparatul numit pH-metru. Astfel, deosebim *curbe de titrare teoretice,* trasate în baza calculelor, și *curbe de titrare practice,* trasate în baza măsurărilor experimentale.

LUCRAREA PRACTICĂ nr. 6 — *Prepararea unei soluții standard de HCl*

Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice" (*pag. 20).*

Reactivi și vase chimice necesare:

- balon cotat de 1 000 ml, pâlnie de sticlă, fiolă de sticlă sudată (titrisol) care conține 0,1000 mol de HCl, set de ace de sticlă pentru spargerea fiolei cu acid clorhidric, pisetă cu apă distilată.

Pentru a prepara o soluție de 0,1 mol/l de acid clorhidric se folosesc soluții de acid mai concentrate. Concentrația acidului de la care se pleacă trebuie să fie cunoscută. Aplicând legea echivalenților, se determină volumul soluției de HCl care trebuie să fie măsurat și apoi diluat cu apă distilată până

la volumul necesar. Soluția preparată se omogenizează și se standardizează cu o soluție standard primar de tetraborat de sodiu și se calculează concentrația acidului clorhidric.

O altă modalitate de preparare a unei soluții standard de acid clorhidric este folosirea *titrisolurilor*. Dacă într-o fiolă se conține 0,1000 mol de acid clorhidric, este evident că pentru prepararea unei soluții de HCl cu concentrația de 0,1000 mol/l conținutul fiolei trebuie să fie trecut cantitativ într-un balon cotat cu volumul de 1 000 ml și diluat cu apă distilată până la cotă.

Modul de lucru:

Toate vasele se spală minuțios și se clătesc cu apă distilată. Apoi, pe balonul cotat se instalează pâlnia, în care se fixează acul de sticlă cu inel. Fiola se sparge, lovind-o cu un capăt de acul din pâlnie.

Se așteaptă până când toată soluția de HCl din fiolă se scurge în balonul cotat, apoi se sparge capătul opus al fiolei cu un alt ac de sticlă. Fiola se spală minuțios cu apă distilată deasupra pâlniei, astfel încât toată soluția să se scurgă în balonul cotat. După înlăturarea fiolei, pâlnia se spală cu apă distilată și se înlătură de pe balon. Volumul soluției se aduce cu apă distilată până la cotă, apoi balonul se astupă cu dopul rodat și soluția se omogenizează.

Astfel, am preparat o soluție standard de HCl cu concentrația de 0,1000mol/l. Ea poate fi folosită în calitate de titrant pentru determinarea titrimetrică a alcaliilor.

Aplicarea titrimetriei acido-bazice

LUCRAREA PRACTICĂ nr. 7 — ***Determinarea durității temporare a apei***

Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice" (*pag. 20)*.

Apele naturale conțin un șir de substanțe dizolvate. Sărurile solubile de calciu și de magneziu determină duritatea totală a apei, care indică conținutul acestor cationi în milimoli echivalenți/l (mmol echiv./l). Prezența hidrogenocarbonaților de Ca^{2+} și Mg^{2+} determină *duritatea carbonică* (sau temporară), iar celelalte săruri solubile ale acestor metale (în special, sulfații și clorurile) determină *duritatea necarbonică* (sau permanentă). La fierberea apei, hidrogenocarbonații calciului și magneziului se transformă în carbonați insolubili și, astfel, duritatea carbonică se înlătură:

$$Me(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ C} MeCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O; \qquad (Me = Ca^{2+} \text{ şi } Mg^{2+})$$

Din aceste considerente, duritatea carbonică se mai numește *duritate temporară*.

Conținutul considerabil al sărurilor de calciu și magneziu în apele naturale limitează folosirea lor într-un șir de domenii ale activității umane. Astfel, chiar și în scopuri tehnice, înainte de a fi utilizată, apa naturală este supusă unui control analitic cu scopul determinării calității sale.

Duritatea temporară a apei poate fi determinată prin titrare cu acid clorhidric, în prezența metiloranjului. La acidularea apelor ce conțin hidrogenocarbonați de calciu și magneziu, are loc reacția:

$$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

Astfel, titrarea apei dure cu soluție standard de acid clorhidric, în prezența metiloranjului, permite să se determine conținutul hidrogenocarbonaților în apă sau duritatea ei temporară.

Reactivi, vase și ustensile necesare: soluție standard de HCl cu concentrația molară de 0,1000 mol/l (se prepară din titrisol); soluție de metiloranj de 0,1% în apă; pipetă cu volumul de 50,00 sau de 100,00 ml; pahar Erlenmeyer cu volumul de 250-300 ml; instalație pentru efectuarea titrării; cilindru

gradat cu capacitatea de 200-250 ml; pâlnie de sticlă pentru a turna soluție în biuretă; stropitoare (pisetă) cu apă distilată; apă distilată; proba de analizat.

Modul de lucru:

În paharul Erlenmeyer se trec (cu pipeta sau cilindrul gradat) 100 sau 200 ml de apă de analizat (în funcție de duritatea temporară a apei), se adaugă 4-5 picături de soluție de metiloranj și se titrează cu soluție de acid clorhidric până la virarea culorii soluției din galben în oranj. Pentru stabilirea corectă a punctului de echivalență, se folosește soluția de comparație (*martor*), care se prepară în modul următor: într-un pahar Erlenmeyer se trece un volum de circa 100 ml de apă distilată, se adaugă 1-2 picături de acid clorhidric din biuretă, 4-5 picături de metiloranj și soluția se omogenizează. Titrarea probei de apă se efectuează până ce culoarea ei devine de o nuanță asemănătoare cu cea a *martorului*. Se titrează mai multe probe de apă, până se obțin trei rezultate cu o diferență de volume de titrant consumat < 0,2 ml. În baza rezultatelor obținute, la titrarea a trei probe în parte de apă, se calculează duritatea acesteia.

Exemplu: La titrarea probelor de apă cu volumul egal cu 200 ml, s-au consumat, respectiv:

$V_1\ (HCl/H_2O) = 3{,}95$ ml; $V_2\ (HCl/H_2O) = 4{,}10$ ml; $V_3\ (HCl/H_2O) = 4{,}00$ ml.

$V_{(mediu)}(HCl/H_2O) = 4{,}02$ ml.

Duritatea temporară a apei se calculează după formula:

$$D_{(H_2O)} = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{V(H_2O)} \cdot 1000 \text{ (mmol echiv./l)},$$

$$D_{(H_2O)} = \frac{0{,}1 \cdot 4{,}02}{200} \cdot 1000 = 2{,}01 \text{ (mmol echiv./l)}.$$

Remarcă

Volumele soluțiilor (ml) măsurate cu biureta se notează cu două cifre după virgulă.

LUCRAREA PRACTICĂ nr. 8 — *Determinarea acidității totale a laptelui pentru consum*

Amintiți-vă „Normele de lucru cu substanțele chimice" (*pag. 20).*

Laptele, datorită compoziției sale, este un mediu favorabil dezvoltării microorganismelor. Laptele proaspăt prezintă o aciditate ușoară, cauzată de prezența acizilor, fosfaților și citraților. Printre primele modificări ale calității laptelui proaspăt, ce au loc în timpul păstrării, este acidifierea, care se datorează acidului lactic, format prin fermentarea lactozei de către bacteriile lactice. De aceea determinarea acidității laptelui are ca scop aprecierea prospețimii acestui produs. În practica cotidiană, prospețimea laptelui se determină prin metoda fierberii. Dacă apar fulgi în urma fierberii (precipitarea cazeinei din lapte, în mediu acid, se accelerează la încălzire), acesta nu mai este proaspăt.

În practica de laborator, determinarea acidității laptelui se poate efectua prin diferite metode calitative și cantitative, cea mai frecventă fiind *metoda Thorner.*

Principiul metodei Thorner constă în neutralizarea probei analizate prin titrarea cu soluție de hidroxid de sodiu de 0,1 mol/l, în prezența fenolftaleinei în calitate de indicator, până la virarea culorii în roz pal, persistentă minimum 30 de secunde.

Aciditatea laptelui se exprimă în grade Thorner (°T), grade de aciditate sau indice de aciditate.

Aciditatea laptelui se calculează după formula:

$$[°T] = \frac{100}{V_{alicot}} V \cdot F,$$

în care:

V este volumul soluției de NaOH consumat la titrarea a 10 ml de produs, F – coeficientul de corecție, în cazul în care concentrația soluției de NaOH este alta decât 0,1 mol/l, V_{alicot} – volumul laptelui titrat.

Remarcă

Un grad Thorner (°T) indică volumul, în mililitri, de soluție de NaOH de 0,1 mol/l, necesar pentru neutralizarea acidității din 100 ml de produs.

Valoarea coeficientului F se determină prin raportul:

$$F = \frac{C(NaOH)}{0,1}.$$

Aciditatea normativă a laptelui bun de consum fără prelucrare tehnologică diferă în funcție de proveniență: lapte de vacă și de capră – 15 ÷19 °T; laptele de bivoliță – 17 ÷ 21 °T; laptele de oaie – 20 ÷ 24 °T.

Valoarea pH a laptelui proaspăt este cuprinsă în intervalul 6,3-6,9.

Reactivi, vase și ustensile necesare: soluție standard de hidroxid de sodiu cu concentrația molară de 0,1000 mol/l (se prepară din titrisol); soluție alcoolică de fenolftaleină de 1%; pipetă cotată cu volumul de 20 ml; pahar Erlenmeyer cu volumul de 100 ml; stropitoare (pisetă); apă distilată proaspăt fiartă și răcită (nu conține bioxid de carbon); instalație pentru efectuarea titrării; cilindru gradat cu capacitatea de 200-250 ml; pâlnie de sticlă pentru a turna soluția în biuretă.

Modul de lucru:

Se trec (cu pipeta) 20 ml de lapte, din proba pentru analiză, în paharul Erlenmeyer de 100 ml. Se adaugă 40 ml de apă distilată (cu aceeași pipetă) și 2-3 picături de fenolftaleină. Se amestecă bine conținutul paharului și se titrează cu soluție de hidroxid de sodiu, agitând continuu, până la apariția colorației roz pal care nu dispare timp de 30 de secunde. Rezultatele determinării reprezintă media a trei titrări care nu diferă între ele cu mai mult de un grad Thorner.

Exemplu: În urma titrării părților alicote de lapte (20 ml) cu soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația de 0,0956 mol/l, au fost obținute rezultatele:

$$V_1\ (NaOH) = 3,60\ ml;\ \ V_2\ (NaOH) = 3,70\ ml;\ \ V_3\ (NaOH) = 3,80\ ml$$

Se determină valoarea coeficientului de corecție al soluției de NaOH:

$$F = \frac{0,0956}{0,1} = 0,956$$

Se calculează aciditatea fiecărei probe de lapte titrate:

$Ac._1 = 5 \cdot 3,60 \cdot 0,956 = 17,2$ (°T); $Ac._2 = 5 \cdot 3,70 \cdot 0,956 = 17,7$ (°T); $Ac._3 = 5 \cdot 3,80 \cdot 0,956 = 18,2$ (°T)

Diferența rezultatelor nu este mai mare de un grad Thorner. Se determină aciditatea medie:

$$Ac._{med.} = \frac{17,2 + 17,7 + 18,2}{3} = 17,7\ (°T)$$

În baza rezultatelor obținute, se trag concluzii referitor la calitatea (prospețimea) laptelui.

PROBLEME PENTRU REZOLVARE

****1.** O probă de acid oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ cu masa de 1,9697 g a fost dizolvată într-un balon cu volumul de 250,00 ml. Determinați concentrația normală a acidului oxalic în soluție.

Răspuns: $C_M(fH_2C_2O_4)$ este 0,1250 mol echiv./l.

2. Calculați volumul de soluție de acid sulfuric cu concentrația molară de 1,5000 mol/l necesar pentru prepararea unei soluții cu volumul 4,5 l și concentrația molară a acidului sulfuric egală cu 0,0500 mol/l.

Răspuns: $V(H_2SO_4)$ este 150 ml.

3. Calculați volumul de apă care trebuie adăugat la 20,00 ml de soluție de acid sulfuric, cu partea de masă a substanței dizolvate 95,12 % și cu densitatea de 1,8340 g/ml, pentru a prepara o soluție de acid sulfuric cu concentrația molară de 0,0750 mol/l.

Răspuns: $V(H_2O)$ este 4723,55 ml.

4. Ce volum de soluție de acid clorhidric cu concentrația molară de 1 mol/l trebuie adăugat la 1,5 l de soluție de HCl cu concentrația molară de 0,05 mol/l pentru a obține soluție cu concentrația acidului clorhidric de 0,1 mol/l?

Răspuns: V(HCl) este 83,33 ml.

5. Calculați până la ce volum se va dilua soluția de hidroxid de potasiu cu concentrația molară de 0,8565 mol/l și volumul de 200 ml pentru a obține soluție cu concentrația KOH de 0,1500 mol/l.

Răspuns: V(KOH) este 1 142 ml.

****6.** La titrarea părții alicote de soluție de hidroxid de sodiu cu volumul de 10,00 ml, s-au consumat 15,40 ml de soluție de acid oxalic cu titrul 0,006650 g/ml. Determinați concentrația soluției de NaOH. $M(H_2C_2O_4) = 90,035$ g/mol.

Răspuns: C_M(NaOH) este 0,2275 mol/l.

****7.** Determinați concentrația soluției de NaOH, dacă 50,00 ml de soluție interacționează cu 0,3152 g de acid oxalic cristalohidrat $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Răspuns: C_M(NaOH) este 0,1000 mol/l.

8. O probă de hidroxid de sodiu tehnic cu masa de 0,8682 g a fost dizolvată într-un balon cotat cu volumul de 100 ml. La titrarea părții alicote de 10 ml, se consumă 18,20 ml de soluție de acid clorhidric cu concentrația molară de 0,1165 mol/l. Determinați conținutul (%) hidroxidului de sodiu în proba analizată.

Răspuns: Puritatea hidroxidului de sodiu este de 97,67%.

9. O probă de silitră amoniacală cu masa de 2,6745 g a fost dizolvată în apă și la soluția obținută s-a adăugat NaOH în exces. Gazul degajat la fierberea îndelungată a soluției a fost trecut printr-o soluție de acid clorhidric cu volumul de 200,00 ml și concentrația de 0,1727 mol/l. După barbotare, la titrarea soluției de HCl, s-au consumat 18,50 ml de soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația de 0,2000 mol/l. Calculați partea de masă a azotatului de amoniu în silitra amoniacală.

Răspuns: Conținutul azotatului de amoniu în silitră constituie 92,25%.

****10.** La o probă de acid oxalic cristalohidrat $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ cu masa de 0,5000 g, s-a adăugat o soluție de hidroxid de sodiu cu volumul de 25,00 ml. La titrarea excesului de alcaliu, s-au consumat 10,50 ml de soluție de acid clorhidric cu concentrația de 0,1250 mol/l. Determinați concentrația molară și titrul soluției de NaOH.

Răspuns: C_M(NaOH) = 0,3554 mol/l, T(NaOH) = 0,01422 g/ml.

11. Pentru neutralizarea probei unui alcaliu monoacid pur cu masa de 0,1894 g, este necesară o soluție de acid clorhidric cu volumul de 22,50 ml și concentrația molară de 0,1500 mol/l. Determinați care alcaliu a fost analizat.

Răspuns: Alcaliul analizat este KOH, masa molară este de 56,109 g/mol.

EVALUARE

1. Descrieți scopul analizei cantitative și clasificarea metodelor de analiză cantitativă.

2. Enumerați și comentați cerințele înaintate față de reacțiile aplicate în metodele titrimetrice.

3. Explicați ce reprezintă operația de titrare și ce vase chimice și ustensile sunt necesare pentru efectuarea acestei operații.

4. Relatați despre soluțiile standard folosite în titrimetria acido-bazică și necesitatea cunoașterii concentrațiilor acestora.

5. Explicați noțiunile *punct de echivalență* și *sfârșitul titrării* și comentați cum se stabilește sfârșitul titrării în metodele acido-bazice de titrare.

6. Explicați deosebirea dintre titrant și titrat.

****7.** Relatați despre noțiunea de *salt de titrare* și evidențiați factorii care influențează mărimea acestuia.

8. Determinați prin calcule masa acidului clorhidric care se conține în 500 ml de soluție, dacă la titrarea a 10 ml de astfel de soluție se consumă 16,40 ml de soluție de hidroxid de sodiu de 0,1500 mol/l.

Răspuns: m(HCl) = 4,4895 g

9. Calculați duritatea temporară a apei potabile, dacă la titrarea a 200 ml de apă se consumă 4,2 ml de soluție de acid clorhidric cu concentrația molară de 0,1100 mol/l.

Răspuns: $D(H_2O)$ = 2,31 mmol echiv./l

10. Determinați prin calcule aciditatea totală, în °T, a unei probe de lapte, dacă la titrarea a 20 ml de lapte se consumă 3,80 ml de soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația molară de 0,0925 mol/l.

Răspuns: Aciditatea = 17,58°T

TEST DE EVALUARE SUMATIVĂ

TEMA: ***NOȚIUNE DE ANALIZĂ CALITATIVĂ. ANALIZA CANTITATIVĂ***

Timp de lucru – 45 min.

1. Indicați reactivul care permite identificarea ionilor de plumb (II) într-o soluție în prezența ionilor Ba^{2+}:
a) $K_2Cr_2O_7$; b) $Ca(NO_3)_2$; c) KI; d) NH_4NO_3.

2. Indicați culoarea flăcării cauzate de ionii de bariu:
a) oranj; b) galbenă; c) galben-verzui; d) roșie-cărămizie.

3. Recunoașteți ce reprezintă semnalul analitic al unei reacții microcristaloscopice:
a) colorarea soluției; b) formarea unui precipitat amorf care se vizualizează la microscop; d) formarea unui precipitat cristalin care se vizualizează la microscop; d) degajarea unui gaz.

4. Indicați condițiile de identificare a ionului CO_3^{2-} cu ioni de bariu:
a) în mediu acid; b) în mediu neutru sau slab bazic; c) la încălzire; d) în mediu de acid acetic.

5. Identificați reactivii care dizolvă clorura de argint:
a) HNO_3 concentrat; b) NH_4OH concentrat; c) Na_2CO_3 (2 mol/l); d) $(NH_4)_2CO_3$ (5 mol/l).

6. Determinați care dintre cerințele enumerate nu se referă la reacțiile folosite în titrimetrie:
a) să decurgă cu viteză mare; b) să decurgă cu degajarea unui gaz; c) să decurgă stoechiometric; d) să decurgă cu degajare de căldură.

7. Descrieți modalitatea de standardizare a unei soluții de hidroxid de sodiu.

8. Determinați prin calcule masa hidroxidului de sodiu care se conține în 500 ml de soluție, dacă la titrarea a 10 ml de astfel de soluție se consumă 12,5 ml soluție de HCl cu concentrația molară 0,1450 mol/l:
a) 3,625 g; b) 3,425 g; c) 3,545 g; d) 3,365 g.

9. Descrieți cum se determină aciditatea totală a laptelui prin metoda acido-bazică de titrare. În ce scop este efectuat acest test?

10. Calculați duritatea temporară a apei dacă la titrarea a 100 ml de apă se consumă 10,5 ml soluție de acid clorhidric cu concentrația molară 0,0600 mol/l:
a) 6,3 mmol echiv./l; b) 5,6 mmol echiv./l; c) 7,3 mmol echiv./l; d) 6,1 mmol echiv./l.

8

DIVERSITATEA ȘI UNITATEA CHIMICĂ A LUMII SUBSTANȚELOR

După studierea acestui capitol, veți fi capabili:
- să comparați substanțele anorganice și organice după compoziție, structură, proprietăți;
- să prezentați clasificarea reacțiilor în chimia anorganică și în chimia organică;
- să argumentați unitatea chimică a substanțelor anorganice și organice;
- să rezolvați probleme combinate în baza proprietăților, obținerii și utilizării substanțelor anorganice și organice;
- să apreciați importanța substanțelor anorganice și organice pentru toate domeniile activității umane.

8.1. Unitatea substanțelor anorganice și organice

Suntem la etapa de finalizare a studierii obiectului *Chimia* în învățământul gimnazial și liceal. Generalizând conținutul materiei învățate pe parcursul celor șase ani (clasele VII-XII), am putea evidenția următoarele module:

– Obiectul de studiu, noțiuni fundamentale
– Structura atomului, legea periodicității, caracteristica elementului chimic
– Legătura chimică, natura ei
– Formule chimice, compoziție, structură
– Clasificarea substanțelor anorganice și organice
– Reacțiile chimice, clasificarea lor
– Analiza chimică și caracterizarea proceselor tehnologice
– Importanța și rolul biologic al compușilor.

Aspectele enumerate relevă unitatea chimică a substanțelor, deoarece vizează în măsură egală compușii anorganici și pe cei organici.

8.1.1. Compoziția, structura și clasificarea compușilor

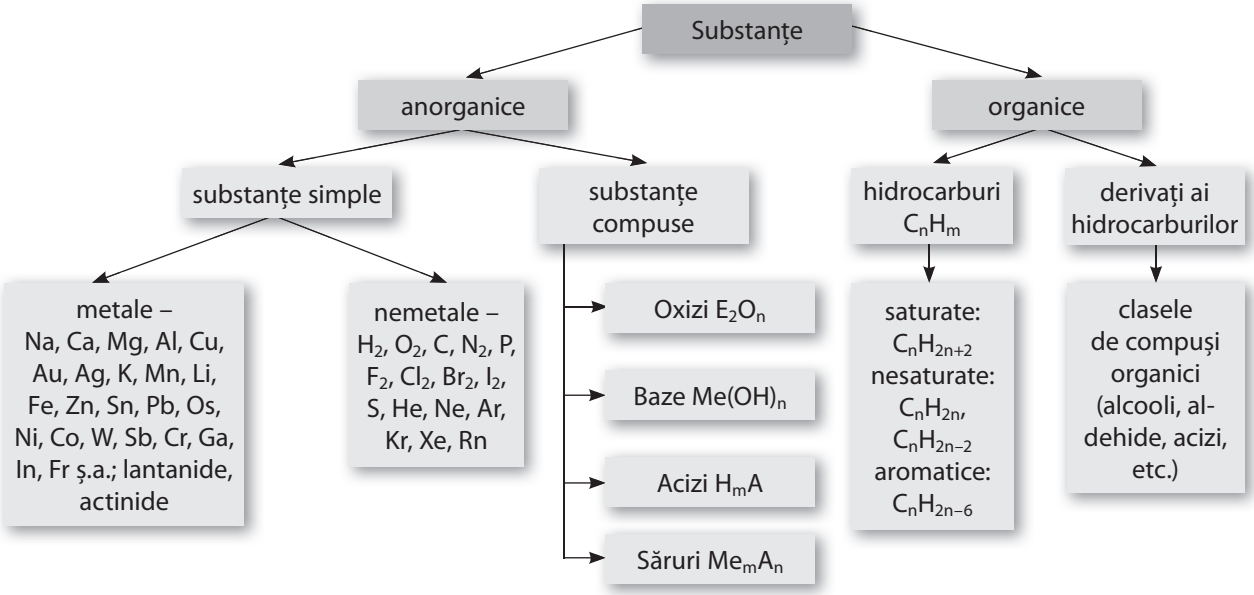
În cadrul *Chimiei anorganice,* diversitatea substanțelor se explică prin variația compoziției calitative și cantitative. În componența acestora întâlnim majoritatea elementelor din Sistemul Periodic. Pentru a putea fi mai ușor înțelese și caracterizate, substanțele anorganice au fost divizate în *simple* (metale, nemetale) și *compuse.* Ultimele au fost clasificate, în funcție de compoziție și proprietăți, în *oxizi, baze, acizi* și *săruri (schema 8.1).*

În cadrul *Chimiei organice,* am găsit aceleași argumente pentru explicarea diversității compușilor organici. Există însă și multe deosebiri ce stau la baza divizării compușilor în anorganici și organici.

Examinând compoziția substanțelor anorganice, nu am întâlnit vreun element chimic care să intre obligatoriu în componența lor, precum este carbonul pentru compușii organici. O altă deosebire vizează numărul foarte mare al compușilor organici (cca 12 milioane), ceea ce se explică prin proprietatea atomului de carbon de a se lega cu el însuși, alcătuind catene de diferite forme și mărimi. Diversitatea și multitudinea compușilor organici se datorează, de asemenea, existenței omologilor și izomerilor.

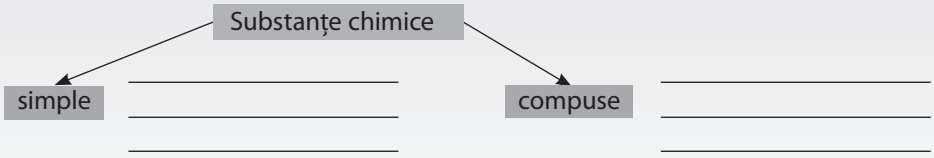
Modul de clasificare a compușilor organici are specificul său, având la bază diferite tipuri de hidrocarburi (saturate, nesaturate, aromatice). Prin înlocuirea atomului de hidrogen din molecula de hidrocarbură cu diverse grupe funcționale (–Cl, –OH, $–NO_2$, $–NH_2$, –COOH etc.) se formează clase de compuși organici *(schema 8.1.).* Pentru specificări, consultați și tema *„Clasificarea compușilor organici" (pag. 7).*

Schema 8.1. ***Clasificarea substanțelor***



EVALUARE

1. Transcrieți și completați cu exemple de substanțe anorganice și organice spațiile libere din clasificarea de mai jos:



2. Din șirul de substanțe propus, selectați-le pe cele organice: metan, sulfat de fier (II), propan, clorură de hidrogen, acid sulfuric, apă, zahăr, tristearină, carbură de calciu, cretă, benzen.

3. Se dau substanțe ce conțin carbon: CO, Na_2CO_3, CH_4, C_2H_5OH, CO_2, CH_3COOH. Se cere:
a) divizați substanțele în organice și anorganice; b) argumentați apartenența substanțelor la un grup sau altul, scriind câte o ecuație a reacției chimice ce le caracterizează.

4. Cum se poate demonstra, experimental, că amidonul și parafina sunt substanțe organice?

5. Dați trei exemple de amestecuri și trei exemple de substanțe pure.

8.1.2. Tipurile legăturii chimice

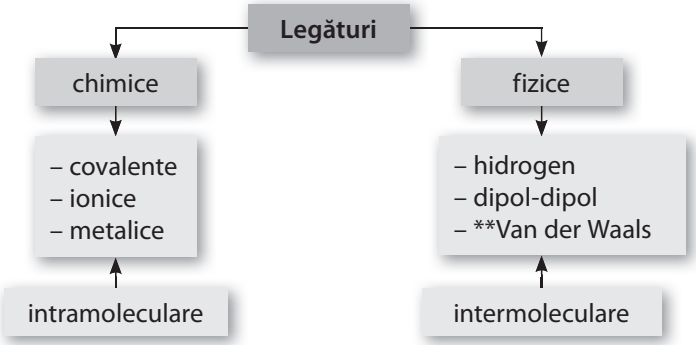
Din timpurile străvechi, savanții tindeau să afle din ce sunt alcătuite substanțele, ce forțe leagă atomii unul de altul. Abia în secolul al XX-lea fizicienii au stabilit că legătura între atomi se realizează datorită particulelor cu sarcina electrică *(electroni),* situate pe stratul electronic exterior. Prin urmare, forțele care leagă atomii sunt de natură electrică.

Legătura chimică este legătura dintre particule în molecula de substanță. În cadrul moleculei există legături chimice *covalente* (între atomii de nemetale), *ionice* (între ioni) sau *metalice*

(între atomii de metale). Între molecule este posibilă o anumită atracție, bazată pe crearea legăturilor de hidrogen, pe interacția dipol-dipol sau Van der Waals *(schema 8.2).* Acestea sunt legături fizice intermoleculare.

Legătura chimică formată de un cuplu comun de electroni se numește *legătură covalentă.* Legăturile covalente se divizează în *polare* și *nepolare*:

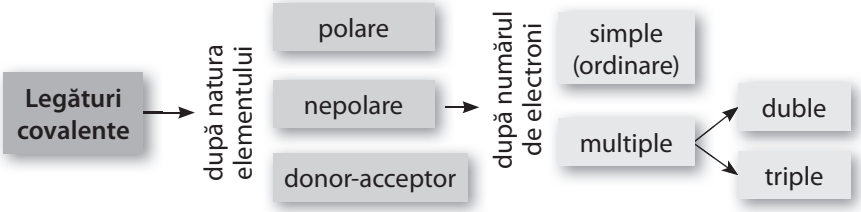
Schema 8.2. ***Tipuri de legături***



Legătura covalentă nepolară este cea în care cuplul de electroni comuni se află la aceeași distanță de nucleele atomilor. Acest tip de legătură se realizează între atomi identici.

Legătura covalentă polară este formată între atomii diferitelor elemente, cuplurile de electroni comuni fiind deplasate spre atomul cu electronegativitate (EN) mai mare *(schema 8.3).*

Schema 8.3. ***Clasificarea legăturilor covalente***



În stare solidă, unele substanțe formează cristale cu o structură specifică – *rețeaua cristalină.* În funcție de natura particulelor ce se găsesc în noduri, se formează rețele: *moleculare, atomice, ionice și metalice.*

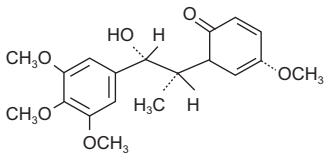
La temperaturi joase, substanțele solide cu legături covalente formează *rețele cristaline moleculare* (spre exemplu, N_2, O_2 etc.) sau substanțe cu legături covalente polare (H_2O (gheață), HCl (solid) etc.).

La temperaturi obișnuite, unele nemetale formează substanțe simple solide cu legături covalente între atomi, constituind *rețele cristaline atomice,* precum diamantul, grafitul etc.

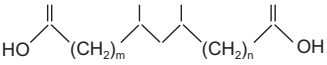
La apropierea atomilor cu o diferență de electronegativitate (EN) mai mare de 2, are loc transferul electronilor de la atomul cu o EN mai mică spre cel cu o EN mai mare. În acest caz, se obțin ioni pozitivi și negativi. Legătura formată prin interacțiunea electrostatică a ionilor cu sarcini opuse se numește *legătură ionică,* iar rețelele în nodurile cărora se găsesc ioni se numesc *rețele ionice.*

Știați că...

Megafonul, deși are un nume atât de rezonant, este o moleculă obișnuită. Este o cetonă ce se găsește în rădăcinile plantei *Aniba Megaphylla*:



Acizii diabolici sunt, de fapt, o clasă de compuși cu formula generală:



unde *m* și *n* au valori diferite și pot să conțină și o legătură nesaturată. Au fost denumiți după cuvântul grecesc *diabolos,* care înseamnă „calomniator", întrucât a fost dificil să-i izoleze, utilizând tehnicile standard de cromatografie de gaze. Profesorul Klein, care s-a ocupat de structura moleculară, i-a asemănat cu coarnele diavolului.

Sarcini imediate

Arătați exemple de formare a legăturii covalente nepolare și polare în compuși anorganici și organici.

Sarcini imediate

Ce este electronegativitatea?

Remarcă

Rețeaua cristalină reprezintă o carcasă spațială imaginară, formată din linii imaginare ce unesc particulele din care este alcătuit cristalul.

Sarcini imediate

Enumerați proprietățile comune ale substanțelor cu rețele cristaline moleculare și atomice.

Sarcini imediate

Arătați exemple de formare a ionilor pozitivi și negativi și a legăturii ionice.

Sarcini imediate

Comparați legătura metalică cu cea ionică și cu cea covalentă.

Legătura ce se stabilește între atomul de hidrogen polarizat pozitiv al unei molecule (sau fragment de moleculă) și atomul puternic electronegativ (F, O, N) al altei sau al aceleeași molecule se numește *legătură de hidrogen*.

Formarea legăturii de hidrogen are o importanță vitală. Apa este lichidul în care a luat naștere și s-a dezvoltat viața pe Pământ. În absența legăturii de hidrogen, apa ar fi fost un gaz. Substanțele organice, care conțin fragmentele $O^{\delta-}—H^{\delta+}$; $N^{\delta-}—H^{\delta+}$, se dizolvă ușor în apă, formând legături de hidrogen. Datorită legăturilor de hidrogen, este posibilă existența proteinelor și deci a organismelor vii.

Legătura metalică este legătura care se formează între atomii metalelor din rețeaua cristalină și electronii comuni. Rețelele cristaline sunt metalice. Maleabilitatea și plasticitatea metalelor se explică prin faptul că atomii și ionii metalelor nu sunt legați unul de altul și este posibilă deplasarea straturilor sub acțiunea forțelor exterioare. Datorită aceleiași structuri, metalele au o înaltă conductibilitate electrică și termică.

EVALUARE

1. Completați tabelul de mai jos:

Substanța	*Denumirea*	*Tipul legăturii chimice*
CH_4		
O_2		
NaCl		
Fe		

2. Indicați prin săgeți care dintre compuși au legăturile chimice: covalentă nepolară, covalentă polară, ionică:

	HCl	
	KCl	legătură covalentă nepolară
Legătură ionică	NH_3	
	Cl_2	
	CaO	legătură covalentă polară
	H_2S	

3. Dați exemple de compuși care formează legătura de hidrogen. Ce rol are legătura de hidrogen în activitatea vitală a organismelor?

4. Alcătuiți formulele de structură ale hidrocarburilor:
a) 2,5-dimetilhexan; b) 3-metilpentan;
c) 2,2-dimetil-3-etiloctan; d) 2,2,3-trimetilpentan.

5. Arătați prin săgeți corespondența dintre clasele substanțelor și grupele lor funcționale:

a) alcooli — 1. $—C(=O)—OH$

b) acizi carboxilici — 2. $—NH_2$

c) aldehide — 3. $—C(=O)—H$

d) amine — 4. $—OH$

6. Scrieți câte două exemple de: a) acizi anorganici și organici; b) baze anorganice și organice.

Lucru în echipă

7. Ce este legătura donor-acceptor? Arătați formarea acestei legături pe exemplele NH_4^+ și H_3O^+.

8. Dați exemple de formare a legăturilor: a) σ și π; b) simple, duble și triple.

8.1.3. Nomenclatura compușilor anorganici și organici

La etapa inițială de dezvoltare a chimiei, când încă nu era efectuată clasificarea, substanțele erau numite aleatoriu, după sursa de obținere sau după anumite proprietăți. De exemplu, $AgNO_3$ era numit *piatra-iadului,* HNO_3 – *apă tare,* CH_3COOH –*oțet* etc. Aceste denumiri constituie *nomenclatura trivială (istorică).* Ele însă nu reflectă structura substanței și sunt greu de reținut. În anul 1921, Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) a elaborat principiile de bază ale *nomenclaturii sistematice* a substanțelor. Nomenclatura sistematică este mult mai perfectă, contribuind la alcătuirea denumirii după structura substanței și, invers, la scrierea structurii moleculare după denumirea substanței.

Nomenclatura este totalitatea regulilor stabilite pentru numirea substanțelor.

Să ne amintim câteva reguli importante pentru numirea compușilor anorganici:

- denumirile substanțelor compuse anorganice vin de la denumirea elementului chimic, la care se adaugă sufixe și prefixe specifice unei clase de substanțe;
- dacă elementul are valență variabilă, după denumirea elementului se indică valența lui (între paranteze, cu cifre romane);
- la alcătuirea denumirii unei substanțe compuse, formula acesteia se separă convențional în două părți: electropozitivă și electronegativă; în continuare, pe primul loc în formulă se scrie partea electropozitivă, apoi cea electronegativă: HCl, NaCl etc.;
- denumirea substanței se alcătuiește și se citește de la dreapta spre stânga – mai întâi partea electronegativă, apoi partea electropozitivă (ex.: HCl – clorură de hidrogen).

Pentru compușii organici este utilizată mai frecvent nomenclatura sistematică (IUPAC), descrisă la *pag. 7.*

8.1.4. Fenomene de alotropie și izomerie

O proprietate comună pentru compușii anorganici simpli și cei organici, este capacitatea unor substanțe de a exista sub diferite forme (alotropice sau izomerice). Proprietatea elementului de a forma mai multe substanțe chimice simple se numește *alotropie*. De exemplu, pentru carbon sunt cunoscute patru forme alotropice: grafit, diamant, carbin și fuleren. În *tabelul 8.1* sunt prezentate și alte exemple de forme alotropice caracteristice nemetalelor.

Tabelul 8.1. ***Formele alotropice ale nemetalelor***

Nemetalul	***Denumirea formei alotropice***
Oxigen	oxigen (O_2); ozon (O_3)
Carbon	grafit; diamant; carbin; fulereni (C_{60}, C_{70})
Fosfor	fosfor alb (P_4); fosfor roșu; fosfor negru
Sulf	sulf rombic (S_8); sulf monoclinic (S_8); sulf plastic (S_n)

Proprietățile formelor alotropice ale carbonului sunt prezentate în *tabelul 8.2.*

Tabelul 8.2. ***Proprietățile formelor alotropice ale carbonului***

Diamant	*Grafit*	*Carbin*	*Fuleren*
Solid, incolor, foarte dur. Are o structură moleculară gigantică, în care atomii de carbon sunt legați covalent și formează un tetraedru.	Solid, negru, cu duritate foarte mică, insolubil în orice dizolvant, gras la pipăit. Are atomii de carbon situați în straturi.	Solid, negru, cu o duritate mai mare decât a grafitului. Are proprietăți de semiconductor. Atomii de carbon sunt uniți alternativ cu legături simple și triple în catene.	Solid, negru, cu duritate mare. Conține molecule C_{60} și C_{70} cu structură sferică. Suprafața moleculelor este alcătuită din hexagoane și pentagoane de atomi de carbon.

La studierea compușilor organici am întâlnit un fenomen similar cu alotropia, care se numește *izomerie* – existența unor substanțe cu aceeași formulă moleculară, dar cu structură și proprietăți diferite.

Sarcini imediate

Scrieți și numiți izomerii alcanici cu formula moleculară C_7H_{16}.

Fenomenul izomeriei, alături de cel al omologiei, constituie *cauza multitudinii*, teoretic infinite, a *compușilor organici*. La tema de recapitulare de la *pag. 8 (Omologia și izomeria)* sunt arătate principalele tipuri de izomerie: *a) de catenă, b) de poziție, c) funcțională.*

În cazul alcanilor, pot fi doar izomeri de catenă. Odată cu creșterea numărului de atomi din moleculă, sporește considerabil numărul izomerilor corespunzători. Astfel, pentru C_4H_{10} există doi izomeri, pentru C_7H_{16} – nouă izomeri, iar pentru $C_{10}H_{22}$ – 75 de izomeri de catenă etc.

Pentru hidrocarburile nesaturate sunt deja trei tipuri de izomerie: de catenă, de poziție a legăturii duble (sau triple) și de funcțiune (de exemplu, alcadienele sunt izomere cu alchinele, iar alchenele – cu cicloalcanii).

Aceleași tipuri de izomerie sunt posibile în cazul alcoolilor. De exemplu:

a) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH$ butan-1-ol şi $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_2–OH$ 2-metilpropan-1-ol — *izomeri de catenă*

b) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH$ butan-1-ol şi $CH_3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_3$ butan-2-ol — *izomeri de poziție*

c) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH$ butan-1-ol (alcool) şi $CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3$ eter dietilic (eter) — *izomeri de funcțiune*

EVALUARE

1. Arătați câte două-trei proprietăți fizice pentru modificațiile alotropice ale fosforului.

2. Descrieți două-trei domenii de utilizare a formelor alotropice ale oxigenului.

3. Elaborați un eseu despre importanța formelor alotropice ale carbonului.

4. Scrieți formulele de structură și grupați izomerii pentru substanțele de mai jos. Ce fel de izomerie reprezintă compușii:
a) 2-metilhexan; b) 3-metilheptan; c) 3-etilhexan; d) 2, 2-dimetilhexan; e) heptan?

5. Care dintre afirmațiile de mai jos se referă la compusul $CH_3–CH_2–CH_2–C\equiv CH$:
a) se numește pent-1-ină; c) este un omolog al acetilenei;
b) este izomer al butanului; d) decolorează apa de brom?

6. Scrieți formulele de structură pentru doi izomeri dienici cu formula moleculară C_5H_8. Primul se utilizează la fabricarea cauciucului izoprenic, iar al doilea, în urma hidrogenării complete, formează pentan. Indicați denumirea izomerilor.

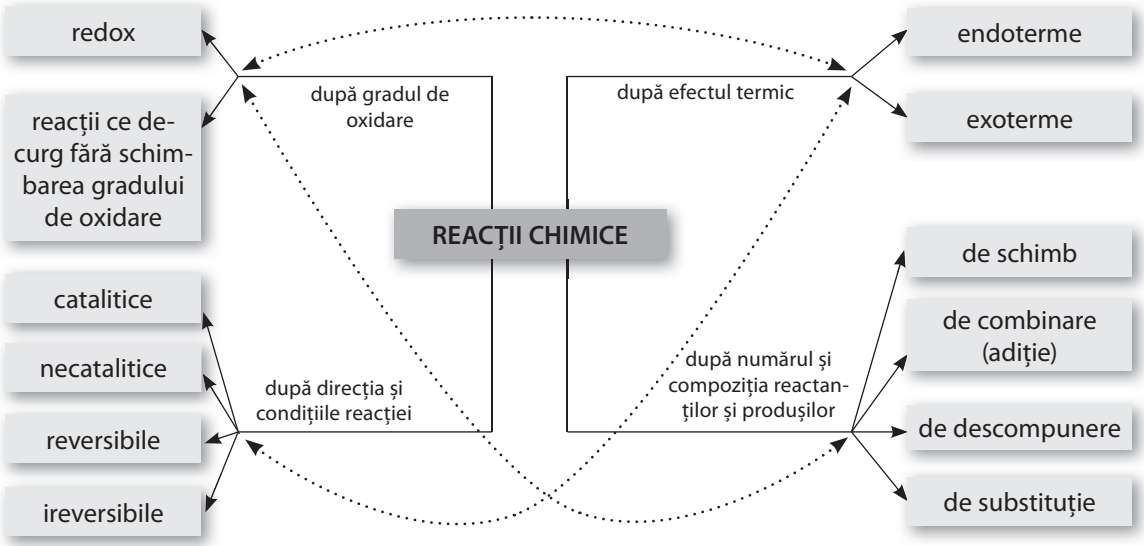
7. Scrieți formulele de structură ale izomerilor carbonilici cu compoziția C_4H_8O și numiți-i conform nomenclaturii sistematice. Specificați care dintre izomeri va da reacția „oglinzii de argint". Scrieți ecuațiile posibile, numiți compușii obținuți.

8.1.5. Tipuri de reacții în chimia anorganică și organică

Unitatea chimică a lumii substanțelor se reflectă nu doar în compoziția, structura substanțelor, ci și în proprietățile pe care acestea le manifestă, participând la diverse reacții chimice. Studiind anterior legitățile decurgerii reacțiilor, am examinat și clasificarea lor, ne-am familiarizat cu noțiunile de reactant, produs al reacției, coeficient stoechiometric, ecuație chimică.

În același timp, am determinat criteriile de clasificare a reacțiilor în chimia anorganică și organică: după numărul și compoziția reactanților și produșilor, după efectul termic, după gradul de oxidare și direcția reacției *(schema 8.4)*.

Schema 8.4. ***Clasificarea reacțiilor chimice***



Un alt tip de clasificare vizează natura reactanților. De exemplu, reacțiile chimice cu participarea ionilor sunt *ionice,* iar cele cu participarea radicalilor sunt reacții *radicalice*.

EVALUARE

1. Definiți reacțiile de combinare și arătați câte două exemple de reacții de combinare (adiție) din chimia anorganică și din chimia organică.

2. Definiți reacțiile de descompunere. Arătați exemple de utilizare a acestui tip de reacție chimică în industrie la producerea:
a) oxigenului; b) obținerea varului nestins; c) obținerea hidrogenului.

Știați că...

Dacă atomii de hidrogen din molecula etenei se substituie cu fluor, se obține tetrafluoroetenă. La polimerizarea acesteia $nCF_2=CF_2 \rightarrow (-CF_2-CF_2-)n$, se obține politetrafluoroetenă, numită *teflon*.

Teflonul are o stabilitate chimică foarte mare, nu arde, nu reacționează cu acizii și bazele alcaline, nici chiar cu apa regală. Este folosit la producerea aparatelor chimice pentru medii agresive, a pieselor ce nu au nevoie de lubrifianți. Vesela metalică și suprafața fierului de călcat se acoperă cu o peliculă de teflon. În tigăile acoperite cu teflon, mâncarea nu se arde. Teflonul este considerat masa plastică a viitorului.

3. Dați câte un exemplu de reacție chimică pentru compușii organici:
a) reacție de deshidratare;
b) reacție de hidrogenare.

4. Dați câte un exemplu de reacție de substituție din chimia anorganică și chimia organică. Prin ce se deosebesc și prin ce se aseamănă aceste reacții?

5. Transcrieți și completați tabelul de mai jos:

Caz general	*Exemple*	*Tipul reacției*
1. nemetal + metal = sare		
2. sare = oxid de metal + oxid de nemetal		
3. $sare_1 + metal_2 = sare_2 + metal_1$		
4. acid + bază = sare + apă		

Lucru în echipă

Dați câte un exemplu de reacție chimică din chimia anorganică și din cea organică pentru fiecare tip de reacție din *schema 8.4*.

8.1.6. Utilizarea compușilor anorganici și organici

Pe parcursul studierii proprietăților substanțelor anorganice și organice, am luat cunoștință și de domeniile de utilizare a acestora. Chimia își are aplicare în toate domeniile vieții cotidiene: alimentație, medicină, construcție, tehnică etc.

Este cunoscut faptul că, în alimentația omului, lipsa vitaminelor A, B, C, D, E ș.a. provoacă scăderea soliditătii oaselor, slăbirea sistemului imunitar, tulburări de creștere, anemie, tuberculoză, tumori etc.

Medicamentele contemporane își fac efectul prin fixarea în receptori – proteine specifice de pe suprafața membranelor celulelor bolnave –, pentru a inhiba un anumit proces chimic. În mod normal, substanțele naturale (cum ar fi hormonii) se combină cu receptorii și produc modificări în interiorul celulei, influențând procesele din organism. Medicamentul înlocuiește receptorii astfel, încât acțiunea substanțelor-mesager naturale este stopată. De exemplu, *antibioticele* (penicilina) împiedică dezvoltarea bacteriilor, iar *hipnoticele* și *sedativele* (barbital, nitrozepan) au efecte calmante, somnifere. *Anestezicele* (N_2O, C_3H_6) sunt substanțe care produc pierderea cunoștinței, a sensibilității și a posibilității de mișcare și sunt utilizate la intervenții chirurgicale.

Un domeniu deosebit de important este producerea materialelor plastice și a polimerilor speciali. Condițiile principale impuse materialelor plastice utilizate în industria aerospațială sunt: să reziste la temperaturi ridicate și scăzute, să nu ardă, să nu producă fum. Pentru cabinele de pasageri, se folosesc laminate din rășină epoxidică sau fenolică, ranforsate cu fibre de sticlă și acoperite cu un strat metalic subțire, pentru o rezistență la foc cât mai bună. La construcția navelor spațiale se utilizează plăci cu structura sandwich de grafit, rășină epoxidică, bor, aluminiu, care sunt rezistente la temperaturi ridicate.

Știați că...

Argintul se folosește în medicină din timpuri străvechi, pentru tratamentul diferitor boli, datorită acțiunii sale antimicrobiene. În practica medicinală sunt utilizate soluția de nitrat de argint și soluțiile coloidale de argint – colargol și protargol. Ultimele se aplică sub formă de soluții și unguente pentru tratamentul organelor respiratorii, la prelucrarea rănilor infectate și la prepararea picăturilor pentru infecțiile de ochi etc.

În industria chimică, materialele plastice își găsesc cele mai diverse aplicații. Sunt fabricate reactoare chimice din polipropilenă și poliester armat cu fibre de sticlă, având o capacitate de minimum 48 t și diametrul de 3 m. Kevlarul este un material fibros alcătuit din lanțuri macromoleculare de tetraftalamide poliparafenilenice și are o duritate de cinci ori mai mare decât oțelul, fiind, totodată, mai ușor ca acesta.

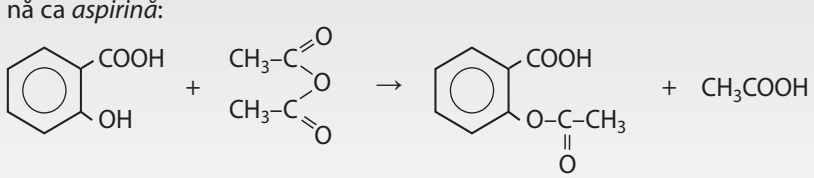
Sarcini imediate

Enumerați și alte domenii de utilizare a compușilor anorganici și organici.

Este binecunoscută importanța anumitor compuși chimici în construcție. Astfel, varul stins ($Ca(OH)_2$), ghipsul ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), alabastrul ($2CaSO_4 \cdot H_2O$) se utilizează pe larg ca materiale de construcție. În construcție se mai folosește cimentul (Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4, $Ca(AlO_2)_2$ ș.a.) și betonul (amestec de ciment cu nisip și prundiș). Așadar, astăzi nu ne putem imagina existența omenirii fără chimie și fără materialele obținute cu ajutorul tehnologiilor chimice.

EVALUARE

1. La interacțiunea acidului salicilic cu anhidrida acetică, se obține compusul cunoscut în medicină ca *aspirină*:



acid salicilic — anhidridă acetică — aspirină

Ce masă de aspirină poate fi obținută din 96,5 kg de acid salicilic? Unde se folosește aspirina?

2. Ce masă de detergent poate fi obținută din 400 t de parafină după schema: parafină → alcooli superiori → acid alchilsulfonic → sare (detergent)?

$C_{28}H_{58} \rightarrow 2CH_3(CH_2)_{12}–CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} 2CH_3(CH_2)_{12}–CH_2–OSO_2OH$

$CH_3(CH_2)_{12}–CH_2–O–SO_2OH + NaOH \rightarrow CH_3(CH_2)_{12}–CH_2–OSO_2ONa + H_2O$

3. Acidul citric se obține în industrie la fermentarea citrică a glucozei conform schemei:

$$2C_6H_{12}O_6 + 3O_2 \rightarrow 2C_6H_8O_7 + 4H_2O$$

glucoză — acid citric

Ce masă de acid citric se poate obține din soluția cu masa de 400 kg și cu partea de masă a glucozei de 15%, dacă randamentul obținerii acidului constituie 60%?

4. Bacteriile de tubercul, în decursul unui an, pot lega azotul cu masa de până la 400 kg de pe o suprafață de 1 ha. Ce masă de silitră amoniacală trebuie să fie introdusă în sol pentru a contribui la obținerea a 400 kg de azot.

5. Organismul uman necesită 0,7 g de calciu pe zi. Această necesitate poate fi satisfăcută pe contul laptelui. Partea de masă a calciului, în laptele de vacă, constituie 0,13%, iar în laptele de capră – 0,14%. Ce masă de lapte trebuie introdusă în alimentarea unui tânăr/ unei tinere de 17 ani pentru a satisface necesitatea de calciu a organismului?

8.2. Legătura genetică în chimia anorganică și organică

Să ne amintim că între substanțele anorganice simple și compuse (oxizi, acizi, baze și săruri) există o legătură genetică, care explică posibilitatea transformărilor reciproce. Astfel, calciul, o substanță simplă (metal), în urma combinării cu oxigenul, se transformă în oxid de calciu care, la rândul său, la interacțiunea cu apa, formează hidroxidul de calciu. Acesta, la interacțiunea cu un acid, dă o sare. Toate aceste transformări pot fi reprezentate astfel:

$$Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4$$

Produsul final, sulfatul de calciu, poate fi obținut și pe altă cale, pornind de la un nemetal, de exemplu, de la sulf:

$$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4$$

Prin urmare, pe diferite căi, a fost obținută una și aceeași sare. Este cunoscută și transformarea inversă, de la sare ajungându-se la alte clase de compuși anorganici sau la substanțe simple. Spre exemplu, sarea de sulfat de cupru se poate transforma în cupru conform schemei:

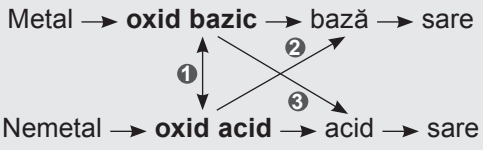
$$CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu$$

O astfel de relație dintre clasele de compuși anorganici este prezentată prin schemele legăturilor genetice ale principalelor clase de compuși anorganici, din care pot fi deduse proprietățile chimice ale acestora.

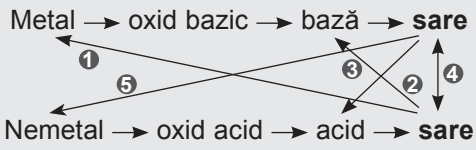
Sarcini imediate

Folosind schemele alăturate, deduceți proprietățile chimice pentru: a) un oxid, b) o bază, c) un acid.

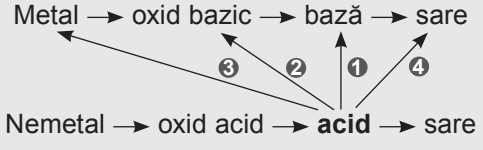
Proprietăţile chimice ale oxizilor



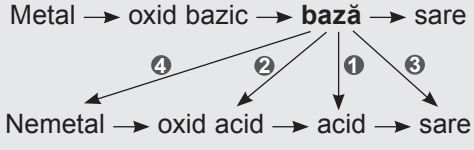
Proprietăţile chimice ale sărurilor



Proprietăţile chimice ale acizilor



Proprietăţile chimice ale bazelor



Să ne amintim că și clasele de compuși organici au legătură genetică între ele. În acest context, cea mai simplă legătură genetică este în cadrul diverselor tipuri de hidrocarburi. Astfel, cu ajutorul proceselor de dehidrogenare a alcanilor, se pot obține hidrocarburi etilenice, dienice. Toate hidrocarburile nesaturate pot fi hidrogenate până la saturația completă, ajungându-se la alcani.

O altă cale de transformare vizează arenele. Hidrocarburile acetilenice inferioare, în rezultatul trimerizării, formează hidrocarburi aromatice, de exemplu, din acetilenă se obține benzen. La fel, prin dehidrogenarea cicloalcanilor (ciclohexanul), se pot obține hidrocarburi aromatice (benzen) etc. O schemă generalizatoare a legăturii genetice, care cuprinde tipurile de hidrocarburi și majoritatea claselor de compuși organici, este redată la *pag. 12*.

EVALUARE

1. Realizați transformările:

a) $Ca \xrightarrow{1} CaO \xrightarrow{2} Ca_3(PO_4)_2$, $P \xrightarrow{3} P_2O_5 \xrightarrow{4} Ca_3(PO_4)_2$

b) $S \xrightarrow{1} FeS \xrightarrow{2} H_2S$, $S \xrightarrow{5} H_2S$, $FeS \xrightarrow{3} SO_2$, $H_2S \xrightarrow{4} SO_2$

2. a) Realizați transformările:

butan ⟶ but-1-enă ⟶ but-1,3-dienă ⟶ but-2-enă ⟶ butan

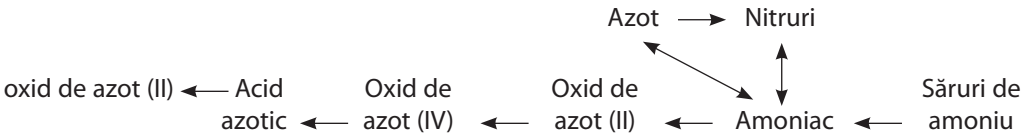
b) Din metan, obțineți ciclohexan.

Scrieți ecuațiile reacțiilor, arătați condițiile de realizare a acestora.

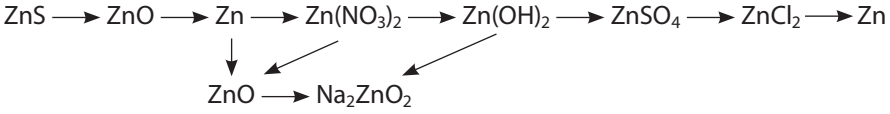
3. Cum se va schimba structura moleculară a substanțelor în următoarele transformări:
etan → etilenă → acetilenă → benzen?
Scrieți formulele de structură pentru fiecare substanță, arătați tipul de legături (σ sau π) din molecule.

4. Care dintre tipurile de hidrocarburi cunoscute pot reacționa cu următoarele substanțe: brom, clorură de hidrogen, hidrogen? Alcătuiți ecuațiile reacțiilor respective (folosind exemple concrete).

5. Folosind legătura genetică a azotului și a compușilor săi, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice pentru această schemă de transformări:



6. Realizați transformările, scriind ecuațiile reacțiilor chimice:



Numiți domeniile de utilizare pentru fiecare dintre substanțele respective.

7. Ce volum de soluție alcalină cu partea de masă a hidroxidului de potasiu 22% și densitatea de 1,2 g/ml va fi necesar pentru dizolvarea amestecului cu masa de 200 g, care constă din aluminiu (partea de masă 21,6%), oxid de aluminiu (10,4%) și hidroxid de aluminiu (68%)?

8. Fierul cu masa de 12,2 g a fost topit cu 6,4 g de sulf. La produsul obținut s-a adăugat acid clorhidric în exces. Gazul care s-a degajat a fost trecut printr-o soluție de $CuCl_2$ cu masa de 200 g cu partea de masă a clorurii de cupru (II) de 15%. Ce masă de precipitat s-a format?

9. Au interacționat 340 g soluție de nitrat de argint de 10% cu 146 g de soluție de acid clorhidric de 20%. Calculați masa precipitatului format. Scrieți ecuația reacției chimice în formă moleculară, ionică și ionic redusă.

10. La arderea a 7,2 g de substanță organică cu densitatea relativă a vaporilor din aer egală cu 2,485, s-au obținut 11,2 l *(c.n.)* de oxid de carbon (IV) și 10,8 g de apă. Care este denumirea substanței, dacă formula sa de structură conține un atom de carbon cuaternar?

11. Acetilena cu volumul de 280 ml *(c.n.)* a fost folosită pentru obținerea aldehidei acetice cu un randament de 80%. Ce masă de metal (depus pe sticlă) poate fi obținută la adăugarea întregii cantități de aldehidă la un exces de soluție amoniacală de oxid de argint?

12. La interacțiunea a 100 g de soluție de etanol și fenol în benzen cu exces de sodiu, s-au eliminat 1,12 l de hidrogen *(c.n.)*. Aceeași cantitate de soluție, la interacțiunea cu exces de apă de brom, formează 16,55 g de precipitat.

a) Determinați părțile de masă ale alcoolului și fenolului în soluție.

b) Indicați câte un domeniu de utilizare a alcoolului și fenolului.

13. La deshidratarea a 1,5 g de alcanol în prezență de H_2SO_4, s-au obținut 0,56 l de alchenă *(c.n.)*. Se cere: a) determinați formula alcoolului; b) scrieți formulele de structură ale tuturor izomerilor posibili ai alcoolului dat și numiți-i conform nomenclaturii sistematice.

9 CHIMIA ÎN VIAȚA SOCIETĂȚII

După studierea acestui capitol, veți fi capabili:
- să prezentați conexiunile dintre chimie și domeniile activității umane;
- să apreciați rolul chimiei în alimentația sănătoasă, în utilizarea și păstrarea medicamentelor, a produselor cosmetice, de igienă etc.;
- să apreciați rolul chimiei în îmbunătățirea calității vieții.

9.1. Chimia în activitatea cotidiană

Se știe că, de fiece dată când omenirea a descoperit și a însușit un nou proces chimic, a crescut brusc și nivelul vieții. Astfel, după ce au învățat să aprindă focul, strămoșii noștri nu s-au mai temut de frig, iar când au învățat să pregătească mâncare pe foc, în vase de lut, au început să folosească produse pe care altădată nici nu le-ar fi încercat. După ce au însușit secretele de topire a fierului, oamenii au început să confecționeze diverse unelte de muncă și arme. Cu toate acestea, până la sfârșitul secolului al XIX-lea, tehnologiile chimice se dezvoltau încet, deoarece încă nu exista o teorie chimică care ar fi explicat cum poate fi obținută o substanță cu proprietățile necesare.

La sfârșitul secolului al XIX-lea a început să se dezvolte vertiginos metalurgia: oamenii erau capabili să obțină oțel, topeau cuprul, zincul, plumbul, staniul și alte metale. În aceeași perioadă s-a dezvoltat industria sticlei și producerea materialelor de construcție. Au apărut primele uzine, în care se produceau săpun și stearină, coloranți anilinici, otrăvuri pentru rozătoare, unele medicamente simple etc.

Odată cu elaborarea și aplicarea legii periodicității, a devenit posibilă prognozarea proprietăților substanțelor anorganice.

Cunoașterea structurii substanțelor organice a făcut posibilă elaborarea unor metode de sinteză. A fost creată chimia fizică, cu ajutorul căreia specialiștii au învățat să prezică direcția și condițiile decurgerii unor reacții chimice, să calculeze randamentul produsului reacției.

Fabricarea masivă a unor substanțe a determinat obținerea altora. Producerea oțelurilor, de exemplu, a condus la sinteza amoniacului, ceea ce a permis obținerea acidului azotic ieftin, care a condiționat sinteza anilinei și a coloranților anilinici etc.

Știați că...

Conform datelor statistice, în anul 2013 producția mondială a polimerilor a constituit 245 mln de tone.
Cei mai utilizați polimeri sunt: polietena (29%), polipropena (19%), polivinilclorura (11%), polistirenul (6,5%). Principalele domenii de utilizare sunt pentru: ambalaje (40%), construcții (21%), mașini (8%), electronică (5%).

La sfârșitul secolului al XX-lea, multe obiecte și materiale obținute prin procese chimice au intrat astfel în viața noastră, încât astăzi nu ne mai imaginăm cum am trăi fără hârtie, fibre, coloranți, mase plastice, fără cauciuc și poliuretan, fără produse de spălat (șampon, săpun, detergent) ș.a. Ce ar fi dacă nu ar exista mijloace de transport moderne, acestea fiind, într-un fel sau altul, produse ale industriei chimice, care au apărut în secolul al XX-lea?

Ce s-ar întâmpla dacă chimia nu ar oferi agriculturii îngrășăminte minerale și produse pentru combaterea dăunătorilor? Cum ar fi medicina fără medicamente, societatea umană fără îmbrăcăminte

și căldură? Am putea conchide că, în lipsa produselor industriei chimice, populația globului pământesc ar fi fost mult mai puțin numeroasă, iar viața ar fi fost mai puțin confortabilă.

EVALUARE

1. Enumerați trei-patru domenii ale activității umane unde chimia are rolul cel mai important.
2. Enumerați cel puțin cinci metale care au un rol biologic important pentru activitatea umană.
3. Numiți cinci nemetale ce fac parte din așa-numitele „elemente ale vieții". Descrieți importanța fiecăruia pentru organismul uman.
4. Numiți trei-patru substanțe chimice cu efect nociv. Prin ce se manifestă influența acestora asupra organismelor vii?
5. Care sunt cei mai frecvenți poluanți pentru orașul sau satul în care trăiți? Cum influențează aceștia calitatea vieții oamenilor? Indicați măsurile urgente pentru soluționarea problemelor de poluare în localitatea voastră.

Lucru în echipă

6. Discutați în grupuri despre rolul pozitiv și cel negativ al chimiei pentru:
a) mediu; b) viață; c) sănătate.
7. Explicați (cu exemple concrete) în ce mod pe viitor vă vor fi de folos cunoștințele din chimie.

9.2. Chimia și produsele alimentare

Cunoașteți că celula vie este într-un proces neîntrerupt: în celulă pătrund și din celulă ies diverse substanțe chimice. Celula obține compușii necesari datorită alimentației. Moleculele care ajung în organism cu alimentele sunt compuși cu structură complexă: proteine, grăsimi și hidrați de carbon. Acești compuși suportă o mulțime de transformări chimice și, în consecință, moleculele mari se descompun în molecule mici de tipul CO_2 și H_2O. În organismele vii mai acționează fermenții care direcționează reacțiile de descompunere – reacții catabolice (în greacă, *katabole* – „distrugere", „desfacere").

Atunci când distruge proteinele, grăsimile și hidrații de carbon, celula eliberează energia *închisă* în legăturile chimice. Pentru ca să elibereze această energie, celula trebuie mai întâi să o obțină.

Grăsimile, alături de proteine și hidrații de carbon, reprezintă baza alimentației omului și sunt cele mai eficiente surse de energie: 1 g de grăsime, la oxidarea completă în celulele umane, oferă 9,5 kcal (40 kJ) de energie, aproape de două ori mai mult decât proteinele sau hidrații de carbon. (Pentru comparație: 1 g de benzină dă la ardere 42 kJ, 1 g de lemn uscat – 15 kJ.)

Grăsimile se găsesc, practic, în toate produsele alimentare.

Hidrații de carbon (cea mai importantă componentă este glucoza) se conțin în pâine, cartofi, fructe etc. La oxidarea a 1 g de glucoză sau 1 g de zaharoză, se elimină 16 kJ de energie.

Proteinele sunt necesare omului, în primul rând, ca sursă de aminoacizi. Ajungând în organismul uman, acestea se descompun în mai multe *mici blocuri de construcție (aminoacizi).* Mai apoi, celula le reorganizează, formând alte proteine necesare organismului.

Produsele alimentare moderne conțin zeci de aditivi alimentari (coloranți, emulgatori, aromatizatori, conservanți și stabilizatori) considerați de forurile internaționale specializate drept toxici sau cancerigeni. Potrivit rapoartelor emise de aceste organizații, consumul alimentelor îmbogățite cu substanțe artificiale este al doilea factor de risc major al mortalității după consumul de droguri, unele medicamente și accidentele de circulație.

Știați că...

Cea mai cunoscută dintre substanțele dulci este zaharoza. În zilele noastre, 2/3 din producția mondială a zahărului se obține din trestie-de-zahăr, pe când zahărul obținut din sfecla-de-zahăr constituie 28 de milioane de tone.

Dacă în molecula zaharozei trei grupe hidroxil se substituie pe cale chimică cu atomi de clor, se obține o substanță de două mii de ori mai dulce decât zaharoza.

Lactoza ce se conține în lapte (4-5%) este de trei ori mai puțin dulce decât zaharoza.

Consumul îndelungat de produse alimentare aditivate sintetic provoacă distrugerea sistemului imunitar (acesta ajunge să producă anticorpi în exces, folosindu-i împotriva propriului organism), precum și o serie de tumori maligne și benigne. Care sunt acești aditivi?

Aditivi coloranți: E 102 (extrem de nociv); E 110, E 120, E 124 (colorant alimentar roz, care produce tumori pe glanda tiroidă), E 621.

Aditivi toxici: E 220, E 221, E 222, E 223, E 224 (afectează tubul digestiv); E 338, E 339, E 340, E 341, E 407, E 450, E 461, E 463, E 465, E 466 (produc boli de piele); E 230, E 231, E 232, E 233 (suprimă din organism vitamina B_{12}); E 200 (provoacă creșterea colesterolului); E 320, E 321 – antioxidanți din margarină (atacă sistemul nervos); E 311, E 312 (produc boli ale aparatului bucal).

Aditivi cancerigeni: E 330 (acidul citric sau sarea de lămâie – cel mai periculos adaos cancerigen); E 123, E 131, E 142, E 211 (foarte nociv), E 213, E 214, E 215, E 216, E 217, E 230, E 631 (glutamatul de sodiu), E 239.

Conform studiilor de specialitate, se recomandă consumatorilor să evite produsele care conțin aditivii enumerați mai sus, chiar dacă numai consumul îndelungat al alimentelor și produselor cosmetice aditivate produce efectele amintite.

EVALUARE

1. Indicați clasele de compuși naturali care ajung cu alimentele în organismul uman.

2. Enumerați cele mai importante produse alimentare bogate în grăsimi.

3. Informați-vă și numiți alimentele bogate în hidrați de carbon.

4. Care produse alimentare conțin proteine?

5. Numiți cel puțin patru-cinci vitamine dintre cele studiate anterior. Care este rolul lor în viața omului?

6. Numiți produsele alimentare bogate în elemente chimice:
a) în calciu; b) în fier; c) în potasiu.
Care este rolul acestor elemente pentru organismul omului?

7. Ce este intoxicarea cu nitrați? Numiți trei-patru legume din Republica Moldova care conțin cel mai frecvent nitrați. Determinați simptomele intoxicației cu nitrați.

8. Fierul este asimilat de organism din alimente. Indicați trei-patru produse mai bogate în fier. Care este rolul fierului pentru organismul omului?

9. Necesitatea zilnică de fosfor este de circa 800 mg. Sursele cele mai importante de fosfor sunt carnea și peștele, laptele și produsele lactate, ouăle etc. Calculați ce cantitate de carne (a) și ouă (b) trebuie să folosească omul pentru a satisface necesitatea zilnică de fosfor, dacă se cunoaște conținutul de fosfor în ouă (100 mg/100 g) și în carne (160 mg/100 g).

Lucru în echipă

10. Analizați inscripțiile de pe ambalajul următoarelor produse alimentare utilizate frecvent:
a) gumă de mestecat; b) băuturi răcoritoare; c) bomboane.
Determinați ce aditivi conține fiecare. Care sunt substituenții zahărului ce produc gustul dulce? Ce fel de coloranți sunt folosiți la producerea lor?
Demonstrați influența negativă a unor componente ale produselor asupra organismului uman.

9.3. Chimia și produsele farmaceutice

Încă din Antichitate, oamenii foloseau diferite ierburi pentru tratarea unor maladii. Dar abia în secolul al XX-lea aceste substanțe medicamentoase au fost analizate ca niște compuși chimici care tratează o boală sau alta. Se mai știe că unele și aceleași substanțe pot fi atât otrăvuri, cât și medicamente, în funcție de doza de administrare: luată în doze mici, substanța tratează, iar în doze mari – devine nocivă pentru organism.

Antibioticele sunt medicamente care distrug sau împiedică dezvoltarea bacteriilor. În funcție de structura lor, antibioticele atacă bacteriile în mod diferit. Penicilina atacă învelișul exterior al bacteriei. Streptomicina distruge membrana care învelește citoplasma. Tetraciclina acționează direct asupra nucleului. Sulfanilamidele tratează gripa, difteria, pneumonia, dizenteria ș.a. Mecanismul acțiunii tuturor sulfanilamidelor este bazat pe asemănarea structurală cu acidul folic, sintetizat de multe bacterii.

Analgezice, antipiretice, antiinflamatori. După structura chimică, aceste substanțe pot fi împărțite în derivați ai acidului salicilic (aspirină, paracetamol, salicilat de sodiu ș.a.) și ai pirozalonului (amidopirină, analgină, antipirină ș.a.). Doze mari de salicilați pot provoca reacții alergice, grăbesc procesele de degradare a proteinelor și grăsimilor, afectează auzul. Temperatura sporită a corpului este o reacție de apărare a organismului. Ea trebuie coborâtă folosind medicamentele respective doar când atinge valori mai mari de +38°C.

Medicamentele hipnotice și sedative sunt substanțe chimice cu acțiune depresivă asupra sistemului nervos central. Sunt utilizate pentru provocarea somnului (efect hipnotic). În doze mici au numai efect calmant (sedativ). Folosirea lor îndelungată provoacă dependență. Există preparate de acțiune îndelungată (barbital, fenobarbital), de acțiune medie (nitrazepam, barbamil), de acțiune scurtă (noxiron, hexabarbital).

Cele mai mici doze de barbiturați micșorează viteza de reacție motorie și psihică a organismului la factorii exteriori. Aceste substanțe dezactivează acțiunea altor medicamente și micșorează temperatura corpului. Consumul lor este permis doar la indicația medicului.

Anestezicele sunt substanțe chimice care produc pierderea cunoștinței, a sensibilității și a capacității de mișcare. Fără acestea nu ar fi posibile intervențiile chirurgicale. Cel mai des se utilizează protoxidul de azot (N_2O) și ciclopropanul (C_3H_6). Fiind gaze, anestezicele se aplică în amestec cu oxigen (20%), utilizând aparate care permit dozarea perfectă a amestecului și evacuarea gazelor expirate.

Medicamentele alopatice, prin proprietățile, concentrația și modul lor de administrare, acționează asupra bolii în mod antagonist, neutralizându-i efectele ca un antidot. Metoda alopatică se aplică, de asemenea, în: *fitoterapie* (se utilizează exclusiv plantele medicinale); *aromoterapie* (se utilizează uleiurile volatile); *opoterapie* (se utilizează țesuturile și organele animale).

Medicamentele homeopate se administrează în cantități extrem de mici. Homeopatia „trezește" și stimulează capacitățile proprii de apărare și de reacție ale organismului, mecanismele inhibate de boală. Folosirea substanțelor naturale foarte diluate exclude reacțiile alergice sau intolerante.

Orice substanță, până devine preparat medicinal, este supusă unor cercetări și testări îndelungate. Biologii și medicii studiază dacă substanța nu este toxică și nu are acțiuni nocive asupra organismului,

Știați că...

Compușii sulfului pot fi considerați substanțe medicamentoase. Tiosulfatul de sodiu ($Na_2S_2O_3$) este un antidot pentru metalele grele (plumb, mercur, cupru ș.a.) care nimeresc în organism. El contribuie la dezintoxicare, activizând funcțiile antitoxice ale ficatului.

Pulberea de sulf stă la baza unguentelor folosite la tratarea bolilor de piele (scabie, micoze).

Sarea Glauber $Na_2SO_4 \times 10H_2O$ este un preparat diuretic care contribuie la secreția fierii.

iar chimiștii trebuie să găsească modalitatea optimă de obținere a acesteia. Sinteza unei substanțe medicamentoase deseori include mai multe etape și poate fi foarte costisitoare.

Industria farmaceutică are drept scop asigurarea calității medicamentelor, ceea ce presupune un ansamblu de activități. Principalul obiectiv este de a contribui la protejarea sănătății publice, prin elaborarea de norme comune recunoscute, destinate profesioniștilor.

EVALUARE

1. Având acasă diverse preparate medicamentoase, examinați prospectele și stabiliți compoziția lor. Ce acțiune farmacologică au acestea asupra organismului uman?

2. Stabiliți elementele și vitaminele necesare pentru buna funcționare a organului vederii.

3. Informați-vă la farmacia din localitate ce preparate medicamentoase conțin fier? Cum se administrează acestea? Care este rolul fierului pentru organismul femeii gravide?

4. Fenolftaleina servește ca purgativ slab și ca indicator acido-bazic. Ea formează cristale incolore, solubile în alcool. În prezența bazelor (pH>8,2), culoarea virează în roz-zmeuriu. Determinați formula moleculară brută a fenolftaleinei, dacă se știe că masa moleculară este de 318 g/mol, iar compoziția este: 75,471% C; 4,4025% H; 20,126% O.

5. Zaharoza se folosește în farmacie la prepararea siropurilor și a zahărului invertit (supus hidrolizei), indicat ca substituent energetic și activator metabolic. 1) Scrieți ecuația reacției de eliminare a apei din glucoză și fructoză, pentru evidențierea structurii zaharozei. 2) Explicați de ce zaharoza nu are proprietăți reducătoare. 3) Comentați succint de ce zahărul invertit are caracter reducător.

6. Cloroformul ($CHCl_3$), un lichid cu miros caracteristic, a fost primul compus organic folosit în decursul operațiilor ca narcotic (în anul 1848). Scrieți ecuația reacției de obținere a cloroformului din metan, notați tipul reacției și indicați condițiile de realizare.

7. Efedrina este un medicament descoperit în plante (genul *Ephedra*) de grecii antici și chinezi. Efedrina se utilizează pentru menținerea presiunii arteriale la valori normale, în tratamentul guturaiului și al unor stări alergice. Este, de asemenea, un excitant al sistemului nervos central. Denumirea științifică a efedrinei este: 1-fenil-2-metilamino-propan-1-ol.
1) Notați formula structurală a efedrinei. 2) Numiți grupele funcționale pe care le conține efedrina. 3) Scrieți câte două ecuații chimice pentru fiecare dintre aceste grupe funcționale.

8. Kelenul (cloroetanul), folosit în chirurgie ca anestezic general și local (extern), se obține în urma reacțiilor:

$$C_2H_5{-}OH + HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5{-}Cl + H_2O$$

a) Calculați volumul de HCl gazos (c.n.) care interacționează cu 184 g de soluție de etanol cu partea de masă de 96%.
b) Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a etanolului din alchenă (1) și din aldehidă (2).

9.4. Chimia și produsele de igienă și cosmetice

Cunoașterea chimiei ne ajută în viața cotidiană să alegem corect produsele de igienă și cosmetică.

Cea mai simplă metodă de curățare a pielii și a părului este spălarea cu apă, cu *săpun* sau cu produse cosmetice moderne – *șampoane*. Caracteristica de bază a oricărui produs de spălat este alcalinitatea. Cu cât mai alcalină este reacția săpunului sau a șamponului, cu atât mai bine se curăță grăsimea pielii, dar, în același timp, soluțiile alcaline usucă pielea și distrug părul. De aceea, obiectivul chimiștilor și cosmetologilor constă în soluționarea unei probleme complexe – să obțină produse eficiente de curățare, dar să evite, în același timp, distrugerea pielii și a părului.

Pentru utilizarea corectă a produselor de spălat (șampoane, detergenți, balsamuri de păr etc.) trebuie să ținem cont de indicele pH.

Fiziologii au demonstrat că stratul de piele are pH-ul de aproximativ 5,5 datorită substanțelor solubile în apă pe care le conține. Acțiunea produselor de spălat, puternic alcaline, schimbă valoarea normală a pH-ului pielii. Iată de ce pe etichetele șampoanelor este indicată valoarea pH-ului (cca 5,5).

Fermenții ce se găsesc în detergenți sunt catalizatori naturali ai reacțiilor biochimice care au loc în organismele vii. Misiunea fermenților este de a distruge chimic substanțele ce murdăresc pielea.

La baza compoziției *rujurilor* se găsește ceara naturală sau analogii ei sintetici. Acestea fac parte din clasa lipidelor și reprezintă esterii acizilor superiori grași și ai alcoolilor superiori. Rujul poate avea diferite compoziții: în primul caz, la bază stă ceara de albine componenta de bază a căreia este esterul acidului palmitic $C_{15}H_{31}COOH$ și alcoolului miricilic $C_{30}H_{61}OH$; în cazul al doilea – esterul sintetic al acidului palmitic și alcoolului laurilic $C_{12}H_{25}OH$.

În compoziția preparatelor cosmetice decorative contemporane (ruj, rimel, fond de ten) intră compușii ce manifestă proprietăți slabe antiseptice și conservante, care acționează asupra pielii la fel ca și vitaminele.

Componentele de bază ale *pastelor de dinți* contemporane sunt: preparatele antiseptice, sărurile ce conțin fluor, calciu. Unele paste conțin substanțe abrazive sau anestezice. În calitate de componentă abrazivă a pastelor de dinți este folosit fosfatul de calciu.

Pentru copiii cu dinții de lapte și adulții cu dantura afectată, se folosesc paste sub formă de gel. Pentru ca pasta de dinți să devină mai spumoasă și să păstreze umiditatea, în compoziția ei se introduc alcooli polihidroxilici – sorbitol, glicerol, polietilenglicol. În calitate de componente anticarie ale pastelor de dinți se folosesc fluorurile de sodiu, de staniu, de calciu, monofluorofosfatul de sodiu Na_2PO_3F.

Cremele de îngrijire a pielii reprezintă sisteme coloidale, fiind niște emulsii. Pentru stabilizarea lor, se folosesc anumiți emulgatori. Componentele cremelor uleioase sau grase au menirea să completeze pierderea grăsimii pielii și să asigure protecția ei de acțiuni atmosferice nocive. Și cremele, la fel ca șamponurile, trebuie să aibă pH-ul cuprins între 5-6 (slab acid). În calitate de emulgatori în compoziția cremelor intră derivați ai etilenglicolului $HOCH_2–CH_2OH$, ai alcoolilor, acizilor, la fel și produșii de condensare a alcoolilor polihidroxilici și acizilor grași, de exemplu, acizii laurinic și oleic.

Structura, proprietățile și importanța detergenților și a altor produse de spălat au fost prezentate la tema *Grăsimile*. Amintiți-vă despre proprietățile de curățare ale detergenților și ale săpunului.

Sarcini imediate

Ce este pH-ul unei soluții? Cum poate fi determinat acesta?

Sarcini imediate

Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a componentelor de bază ale rujurilor în cazurile indicate în text.

Știați că...

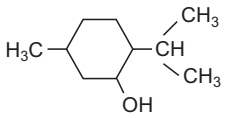
Rugina poate fi înlăturată cu acid citric. Untul (pata proaspătă) poate fi înlăturat ușor cu benzină sau cu pastă de dinți.

Cafeaua, sucul de morcov, sucul de vișină se decolorează sub acțiunea înălbitorului. Petele de sos de carne pot fi înlăturate cu un detergent ce conține fermenți. Petele de suc de morcov mai pot fi înlăturate prin expunerea la soare, deoarece acesta conține multă carotină și, fiind un pigment natural, poate fi ușor decolorat cu lumină emisă de lămpi UV. Pata de iod poate fi scoasă prin sublimare la încălzire.

EVALUARE

1. Examinați etichetele de pe săpunul, șamponul și detergenții folosiți la voi acasă. Descrieți compoziția fiecărui produs.
2. Se cunoaște că îngrijirea proastă a dinților, în special în cazul când nu sunt înlăturate resturile de produse alimentare, prezintă una dintre cauzele cariei dentare. De ce alimentele din hidrați de carbon, nu numai de zahăr, dar și pâine albă, biscuiți sunt periculoase pentru dinți?

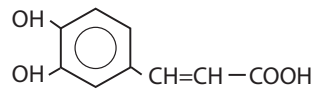
3. Mentolul se extrage din uleiul de mentă. Mentolul este un antiseptic local și servește la parfumarea unor produse cosmetice precum pasta de dinți sau spuma de ras. Formula structurală a mentolului este:



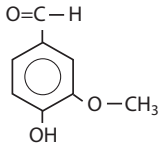
Scrieți ecuațiile reacțiilor mentolului cu: a) sodiu; b) acid acetic.

4. Se dau următorii compuși:

1) acid benzoic $C_6H_5–COOH$ (în pasta de dinți)

2) acid cafeic  (în bacteriostatice)

3) acid palmitic $C_{15}H_{31}–COOH$ (în rujuri)

4) vanilină  (în parfumuri, produse de patiserie)

Se cere: a) indicați grupele funcționale în structura fiecărui compus; b) menționați clasa (clasele) la care se referă fiecare compus; c) scrieți câte o ecuație a reacției caracteristice acestora.

5. Stomatologii recomandă, pentru profilaxia cariei, utilizarea, timp de un an, a 1,5 g de fluor activ sub formă de pastă de dinți (ion fluorură), acesta putând disocia și intra în reacția de schimb ionic.

Câte tuburi de pastă de dinți cu masa de 75 g fiecare sunt necesare pentru norma anuală, dacă pe ele scrie: *Conținutul fluorului activ constituie 0,15%*. Ce cantitate de monofluorfosfat de sodiu se conține într-un astfel de tub?

9.5. Chimia și calitatea vieții

Chimia modernă reprezintă un sistem fundamental de cunoștințe, bazat pe un material experimental bogat și pe principii teoretice sigure.

Chimia ocupă locul central între științele despre natură și are o mare capacitate creativă. O parte din milioanele de substanțe anorganice și organice (oxigen, apă, proteine, grăsimi, hidrați de carbon, petrol, aur etc.) ne sunt oferite de natură de-a gata, o altă parte (de exemplu, asfaltul sau fibrele sintetice) au fost obținute de om printr-o ușoară modificare a substanțelor naturale. Dar cea mai mare parte din substanțe o constituie cele sintetizate.

Chimia este unică prin faptul că nu numai studiază substanțele din natură, dar și își creează singură noi obiecte de cercetare. Chimiștii pot nu doar să schimbe proprietățile substanțelor naturale, dar pot *construi* alte substanțe cu proprietăți solicitate.

Observațiile chimiștilor și cunoștințele despre substanțe și transformările lor au fost adunate de omenire de-a lungul mileniilor. Principala problemă a chimiei practice a fost, dintotdeauna, folosirea substanțelor pentru binele omului. Actualmente, existența omenirii nu poate fi imaginată fără chimie și fără acel spectru de produse care se obțin cu ajutorul tehnologiilor chimice moderne.

Așadar, chiar și după finalizarea studiilor și integrarea în viața socială, chimia ne va însoți peste tot. Această știință ne oferă soluții în lupta împotriva insectelor dăunătoare și ne salvează de maladii periculoase, oferindu-ne medicamente eficiente împotriva acestora. Datorită cercetărilor în domeniul chimiei, avem fertilizanții și pesticidele necesare pentru îmbogățirea solurilor și pentru cultivarea fructelor și legumelor, avem o gamă largă de materiale textile pentru confecționarea obiectelor de vestimentație moderne etc. Beneficiile aduse de chimie sunt incontestabile, ea ne ușurează viața cu mașini electronice *inteligente*, ne oferă ceasuri elegante, ce lucrează pe acumulatoare microscopice ș.m.a. Totodată, nu putem neglija efectele nocive ale aplicării excesive sau incorecte și inconștiente a descoperirilor din chimie.

Studiind chimia, am stabilit importante domenii ale vieții noastre, unde utilizarea substanțelor chimice este inevitabilă. Am abordat în paragrafele precedente problemele ce țin de importanța consumului de alimente sănătoase.

În viața cotidiană, în procesul de îngrijire a pielii și părului, utilizăm diverse produse cosmetice, pentru crearea cărora au fost utilizate cunoștințele despre proprietățile chimice ale proteinelor și aminoacizilor.

Este de neimaginat cum ar putea fi construite clădirile fără ajutorul chimiei și al proceselor chimice. O componentă de bază a lucrărilor în construcție este varul stins ($Ca(OH)_2$); vopselele uleioase, care conțin amestec de pigmenți, de exemplu, oxid de titan (IV) cu ulei de in (trigliceride ale acizilor carboxilici nesaturați de tipul linoleic). Alte materiale de construcție sunt cimentul și gipsul, precum și betonul.

Casele moderne se încălzesc cu gaze naturale (metan, etan, propan, butan).

Populația planetei noastre este preocupată de problemele ecologice, de calitatea produselor alimentare, a apei și aerului. În ultimul timp, sunt solicitate tot mai mult produsele agricole ecologic pure, crescute fără a folosi îngrășămintele minerale, pesticidele, erbicidele etc.

Sunt oare atât de periculoase pesticidele? Și oare pot fi evitate cu desăvârșire? Substanțele date pot aduce beneficii oamenilor, dacă aceștia cunosc cele mai inofensive mijloace chimice, știu să le dozeze corect și să înlocuiască un preparat cu altul.

Tehnologiile agricole contemporane propun soluții eficiente în lupta cu dăunătorii culturilor. De exemplu, cartofii (spre păstrare) se prelucrează cu soluție de aldehidă formică cu partea de masă de 40%, pentru a-i proteja împotriva bolilor fungice. Pentru prelucrarea depozitelor unde se păstrează semințe, legume și fructe, se folosesc vaporii de dicloroetan și bromometan. Pentru dezinfectarea beciurilor, depozitelor, se folosește oxidul de sulf (IV). Pentru protecția fructelor de mucegai și de putrezire, se utilizează butilamina.

Pot fi aduse mii de exemple care demonstrează aportul benefic al chimiei la îmbunătățirea calității vieții.

Rămâne, dragi elevi, să explorați aceste utilități ale chimiei moderne întru binele umanității, al mediului în care trăim, pentru o dezvoltare durabilă a societății.

EVALUARE

1. Enumerați cele mai importante substanțe sau produse (ce le conțin), pe care le utilizați acasă, le observați în natură.

2. Arătați câteva exemple de amestecuri folosite în construcții sau în agricultură (pentru a spori creșterea roadei).

3. Enumerați câteva săruri folosite acasă sau la întreprinderile din localitatea voastră.

4. Sticla organică se folosește în radio- și electrotehnică, ca material de construcție și decorativ, iar ca material electroizolator este utilizată în instalații de tensiuni joase. Alcătuiți ecuația reacției de polimerizare a metilmetacrilatului $CH_2=C(CH_3)—COOCH_3$.
Calculați partea de masă a elementelor carbon și oxigen în acest monomer.

Lucru în echipă

5. Organizați câteva prezentări în fața colegilor din clasele mai mici (cl. 5-6) despre importanța chimiei în protecția mediului, în asigurarea calității înalte a vieții.

6. Examinați bogățiile naturale din localitatea voastră și propuneți *deschiderea* imaginară a unei fabrici. Ce materie primă ar sta la baza producerii? Unde ar putea fi utilizate produsele fabricate?

Solubilitatea acizilor, bazelor și sărurilor în apă

Ionii	H^+	K^+	Li^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Ag^+
OH^-	–	S	S	S	P	S	S	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	–	–
NO_3^-	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
SO_4^{2-}	S	S	S	I	P	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	P	S	S	P
I^-	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	–	S	S	I	S	P	I
Br^-	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	P	S	P	I
Cl^-	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	P	S	S	I
SO_3^{2-}	S	S	S	P	P	S	S	P	–	I	I	–	I	–	I	I	I	–	–	I
PO_4^{3-}	S	S	I	I	I	S	S	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
F^-	S	S	S	P	P	S	S	P	P	S	P	P	P	P	S	S	P	P	I	S
CH_3COO^-	S	S	S	S	S	S	S	S	P	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
CO_3^{2-}	S	S	S	I	I	S	S	I	–	I	I	–	I	–	I	I	I	–	–	I
S^{2-}	S	S	S	–	–	S	S	–	–	I	I	–	I	I	I	I	I	I	I	I
SiO_3^{2-}	I	S	S	I	I	S	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

„S" – solubil, „I" – insolubil, „P" – puțin solubil, „–" – în soluții nu există.

Constantele de disociere ale unor acizi și baze

Acidul	Formula chimică	Constanta de disociere, t = 25°C
Azotos	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Cianhidric	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Fluorhidric	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Acetic	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Aminoacetic	NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$
Benzoic	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Formic	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Fenol	C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Baza anorganică sau organică	Formula chimică	Constanta de disociere, t = 25°C
Amoniac	NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Hidroxid de bariu	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Hidroxid de calciu	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Metilamină	$CH_3NH_2 + H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
Dimetilamină	$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Dietilamină	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Anilină	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4,3 \cdot 10^{-10}$

Produsele de solubilitate ale unor electroliți puțin solubili la temperatura de 25°C

F.M.	P.S.
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$
Ag_2CO_3	$1,2 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$1 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Ag_2S	$2 \cdot 10^{-56}$
$Al(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-32}$
$AlPO_4$	$5,75 \cdot 10^{-19}$
As_2S_3	$4 \cdot 10^{-29}$
$BaCO_3$	$4 \cdot 10^{-10}$
BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$BaCrO_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$Ba(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-3}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$CaCO_3$	$3,8 \cdot 10^{-9}$

F.M.	P.S.
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$CaCrO_4$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
$Ca(OH)_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
$CaSO_4$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$CdCO_3$	$1 \cdot 10^{-12}$
CdC_2O_4	$1,5 \cdot 10^{-8}$
$Cd(OH)_2$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
$Cr(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
$CuCO_3$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
$CuCO_3$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
$CuCO_3$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
CuBr	$4,1 \cdot 10^{-8}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$Cu(OH)_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
$Fe(OH)_2$	$8,0 \cdot 10^{-16}$

F.M.	P.S.
$Fe(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Hg_2CO_3	$8,9 \cdot 10^{-17}$
Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Hg_2I_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$
$Hg(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-26}$
HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
Hg_2S	$1 \cdot 10^{-47}$
$MgCO_3$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
MgC_2O_4	$8,5 \cdot 10^{-5}$
$MgNH_4PO_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$Mg(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-10}$
$MnCO_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
$Mn(OH)_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
$NiCO_3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$Ni(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-15}$
NiS	$1 \cdot 10^{-24}$

F.M.	P.S.
$PbBr_2$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
$PbCO_3$	$7,5 \cdot 10^{-14}$
PbC_2O_4	$4,8 \cdot 10^{-10}$
$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$Pb(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-16}$
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
SrC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$ZnCO_3$	$1,45 \cdot 10^{-11}$
ZnC_2O_4	$2,75 \cdot 10^{-8}$
$Zn(OH)_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

F.M. – formula moleculară; P.S. – produsul solubilității.