

Cerca: Adrian Claudiu

Prof. Vasile Sorohan

Argument

Autorii au plecat în realizarea lucrării de la intenția de a veni în întâmpinarea modificărilor survenite în procesul de învățământ prin apariția noului Curriculum pentru chimie, la clasa a X-a, urmat de publicarea unui număr impresionant de manuale alternative. S-a impus necesitatea existenței unor materiale care să se axeze pe sistemul de programe și manuale editate de M.E.C., urmărind obiectivele specifice dezvoltării competențelor teoretice, practice și imaginativ-creatoare ale elevilor.

Culegerea conține cinci capitole, care acoperă integral componentele curriculum-ului pentru clasa aX-a. Legile chimiei, Termochimie, Cinetică chimică, Echilibru chimic, Electrochimie. Problemele propuse sunt selecționate dintr-un material bibliografic vast, iar din cele 400 de probleme, o parte au sugestii de rezolvare.

Lucrarea se adresează profesorilor de chimie din învățământul preuniversitar, care pot folosi culegerea ca auxiliari în predarea și fixarea cunoștințelor, și, în special, elevilor dornici să-și îmbunătățească performanțele școlare în vederea obținerii unor rezultate superioare la examenul de bacalaureat și de admitere în facultate.

Autorii

4/60
89/62
43/66
76/90
4/94

12/85

1.1 Legea conservării masei substanțelor

Autori:

Ioan Martinus, profesor de chimie, gradul didactic I, Colegiul „C. Negruzzi”, Iași

Vasile Sorohan, profesor de chimie, gradul didactic II, Liceul „Mihail Sadoveanu”, Pașcani

Consultanți:

Margareta Constantinescu, profesor de chimie, gradul didactic I, inspector ISJ Iași

Elena Ștefănescu, profesor de chimie, gradul didactic I, Liceul nr. 1, Roman

Tehnoredactare: Lucian Asandului, Liviu Epure, Daniel Furnica, Andrei Ghimici, Mihail Munteanu, Andrei Sălceanu

1. Folosind metoda algebrică, stabiliți coeficienții ecuațiilor reacțiilor următoare:

- $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{O}_2 \uparrow$
- $\text{Ag} + \text{HNO}_3 = \text{AgNO}_3 + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 \uparrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 \uparrow$
- $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KClO}_3 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HClO}_4 + \text{KI} = \text{KClO}_4 + \text{HCl} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
- $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$

Rezolvare: g) $a\text{KClO}_3 + b\text{HCl} \longrightarrow c\text{KCl} + d\text{Cl}_2 + e\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} a &= c \\ a+b &= c+2d \\ 3a &= e \\ b &= 2e \\ a &= 1 \\ b &= 6 \\ c &= 1 \\ d &= 3 \\ e &= 3 \end{aligned}$$



2: Într-un cilindru, se prepară clor, din clorat de potasiu și acid clorhidric. În clorul obținut, se ard 10 g fer și rezultă 20,65 g masa solidă.

Se cere:

- scrieți ecuația reacției de obținere a clorului și stabiliți coeficienții prin metoda algebrică;
- ce cantitate de clor s-a preparat;
- procentul de metal transformat.

R. b) $m_{\text{Cl}_2} = 10,65\text{g}$; c) 56%

3. O cantitate de metal divalent se arde în oxigen și masa probei solide crește cu 66,6%. Care este metalul?

$$R. A_M = 24, Mg$$

4. Se calcinează 250 Kg calcar de puritate p% și se obțin 157,6 Kg var. Știind că procentul de calcar transformat este 91,3%, să se afle:

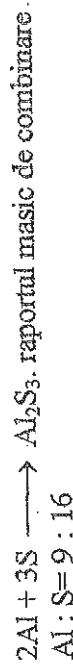
- puritatea p% a calcarului;
- puritatea varului rezultat;
- masa de gaz rezultat și volumul de gaz, măsurat la 27°C și 800 mmHg.

$$R. a) p = 92\%; b) p_1 = 74,61\%; c) m_{CO_2} = 92,4 \text{ kg}, V_{CO_2} = 49,1 \text{ m}^3$$

5. Se încălzește un amestec format din 6 g aluminiu impur și 12,75 g sulf și rezultă o masă solidă, în care sulful nereacționat reprezintă 16,8%. Să se afle:

- puritatea aluminiului;
- procentul de sulf reacționat;
- compoziția (în % de masă) a amestecului rezultat în urma reacției.

$$Rezolvare: a) \text{ masa de sulf din amestecul final: } 12,75 \times \frac{16,8}{100} = 3,15g; \text{ sulful care a reacționat cu aluminiul este: } 12,75 - 3,15 = 9,6g.$$



$$9g \text{ Al} \dots\dots\dots 16g \text{ S} \\ xg \text{ Al} \dots\dots\dots 9,6g \text{ S} \\ x = 5,4g \text{ Al pur}$$

$$6g \text{ Al impur} \dots\dots\dots 5,4g \text{ Al pur} \\ 100g \text{ Al impur} \dots\dots\dots y = 90\%$$

$$b) 12,75g \text{ S} \dots\dots\dots 9,6g \text{ S reacționat} \\ 100g \text{ S} \dots\dots\dots z = 75,29\%$$

d) masa amestecului rezultat: $6 + 12,75 = 18,75$, în care sunt
 $5,4 + 9,6 = 15g \text{ Al}_2\text{S}_3$ 80%
 $3,15g \text{ S}$ 16,8%
 $0,6g$ impurități, 3,2%

6. Din 80g oleum (cu 20% SO₃ liber) se prepară o soluție de acid sulfuric de concentrație 98%. Un sfert din aceasta soluție se consumă pentru a determina puritatea unei probe de cupru cu masa de 8,53g. Se cere:

- scrieți ecuația reacției dintre cupru și acid sulfuric și stabiliți coeficienții prin metoda algebrică;
- puritatea probei de cupru.

$$R. b) p = 80\%$$

7. O probă de 31g carbonat al unui metal divalent se calcinează și masa probei scade cu 35,484%. Se cere:

- masa gazului degajat;
- să se identifice carbonatul;
- masa de produs solid rezultat, folosind legea conservării masei substanțelor.

8. Se prelucurează 200 Kg minereu de fier cu 80% oxid de fier (III) folosind aluminiu tehnic de puritate 90%.

Se cere: a) cantitatea de aluminiu tehnic folosit; b) cantitatea de metal care se obține.

$$R. a) m_{Al_{tehnice}} = 60 \text{ kg}; b) m_{Fe} = 112 \text{ kg Fe}$$

9. Reacționează 24 g de magneziu cu 48 g de sulf. Se cere:

- cantitatea de produs obținută;
- masa amestecului final de reacție;
- procentul de element (care a fost luat în exces) ce s-a transformat.

$$R. a) m_{MgS} = 56 \text{ g}; b) m_{amestec} = 72g; c) 66,6\% \text{ S transformat}$$

10. Un metal se arde în clor și se obține o clorură care conține 52,594% clor. Să se identifice metalul.

R. Cu

1.2. Legea proporțiilor definite

1. O probă de pulbere de aluminiu tehnic consumă integral la ardere 1,68 L oxigen și rezultă 6 g amestec solid ce conține 10% impurități. Se cere:

- masa probei de aluminiu tehnic;
- puritatea aluminiului;
- procentul de aluminiu transformat.

R. a) $m_{Al\text{tehnic}} = 3,6\text{g}$; b) $p = 83,33\%$; c) 90%

2. Se încălzește o probă de pulbere ce conține 12 g magneziu și 30 g sulf. Se obține o masă solidă care conține 66,6(6)% sare. Care este procentul de sulf transformat?

R. 53,33%

3. Fie compusul A_2B_5 , în care raportul de masă A:B este de 7:20. Știind că masa atomică a lui B este 16u; identificați compusul A_2B_5 .

R. N_2O_5

4. Într-un compus raportul masic al elementelor A și B este 1:16.

- Ce cantitate de compus se obține din 5 g A și 64 g B?
- Ce element rămâne în exces și în ce cantitate?

R. a) $m = 68\text{g}$; b) $m_{A_{\text{exces}}} = 1\text{g}$.

5. Care este formula unei cloruri a fierului, dacă 0,15 moli de clor formează cu fierul 16,25 g clorură?

6. Care este formula azotului de magneziu, dacă 10 g din această substanță formează prin descompunere 0,1 moli azot și 0,3 moli magneziu?

R. Mg_3N_2

7. Se încălzește un amestec echimasic de fier și sulf. După încetarea reacției, produsul se dizolvă în 50 mL soluție de acid sulfuric 2,28M ($\rho = 1,14\text{ g/cm}^3$) și rezultă 0,1 moli gaz.

Se cere:

- stabilități dacă reacția nu reacționează integral;
- arătați dacă reacția cu acidul sulfuric e totală;
- compoziția (în grame) a amestecului rezultat în urma celor două reacții (gazul părește mediul de reacție).

Rezolvare: a) (1) $Fe + S \longrightarrow FeS$

(2) $FeS + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2S \uparrow$

În soluția inițială de H_2SO_4 sunt 0,114 moli din care se consumă 0,1 moli în reacția cu FeS.

În reacția (2) la 0,1 moli H_2S corespund 0,1 moli FeS.

În reacția (1) la 0,1 moli FeS corespund 0,1 moli Fe și 0,1 moli S.

0,1 moli Fe \longrightarrow 5,6g \longrightarrow 5,6g S (amestec echimasic)

Se consumă în reacția (1) 0,1 moli S \longrightarrow 3,2g S.

b) rămân 0,014 moli H_2SO_4 .

d) $5,6 - 3,2 = 2,4\text{g S}$; în reacția (2) se obțin

0,1 moli $FeSO_4 \longrightarrow$ 15,2g; $0,014 \times 98 = 1,372\text{g } H_2SO_4$

masa soluției de acid sulfuric $50 \times 1,14 = 57\text{g}$.

masa apei din soluția de acid sulfuric: $57 - 0,114 \times 98 = 45,828\text{g}$.

8. Se încălzește un amestec echimasic de magneziu și sulf. După încetarea reacției, produsul se dizolvă în 100 mL soluție de acid clorhidric 6M ($\rho = 1,1\text{ g/cm}^3$) și rezultă 0,2 moli gaze.

Se cere:

- stabilități dacă reacția nu reacționează integral;
- arătați dacă reacția cu acidul clorhidric e totală;

c) compoziția (în grame) a amestecului rezultat în urma celor două reacții. (Gazete părăsesc mediul de reacție.)

R. c) 19 g $MgCl_2$; 7,3 g HCl ; 88,1 g H_2O .

9. Reacionează:

- 1) 24 g Mg cu 16 g O_2 ; 2) 27 g Al cu 64 g S ; 3) 54 g Al cu 64 g S ;
4) 2,3 g Na cu 7,1 g Cl_2 ; 5) 5,6 g Fe cu 7,1 g Cl_2 ; 6) 0,5 g H_2 cu 6 g O_2

Se cere: a) stabiliți dacă reacția se consumă integral;

b) numărul de moli de produs ce se formează în fiecare caz.

R. b) 1) $V_{MgO} = 1,1$ moli; 2) $V_{Al_2S_3} = 0,5$ moli;

3) $V_{Al_2S_3} = 0,66$ moli; 4) $V_{NaCl} = 0,1$ moli;

5) $V_{FeCl_3} = 0,066$ moli; 6) $V_{H_2O} = 0,25$ moli

10. Reacionează:

- a) 200 cm^3 soluție de HCl 0,1M cu 200 cm^3 soluție de $NaOH$ 0,1M;
b) 200 cm^3 soluție de H_2SO_4 0,1M cu 200 cm^3 soluție de KOH 0,1M;
c) 200 g soluție de HCl 7,3% cu 200 g soluție de $NaOH$ 4%;
d) 300 g soluție de H_2SO_4 4,9% cu 300 g soluție de $Ba(OH)_2$ 11,4%;

Se cere:

- 1) stabiliți în fiecare caz, dacă reacția se consumă integral;
2) numărul de moli de sare ce rezultă în fiecare caz.

R. b) 1) $V_{NaCl} = 0,02$ moli; 2) $V_{K_2SO_4} = 0,01$ moli;

3) $V_{NaCl} = 0,2$ moli; 4) $V_{BaSO_4} = 0,15$ moli.

11. Reacionează:

a) x g Mg cu y g S ;

b) x' g H_2SO_4 cu y' g KOH ;

c) x₁ g soluție de HCl a% cu y₁ g soluție de $NaOH$ b%;

d) x₂ mL soluție de H_2SO_4 0,1M cu y₂ mL soluție de $NaOH$ 0,1M.

Deduceți, în fiecare caz, condiția ca reacția să fie totală.

R. a) $4x = y$; b) $8x' = 7y'$; c) $8ax_1 = 7by_1$; d) $y_2 = 2x_2$

12. 10 g calcar de puritate p% se tratează cu 36,5 mL soluție de acid clorhidric 20% ($\rho = 1,1$ g/ cm^3). Se obțin 1,956 L CO_2 ($p = 1$ atm, $t = 25^\circ C$). Se cere:

a) puritatea calcarului;

b) stabiliți dacă reacția e totală și, în caz contrar, calculați cantitatea de substanță în exces.

Rezolvare: a) masa soluției de HCl $36,5 \times 1,1 = 40,15$ g.

masa de HCl pur $\frac{40,15 \times 20}{100} = 8,03$ g $\rightarrow 0,22$ moli.

numărul de moli CO_2 degajat 0,08g.

$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$.

se consumă 0,08 moli $CaCO_3 \rightarrow 8$ g.

puritatea calcarului $\frac{8 \times 100}{10} = 80\%$

b) raportul molar de combinare $CaCO_3 : HCl = 1 : 2 \Rightarrow$ la 0,08 moli $CaCO_3 \rightarrow 0,16$ moli $HCl \rightarrow 0,22 - 0,16 = 0,06$ moli HCl exces $\rightarrow 2,19$ g.

13. Peste 20 cm^3 soluție de acid sulfuric 30% ($\rho = 1,224$ g/ cm^3) se adaugă 15 cm^3 de soluție de hidroxid de potasiu 20% ($\rho = 1,176$ g/ cm^3). Stabiliți dacă reacția e totală și în caz contrar calculați cantitatea de substanță în exces.

R. $M_{H_2SO_4 \text{ în exces}} = 4,263$ g.

14. Reacionează 100 g fluorină, cu 10% steril, cu 500 g soluție de acid sulfuric de concentrație 49%. Se cere:
stabiliiți dacă reacția este totală;
numărul de moli de acid fluorhidric ce rezultă.

R. b) $V_{HF} = 2,307$ moli.

15. Calculați raportul masic de combinare Mg:O în oxidul de magneziu și folosind acest raport determinați câte grame de magneziu reacționează cu 2 g oxigen.

R. Mg : O = 3:2; $m_{Mg} = 6$ g.

16. Un metal formează combinații în două stări de valență. Raportul masic de combinare dintre clor și metal într-o clorură a metalului este 1,9017:1, iar cel dintre metal și oxigen, într-un oxid al metalului, este 1:0,2857. Se cere:

- a) să se identifice metalul;
b) formula clorurii și respectiv a oxidului.
Rezolvare: a) Se notează clorura metalului cu MCl_x , oxidul cu M_2O_y și cu "a" masa atomică a metalului.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{35,5x}{a} = \frac{1,9017}{1} \\ \frac{2a}{16y} = \frac{1}{0,2857} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 16y = 10,66x \\ x = 3 \\ y = 2 \end{array}$$

Formulele sunt: MCl_3 ; $MO \Rightarrow 1,2857$ g MO 0,2857 g O

(a + 16) g MO 16 g O.
a=56 \Rightarrow metalul Fe;

b) $FeCl_3$; FeO.

17. Prin descompunerea a 300 g carbonat de amoniu se obțin 224 l gaze în condiții normale. Să se determine puritatea carbonatului de amoniu (impuritățile nu sunt volatile).

R: 80%.

18. Prin tratarea a 1,6g metal cu clor se formează 6,33g clorură. Să se determine echivalentul gram al metalului și să se identifice metalul.

R: 12; Mg.

19. O probă de cărbune cu masa de 2g reacționează la încălzire cu 25g soluție acid sulfuric de concentrație 98%. Se cere:

- a) puritatea probei;
b) volumul amestecului gazos degajat.

R: 75%; 8,4 l;

20. Un amestec de două cloruri a unui metal M, aflate în raport molar $MCl_2 \cdot MCl_3$:2:3 are masa 7,415g și conține 2,8g metal M. Determinați metalul.

R: Fe.

1.3. Legea proporțiilor multiple

1. Raportul de masă pentru oxigenul care, combinându-se cu 3u carbon, formează doi oxizi, este 4u:8u. Care sunt formulele moleculare ale oxizilor?

R. CO și CO_2 .

2. În ce raport se găsesc masele de hidrogen care reacționează cu aceeași masă de oxigen, în moleculele de apă și apă oxigenată?

R. 2

3. Să se stabilească formulele moleculare ale oxizilor azotului dacă masele de oxigen care se combină cu 14u azot se găsesc în raporturile 1:2:3:4:5.

R. N_2O , NO, N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 .

4. Pentru oxiaziile clorului să se determine raportul dintre masele de oxigen ce revin la 35,5 g clor în fiecare din acești oxiazi.

R. 1:2:3:4.

5. a) Care este raportul masic de combinare dintre Fe și S în cazul sulfurii de fer (II), sulfurii de fer (III) și piritei?

b) Să se determine raportul dintre masele de sulf ce se combină cu aceeași cantitate de fer.

Rezolvare: a) $\frac{m_{Fe}}{m_S} = \frac{56}{32} = \frac{7}{4}$

$$\text{Fe}_2\text{S}_3 \quad \frac{m_{Fe}}{m_S} = \frac{2 \times 56}{3 \times 32} = \frac{7}{6}$$

$$\text{FeS}_2 \quad \frac{m_{Fe}}{m_S} = \frac{56}{2 \times 32} = \frac{7}{8}$$

b) Cu 7g Fe se combină 4, 6, 8g sulf.

Raportul dintre cantitățile de sulf va fi: 2:3:4.

6. O clorură a fierului conține 44,09% fer. Să se determine formulele celor două cloruri ale fierului, știind că raportul maseilor de clor ce se combină cu aceeași cantitate de fer este 2:3.

R. FeCl_2 ; FeCl_3 .

7. Oxigenul și fosforul pot forma doi compuși dintre care unul este P_4O_{10} . Determinați formula celui de-al doilea compus, știind că raportul dintre masele de oxigen care se combină cu aceeași cantitate de fosfor este 5:3.

R. P_4O_6 .

8. Un metal M formează cu oxigenul doi oxizi A și B. Cantitățile din metalul M care se combină cu aceeași cantitate de oxigen sunt în raport de masă 1:2. Un amestec echimolecular din cei

doi oxizi cu masa de 21g conține 13,8g metal M. Identificați metalul și determinați compoziția amestecului de oxizi în procente de masă.

Rezolvare: Se notează oxizii M_2O_x ; M_2O_y , cu a masa atomică a metalului și cu b numărul de moli de oxizi din amestec.

Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} b(4a + 16x + 16y) = 21 \\ 4ab = 13,8 \\ \frac{x}{y} = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 1 \\ y = 2 \\ b = 0,15 \\ a = 23 \end{cases}$$

Oxizii sunt: Na_2O ; Na_2O_2 .

0,15(62+78)g amestec 0,15 × 62g Na_2O 0,15 × 78g Na_2O_2
100 g amestec cg Na_2O d g Na_2O_2

c = 44,28%; d = 55,72%

9. Fluorul formează cu clorul, trei fluoruri A, B, C cu următoarele compoziții procentuale: A:34,86% F, B:38,37% Cl și C:72,79% F. Determinați formulele celor trei fluoruri.

10. Elementul chimic al cărui ion pozitiv conține 19 protoni și 18 electroni, poate forma trei oxizi, în care raportul dintre cantitățile de oxigen este 1:2:4. Identificați metalul și oxizii corespunzători.

L.4 Legea proporțiilor echivalente

1. Un metal se combină cu sulful formând 14g sulfură. Sulfura se tratează cu soluție de acid sulfuric în exces și se obțin 5,6 L gaz (c.n.). Care este echivalentul chimic al metalului?

R. $E_M = 12$

2. Azotul formează cinci oxizi care conțin 63,5%N, 46,7%N, 36,8%N, 30,4%N și 25,9%N. Să se calculeze echivalentul chimic al azotului și numărul său de oxidare în fiecare oxid.

R. N_2O , $E_N = 14$; NO , $E_N = 7$;
 N_2O_3 , $E_N = 4,66$; NO_2 , $E_N = 3,5$; N_2O_5 , $E_N = 2,8$.

3. a) Care este echivalentul chimic al metalului dacă un oxid al său conține 71,43% metal?

b) Determinați formula chimică a oxidului și calculați echivalentul său chimic.

R. a) $E_M = 20$; b) CaO , $E = 28$.

4. Un metal ce formează compuși într-o singură treaptă de oxidare, prezintă un oxid ce conține 52,94% metal și o halogenură ce conține 20,22% metal. Care este halogenul?

Rezolvare: Se notează oxidul cu formula M_2O_x și halogenura MX_y

în oxid: Ia 52,94g M 47,06g O.

$$\frac{m_M}{E_M} = \frac{m_O}{E_O} \Rightarrow E_M = 9 \Rightarrow M : Al$$

pentru AlX_3 20,22g Al
 (27+3Ax)g AlX_3 27g Al

$A_x = 35,5 \Rightarrow$ Clorul.

5. 62 g dintr-un fosfat metalic conțin 3,2 echivalenți oxigen. a) Să se determine echivalentul chimic al metalului. b) Să se determine formula chimică a fosfatului și echivalentul său chimic.

R. a) $E_M = 20$; b) $Ca_3(PO_4)_2$; $E_{Ca_3(PO_4)_2} = 51,66$.

6. Câți echivalenți reprezintă:

- a) 4,9g H_2SO_4
- b) 0,4g Ca m
- c) 200g $CaCO_3$
- d) 0,1 moli H_2SO_4
- e) 0,2 moli Al
- f) 2 moli $Al_2(SO_4)_3$
- g) 0,63kg HNO_3
- h) 27kg Al
- i) 37kg $Ca(OH)_2$
- j) 0,2kmoli Fe_2O_3
- k) 0,01kmoli Ca
- l) 0,002kmoli Al

7. Câte grame reprezintă :

- a) 0,2 echivalenți CaO
- c) 0,1 echivalenți $Al_2(SO_4)_3$;
- b) 2 echivalenți H_2SO_4
- d) 0,5 echivalenți $Ca(OH)_2$

R. a) $m_{CaO} = 5,6$ g; b) $m_{H_2SO_4} = 98$ g;
 c) $m_{Al_2(SO_4)_3} = 5,7$ g; d) $m_{Ca(OH)_2} = 18,5$;

8. Câți moli reprezintă:

- a) 0,1 echivalenți MgO
- c) 2 echivalenți $Ca_3(PO_4)_2$
- b) 0,5 echivalenți H_2SO_4
- d) 0,3 echivalenți $NaOH$.

R. a) $V_{MgO} = 0,05$ moli; b) $V_{H_2SO_4} = 0,25$ moli;
 c) $V_{Ca_3(PO_4)_2} = 0,333$ moli; d) $V_{Ca(OH)_2} = 0,3$ moli.

9. Sulfur formează doi oxizi în care raportul masic S:O este 1:1 și, respectiv 2:3. Să se afle :

- a) care este echivalentul chimic al sulfului în cei doi oxizi;
- b) raportul echivalenților chimici ai sulfului în cei doi oxizi.

R. a) $E_1 = 8$; $E_2 = 5, (3)$; b) $E_1/E_2 = 1,5$.

$$x = 65; y = 40; A: Zn; B: Ca.$$

$$E_{Zn} = 32,5; E_{Ca} = 20.$$

$$b) \text{ Clorura } ZnCl_2 \quad E_{ZnCl_2} = \frac{136}{2} = 68.$$

$$\text{Sulfatul } CaSO_4 \quad E_{CaSO_4} = \frac{136}{2} = 68.$$

14. Fie un amestec echimolar format din doi sulfuri: unul al unui metal divalent și celălalt al unui metal monovalent. Amestecul de sulfuri conține 21,768% S (raport de masă). Știind că raportul dintre echivalentul chimic al metalului monovalent și cel al metalului divalent este 3,25 să se identifice metalele și să se determine echivalenții lor chimici.

$$R. Mg, E = 12; K, E = 39.$$

15. Raportul dintre masele atomice a două metale vecine în sistemul periodic este 8:9, iar raportul echivalenților lor chimici este 4:3. Metalele formează, fiecare, compuși într-o singură stare de oxidare. Știind că un amestec echimolar al oxizilor celor două metale conține 43,53% O, să se identifice cele două metale.

$$R. Mg, Al$$

16. În 40 g soluție sulfat de cupru 10% se introduce un cui de metal cu masa de 4g. După ce tot sulfatul de cupru s-a consumat, cuiul se spală, se usucă și se cântărește și se constată că masa lui a crescut cu 5%. Să se calculeze echivalentul chimic al metalului și al sulfatului său.

$$R. Fe, E = 28; E_{FeSO_4} = 76.$$

17. Un element A prezintă doi oxizi care conțin 11,11% O și 20% O.
a) Calculați echivalentul chimic al elementului A în cei doi oxizi.

10. Carbonul formează doi oxizi care conțin 42,85% C și respectiv 27,27% C. Care este raportul echivalenților carbonului în cei doi oxizi?

$$R. E_1/E_2 = 2.$$

11. O masă de metal reacționează cu un acid și rezultă 3,73 L H₂ (c.n.). Știind că echivalentul chimic al metalului este 9, să se determine masa de metal ce reacționează cu acidul. În condiții normale, hidrogenul are densitatea $\rho = 0,09 \text{ g/L}$.

$$R. m_M = 3 \text{ g}$$

12. Un metal formează compuși într-o singură stare de oxidare. Știind că oxidul metalului conține 71,43% metal, iar clorura să conțină 63,95% Cl, se cere:

a) să se determine echivalentul chimic al clorului;

b) să se identifice metalul;

c) să se scrie formula oxidului și respectiv a clorurii.

$$R. a) E_{Cl} = 35,47; b) Ca; c) CaO; CaCl_2$$

13. Un amestec de clorură a unui metal A divalent și sulfat al unui metal B divalent este în același timp echimolar și echimolar și conține 38,603% metale (%masă). Se cere:

a) să se calculeze echivalenții chimici ai celor două săruri.

b) să se calculeze echivalenții chimici ale celor două săruri.

Rezolvare: a) Se notează: clorura ACl_2 , sulfatul BSO_4 , masa atomică a lui A cu x și a lui B cu y.

$$x + 71 = y + 96$$

$$(x + y + 167) \text{ g amestec} \dots\dots\dots (x + y) \text{ g metale}$$

$$100 \text{ g amestec} \dots\dots\dots 38,603 \text{ g metale}$$

b) Știind că un atom din elementul A cântărește $1,0626 \cdot 10^{-22}$ g, identificați elementul și scrieți formula celor doi oxizi.

R. a) $E_1 = 64$, $E_2 = 32$; b) A = 64, Cu, Cu₂O, CuO.

18. 200 cm³ soluție acid sulfuric 0,2M se tratează cu o soluție de hidroxid de potasiu 0,2M. Folosind legea proporțiilor echivalente, calculați volumul de soluție de hidroxid de potasiu 0,2M necesară, astfel încât soluția finală să fie neutră.



$$n \text{ moli } \text{H}_2\text{SO}_4: 0,2 \times 0,2 = 0,004 = 4 \times 10^{-2}$$

$$n \text{r. Echivalenți } \text{H}_2\text{SO}_4: 8 \times 10^{-2} \longrightarrow 8 \times 10^{-2}$$

$$\text{echivalenți de KOH} \longrightarrow 8 \times 10^{-2} \text{ moli KOH}$$

$$V_{\text{KOH}} = \frac{8 \times 10^{-2}}{0,2} = 4 \times 10^{-1} \text{ l.}$$

19. Fluorura unui metal conține 48,71% fluor. Determinați echivalentul chimic al metalului și formula chimică a fluorurii.

R: 20; CaF₂.

20. O cantitate de 10g sulfat a unui metal conține 0,6 echivalenți gram de oxigen. Știind că molecula sulfatului conține 17 atomi, să se determine echivalentul metalului și formula chimică a sulfatului.

R: 4,66; Fe₂(SO₄)₃.

1.5 Legea volumelor constante

1. Un volum de 20 mL amoniac se trece peste un catalizator, la temperatură și presiune și amoniacul se descompune în azot și hidrogen. Se cere:

a) care este volumul gazelor rezultate dacă temperatura și presiunea se mențin constante;

b) să se compare volumul gazelor obținute cu volumul inițial de gaz.

R. a) $V_f = 40 \text{ cm}^3$; b) $V_f/V_i = 2$.

2. Un amestec gazos format din hidrogen și clor în raport volumetric 2:1 se lasă la lumină și temperatură constantă un anumit timp, după care se constată scăderea cu 20% a cantității de hidrogen. Se cere:

a) cum variază presiunea amestecului gazos?

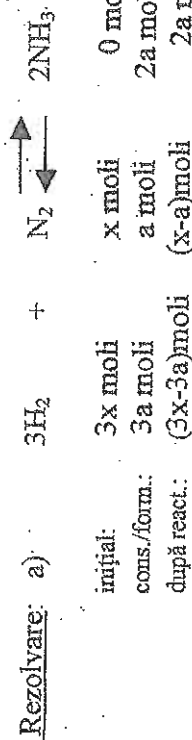
b) compoziția (în % de volume) a amestecului final.

R. a) $P_f = P_i$; b) 53,33% H₂, 20% Cl₂, 26,66% HCl.

3. Fie un amestec format din hidrogen și azot în raport molar 3:1. Cele două gaze sunt aduse în condiții corespunzătoare și reacționează formând un amestec gazos ce conține 20% amoniac. Se cere:

a) volumul amestecului gazos obținut din 9 moli hidrogen;

b) compoziția amestecului gazos obținut (în % de volume).



$$A_{\text{final}} \text{ are } 4x - 2a \text{ moli}$$

$$\frac{2a}{4x - 2a} \times 100 = 20; a = \frac{x}{3}$$

Pentru reacția dată $x = 3$ moli N₂, $a = 1$ mol.

$$V_{\text{final}} = (4x - 2a) \times 22,4 = (12 - 2) \times 22,4 = 224 \text{ l.}$$

b) Amestecul final conține

$$\begin{cases} 9 - 3 = 6 \text{ moli H}_2 \\ 3 - 1 = 2 \text{ moli N}_2 \\ 2 \text{ moli NH}_3 \end{cases}$$

Compoziția va fi 60% H₂, 20% N₂, 20% NH₃.

4. Se ard 10 moli hidrogen cu aer (cu 20% O₂). Se cere:

- a) volumul (c.n.) de aer (20% O₂) necesar;
- b) volumul de gaz obținut la 27°C;
- c) compoziția amestecului gazos rezultat (în % de volume) la 127°C.

R. a) V_{aer} = 560; b) V_{N₂} = 492,3 L N₂; c) 66,(6)% N₂; 33,(3)% H₂O_(v)

5. 40 L monoxid de carbon reacționează cu 10 L oxigen pentru a forma dioxidul de carbon. Se cere:

- a) volumul de gaze rezultat la sfârșitul reacției
- b) compoziția (în % de volume) a amestecului rezultat.

R. a) V_{gaze} = 40 L; b) 50% CO; 50% CO₂.

6. Un amestec format din monoxid de carbon și dioxid de carbon în raport volumetric 1:2 și având volumul de 12 L, se arde cu 15 L aer (cu 20% O₂). Se cere:

- a) volumul de gaze rezultat;
- b) compoziția (în % de volum) amestecului gazos rezultat;
- c) cum variază presiunea amestecului gazos la volum și temperatură constante?

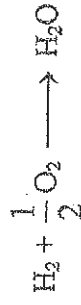
R. a) V_{am} = 25 L; b) 48% CO₂; 48% N₂; 4% O₂; c) scade.

7. Să se stabilească formula unei hidrocarburi știind că la arderea unui volum de hidrocarbură rezultă un volum dioxid de carbon și două volume vapori de apă.

R. CH₄.

8. Într-o incintă de oțel se găsesc 700 mL amestec de hidrogen și oxigen. După explozie se constată că rămân 100 mL oxigen. Care era compoziția amestecului gazos înainte de explozie?

Rezolvare:



x ml 0,5x ml

$$x + 0,5x + 100 = 700 \longrightarrow x = 400 \text{ ml } H_2 \text{ și } 300 \text{ ml } O_2$$

$$\%_{O_2} = \frac{400}{700} \times 100 = 57,14; \quad \%_{CO_2} =$$

$$\frac{300}{700} \times 100 = 42,86$$

9. Stabiliți coeficienții ecuațiilor reacțiilor de mai jos și precizați care sunt raporturile volumetrice dintre substanțele care intră în reacție și dintre substanțele care rezultă din reacție.

- a) NH₃(g) + Cl₂(g) = HCl(g) + N₂(g)
- b) H₂S(g) + O₂(g) = SO₂(g) + H₂O(g)
- c) NH₃(g) + O₂ = NO(g) + H₂O(g)
- d) CH₄(g) + O₂(g) = CO₂(g) + H₂O(g)

10. Un amestec echimolecular de oxigen și dioxid de sulf este adus în condiții de reacție. După un timp, amestecul final conține 40% trioxid de sulf. Care a fost randamentul oxidării?

R. 66,66%.

11. Într-un rezervor, se găsesc 867 kg aer la presiunea de 15 atm. Pentru a oxida x kmoli amoniac, se scoate din rezervor o cantitate de aer astfel încât presiunea devine 2,5 atm. Se cere:

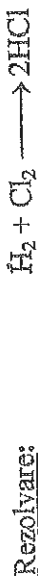
- a) cantitatea de aer rămasă în rezervor;
- b) numărul de kmoli de amoniac oxidat.

12. Într-un vas vidat cu volumul de 20 l se introduc 332g amestec de azot și dioxid de carbon care conține 40% (în volume) azot. Care este presiunea din vas la t=27°C? Ce cantitate de sare se obține în urma trecerii amestecului gazos într-o soluție de NaOH?

R. 144,5 kg; 2 kmoli.
R. 12,3 atm; 636g.

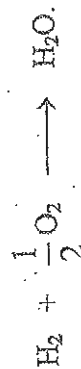
13. Într-un vas închis se găsește un amestec echimolecular de monoxid de carbon și clor la temperatura de 100°C și presiunea de 16 atm. Care va fi presiunea din vas după reacție la aceeași temperatură dacă amestecul final conține 60% fosgen (COCl₂)?
R: 10 atm.

14. Un amestec de hidrogen și clor cu masa de 148g reacționează. Amestecul gazos rezultat reacționează cu 2 litri soluție hidroxid de potasiu 2M. Determinați compoziția procentuală volumetrică a amestecului inițial. Ce volum de aer se consumă pentru arderea amestecului de clor și hidrogen?



În soluția de KOH sunt 4 moli KOH care vor reacționa cu 4 moli HCl. Pentru obținerea acidului clorhidric se consumă 2 moli H₂ (4g) și 2 moli Cl₂ (142g).

Amestecul inițial conține: 6g H₂ (3 moli) și 142g Cl₂ (2 moli) 60% H₂ și 40% Cl₂.



$$V_{\text{aer}} = V_{\text{O}_2} \times 5 = 3 \times \frac{1}{2} \times 22,4 \times 5 = 168 \text{ l}$$

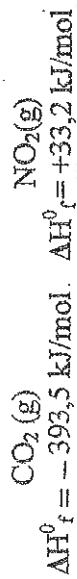
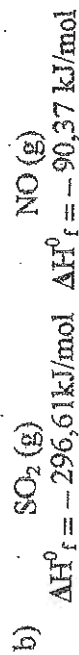
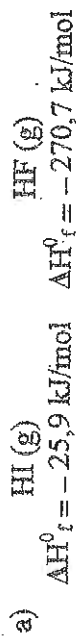
R: 60% H₂ 40% Cl₂; 168 l aer.

15. Într-un vas închis cu volumul de 41 l se găsește azot la p=100 atm și t=127°C. O parte din azot este scos și în reacție cu hidrogenul formează 2,04kg amoniac. Care va fi presiunea din vas la aceeași temperatură?
R: 52 atm.

II. Termochimie

II.1 Variația de entalpie în reacțiile chimice

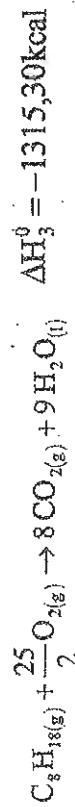
1. Cunoscându-se entalpiile standard de formare, să se aranjeze următorii compuși în ordinea crescătoare a stabilității lor.



R.a) HI, HBr, HCl, HF

b) NO, NO₂, SO₂, CO₂.

2. Să se calculeze căldura de formare standard a izooctanului, cunoscând următoarele călduri de reacție la 298 K și 1 atm.



Izooctanul are formula moleculară C₈H₁₈.

Rezolvare: Se înmulțește prima reacție cu 8, a doua reacție cu 9 și se scade a treia reacție: $\Delta H = 8 \Delta H_1 + 9 \Delta H_2 - \Delta H_3 = -51,89 \text{ kcal/mol}$.

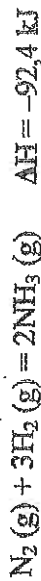
3. Se dau substanțele:

- a) H_2 (g); b) H_2O (l); c) H_2O (g); d) O_3 (g);
e) O_2 (g); f) $\text{C}_{(\text{diamant})}$; g) $\text{C}_{(\text{grafit})}$; h) Al (s).

Care dintre aceste substanțe au $\Delta H_f^\circ = 0$?

R. a, e, g, h.

4. Să se calculeze entalpia standard de formare a amoniacului, cunoscând:



$$H_{\text{NH}_3}^\circ = 0 \quad H_{\text{N}_2}^\circ = 0 \quad \Delta H = 2H_{\text{NH}_3}^\circ - H_{\text{N}_2}^\circ - 3H_{\text{H}_2}^\circ \Rightarrow$$

$$\Rightarrow H_{\text{NH}_3}^\circ = \frac{\Delta H}{2} = -46,2 \text{ kJ/mol}$$

5. Care din ecuațiile chimice de mai jos reprezintă o ecuație termochimică ?

- a) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$;
b) $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$;
c) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$;
d) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -571 \text{ kJ}$

R. d

6. Fie reacția de descompunere a apei:



Entalpia standard de formare a $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ este:

- a) $+571 \text{ kJ/mol}$; b) -571 kJ/mol ; c) $+285,5 \text{ kJ/mol}$;

d) $-68,3 \text{ kcal/mol}$; e) $-285,5 \text{ kJ/mol}$

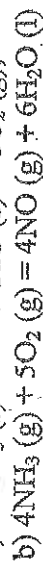
R. d, e

7. Se cunosc: $\Delta H_{\text{fH}_2\text{SO}_4(\text{l})}^\circ = -810,5 \text{ kJ/mol}$ și

$$\Delta H_{\text{fNH}_3(\text{g})}^\circ = -46,2 \text{ kJ/mol}$$

Să se scrie ecuația termochimică a reacției de formare a substanțelor date.

8. Calculați efectul termic al reacțiilor:



Se cunosc: $\Delta H_{\text{fCaCO}_3(\text{s})}^\circ = -1206 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{fCaO}(\text{s})}^\circ = -151,8 \text{ kcal/mol}$;

$$\Delta H_{\text{fCO}_2(\text{g})}^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{\text{fNH}_3(\text{g})}^\circ = -46,2$$

$$\text{kJ/mol}; \quad \Delta H_{\text{fNO}(\text{g})}^\circ = +21,6 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta H_{\text{fH}_2\text{O}(\text{l})}^\circ = -285,5 \text{ kJ/mol}$$

R. a) $\Delta H^\circ = +177,21 \text{ kJ}$

b) $\Delta H^\circ = -1166,68 \text{ kJ}$

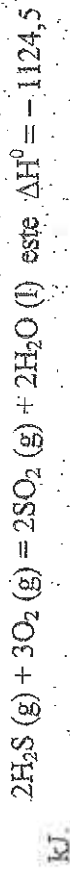
9. Să se calculeze efectul termic în condiții standard, raportat la 1 kg fier metalic, pentru reacția de obținere aluminotermică a fierului. Ce cantitate de căldură se degajă dacă se folosesc în reacție 50 g aluminiu? Se dau:

$$H_{\text{fFe}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ = 98,5 \text{ kcal/mol}$$

$$H_{\text{fAl}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ = -380 \text{ kcal/mol}$$

R. $\Delta H_{\text{f}}^\circ = -1620,5 \text{ kcal}$; $\Delta H_{\text{f}}^\circ = -168,055 \text{ kcal}$.

10. Variația de entalpie ce însoțește reacția:

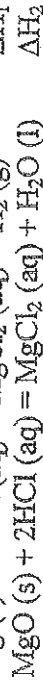


Să se determine entalpia standard de formare a dioxidului de sulf ($\Delta H^\circ_{f\text{SO}_2(\text{g})}$), cunoscând: $\Delta H^\circ_{f\text{H}_2\text{S}(\text{g})} = -20,15 \text{ kJ/mol}$;

$$\Delta H^\circ_{f\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = -285,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{R. } \Delta H^\circ_{f\text{SO}_2(\text{g})} = -296,61 \text{ kJ/mol}$$

11. Se dau reacțiile:



Cunoscând: $\Delta H^\circ_{f\text{MgO}(\text{s})} = -601,24 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_{f\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = -285,5 \text{ kJ/mol}$

să se compare efectele termice ale celor două reacții dacă se folosesc 48 g de magneziu și, respectiv 80 g oxid de magneziu.

$$\text{R. } \Delta H_1 < 0; \Delta H_2 < 0; |\Delta H_2| < |\Delta H_1|$$

12. Fie reacția de ardere a metanului:



Cunoscând: $\Delta H^\circ_{f\text{CH}_4(\text{g})} = -74,85 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_{f\text{CO}_2(\text{g})} = -393,5$

kJ/mol, $\Delta H^\circ_{f\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = -285,5 \text{ kJ/mol}$, să se calculeze efectul termic

al reacției la arderea a:

- 2 moli CH_4 ;
- 0,3 kmoli CH_4 ;
- 8 kg CH_4 .

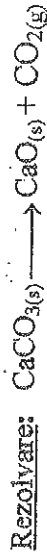
R. a) $\Delta H_1^\circ = -1779,3 \text{ kJ}$; b) $\Delta H_2^\circ = -266,895 \text{ MJ}$;

c) $\Delta H_3^\circ = -444,825 \text{ MJ}$.

13. Fie reacția: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Ce cantitate de căldură se consumă la descompunerea a 400 g carbonat de calciu cu o pierdere de căldură de 15%. Se cunosc:

$$\Delta H^\circ_{f\text{CaCO}_3(\text{s})} = -1206 \text{ kJ/mol}, \Delta H^\circ_{f\text{CaO}(\text{s})} = -151,8 \text{ kcal/mol},$$

$$\Delta H^\circ_{f\text{CO}_2(\text{g})} = -393,5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ = H^\circ_{f\text{CaO}} + H^\circ_{f\text{CO}_2} - H^\circ_{f\text{CaCO}_3} = 177,97 \text{ kJ/mol}$$

$$400 \text{ g CaCO}_3 = 4 \text{ moli}$$

$$\Delta H = 4 \times 177,97 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H + \frac{15}{100} \Delta H = 818,68 \text{ kJ}$$

14. Care este cantitatea de căldură degajată în reacția de reducere a 40 kg oxid de fer (III) cu aluminiu? Se dau:

$$\Delta H^\circ_{f\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})} = -821,32 \text{ kJ/mol}, \Delta H^\circ_{f\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})} = -1675 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{R. } \Delta H^\circ = -213420 \text{ kJ}$$

15. 17 kg amestec echimolar de hidrogen și oxigen dintr-o incintă explodează. Entalpia de formare a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ este:

$$\Delta H^\circ_{f\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = -241,84 \text{ kJ/mol}$$

Se cere:

- entalpia de formare a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ exprimată în kJ/kmol și kcal/g;
- masa de gaz rămasă în exces;
- cantitatea de căldură rezultată în urma exploziei.

Rezolvare: a) $H^\circ_{f\text{H}_2\text{O}} = -241,84 \times 1000 = -241840 \text{ kJ/kmol}$

$$1 \text{ kcal} \dots \dots \dots 4,18 \text{ kJ}$$

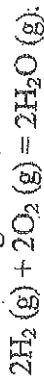
$$x \dots \dots \dots 241,84 \text{ kJ} \Rightarrow x = 57,856 \text{ kcal}$$

$$18 \text{ g} \dots \dots \dots 57,856 \text{ kcal}$$

$$1 \text{ g} \dots \dots \dots y \Rightarrow y = 3,214 \text{ kcal/g}$$

II.2 Variația de entalpie și energia de legătură

1. Fie reacția de ardere a hidrogenului:



Să se determine în două moduri efectul termic al reacției având la dispoziție următoarele date termodinamice:

$$\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ = -241,8 \text{ kJ/mol}, \quad \epsilon_{\text{H-H}} = 429,5 \text{ kJ/mol}, \quad \epsilon_{\text{O-O}} = 491 \text{ kJ/mol}, \quad \epsilon_{\text{H-O}} = 460,2 \text{ kJ/mol}.$$

Valorile găsite coincid? Explicați.

$$\text{R. a) } \Delta H_1^\circ = -483,6 \text{ kJ}, \quad \text{b) } \Delta H_2^\circ = -490,8 \text{ kJ}$$

2. Să se calculeze căldurile de formare standard pentru următoarele substanțe frigorifice:

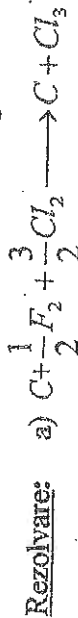
a) freon 11 (CFCl_3); b) freon 13 (CF_3Cl) și c) freon 22 (CHF_2Cl).

Se cunosc energiile de legătură în kcal/mol:

$$\epsilon_{(\text{C-C})} = 78 \quad \epsilon_{(\text{C-F})} = 116 \quad \epsilon_{(\text{C-H})} = 99,2$$

$$\epsilon_{(\text{C-Cl})} = 81,2 \quad \epsilon_{(\text{F-F})} = 37,6 \quad \epsilon_{(\text{Cl-Cl})} = 58$$

$$\epsilon_{(\text{H-H})} = 104,2 \text{ și energia de sublimare a grafitului } \epsilon_{(\text{C-C grafit})} = 171$$



$$\Delta H = E_{\text{C}(\text{graf, sublim})} + \frac{1}{2}E_{\text{F-F}} + \frac{3}{2}E_{\text{Cl-Cl}} - (3E_{\text{C-Cl}} + E_{\text{C-F}}) = -73,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{R: b) } \Delta H_{f, \text{CF}_3\text{Cl}}^\circ = -169,6 \text{ kcal/mol},$$

$$\text{c) } \Delta H_{f, \text{CHF}_2\text{Cl}}^\circ = -119,5 \text{ kcal/mol}.$$

3. Calculați variația de entalpie ce însoțește reacția de sinteză a 6 moli de amoniac. Se cunosc:

$$\epsilon_{\text{N-N}} = 712,4 \text{ kJ/mol}, \quad \epsilon_{\text{N-H}} = 348,5 \text{ kJ/mol}, \quad \epsilon_{\text{H-H}} = 429,5 \text{ kJ/mol}.$$

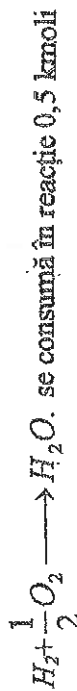
$$\text{R. } \Delta H^\circ = -270,3 \text{ kJ}$$

4. Cunosând entalpia de disociere pentru:

$$H_{f, \text{H}_2\text{O}}^\circ = -3,214 \text{ kcal/g}$$

b) Se notează cu x numărul de kmoli de H_2 și O_2 din

amestec. $x \cdot 32 + x \cdot 1 = 17$ $x = 0,5$ kmoli H_2 și $0,5$ kmoli O_2 .

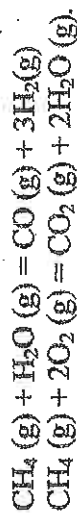


H_2 și $0,25$ kmoli O_2 . Excesul de oxigen: $0,25$ kmoli 8 kg .

c) din reacție se obțin $0,5$ kmoli H_2O .

$$\Delta H = -0,5 \times 10^3 \times 241,84 = -120,92 \times 10^3 \text{ kJ} = -120,92 \times 10^6 \text{ J}$$

16. În industrie hidrogenul se obține prin trecerea peste un catalizator de nichel a unui amestec format din metan, oxigen și vapori de apă, la 1373 K și presiune atmosferică, când au loc reacțiile:



Utilizând un amestec format din metan, oxigen și vapori de apă, s-a degajat o cantitate de căldură de $96,42 \text{ kJ/mol}$ de CH_4 reacționat. Să se determine compoziția amestecului inițial (în % de volume), considerând că metanul se transformă integral în cursul celor două reacții. Se neglijează influența temperaturii asupra efectului termic al celor două reacții. Se cunosc:

$$\Delta H_{f, \text{CH}_4(\text{g})}^\circ = -74,8 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{f, \text{CO}_2(\text{g})}^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ = -241,8 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{f, \text{CO}(\text{g})}^\circ = -110,5 \text{ kJ/mol}.$$

$$\text{R. } 58,82\% \text{ CH}_4; 35,29\% \text{ O}_2; 5,88\% \text{ H}_2\text{O}(\text{v})$$

$\text{HF (g)} \Delta H^{\circ}_{\text{disoc.}} = 617,4 \text{ kJ/mol}$ $\text{HI (g)} \Delta H^{\circ}_{\text{disoc.}} = 2 \text{ kJ/mol}$
 $\text{HCl (g)} \Delta H^{\circ}_{\text{disoc.}} = 429,5 \text{ kJ/mol}$ $\text{HBr (g)} \Delta H^{\circ}_{\text{disoc.}} = 617,4 \text{ kJ/mol}$,
 aranjați în ordine descrescătoare a stabilității moleculele hidracizilor.

R. $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$

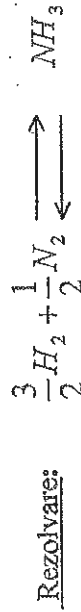
5. Se dau următoarele date termochimice în condiții standard:

- entalpia de disociere a hidrogenului: + 102,6 kcal/mol;

- entalpia de disociere a azotului: + 170,2 kcal/mol;

- entalpia de formare a amoniacului $\Delta H^{\circ}_{\text{fNH}_3(\text{g})} = - 11,04 \text{ kJ/mol}$.

Să se determine energia de legătură N — H din molecula amoniacului.



$$\Delta H = \frac{3}{2} E_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} E_{\text{N=N}} - 3 E_{\text{N-H}} \Rightarrow E_{\text{N-H}} = 84,54 \text{ kcal/mol.}$$

6. Procesul de disociere a moleculei de apă în atomii componenți poate avea loc în două etape:



Să se determine energia de legătură O — H (în kJ/mol) din molecula de apă.

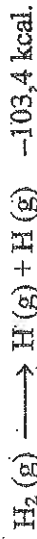
R. $E_{\text{O-H}} = 462,6 \text{ kJ/mol}$

7. Energia de disociere a tuturor legăturilor din hidrazină ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$) este 1507 kJ/mol.

Cunoscându-se energia de legătură $E_{\text{N-N}} = 113 \text{ kJ/mol}$, care este energia de legătură N — H?

R. $E_{\text{N-H}} = 348,5 \text{ kJ/mol}$

8. Fie procesul de disociere a moleculei de hidrogen:



Următoarele afirmații referitoare la procesul de mai sus sunt adevărate:

a) procesul este exoterm;

b) 2g H (g) conțin mai multă energie decât H₂ (g);

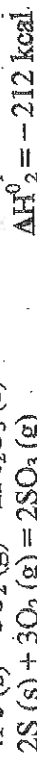
c) la mase egale H (g) e un combustibil mai bun decât H₂ (g);

d) procesul este spontan în condiții standard.

R. b,c.

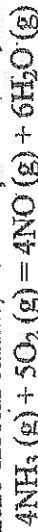
II.3 Legea lui Hess

1. Să se calculeze entalpia standard de formare a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (s) cunoscând efectele termice corespunzătoare reacțiilor:



R. $\Delta H^{\circ}_{\text{fFe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})} = - 653,2 \text{ kcal/mol}$

2. Să se calculeze efectul termic, în condiții standard, al reacției:



Se cunosc efectele termice ale următoarelor reacții:



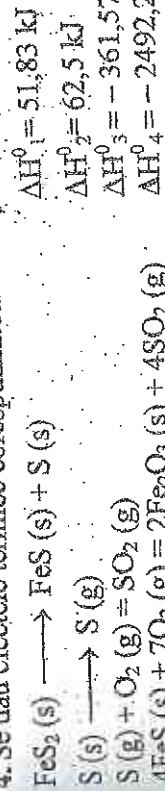
R. $\Delta H^{\circ} = - 216,24 \text{ kcal}$

3. Calculați căldura standard de formare a SO_3 (g), cunoscând efectele termice ale următoarelor reacții:



R. $\Delta H^{\circ}_{\text{fSO}_3(\text{g})} = - 100,6 \text{ kcal/mol}$

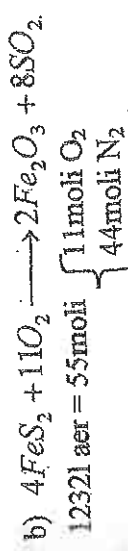
4. Se dau efectele termice corespunzătoare reacțiilor:



Se cere: a) efectul termic al reacției de ardere a unui mol de $\text{FeS}_2(\text{s})$; b) compoziția amestecului gazos rezultat la arderea a 4 moli de pirită cu 1232 L aer (cu 20% O_2).

Rezolvare: a) Se înmulțesc primele trei reacții cu 4 și se adună toate cu ultima reacție.

$$\Delta H = \frac{4\Delta H_1 + 4\Delta H_2 + 4\Delta H_3 + \Delta H_4}{4} = -870,29 \text{ kJ/mol.}$$

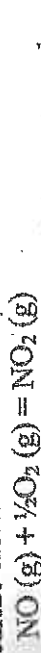


În reacție se consumă 11 moli de O_2 și se formează 8 moli SO_2 .

Amestecul gazos final conține:

$$\left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ moli } \text{SO}_2 \quad 15,39\% \text{SO}_2 \\ 44 \text{ moli } \text{N}_2 \quad 84,61\% \text{N}_2 \end{array} \right.$$

5. Să se calculeze efectul termic al reacției:

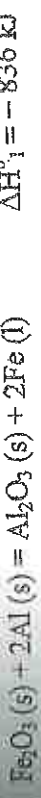


Se cunosc efectele termice în condiții standard ale următoarelor reacții:



$$\text{R. } \Delta H^{\circ} = -56,34 \text{ kJ}$$

6. Să se calculeze căldura degajată la arderea a 81g pulbere de aluminiu în oxigen, cunoscându-se efectele în condiții standard ale următoarelor reacții:



$$\Delta H^{\circ}_2 = -1642 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = 15,1$$

$$\text{R } \Delta H^{\circ} = -2530,8 \text{ kJ}$$

7. Să se calculeze căldura de formare a sulfurii de fier(II) dacă se cunosc următoarele:

- a) din reacția sulfurii de fier(II) cu acidul clorhidric se degajă o cantitate de căldură de 8,23 kJ/mol;
- b) la arderea unui litru de hidrogen sulfurat în condiții normale se obțin 23,03 kJ;
- c) căldurile de formare pentru:

$$\begin{aligned} H^{\circ}_{\text{FeO}_2(\text{s})} &= -296,52 \text{ kJ/mol}; & H^{\circ}_{\text{FeCl}(\text{aq})} &= -166,57 \text{ kJ/mol}, \\ H^{\circ}_{\text{FeCl}_2(\text{aq})} &= -418 \text{ kJ/mol}; & H^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}(\text{l})} &= -239,72 \text{ kJ/mol}, \end{aligned}$$

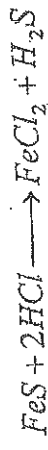
Rezolvare:



$$\Delta H_{\text{ardere } H_2S} = -515,872 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H_{\text{ardere}} = H^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}} + H^{\circ}_{\text{SO}_2} - H^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{S}} \Rightarrow$$

$$H^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{S}} = -239,72 - 296,52 + 515,872 = -20,368 \text{ kJ/mol.}$$



$$\Delta H^{\circ} = H^{\circ}_{\text{FeCl}_2} + H^{\circ}_{H_2S} - 2H^{\circ}_{\text{HCl}} - H^{\circ}_{\text{FeS}}$$

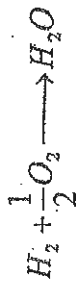
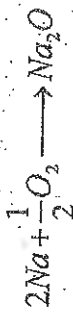
$$H^{\circ}_{\text{FeS}} = -\Delta H^{\circ} + H^{\circ}_{\text{FeCl}_2} + H^{\circ}_{H_2S} - 2H^{\circ}_{\text{HCl}} = 8,23 - 418 - 20,368 + 333,14 = -96,9 \text{ kJ/mol.}$$

8. Să se determine căldura de formare a hidroxidului de sodiu, dacă se cunosc variațiile de entalpie pentru reacțiile:

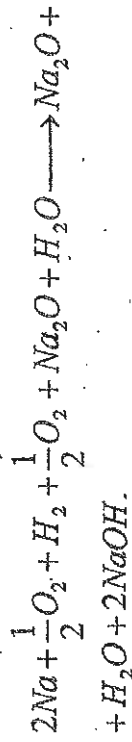
- a) obținerea oxidului de sodiu $\Delta H_1 = -415,49 \text{ kJ/mol}$;
- b) sinteza apei lichide $\Delta H_2 = -285,49 \text{ kJ/mol}$;

c) reacția oxidului de sodiu cu apa: $\Delta H_3 = -151,74 \text{ kJ}$;

Rezolvare:



Se adună cele trei ecuații:



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_{\text{NaOH}} = \frac{\Delta H}{2} = -426,36 \text{ kJ/mol}$$

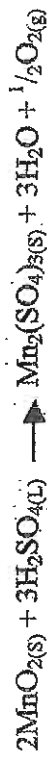
9. Utilizând legea lui Hess să se determine energia care însoțește oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf:

$$H_{\text{SO}_2}^{\circ} = -395,2 \text{ kJ/mol};$$

$$H_{\text{SO}_3}^{\circ} = -810,5 \text{ kJ/mol};$$

$$R: -415,3 \text{ kJ/mol}$$

10. Se consideră reacția:



Să se determine căldura de reacție cunoscând efectele termice ale următoarelor reacții:



$$\Delta H_a = 137,114 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_b = 135,85 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_c = -152,988 \text{ kJ/mol}$$

Rezolvare: Se înmulțesc relațiile b și c cu 2 se adună și se scade reacția a. se obține reacția dată.

$$\Delta H = 2(\Delta H_b + \Delta H_c) - \Delta H_a$$

$$\Delta H = -171,39 \text{ kJ}$$

II.4. Căldura de combustie. Puterea calorică

1. Se cunosc căldurile standard de combustie ale următoarelor substanțe:

$$\Delta H_{\text{cCH}_4}^{\circ} = -890,11 \text{ kJ/mol};$$

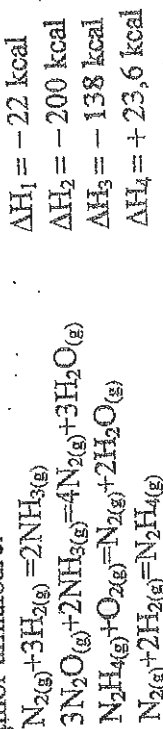
$$\Delta H_{\text{cC}(\text{graft})} = -393,61 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_{\text{cH}_2}^{\circ} = -285,5 \text{ kJ/mol}$$

Scrieți ecuațiile reacțiilor de combustie ale celor trei substanțe și, folosind legea lui Hess, arătați că entalpia standard de formare a $\text{CH}_4(\text{g})$ poate fi calculată din căldurile de combustie date.

2. Multe substanțe care ard în oxigen pot arde foarte bine și într-o atmosferă de protoxid de azot (N_2O). Se cere:

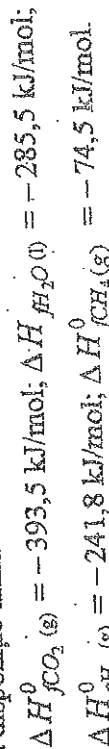
a) Deduceți cum decurge din punct de vedere energetic arderea hidrogenului în protoxid de azot față de arderea în oxigen pur. Se cunosc, în aceleași condiții de temperatură și presiune, efectele termice ale reacțiilor următoare:



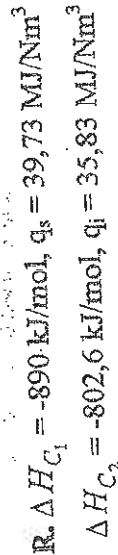
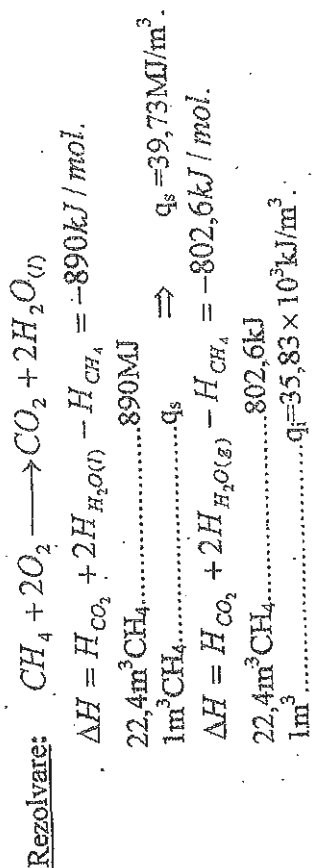
b) Deduceți căldura de formare a protoxidului de azot. Ce puteți spune despre stabilitatea acestui compus?

R. a) se degajă mai multă căldură decât la arderea în O_2 ;
b) $\Delta H_{\text{N}_2\text{O}}^\circ = +16,8 \text{ kcal/mol}$, N_2O - instabil

3. a) Să se determine căldura standard de combustie a metanului având la dispoziție următoarele date termochimice:

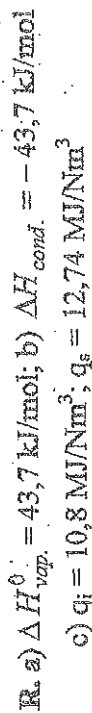


b) Care este puterea calorică superioară (q_s) a metanului? Dar puterea calorică inferioară (q_i)?

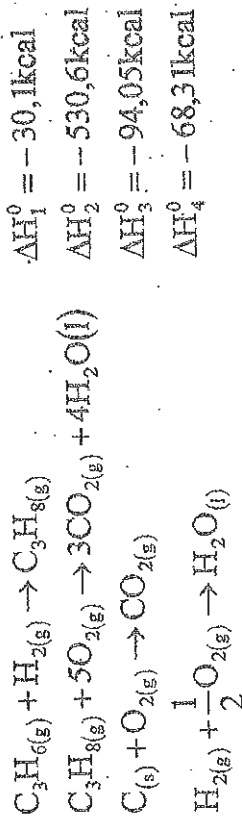


4. Pornind de la elementele în stare gazoasă hidrogen și oxigen, sinteza directă a apei în stare lichidă este însoțită de o variație de entalpie $\Delta H_1^\circ = -285,5 \text{ kJ/mol}$, iar sinteza apei în stare gazoasă este însoțită de o variație de entalpie $\Delta H_2^\circ = -57,84 \text{ kcal/mol}$. Se cere:

- căldura standard de vaporizare a apei;
- căldura standard de condensare a vaporilor de apă;
- puterea calorică inferioară (q_i) și superioară (q_s) a hidrogenului.



5. Să se calculeze căldura de formare standard și căldura de combustie a propenei din următoarele date:



Propena are formula moleculară C_3H_6 iar propanul C_3H_8



6. Se dau următoarele date termochimice: $\Delta H_{\text{fCO}_2}^\circ = -393,5$



Scrieți ecuația reacției de ardere a etanului și calculați ce cantitate de căldură se degajă în condiții standard, la arderea a:

- 2 moli C_2H_6 ; b) $0,5 \text{ kmol}$ C_2H_6 ; c) $7,5 \text{ g}$ C_2H_6 ; d) $0,15 \text{ kg}$ C_2H_6 .

11.5 Căldura de dizolvare. Căldura de neutralizare

1. Într-un calorimetru ce conține 48 g apă distilată la 20°C se adaugă hidroxid de sodiu și se obține o soluție de concentrație 4% și căldură specifică $c \approx 1$ cal/g·grad. Ce temperatură va avea soluția obținută dacă $\Delta H_{\text{diz}} = -41,3$ kJ/mol.

(Se neglijează capacitatea calorică a calorimetrului).

Rezolvare:
$$4 = \frac{md}{48 + md} \times 100 \Rightarrow md = 2 \text{ g NaOH} = 0,05 \text{ mol.}$$

$$Q = m_s \times c \times \Delta T = 50 \times 4,18 \times \Delta T$$

$$\Delta T = 9,88^\circ\text{C}$$

$$Q = \Delta H \times n_{\text{NaOH}} = 41300 \times 0,05 = 2065 \text{ J}$$

$$t_f = 29,88^\circ\text{C}$$

2. Să se calculeze căldura molară de dizolvare a acidului clorhidric în apă, dacă la dizolvarea unei anumite cantități de acid la 20°C, în apă se obțin 900g soluție și o variație a temperaturii de 0,77°C. Cantitatea de acid care se dizolvă consumă pentru neutralizare 40ml soluție hidroxid de sodiu 1N ($c = 1$ cal/g·K).

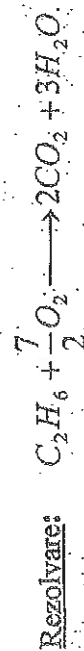
R. $\Delta H = -17325 \text{ kcal/mol.}$

3. 10 g soluție acid sulfuric de concentrație 98% se dizolvă în apă formând o soluție de concentrație 4,9% ($c \approx 4,18$ J/g·grad). Știind că temperatura soluției crește cu 9,16°C, să se calculeze căldura molară de dizolvare. (Se neglijează capacitatea calorică a calorimetrului).

R. $\Delta H_{\text{diz}} = -76,57 \text{ kJ/mol.}$

4. Căldura de dizolvare a azotatului de amoniu în apă este +6,47 Kcal/mol. Dacă inițial apa are temperatura de 15°C, ce temperatură va avea soluția dacă se dizolvă 30 g azotat de amoniu în 250 g apă? Căldura specifică a soluției este 0,9 cal/g·K.

R. $t_{\text{final}} = 5,37^\circ\text{C.}$



a)
$$\Delta H^\circ = 2H_{f\text{CO}_2}^\circ + 3H_{f\text{H}_2\text{O}}^\circ - H_{f\text{C}_2\text{H}_6}^\circ = -1559,06 \text{ kJ/mol.}$$

pentru 2 moli etan $\Delta H_a = -3118,12 \text{ kJ.}$

c)
$$\frac{7,5 \text{ g}}{30} = 0,25 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6 \quad \Delta H_c = -389,765 \text{ kJ.}$$

R. a) $\Delta H_1^\circ = -3118,12 \text{ kJ; b) } \Delta H_2^\circ = -467,718 \text{ MJ;}$

c) $\Delta H_3^\circ = -389,765 \text{ kJ; d) } \Delta H_4^\circ = -7795,3 \text{ kJ}$

7. Într-un calorimetru se ard 38,3 nitrobenzen lichid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) la 25°C și se degajă 230,5 kcal. Calculați entalpia standard de formare a nitrobenzenului.

R. $\Delta H_{f\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2}^\circ = 5,024 \text{ kcal/mol}$

8. a) Ce cantitate de căldură se degajă la arderea a 31 kg combustibil format din CO și H_2 în raport molar 1:3. Se cunosc următoarele date termochimice:

$$\Delta H_{f\text{CO(g)}}^\circ = -110,5 \text{ kJ/mol; } \Delta H_{f\text{CO}_2(\text{g})}^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol;}$$

$$\Delta H_{f\text{H}_2\text{O(g)}}^\circ = -241,8 \text{ kJ/mol.}$$

b) Care este puterea calorică a combustibilului?

R. a) $\Delta H^\circ = -645,7 \text{ MJ; b) } q_f = 11,53 \text{ MJ/Nm}^3$

5. O soluție de concentrație 1M de sulfat de magneziu se poate prepara fie prin dizolvarea de $MgSO_4$ în apă, fie prin dizolvarea de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ în apă. Efectele calorice, raportate la 1 mol de sulfat de magneziu, vor fi aceleași în ambele cazuri? Explicați.

6. Căldura de dizolvare a $BaCl_2$ în apă este $\Delta H_1 = -8,66$ kJ/mol, iar căldura de hidratare a acestei sări la trecerea în $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ este $\Delta H_2 = -29,16$ kJ/mol. Care este căldura de dizolvare a $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

R. $\Delta H_{diz} = 20,5$ kJ/mol

7. Să se determine căldura molară de dizolvare a carbonatului de potasiu anhidru știind că prin dizolvarea la $18^\circ C$ a $82,8$ g carbonat de potasiu în apă rezultă o soluție de concentrație $C=1,14\%$ ($c \equiv$ cal/g-grad) și cu temperatura de $18,55^\circ C$.

Rezolvare:

$$m_s = \frac{m_d \times 100}{c} = \frac{82,8 \times 100}{1,14} = 7263,15g.$$

$$Q = m_s \times c \times \Delta T = 7263,15 \times 4,18 \times 0,55 = 16,697kJ.$$

$$\Delta H = \frac{Q}{n} = \frac{16,697}{82,8} = 27,83kJ/mol.$$

138

$$\Delta H_{dizolvare} = -27,83kJ/mol.$$

8. Se prepară o soluție de iodură de potasiu prin dizolvarea în apă la $25^\circ C$ a unei cantități de $8,3$ g iodură de potasiu.

Dacă $\Delta H_{diz} = +4,91$ kcal/mol, să se calculeze cantitatea de căldură absorbită la dizolvarea iodurii de potasiu.

9. Peste 300 g apă distilată se adaugă treptat 200 g soluție acid sulfuric de concentrație $9,8\%$. Ce cantitate de căldură se degajă la neutralizarea a 250 g din soluția obținută cu o soluție de hidroxid de potasiu?

R. $\Delta H = 0,2095$ kcal

Rezolvare:

$$m_{MgSO_4} = \frac{9,8 \times 200}{100} = 19,6g.$$

$$m_{sol} = 500g$$

$$m_{MgSO_4} \text{ pentru neutralizare} = \frac{19,6}{2} = 9,8g = 0,2Eg.$$

$$\Delta H_{neutralizare} = -0,2 \times 57,27 = -11,45kJ.$$

10. Pentru calculul căldurii de dizolvare din variația solubilității cu temperatura se folosește relația:

$$\Delta H_{diz} = 4,576T_1 T_2 (C_2/C_1) / (T_2 - T_1).$$

Cunoscând solubilitatea zaharozii în $100g$ apă ca fiind $184,7g$ la $5^\circ C$, 197 la $15^\circ C$ și $211,4g$ la $25^\circ C$, să se calculeze căldura molară de dizolvare a zaharozii în apă la $15^\circ C$.

Zaharoza are formula $C_{12}H_{22}O_{11}$; C_1 și C_2 sunt solubilitățile substanței la temperaturile T_1 și T_2 .

11. 250 mL soluție de hidroxid de sodiu $2M$ reacționează cu acidul azotic și se determină o căldură degajată de $28,63$ kJ. 250 mL soluție de acid clorhidric (preparată prin introducerea a 42 mL soluție de HCl 37% și $\rho=1,19$ g/cm³ într-un balon cotat de 500 mL și completare cu apă distilată până la semn) reacționează cu o soluție de hidroxid de potasiu și se determină o căldură degajată de $14,51$ kJ.

Determinați în fiecare caz căldura de neutralizare și explicați rezultatele obținute.

$$R. 1) \Delta H_n = -57,27 \text{ kJ/E}_{NaOH}; 2) \Delta H_n = -57,27 \text{ kJ/E}_{HCl}.$$

12. De ce în reacțiile de neutralizare în soluție apoasă diluată de acid sulfuric, respectiv acid clorhidric cu hidroxidul de potasiu, căldura de neutralizare are în ambele cazuri valoarea $\Delta H_n = -13,7$ kcal/E_{acid} sau bază?

13. În cazul neutralizării unui acid tare cu o bază tare $\Delta H_n = -57,27$ kJ/E_{acid} sau bază. În cazul reacției, în mediu apos, dintre acid clorhidric și hidroxid de amoniu $\Delta H_n = -50,18$ kJ/E_{acid} sau

bază. Explicăți din ce cauză căldura de neutralizare în cele două cazuri are valori diferite.

14. Într-un calorimetru cu capacitatea calorică $C=3,15 \text{ J/grad}$, se introduc 200 mL soluție KOH de concentrație 1M. Se neutralizează această soluție cu o soluție de HCl de concentrație 1,5 M. Se cere:

- cantitatea de căldură ce rezultă din reacție;
- temperatura finală a soluției obținute, știind că soluțiile inițiale aveau

o temperatură de 20°C ($c=4,18 \text{ J/g}\cdot\text{grad}$).

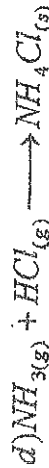
R. a) $\Delta H = -11,54 \text{ kJ}$; b) $t_f = 28,2^\circ\text{C}$.

15. Să se determine căldura de neutralizare a unei soluții de acid clorhidric cu o soluție de amoniac. Se cunosc entalpiile de dizolvare în apă pentru: $\Delta H_{dizNH_3(g)}^0 = -8,35 \text{ kcal/mol}$;

$\Delta H_{dizHCl(g)}^0 = -17,627 \text{ kcal/mol}$

$\Delta H_{dizNH_4Cl(s)}^0 = +3,818 \text{ kcal/mol}$

și efectele termice ale reacțiilor:



$\Delta H_1 = 8,35 \text{ kcal/mol}$

$\Delta H_2 = 17,627 \text{ kcal/mol}$

$\Delta H_3 = 3,818 \text{ kcal/mol}$

$\Delta H_4 = -41,8 \text{ kcal/mol}$

Adunând ecuațiile: $a+b+c+d$



deci $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -12,005 \text{ kcal/mol}$.

III. Cinetica reacțiilor chimice

III.1 Viteza medie de reacție

1. O bucată de marmură se introduce în 100 cm³ soluție de acid clorhidric. După 2 minute masa bucății de marmură scade cu 0,132g, iar acidul se consumă în totalitate. Să se calculeze viteza medie de reacție raportată la acid.

R: $v_{HCl} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

2. Un șpan de magneziu se introduce în 40 mL soluție de HCl. După 5 minute, la $19,5^\circ\text{C}$, se măsoară un volum de gaz colectat de 2,4cm³. Cunoșcându-se că se consumă întreaga cantitate de acid, să se calculeze viteza medie de reacție raportată la acid.

Rezolvare: $Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2 \uparrow$

Se determină numărul de moli de H_2 degajat.

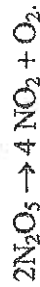
$$PV = nRT \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 2,4}{0,082 \times 292,5} = 0,1 \text{ moli } H_2$$

Nr. moli de HCl=0,2.

Concentrația molară a HCl este: $\frac{0,2}{0,04} = 5 \text{ mol/L}$.

$$V = \frac{\Delta C_{HCl}}{\Delta t} = \frac{5}{300} = 1,66 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

3. Pentoxidul de azot se descompune după reacția:



Știind că viteza medie cu care se formează oxigenul este $v_{O_2} = x \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, să se calculeze viteza medie cu care se formează NO_2 , respectiv, viteza medie cu care se consumă N_2O_5 .

$$\text{R: } \bar{v}_{\text{NO}_2} = 4x \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \quad \bar{v}_{\text{N}_2\text{O}_5} = 2x \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

4. Fie o reacție de forma $2A \rightarrow B + 3C$. Știind că viteza medie cu care se formează B este $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, care este viteza medie cu care se consumă A? Dar viteza medie cu care se formează C?

$$\text{Rezolvare: } \frac{V_A}{2} = \frac{V_B}{1} = \frac{V_C}{3} \quad V_A = 2V_B = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

$$V_C = 3V_B = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

5. Într-un pahar Berzelius se introduc 100 cm^3 soluție de apă oxigenată de concentrație $C=0,5\%$ ($\rho=1 \text{ g/cm}^3$) și se adaugă puțină clorură fenică. Să se determine viteza medie de descompunere a apei oxigenate dacă după 18 minute o probă de 5 cm^3 mai conține $0,0004 \text{ mol/l H}_2\text{O}_2$.

Rezolvare: Se determină:

a) concentrația molară inițială a apei oxigenate;

$$m_d = \frac{c \times m_s}{100} = \frac{0,5 \times 100 \times 1}{100} = 0,5 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_i = \frac{0,5}{34 \times 0,1} = 0,147 \text{ mol/l}$$

b) concentrația finală a apei oxigenate

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_f = \frac{0,0004}{0,005} = 0,08 \text{ mol/l}$$

$$\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_i - [\text{H}_2\text{O}_2]_f}{\Delta t} = \frac{0,147 - 0,08}{18 \times 60} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

III.2 Influența concentrației asupra vitezei de reacție

1. Considerând reacția $aA + bB \rightarrow$ produși, specificați cum variază viteza de reacție în cazul în care:

- crește concentrația lui A;
- crește concentrația lui B;
- scade concentrația lui A și a lui B.

2. Se consideră reacția dimoleculară: $A+B \rightarrow$ produși. Arătați cum variază viteza de reacție în cazul în care:

- crește concentrația lui B de trei ori;
- se triplează concentrația lui A și a lui B;
- crește concentrația lui A de două ori, iar concentrația lui B scade de două ori.

Rezolvare: $A+B \rightarrow$ produși.

$$\text{a) } V = k[A][B] \quad \frac{V_1}{V} = 3 \quad V_1 \text{ crește de 3 ori}$$

$$V = k[A][3B]$$

$$\text{b) } V_2 = k[3A][3B] \quad \frac{V_2}{V} = 9 \quad V_2 \text{ crește de 9 ori}$$

$$\text{c) } V_3 = k[2A][\frac{B}{2}] \quad \frac{V_3}{V} = 1 \quad \text{Viteza rămâne constantă}$$

3. Fie reacția de ordinul I: $A \rightarrow$ produși.

Știind că viteza reacției se exprimă în $\text{mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, care este unitatea de măsură pentru constanta de viteză?

$$\text{R. } <k_1> = \text{s}^{-1}$$

4. Fie reacția de ordinul II: $A+B \rightarrow \text{produși}$.

Știind că unitatea de măsură pentru viteza de reacție este $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, care este unitatea de măsură pentru constanta de viteză?

R. $\langle k \rangle = \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$

5. Fie reacția de ordinul III: $2A+B \rightarrow \text{produși}$.

Știind că unitatea de măsură pentru viteza de reacție este $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, care este unitatea de măsură pentru constanta de viteză?

Rezolvare: $V = k[A]^2[B]$

$$k = \frac{V}{[A]^2[B]} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2 \times \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$$

6. Hidrogenarea industrială a carbonului cu formarea de metan are loc conform reacției: $C+2H_2 \rightarrow CH_4$. Să se calculeze de câte ori crește viteza de reacție în condițiile în care concentrația hidrogenului se triplează.

R. de 9 ori.

7. Într-un vas de 1L se găsesc hidrogen și iod la o temperatură de 427°C . Să se calculeze viteza de formare a acidului iodhidric la această temperatură știind că în vas se găsesc 0,08 g hidrogen și 1g iod, iar constanta de viteză este $k=0,42 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$. Care este ordinul de reacție?

Rezolvare: $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ $[H_2] = \frac{0,08}{2 \times 1}$

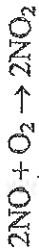
$$V = k[H_2][I_2] \quad [I_2] = \frac{1}{254 \times 1} = 0,003937 \text{ mol/l}$$

$$V = 0,42 \times 4 \times 10^{-2} \times 3,937 \times 10^{-3} = 6,6 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

$n=2$: din unitatea de măsură pentru constanta de viteză.

8. Fie reacția de ordinul III:

48



Să se calculeze constanta de viteză pentru formarea dioxidului de azot la 0°C , într-un vas de 0,5 L în care se găsesc 0,16 moli oxigen și 0,04 moli monoxid de azot. Viteza de formare a dioxidului de azot la această temperatură este de $0,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Rezolvare: $V = k[NO]^2[O_2]$ $k = \frac{V}{[NO]^2[O_2]}$

$$[NO] = \frac{0,04}{0,5} = 0,08 = 8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[O_2] = \frac{0,16}{0,5} = 0,32 = 32 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$k = \frac{0,76 \times 10^{-6}}{64 \times 10^{-4} \times 32 \times 10^{-2}} = 3,71 \times 10^{-4} \text{ l}^2 / \text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

9. Fie reacția:



Știind că într-un vas de 2 L se găsesc 120 g monoxid de azot și 1,4 moli clor, iar constanta de viteză este $k=2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, se cere:

- ordinul total de reacție și molaritatea reacției;
- viteza de reacție.

Rezolvare: $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$

$$V = k[NO]^2[Cl_2]$$

$$a) \quad n = 2 + 1 = 3$$

$$n = 2 + 1 = 3$$

$$b) \quad [NO] = \frac{120}{30 \times 7} = 2 \text{ mol/l}$$

$$[Cl_2] = \frac{2,8}{2} = 1,4 \text{ mol/l}$$

$$V = 2 \times 10^{-3} \times 2 \times 1,4 = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

10. Scrieți legea experimentală a vitezei de reacție pentru următoarele reacții simple:

a) $2A + B \rightarrow \text{produși}$

b) $A + 2B \rightarrow \text{produși}$

49

c) $3B \rightarrow$ produși

Precizați în fiecare caz ordinul total de reacție și molaritatea reacției. Care este unitatea de măsură pentru constanta de viteză dacă viteza de reacție se exprimă în $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

R. a) $v = k[A]^2[B]$; $n=3$; $m=3$; b) $v = k[A][B]^2$; $n=3$; $m=3$;
c) $v = k[B]^3$; $n=3$; $m=3$; $\langle k \rangle = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

11. Scrieți ecuația chimică a reacției pentru care legea experimentală a vitezei de reacție are forma:

a) $v = k[A][B]^{1/2}$; b) $v = k[X]^{1/2}[Y]^{3/2}$; c) $v = k[Z][T]^{3/2}$

R. a) $A + 1/2 B \rightarrow$ produși; b) $1/2 X + 3/2 Y \rightarrow$ produși;
c) $Z + 3/2 T \rightarrow$ produși.

12. Fie reacția: $A \rightarrow B + C$.

Știind că valoarea constantei de viteză este $k = 3 \text{ min}^{-1}$, iar concentrația inițială a compusului A este 2 mol/L , se cere:

a) ordinul de reacție;

b) viteza de reacție;

c) timpul de înjumătățire.

Rezolvare: a) Din $k = 3 \text{ min}^{-1} \Rightarrow$ ordinul de reacție este 1.

b) $V = k[A]$ $V = 3 \times 2 = 6 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$

c) $t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = 0,231 \text{ min} = 13,86 \text{ s}$.

13. Într-un vas cu volumul de $0,5 \text{ m}^3$ se găsesc 800 moli compus A, care se transformă în produși. Cunoșcându-se valoarea constantei de viteză $k = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, se cere:

a) ordinul de reacție;

b) viteza de reacție în care momentul inițial;

c) timpul de înjumătățire.

R. a) $n=1$; b) $v = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; c) $t_{1/2} = 15400 \text{ s}$.

14. Fie reacția: $2A + B \rightarrow A_2B$.

Concentrațiile inițiale ale reactanților sunt:

$C_A = 0,6 \text{ mol/L}$ și $C_B = 0,45 \text{ mol/L}$.

Să se arate cum se modifică viteza de reacție după un interval de timp în care concentrația lui A devine $0,3 \text{ mol/L}$. (Reacția dată este elementară.)

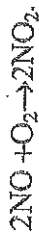
Rezolvare: $V = k[A]^2[B]$

$V_1 = k \times 0,6^2 \times 0,45 \text{ mol/l} \cdot \text{s}$

Dacă la momentul t , concentrația lui A devine $0,3 \text{ mol/L}$ înseamnă că s-a consumat $0,6 - 0,3 = 0,3 \text{ moli A}$ și $0,15 \text{ moli B}$ (conform ecuației chimice) atunci $V_2 = k \times 0,3^2 \times 0,3 \text{ mol/l} \cdot \text{s}$

$\frac{V_2}{V_1} = \frac{0,3^2 \times 0,3}{0,6^2 \times 0,45} = \frac{1}{6}$ V_2 scade de 6 ori.

15. Fie reacția:



Să se arate cum se modifică viteza reacției dacă volumul spațiului de reacție se micșorează de 4 ori.

Rezolvare: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

$V_1 = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

$[\text{NO}] = \frac{n_{\text{NO}}}{V} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$; $[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

$V = k \frac{n_{\text{NO}}^2}{V^2} \cdot \frac{n_{\text{O}_2}}{V}$

$V_2 = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

$[\text{NO}] = \frac{n_{\text{NO}}}{V} = \frac{4n_{\text{NO}}}{4V} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

$$[O_2] = \frac{n_{O_2}}{V} = \frac{4n_{O_2}}{V} \cdot \frac{mol}{l}$$

4

$$V_2 = k \frac{16n_{NO}^2}{V^2} = \frac{4n_{O_2}}{V}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 64. \quad (\text{viteza crește de 64 de ori}).$$

16. Care este ordinul reacției de forma: $aA \rightarrow$ produși, da la triplarea concentrației lui A, viteza de reacție crește de 9 ori?

R=2.

17. Se consideră următoarele două reacții elementare:

- 1) $A+B \rightarrow AB$, a cărei constantă de viteză este k_1 ;
- 2) $2A+B \rightarrow A_2B$, a cărei constantă de viteză este $k_2=2k_1$;

Pentru aceeași concentrație a lui B, ce raport trebuie să existe între concentrațiile lui A în prima și în a doua reacție, astfel încât vitezele celor două reacții să fie egale.

Rezolvare: $V_1 = k_1[A][B]$
 $V_2 = 2k_1[A]^2[B]$

$$V_1 = V_2 \quad k_1[A][B] = 2k_1[A]^2[B]$$

$$\downarrow [A]_1 = 2[A]_2$$

18. Într-o reacție de ordinul 1 timpul în care concentrația inițială scade cu 25% este 52 minute. Se cere:

- a) constanta de viteză;
- b) timpul de înjumătățire.

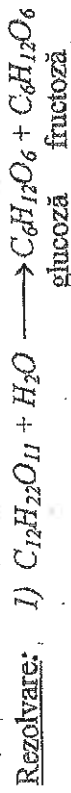
R: a) $k = 5,49 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; b) $t_{1/2} = 126,1 \text{ min}$.

19. Reacția de hidroliză a zaharozii în soluție diluată (rezultă glucoză și fructoză) decurge după o cinetică de ordinul 1. Cunoșcându-se

constantă de viteză a reacției $k = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ și concentrația inițială a zaharozii $C_0 = 0,02 \text{ mol/L}$, să se determine:

- 1) concentrația zaharozii după 24 de ore;
- 2) timpul de înjumătățire a concentrației inițiale date.

(Zaharoza are formula $C_{12}H_{22}O_{11}$ iar glucoza și fructoza $C_6H_{12}O_6$.)



pentru reacția de ordinul 1 $\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t$

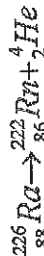
$$\ln \frac{C_0}{C} = 5,4 \times 24 \times 60 \Rightarrow C = 0,0185 \frac{mol}{l}$$

$$2) t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{5,4} \times 10^5 = 12833,33 \text{ min} = 213,88 \text{ ore}.$$

20. Pentru o reacție de ordinul 1 s-a determinat că în primele 25 minute concentrația reactantului se reduce de la $C_0 = 5 \text{ mol/L}$ la $C = 2 \text{ mol/L}$. Determinați viteza de reacție după 30 de minute.

R. $v = 0,06 \text{ mol/L} \cdot \text{min}^{-1}$

21. Timpul de înjumătățire al procesului de dezintegrare a atomilor de radium este 1600 ani. Considerând că dezintegrarea



decurge după o cinetică de ordinul 1, să se calculeze constanta de viteză.

R. $k = 0,000433 \text{ an}^{-1}$

22. La descompunerea catalitică a apei oxigenate, urmărindu-se concentrația H_2O_2 la diferite momente, s-au obținut următoarele date cinetice:

t (minute)	0	5	10	20	25
[H ₂ O ₂] (mol/L)	2	1,46	1,06	0,57	0,42

Se cere:

- ordinul de reacție;
- valoarea constantei de viteză;
- timpul de înjumătățire.

R. a) $n=1$; b) $k=6,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; c) $t_{1/2}=11,177$ minute.

23. Fie reacția:



Pentru diferite valori ale concentrațiilor inițiale ale lui A și B s-au obținut datele cinetice din tabelul de mai jos, unde v_0 este viteza inițială de reacție:

Nr. crt.	[A] ₀	[B] ₀	v_0
1	C	C	v
2	2C	2C	8v
3	2C	C	4v

Să se afle:

- ordinea parțială de reacție; ce puteți spune despre reacția dată?
- ordinul total de reacție și molecularitatea.

R. a) $n_A=2$; $n_B=1$; reacția e complexă; b) $n=3$; $m=3$.

24. Pentru reacția $A \rightarrow b B$ s-a determinat următoarea evoluție în timp a concentrației substanței A:

t (minute)	0	2	4	6
[A] (mol/L)	1	0,95	0,902	0,856

Se cere:

- să se determine ordinul de reacție;
- valoarea constantei de viteză;
- timpul de înjumătățire.

R. a) $n=1$; b) $k=2,58 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; c) $t_{1/2}=26,86$ min.

25. Studiul cinetic al reacției $PH_3(g) \rightarrow P(s) + 2/3 H_2(g)$ s-a realizat prin măsurarea presiunii la volum constant și temperatură constantă, obținându-se următoarele rezultate:

t (ore)	0	7,83	24,17	41,25
P (mmHg)	715,2	730,1	759,4	786,6

Se cere:

- dacă P_0 și C_0 sunt presiunea la momentul inițial și concentrația molară inițială a reactantului PH_3 , iar P și C sunt aceleași mărimi la un moment t, să se arate că este valabilă relația: $C_0/C = P_0/(3P_0 - 2P)$;
- să se arate că reacția decurge după o cinetică de ordinul I;
- calculați timpul de înjumătățire și presiunea totală din sistem în acel moment.

R. c) $k=5,4 \cdot 10^{-3} \text{ ore}^{-1}$; $t_{1/2}=128,3$ ore; $P=894$ mmHg.

26. O soluție de apă oxigenată conține în 50 cm³ soluție 0,12 moli apă oxigenată. Constanta de viteză a reacției este $k=5,775 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Să se calculeze cantitatea de apă oxigenată descompusă după 3 minute.

R. 0,0185 moli H₂O₂

27. La descompunerea N₂O₅ la 318 K s-au obținut următoarele date cinetice:

t (s)	0	1200	2400	3600
$P_{N_2O_5}$ (mmHg)	0,376	0,320	0,273	0,23

Să se determine:

- ordinul de reacție
- timpul de înjumătățire.

Rezolvare: a) Presupunând că reacția este de ordine I se determină

din relația $\ln \frac{C_0}{C} = kt$ constanta de viteză pentru diferite valori ale lui t și

C. Se găsește aproximativ aceeași valoare $k=1,34 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Reacția este deci de ordine I.

$$b) t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{1,34 \times 10^{-4}} = 5171,64s.$$

28. Dimetiliterul se descompune la încălzire după reacția în fază gazoasă:



Pe măsura desfășurării reacției presiunea în sistem crește astfel:

t(h)	0	0,5	0,7	1
P(mmHg)	450	796	894	1010

Se cere:

- a) notând cu P_0 presiunea la momentul inițial și cu C_0 concentrația molară la momentul inițial pentru dimetiliter, iar cu P și C aceleași mărimi la un moment t , să se arate că este valabilă relația:

$$C_0/C = 2P_0/(3P_0 - P);$$
- b) să se determine ordinul de reacție;
- c) să se afle timpul de înjumătățire și presiunea totală din sistem în acel moment.



inițial: C_0 moli
 final: C moli

$$P_0 V_0 = C_0 RT$$

$$PV_0 = (3C_0 - 2C)RT$$

$$\frac{P_0}{P} = \frac{C_0}{3C_0 - 2C} \Rightarrow \frac{C_0}{C} = \frac{2P_0}{3P_0 - P}$$

$$b) \frac{P_t}{P_0} = 1 + x \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} \quad x: \text{conversia.}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_0 - P_t} \Rightarrow k = 0,97h^{-1}$$

c) $t_{1/2} = 0,714h.$

$$\text{La } t_{1/2} \quad C = \frac{C_0}{2} \Rightarrow \frac{C_0}{2} = \frac{2P_0}{C_0} \Rightarrow P = 2P_0; \quad p = 900mm \text{ Hg}$$

IV. Echilibrul chimic

IV.1 Generalități

1. Fie o reacție reversibilă de forma:



Notând cu Δn variația numărului de moli: $\Delta n = (c + d) - (a + b)$, deduceți relațiile de legătură dintre K_c, K_p, K_x, K_n . Dacă reacția dată degurge fără variația numărului de moli ($\Delta n = 0$), ce observați? (Reacția are loc în fază gazoasă)

$$R. K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} = K_x \cdot [P/(RT)]^{\Delta n} = K_n \cdot (V)^{-\Delta n}$$

$$\Delta n = 0 \Rightarrow K_c = K_p = K_x = K_n$$

2. Ținând seama de relațiile obținute în exercițiul 1, deduceți relațiile dintre K_c, K_p, K_x și K_n pentru sistemele:

- a) $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$
- b) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$
- c) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

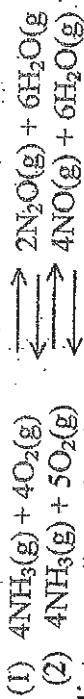
R. a) $\Delta n = -1; K_c = K_p \cdot RT; K_c = K_x \cdot RT/P; K_c = K_n \cdot V;$

$K_p = K_x/P; K_p = K_n \cdot V/(RT) = K_n \cdot n_t/P;$
 $K_x = K_n \cdot n_t;$

b) $\Delta n = -1$; sunt valabile relațiile de la punctul a);

c) $\Delta n = 0; K_c = K_p = K_x = K_n$

3. Se consideră reacțiile:

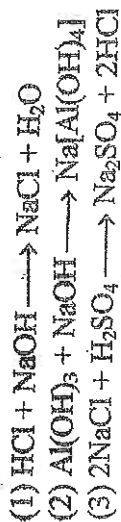


Care dintre următoarele afirmații sunt adevărate?

- $K_p = K_c$ pentru reacția 1;
- $K_c = K_x$ pentru reacția 2;
- $K_c = K_p$ și pentru reacția 1 și pentru reacția 2;
- $K_p = K_c \cdot RT$ pentru reacția 2;
- $K_x = K_n \cdot n$ pentru reacția 2;
- $K_n = K_x \cdot n$ pentru reacția 2;
- Ambele reacții decurg fără variația numărului de moli.

R. d, f

4. Explicați de ce următoarele reacții sunt ireversibile:



5. Fie o reacție reversibilă de forma:



care decurge în fază gazoasă la 227°C și se caracterizează prin variația numărului de moli $\Delta n = 2$.

Să se calculeze valoarea raportului K_p/K_c .

Rezolvare:

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}; K_p = \frac{p_B^b}{p_A^a}; pV = nRT \Leftrightarrow p = C_M RT$$

$$K_p = \frac{[B]^b \cdot (RT)^b}{[A]^a \cdot (RT)^a} = K_c \cdot (RT)^{b-a}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \frac{K_p}{K_c} = (RT)^2 = 1681$$

IV.2 Echilibre în sisteme omogene gazease

IV.2.1 Reacții fără variația numărului de moli

1. Se dă reacția:



Știind că la echilibru în sistem există 2 moli monoxid de carbon, 4 moli apă, 1 mol dioxid de carbon și 1 mol hidrogen, se cere:

- constanta de echilibru K_c ;
- raportul molar, inițial, $\text{CO} : \text{H}_2\text{O}$.

R. a) $K_c = 0,125$;

b) $\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 3:5$ (raport molar)

1. Pentru reacția:



la echilibru concentrațiile sunt: $[A] = 0,2 \text{ mol/L}$, $[B] = 0,5 \text{ mol/L}$ și $[C] = 1 \text{ mol/L}$. Se cere:

- valoarea constantei de echilibru;
- concentrațiile inițiale ale reactanților.

R. a) $K = 10$; b) $C_A = 0,7 \text{ mol/L}$, $C_B = 1, \text{ mol/L}$.

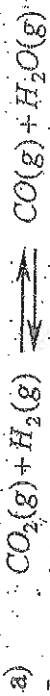
2. La 850°C se găsesc în contact 0,2 moli dioxid de carbon și 0,8 moli hidrogen într-o incintă cu volumul de 10 L. Are loc reacția:



caracterizată de constanta de echilibru $K = 1$.
Se cere:

- a) concentrațiile la echilibru ale participanților la reacție;
 b) valoarea presiunii inițiale și a presiunii la echilibru.

Rezolvare:



I. 0,2 moli 0,8 moli

E. 0,2 - x moli 0,8 - x moli

$$K_c = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = 1 \Rightarrow x = 0,16 \text{ moli}$$

$$[CO_2] = \frac{0,2 - x}{10} = 0,04 \text{ mol/L}; [H_2] = \frac{0,8 - x}{10} = 0,064 \text{ mol/L};$$

$$[CO] = \frac{x}{10} = 0,016 \text{ mol/L}; [H_2O] = \frac{x}{10} = 0,016 \text{ mol/L}.$$

$$b) \quad \Delta n = 0 \Rightarrow p_i = p_e = \frac{vRT}{V} = 9,2 \text{ atm}$$

H_2O a. Un amestec gazos care conține 35% monoxid de carbon, 62% hidrogen și 3% dioxid de carbon în procente molare, la 600K și presiune de 1 atm participă la reacția:



Știind că în condițiile date $K_p = 27,4$ să se determine compoziția în procente volumetrică a amestecului de reacție la echilibru.

R. 1,56%CO; 36,44%CO₂;
 28,56%H₂O; 33,44%H₂.

b. Se efectuează sinteza acidului iodhidric, într-un vas închis la temperatura de 350°C. În reacție se iau 1 mol de iod și 2 moli de hidrogen și se știe că la echilibru cantitatea de iod reacționată este 80% din cea inițială.

Se cer:

- a) masele de hidrogen, iod și acid iodhidric la echilibru;
 b) procentul de hidrogen consumat în urma reacției;
 c) valoarea constantei de echilibru.

- R. a) $m_{H_2} = 2,4 \text{ g}; m_{I_2} = 50,8 \text{ g}, m_{HI} = 204,8 \text{ g};$
 b) % $H_2(\text{consumat}) = 40\%;$
 c) $K = 10, (6)$

c. Se consideră reacția de sinteză a acidului iodhidric. Amestecul inițial conține 0,5 moli din fiecare reactant. La stabilirea echilibrului la $p=1 \text{ atm}$ și $T=623 \text{ K}$, 20% din hidrogenul inițial rămâne neresformat. Să se calculeze constanta de echilibru a reacției.

R. $K_c = 64.$

d. Monoxidul de carbon intră în reacție cu vaporii de apă în raport de 1 volum monoxid de carbon la 1,5 volum vaporii de apă. Care va fi compoziția procentuală volumetrică și masică a amestecului de gaze după stabilirea echilibrului, dacă randamentul de transformare a monoxidului de carbon este 80%?

Rezolvare:



I. 1 mol 1,5 moli

E. 1-x moli 1,5-x moli

$$\eta = \frac{V_{CO(\text{transformat})}}{V_{CO(\text{inițial})}} \cdot 100 \Rightarrow 80 = \frac{x}{1} \cdot 100 \Rightarrow x = 0,8 \text{ mol}$$

$$\%CO = \frac{1-x}{2,5} \cdot 100 = 8\%; \quad \%H_2O = \frac{1,5-x}{2,5} \cdot 100 = 28\%$$

$$\%CO_2 = \frac{x}{2,5} \cdot 100 = 32\%; \quad \%H_2 = \frac{x}{2,5} \cdot 100 = 32\% \quad (\% \text{ de volum})$$

$$m_{CO} = (1-x) \cdot M_{CO} = 5,6 \text{ g}; \quad m_{H_2O} = (1,5-x) \cdot M_{H_2O} = 12,6 \text{ g}$$

$$m_{CO_2} = x \cdot M_{CO_2} = 55,2 \text{ g}; \quad m_{H_2} = x \cdot M_{H_2} = 1,6 \text{ g}$$

$$m_{\text{amestec}} = 55 \text{ g}; \%CO = \frac{5,6}{55} \cdot 100 = 10,18\%;$$

$$\%H_2O = \frac{12,6}{55} \cdot 100 = 22,9\% \quad \%CO_2 = \frac{35,2}{55} \cdot 100 = 64\%$$

$$\%H_2 = \frac{16}{55} \cdot 100 = 29\% \quad (\% \text{ de masă})$$

8. Într-un vas cu volumul de 15 L la temperatura de 1000 K se găsesc 0,5 moli de apă care reacționează cu un mol monoxid de carbon. Constanta de echilibru a reacției este 1,37. Să se calculeze presiunile parțiale ale componentelor din amestecul gazos la echilibru.

$$R. p_{CO} = 3,522 \text{ atm}; \quad p_{H_2O} = 0,787 \text{ atm}; \\ p_{CO_2} = 1,949 \text{ atm}; \quad p_{H_2} = 1,949 \text{ atm}.$$

9. La temperatura de 1000 K constanta de echilibru pentru reacția:



are valoarea $K_C = 50$. Știind că la începutul reacției au fost 6 moli hidrogen și că la echilibru sunt 9 moli de acid iodhidric, să se indice afirmațiile corecte:

- a) la echilibru se găsesc 1,5 moli hidrogen;
 b) la începutul reacției au fost 5,58 moli iod;
 c) $K_P = 50 \text{ atm}$;
 d) raportul molar inițial $H_2 : I_2 = 1 : 1$;
 e) la echilibru se găsesc 1,08 moli iod.

10. La temperatura de 1000 K constanta de echilibru pentru reacția:



are valoarea de $K = 1,71$.

Știind că la începutul reacției au fost 2 moli monoxid de carbon și 3

moli vapori de apă să se indice afirmațiile corecte:

- a) la echilibru se găsesc 0,85 moli monoxid de carbon;
 b) la echilibru se găsesc 1,65 moli vapori de apă;
 c) la echilibru se găsesc 1,35 moli dioxid de carbon;
 d) randamentul de transformare a apei în urma reacției este 55%;
 e) randamentul de transformare a monoxidului de carbon este 67,5%.

R. b, c, e.

11. Constanta de echilibru a reacției:



este $K = 70$ la $600^\circ C$.

Se cere:

a) procentul de iod transformat până la atingerea echilibrului dacă reactanții sunt amestecați într-un raport molar $I_2 : H_2$ de:

1) 1 : 1 și 2) 2 : 1 și încălziți la $600^\circ C$;

b) numărul de moli de hidrogen care trebuie amestecați cu 1 mol de iod pentru a asigura transformarea iodului prezent inițial în acid iodhidric în proporție de 99% după atingerea echilibrului la $600^\circ C$.

R. a) 1) $\%I_2(\text{transformat}) = 80\%$; 2) $\%I_2(\text{transformat}) = 95\%$;

b) $v_{HI} = 6,59$ moli

12. Să se determine:

a) valoarea constantei de echilibru K_P pentru reacția în fază gazoasă:
 $2A + B \rightleftharpoons C + 2D$, dacă se cunosc concentrațiile la echilibru
 $[A] = [B] = 0,6 \text{ mol/L}$, iar randamentul de transformare a lui B până la atingerea echilibrului este 25%.

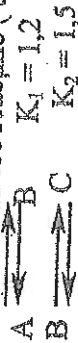
b) Care este raportul molar inițial A : B?

c) Care este procentul de A reacționat până la stabilirea echilibrului?

R. a) $K = 0,148$; b) A : B = 5 : 4 (raport molar);

c) $\%A(\text{reacționat}) = 40\%$

13. Într-un vas au loc reacțiile (echilibre succesive):



Știind că inițial: $C_A = 2 \text{ mol/L}$, $C_B = C_C = 0$, să se calculeze concentrațiile compuşilor A, B și C la echilibru.

R. $[A] = 0,5 \text{ mol/L}$; $[B] = 0,6 \text{ mol/L}$; $[C] = 0,9 \text{ mol/L}$.

14. Într-un vas au loc reacțiile (echilibre simultane):





Știind că A are concentrația inițială 1 mol/L să se afle concentrațiile compuşilor A, B și C la echilibru.

R. $[A] = 0,1(3) \text{ mol/L}$, $[B] = 0,2(6) \text{ mol/L}$, $[C] = 0,6 \text{ mol/L}$.

15. a) În reacția $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, plecând de la 1 mol de hidrogen și 1 mol de iod, s-a găsit că se formează 1,612 moli acid iodhidric la temperatura de 600K.

Să se determine constantele de echilibru K_c , K_p și K_x .
 b) într-un vas aflat la 600K s-au introdus 0,1 moli de hidrogen, 0,1 moli de hidrogen, 0,1 moli de iod și 1 mol de acid iodhidric.
 Se cere:

- 1) sensul în care se produce reacția de la punctul a) pentru situația menționată la punctul b);
- 2) compoziția la echilibru a amestecului de la punctul b);
- 3) să se precizeze dacă introducerea unui gaz inert (de exemplu azot) în amestecul de la punctul b), influențează poziția echilibrului chimic.

Rezolvare:



I. 1mol 1mol 2x moli
 E. 1-x moli 1-x moli 2x moli
 $2x = 1,612 \Rightarrow x = 0,806 \text{ moli}$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{1-x}{V} \cdot \frac{1-x}{V}} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = 69$$

(V = volumul vasului de reacție)

$\Delta n = 0 \Rightarrow K_c = K_p = K_x = 69.$

b) 1) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$
 I. 0,1moli 0,1moli 1mol
 E. 0,1moli 0,1moli 1+2x moli

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \Rightarrow \frac{(1+2x)^2}{(0,1-x)^2} = 69 \Rightarrow x = -0,0146 < 0$$

\Rightarrow echilibrul este deplasat spre stânga.

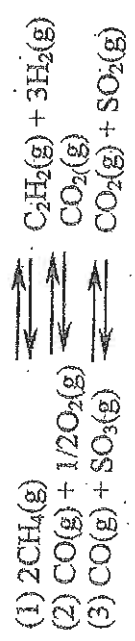
2) La echilibru în sistem există:

$v_{H_2} = 0,1 - x = 0,1 - (-0,0164) = 0,1164 \text{ moli}$
 $v_{I_2} = 0,1 - x = 0,1164 \text{ moli}$
 $v_{HI} = 1 + 2x = 1 + 2 \cdot (-0,0164) = 0,9672 \text{ moli}$

3) Reacția decurge fără variația numărului de moli și deci introducerea unui gaz inert nu influențează poziția echilibrului chimic.

IV.2.2 Reacții cu variația numărului de moli

A. a) Să se scrie expresiile constantelor de echilibru K_p și K_x , precum și relația dintre ele, pentru sistemele:

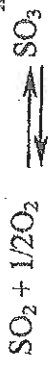


b) Care dintre cele trei procese nu este influențat de presiune?

R. a) 1) $K_p = K_x \cdot P^2$; 2) $K_p = K_x / \sqrt{P}$; 3) $K_p = K_x$;
 b) procesul 3.

2) Un amestec format din 20% dioxid de sulf și 80% oxigen (% de volum) se încălzește în prezența unui catalizator, la temperatură ridicată. În sistem se stabilește un echilibru în care 80% din dioxidul de sulf se transformă în SO_3 .

a) Determinați valoarea constantei de echilibru K_x a reacției:



- b) Care este procentul de oxigen transformat?
 c) La temperatură și volum constante presiunea în sistem crește sau scade? De câte ori?

Rezolvare:



L 0,2 moli 0,8 moli

E. 0,2-2x moli 0,8-x moli 2x moli

$$\% \text{SO}_2(\text{transformat}) = \frac{2x}{0,2} \cdot 100 = 80\% \Rightarrow x = 0,08 \text{ moli}$$

$$\% \text{CO}_2(\text{transformat}) = \frac{x}{0,8} \cdot 100 = 10\%$$

$$K_x = \frac{X_{\text{SO}_3}}{X_{\text{SO}_2} \cdot X_{\text{O}_2}^{1/2}} \Rightarrow K_x = \frac{\frac{2x}{1-x}}{0,2x-2x \cdot \left(\frac{0,8-x}{1-x} \right)^{1/2}} \Rightarrow K_x = 4,52$$

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{p_1}{p_e} = \frac{V_1}{V_e} \Rightarrow \frac{p_1}{p_e} = \frac{1}{1-x} = 1,087$$

În mediu presiunea scade de 1,087 ori.

3. Un amestec format din 20% dioxid de sulf și 80% oxigen (în % de volum), se încălzește în prezența unui catalizator, la temperatură ridicată. Se stabilește un echilibru în care 80% dioxid de sulf se transformă în trioxid de sulf. Determinați valoarea constantei de echilibru, în termenii fracțiilor molare, a reacției de oxidare a dioxidului de sulf.

$$R. K_x = 4,54$$

4. Pentru oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf, într-un reactor se introduce un amestec gazos care conține 18,2% dioxid de sulf, 21,5% trioxid de sulf și 60,3% azot (% de volum), la 450°C și 1,01 atm. Amestecul gazos care iese din reactor conține 15,8% trioxid de sulf (% de volum). Se cere:

a) procentul de dioxid de sulf transformat în trioxid de sulf;

b) procentul de oxigen transformat în trioxid de sulf.

$$R. a) \% \text{SO}_2(\text{transformat}) = 80,45\%;$$

$$b) \% \text{O}_2(\text{transformat}) = 34,05\%.$$

5. La 1000 K, valoarea constantei de echilibru a reacției:



este $K_c = 5,74 \text{ L/mol}$.

a) În ce raport molar trebuie amestecate acidul clorhidric și oxigenul pentru ca la starea de echilibru toate substanțele să aibă aceeași concentrație?

b) Care va fi presiunea totală în sistem, la echilibru?

$$R. a) \text{HCl} : \text{O}_2 = 2 : 1 \text{ (raport molar);}$$

$$b) p = 57,14 \text{ atm}$$

6. Pentru reacția de obținere a fosgenului:



constanta de echilibru are valoarea $K_p = 24 \text{ atm}^{-1}$, la 127°C și 1 atm. Dacă amestecul inițial conține 3 moli monoxid de carbon și 3 moli clor, sunt adevărate afirmațiile:

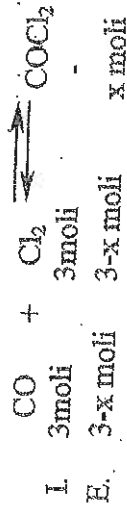
$$a) K_x = 24;$$

$$b) K_c = 24 \text{ mol/L};$$

c) clorul rămâne netransformat în proporție de 60%;

d) la temperatură și volum constante, presiunea la echilibru este de 1,6 ori mai mică decât presiunea inițială.

Rezolvare:



$$v_e = (6-x) \text{ moli}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}} \Rightarrow 24 = \frac{\frac{x}{6-x} \cdot p}{\frac{3-x}{6-x} \cdot \frac{3-x}{6-x} \cdot p} \Rightarrow x = 2,4 \text{ moli}$$

a) $K_p = K_x \cdot p^{\Delta n}$; $p = 1 \text{ atm} \Rightarrow K_x = 24$. Afirmatia a) este adevarata.

b) $K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$; $\Delta n = -1 \Rightarrow K_c = K_p \cdot (RT) \Rightarrow K_c = 787,2 \text{ (mol/L)}^{-1}$
Afirmatia b) este falsa.

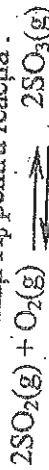
c) $\% \text{Cl}_2(\text{transformat}) = \frac{3-x}{3} \cdot 100 = 20\%$. Afirmatia c) este falsa.

d) $\frac{P_1}{P_2} = \frac{v_1}{v_2} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{6}{6-x} = 1,6$
Afirmatia d) este adevarata.

7. Se considera reactia de descompunere a dioxidului de azot la o anumita temperatura intr-un volum V. Concentratiile la echilibru sunt: $[\text{NO}] = 0,12 \text{ mol/l}$, $[\text{O}_2] = 0,06 \text{ mol/l}$ și $[\text{NO}_2] = 0,02 \text{ mol/l}$. Sa se calculeze constanta de echilibru a reactiei.

R. $K_c = 2,16$.

8. La 1 atm și 1000 K din amestecul initial care contine 1 mol dioxid de sulf și 0,6 moli oxigen, la atingerea echilibrului se formează 0,22 moli trioxid de sulf. Determinați K_p pentru reactia:



R. $K_p = 0,2419 \text{ atm}^{-1}$

9. Un amestec care contine 6% dioxid de sulf și 12% oxigen aflat la $t = 530^\circ\text{C}$ și $p = 1 \text{ atm}$ este adus în condiii de reactie. La echilibru

randamentul de transformare a dioxidului de sulf fiind de 90%, sa se determine K_p pentru reactia de oxidare a dioxidului de sulf la trioxid de sulf.

R. $K_p = 29,5 \text{ atm}$.

10. Un amestec initial care contine hidrogen și azot în raport molar 3:1, este folosit pentru obtinerea amoniacului. Știind că la echilibru amestecul gazos rezultat contine 15,3% amoniac (% de volum), la 200°C și 1 atm, se cere:

a) constanta de echilibru K_p la 200°C și 1 atm;

b) randamentul reactiei;

c) raportul dintre presiunea inițială și presiunea la echilibru ($V, T = \text{ct}$):
 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

R. a) $K_p = 0,4265 \text{ atm}^{-2}$; b) $\eta = 26,53\%$; c) $p/p_e = 1,1529$.

11. La presiunea de 5 atm și temperatura de 340K gradul de disociere a tetraoxidului de azot este 21%. Se cere:

1. constanta de echilibru exprimată în atmosfere și kN/m^2 pentru reactia de disociere a tetraoxidului de azot;

2. volumul ocupat de 1 kmol amestec gazos la echilibru;

3. constanta de echilibru exprimată în kmol/m^3 pentru reactia:



R. a) $K_p = 0,923 \text{ atm}$; $93,52 \text{ kN/m}^2$;

b) $V = 6,746 \text{ m}^3$;

c) $K_c = 5,501 \text{ (kmol/m}^3)^{-\frac{1}{2}}$

12. Intr-un recipient se află un amestec de amoniac și aer, care contine 10% amoniac (% de volum). La 900K și 1 atm, după reactie procentul de monoxid de azot din amestecul gazos este de 7,845%. Ecuația reactiei chimice este:



Se cere:

- K_p, K_c ;
- Procentul de amoniac transformat;
- Presiunea inițială din recipient.
(Aerul conține 20% O_2 - % de volum).

R. a) $K_p = 228,7$ atm, $K_c = 3,098$ mol/L;
b) % NH_3 (transformat) = 80%; c) $p_1 = 1,02$ atm.

13. La 200°C constanta de echilibru K_p a reacției în fază gazoasă:



este $K_p = 0,683$.

Să se calculeze gradul de disociere al substanței A la 200°C și 1 atm.

R. $\alpha = 0,637 = 63,7\%$.

14. O substanță A disociază în faza gazoasă conform reacției:



Să se determine gradul de disociere a substanței A în funcție de presiunea de lucru P și constanta de echilibru K_p .

R. $\alpha = K_p / (K_p + P)$.

15. Într-un vas închis cu volumul de 2L, se introduc 0,08 moli monoxid de azot la temperatura de 2000°C. Cunoșcând valoarea constantei de echilibru, $K_c = 60$, a reacției de descompunere a monoxidului de azot să se determine concentrațiile substanțelor la echilibru.

R. $[\text{NO}] = 0,0212$ mol/L;
 $[\text{N}_2] = [\text{O}_2] = 0,0198$ mol/L.

16. Dioxidul de carbon disociază la temperaturi ridicate după ecuația:



Gradul de disociere termică la 1954°C și 1 atm fiind $\alpha = 13,2\%$, să se calculeze compoziția amestecului gazos la echilibru, în procente de volum și de masă.

R. % $\text{CO}_2 = 81,42\%$, % $\text{CO} = 12,38\%$,
% $\text{O}_2 = 6,19\%$ (% de volum);
% $\text{CO}_2 = 86,8\%$, % $\text{CO} = 8,4\%$,
% $\text{O}_2 = 4,8\%$ (% de masă).

17. Să se calculeze gradul de disociere termică a iodului molecular:



la 1300K și 1 atm, dacă masa moleculară medie a gazului în aceste condiții este 212.

R. $\alpha = 0,1981 = 19,81\%$

18. Într-un cilindru metalic cu piston, se găsesc 0,91 litri de hidrogen molecular în condiții normale. Se încălzește cilindrul sub presiune constantă la temperatura de 3000°C până la stabilirea echilibrului. Volumul ocupat de gaz devine $V = 12,516$ litri. Să se determine gradul de disociere al hidrogenului molecular la $t = 3000^\circ\text{C}$. (Se neglijează dilatarea vasului).

R. $\alpha = 0,157$

19. Pentru reacția de disociere a iodului conform ecuației:



la temperatura de 1800K și presiunea de 1 atm, constanta de echilibru este $K = 12,87$ atm.
Se cere:

1. constanta de echilibru exprimată în torr;
2. gradul de disociere al iodului pentru condițiile date;
3. compoziția la echilibru exprimată în procente volumetric.

R. a) $K_p = 9781,2$ torr; b) $\alpha = 0,8734$; c) 93,24%, 6,76% I₂.

20. Prin descompunerea unui mol de pentaclorură de fosfor într-un vas închis cu volumul de 8L s-au obținut 0,8 moli clor. Să se calculeze valoarea constantei de echilibru.

R. $K_p = 0,4$.

21. Într-un balon cu volumul de 0,5 L se încălzesc la temperatura de 1000°C și presiunea de 1,2 atm, $4 \cdot 10^{-3}$ moli iod. Știind că gradul de disociere a iodului este $\alpha = 0,18$, să se determine K_c și K_p pentru reacția de descompunere a iodului în atomi.

R. $K_c = 0,033$ $K_p = 0,16$ atm.

22. Pentaclorura de fosfor disociază conform ecuației:



Gradul de disociere, α , al pentaclorurii de fosfor la 8 atm și temperatura T_1 este $\alpha_1 = 0,2$.

Se cere:

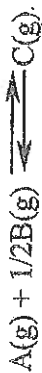
- a) constanta de echilibru K_p la temperatura T_1 ;
- b) gradul de disociere, α_1 , la temperatura T_1 , dacă sistemului i s-a aplicat o presiune de 33 atm. Explicați modificarea gradului de disociere cu creșterea presiunii.

R. a) $K_p = 0,333$ atm; b) $K_p = \alpha_1^2 P (1 + \alpha_1^2)$,
 $1 - \alpha_1 \approx 1$; $\alpha_1 = (K_p/P)^{1/2} = 0,1 = 10\%$

23. Pentru reacția de disociere a pentaclorurii de fosfor se cunoaște constanta de echilibru $K = 32,018$ kN/m² la temperatura de 200°C și $p = 1$ atm. Să se calculeze gradul de disociere pentru condițiile date, exprimat în procente molare.

R. $\alpha = 49\%$

24. La 1000K constanta de echilibru a reacției:



este $K_p = 25$ atm^{-1/2}. Să se calculeze constanta K_p pentru reacția:



R. $K_p = 1,6 \cdot 10^{-3}$ atm

25. Se consideră reacția de disociere în fază gazoasă (comportarea gazelor se consideră ideală):



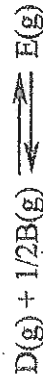
- a) să se exprime constanta de echilibru în termenii presiunilor parțiale în funcție de gradul de disociere.
- b) dacă substanța A este apa în stare gazoasă, să se calculeze gradul de disociere al apei la temperatura de 3000K și presiunea de 1 atm, cunoscând că pentru condițiile date, constanta de echilibru a reacției inverse $K_p' = 22,5$ atm^{-1/2}.

R. a) $K_p = \frac{\alpha^{1,5} \sqrt{p}}{1 - \alpha}$; b) $\alpha = 0,146$.
 $(1 - \alpha)(2 + \alpha)^2$

26. La temperatura de 800K se cunosc constantele de echilibru K_p pentru reacțiile:



Să se calculeze, la 800K, constanta de echilibru K_p pentru reacția:



R. $K_p = K_{p1}^{1/2} \cdot K_{p2} = 15$ atm^{-1/2}

27. 0,1 moli dioxid de sulf și 0,1 moli trioxid de sulf sunt amestecați într-un vas de 2 litri. La stabilirea echilibrului:

considerând amestecul de gaze ideal.

Rezolvare:

Considerăm reacția de disociere a dioxidului de azot:



$$v_c = 0,1 + 0,05x = \frac{pV}{RT}$$

$$0,0157 + x = 0,0184 \Rightarrow x = 0,0027 \text{ moli}$$

$$K'_p = \frac{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} \Rightarrow K'_p = 0,04033 \text{ atm}$$

Pentru echilibrul:



$$K_p = \frac{1}{K'_p} = 24,795 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = 24,795 \cdot 0,082 \cdot 663 = 1348 \text{ (mol/L)}^{-1}$$

30. Într-un vas cu volumul de 2 litri are loc reacția:



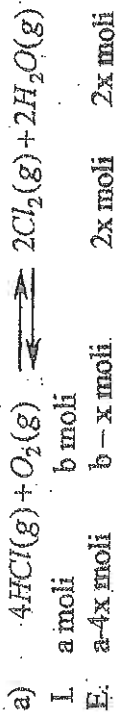
La echilibru raportul molar dintre participanții la reacție este:



Se cere:

- raportul molar inițial HCl : O₂;
- randamentul de transformare al acidului clorhidric.

Rezolvare:



$$\frac{v_{\text{HCl}}}{v_{\text{Cl}_2}} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow \frac{a-4x}{2x} = \frac{1}{2} \Rightarrow a = 5x \text{ moli}$$

$$\frac{v_{\text{O}_2}}{v_{\text{Cl}_2}} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow \frac{b-x}{2x} = \frac{1}{2} \Rightarrow b = 2x \text{ moli}$$

Raportul molar inițial HCl : O₂ = a : b = 5x : 2x = 5 : 2.

$$\text{b) } \eta = \frac{4x}{a} \cdot 100 = \frac{4x}{5x} \cdot 100 = 80\%.$$

IV.3 Factorii care influențează echilibrul chimic

Se consideră următoarele reacții :



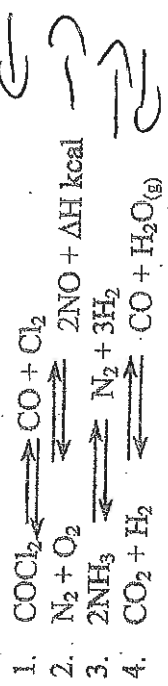
Care dintre afirmațiile următoare sunt adevărate ?

- scăderea concentrației lui B favorizează desfășurarea în sens direct a reacțiilor 1 și 2,
- scăderea concentrației lui D favorizează desfășurarea în sens direct a reacțiilor 1 și 2,
- scăderea temperaturii favorizează desfășurarea în sens direct a reacției 2;

- d) scăderea presiunii favorizează desfășurarea în sens direct a reacției
- e) creșterea temperaturii favorizează desfășurarea în sens direct a reacției 2 și în sens invers a reacției 1;
- f) micșorarea volumului vasului de reacție favorizează desfășurarea reacției 2 în sens direct;
- g) mărirea volumului vasului de reacție favorizează desfășurarea reacției 1 în sens direct.

R. b, d, e, f, g.

Se consideră următoarele reacții în care a fost atins echilibrul:



Să se arate cum se deplasează echilibrul, dacă: în (1) crește concentrația monoxidului de carbon, în (2) scade temperatura, în (3) scade presiunea, în (4) scade concentrația hidrogenului

Fie reacția:



Cum se va deplasa echilibrul reacției dacă:

- a) se introduce produs de reacție C;
- b) se introduce reactant B;
- c) se mărește temperatura;
- d) se micșorează presiunea;
- e) se elimină conținutul din sistem produs de reacție C;
- f) se micșorează volumul vasului.

R. a) spre stânga; b) spre dreapta; c) spre dreapta; d) spre stânga; e) spre dreapta; f) spre dreapta;

La 27°C și 1 atm tetraoxidul de azot se descompune în dioxid de azot în proporție de 40%. Știind că procesul este endoterm, se cere:



- a) sensul în care se deplasează echilibrul reacției;
- atunci când: 1. temperatura scade; 2. presiunea crește;
- b) să se calculeze K_p , considerând că inițial în sistem a fost 1 mol de tetraoxid de azot;
- c) să se scrie relația dintre K_p și K_c , apoi să se calculeze K_c .

- R. a) 1. spre stânga; 2. spre stânga.
- b) $K_p = 0,7619$ atm
- c) $K_c = K_p / (RT)^2$; $K_c = 3,097 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

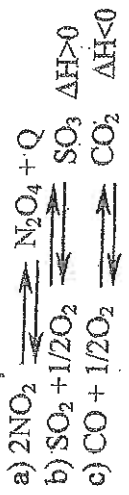
La deschiderea unei sticle de apă carbogazoasă se observă o puternică efervescență. Cum se explică acest fenomen?

6. Constanta de echilibru a reacției:

$$\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{D}$$
este $K_c = 1$.

Concentrația inițială a substanței $[\text{A}] = [\text{B}] = 1 \text{ mol/L}$. De câte ori crește concentrația la echilibru a substanței D, dacă concentrația inițială a reactanților B crește la 4 mol/L?

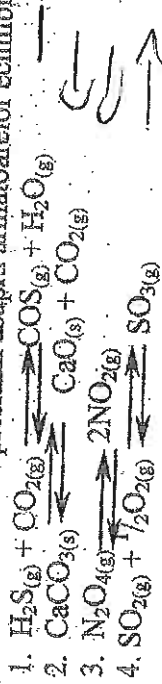
R. de două ori.



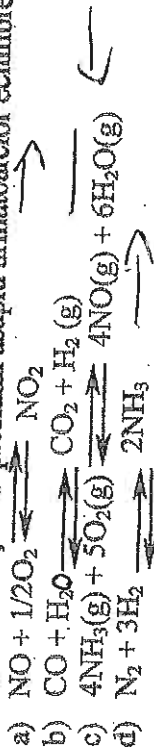
- 7. Se consideră reacțiile:
- 1) Care dintre echilibre se deplasează spre dreapta la scăderea temperaturii?
- 2) Care dintre echilibre se deplasează spre stânga la creșterea presiunii?

R. 1) a, c; 2) nici unul.

8. Ce efect va avea ridicarea presiunii asupra următoarelor echilibr:



9. Ce efect are creșterea presiunii asupra următoarelor echilibr:



R. echilibrul se deplasează : a) spre dreapta ;
b) nu influențează; c) spre stânga ; d) spre dreapta.

10. Se consideră reacția :



Randamentul acestei reacții poate fi mărit prin :

- a) mărirea presiunii;
- b) creșterea temperaturii;
- d) eliminarea produsului de reacție C pe măsură ce se formează;
- e) folosirea de catalizatori;
- f) mărirea concentrației lui A.

R. a, c, e.

IV.4 Echilibrul protolitic în soluții de acizi, baze și săruri

IV.4.1 Acizi. pH, K_a . Calculul pH - ului în soluții de acizi

1. Care dintre următoarele concentrații în ioni de hidroniu corespunde unei soluții acide?

- a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$; b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$;
- c) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$; d) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$;
- e) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$; f) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol/L}$;
- g) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ mol/L}$.

R. a, c, g.

2. Care este concentrația ionilor hidroniu într-o soluție neutră din punct de vedere acido-bazic la 25°C. Dar la 50°C? Se dau:

$$K_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ\text{C}) = 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2;$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}}(50^\circ\text{C}) = 5,474 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2.$$

$$\text{R. } t = 25^\circ\text{C}, [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L};$$

$$t = 50^\circ\text{C}, [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}.$$

3. În exercițiul precedent stabiliți care este valoarea pH-ului pentru o soluție neutră la 25°C și respectiv la 50°C.

$$\text{R. } t = 25^\circ\text{C}, \text{pH} = 7; t = 50^\circ\text{C}, \text{pH} = 6,63$$

Se prepară o soluție de acid clorhidric astfel: 20 mL soluție acid clorhidric de concentrație 20% ($\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$) se adaugă peste 180 mL apă distilată. Soluția astfel obținută se diluează apoi cu încă 100 mL apă.

Se cere:

a) $[H_3O^+]$ și pH-ul soluției preparate;

b) $[H_3O^+]$ și pH-ul soluției după diluare.

$$\text{R. a) } [H_3O^+] = 0,602 \text{ mol/L}; \text{ pH} = 0,22$$

$$\text{b) } [H_3O^+] = 0,401 \text{ mol/L}; \text{ pH} = 0,39$$

5. Care este pH-ul unei soluții obținute prin amestecarea a 200 mL soluție acid tare cu $\text{pH} = 3$ cu 100 mL apă?

Rezolvare:

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3}; V_s = 0,2 \text{ L}; v = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ moli } H_3O^+$$

$$V_s = 0,2 + 0,1 = 0,3 \text{ L}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{v}{V_s} = \frac{0,2 \cdot 10^{-3}}{0,3} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg [H_3O^+] \Rightarrow \text{pH} = 3,17$$

6. Să se calculeze volumul dintr-o soluție de acid azotic 10^{-1} M ce trebuie adăugat la 200 mL apă pentru a schimba pH-ul de la 6 la 3,3.

$$\text{R. } V_s = 1,003 \text{ mL}$$

Câți cm^3 dintr-o soluție de acid sulfuric 3M sunt necesari pentru a prepara 1500 cm^3 soluție acid sulfuric cu $\text{pH} = 2,4$?

$$\text{R. } V_s = 1 \text{ cm}^3$$

7. Să se calculeze pH-ul unei soluții de acid sulfuric de concentrație:

a) 10^{-1} M ; b) 10^{-4} M . Se dă $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$.

Rezolvare:

a) Acidul sulfuric este un acid tare în prima treaptă de ionizare și un acid slab în cea de-a doua treaptă de ionizare. În cazul soluției de acid sulfuric de concentrație $C_M \geq 10^{-3} \text{ M}$, acidul sulfuric se comportă ca un amestec de acid tare și acid slab. Fie un amestec de acid tare HX de concentrație molară C_1 și acid slab HA de concentrație molară C_2 .



$$[H_3O^+] = [X^-] + [A^-] + [HO^-] \quad (1)$$

$[H_3O^+] \gg [HO^-]$ - se poate neglija deoarece soluția e acidă și deci:

$$[HO^-] \ll 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = [X^-] + [A^-] \quad (2)$$

$$HX - \text{acid tare} \Rightarrow [X^-] = C_1 \quad (3)$$

$$HA - \text{acid slab} \Rightarrow [HA] = C_2 - [A^-]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{C_2 - [A^-]} \Rightarrow [A^-] = \frac{K_a \cdot C_2}{K_a + [H_3O^+]} \quad (4)$$

Ținând cont de relațiile (3) și (4) în relația (2) obținem:

$$[H_3O^+] = C_1 + \frac{K_a \cdot C_2}{K_a + [H_3O^+]} \Rightarrow \quad (5)$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 + (K_a - C_1) \cdot [H_3O^+] - K_a(C_1 + C_2) = 0$$

În cazul soluției de acid sulfuric $C_1 = C_2 = C$ relația (5) devine:

$$[H_3O^+]^2 + (K_a - C)[H_3O^+] - 2K_a C = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{C - K_a}{2} + \sqrt{\frac{(K_a - C)^2}{4} + 2K_a C}$$

$$[H_3O^+] = 1,1052 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] \Rightarrow pH = 0,95$$

b) $C_M = 10^{-4} M$

În acest caz soluția este diluată și concentrația ionilor hidroniu tinde spre valoarea limită $2C$.

$$[H_3O^+] = 2C = 2 \cdot 10^{-4} \Rightarrow pH = 3,7$$

10. Să se calculeze pH-ul soluției de acid clorhidric de concentrație:

a) $10^{-1} M$; b) $10^{-4} M$; c) $10^{-6} M$; d) $10^{-7} M$; e) $10^{-8} M$; f) $10^{-11} M$.

R. a) $pH = 1$; b) $pH = 4$; c) $pH = 5,95$;

d) $pH = 6,69$; e) $pH = 6,96$; f) $pH = 7$.

10. Să se determine concentrația ionilor hidroniu și pH-ul unei soluții de acid acetic de concentrație: a) $10^{-1} M$; b) $10^{-4} M$; c) $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. a) $pH = 2,85$; b) $pH = 4,44$

11. Constanta de aciditate a acidului acetic este $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$. Să se calculeze gradul de ionizare a acidului pentru cazul în care soluția are concentrația: a) $10^{-1} M$; b) $10^{-5} M$. Ce observați?

Rezolvare:



a) $C = 10^{-1} M$

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = 0,014 = 1,4\%$$

b) $C = 10^{-5} M$

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha^2 C + K_a \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = 0,732 = 73,2\%$$

Se observă că gradul de ionizare crește cu diluția.

12. pH-ul unei soluții de acid monobazic slab de concentrație 3% ($\rho = 1,0049 \text{ g/cm}^3$) este 1,97. Ce volum de apă trebuie adăugat peste 100 mL soluție astfel încât gradul de ionizare să se dubleze. Masa molară a acidului este $M = 46$ ($[H^+] \approx \sqrt{K_a \cdot C}$).

R. $V_{H_2O} = 314,55 \text{ mL}$

13. Se diluează o soluție de acid slab monobazic cu $pH = 2,15$ la un volum de zece ori mai mare. De câte ori crește gradul de disociere al acidului? Se da $K_a = 1,74 \cdot 10^{-7}$.

Rezolvare:

$$pH = 2,15 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2,15} = 7,079 \cdot 10^{-3}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \Rightarrow K_a = \frac{\alpha \cdot [H_3O^+]}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = 0,02399$$

$$C = \frac{[H_3O^+]}{\alpha} = 0,295 \text{ mol/L}$$

Volumul soluției crește de 10 ori, deci concentrația soluției scade de 10 ori.

$$C = \frac{C}{10} = 0,0295 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{\alpha_1 \cdot C}{1 - \alpha_1} \Rightarrow \alpha_1^2 \cdot C + K_a \cdot \alpha_1 - K_a = 0$$

$$\alpha_1 = 0,0739$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha} = \frac{0,0739}{0,02399} = 3,08$$

Gradul de disociere crește de 3,08 ori.

14. Într-un pahar se găsesc 100 mL soluție acid acetic care conține 0,06 g acid acetic pur cu grad de disociere $\alpha = 1,2\%$. În alt pahar se găsesc 500 mL soluție 10^{-3} M de acid acetic cu grad de disociere 12%. Să se calculeze pH-ul celor două soluții. Ce observații?

$$\begin{aligned} R. [H^+] &= 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow pH = 3,92; \\ [H^+] &= 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow pH = 3,92 \end{aligned}$$

15. Cunosând că o soluție a unui acid slab monobazic are concentrația 0,01M și gradul de disociere al acidului 0,02%, să se determine constanta de aciditate a acidului slab respectiv.

$$R. K_a = 4 \cdot 10^{-10}$$

16. Într-o soluție de acid HA de concentrație necunoscută, gradul de ionizare al acidului este 0,9, iar concentrația ionilor A^- este 1,5 mol/L. Să se determine concentrația molară a soluției.

$$R. C_M = 1,66 \text{ M}$$

17. Într-o soluție de acid cianhidric se cunosc concentrațiile la echilibru:

$$[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}, [CN^-] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \text{ și}$$

$$[HCN] = 9,998 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

Se cere:

- constanta de aciditate a acidului cianhidric;
- concentrația molară a soluției.

$$R. K_a = 4 \cdot 10^{-10}; C_M = 10^{-2} \text{ M}$$

18. Să se calculeze concentrația speciilor existente la echilibru într-o soluție de acid fluorhidric de concentrație 0,1M. Constanta de aciditate a acidului fluorhidric este $K_a = 6,9 \cdot 10^{-4}$

$$R. [H_3O^+] = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[F^-] = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[HF] = 9,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

19. O soluție de acid sulfuric are $pH = 4,69$. Care este concentrația soluției?

$$R. C_M = 10^{-5} \text{ M}$$

20. O soluție de H_2SO_4 are $pH = 0,7$. Care este concentrația soluției? Se cunosc $K_{a1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$

$$R. C_M = 2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

21. Apa distilată lăsată în contact cu aerul conține $1,3 \cdot 10^{-5}$ moli de dioxid de carbon la litru. Să se determine pH-ul apei în aceste condiții. Se cunosc constantele de aciditate ale acidului carbonic: $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$

R. $pH = 5,63$

22. Să se calculeze pH-ul unei soluții saturate de hidrogen sulfurat în apă. Concentrația soluției este 0,1M iar constantele de aciditate ale hidrogenului sulfurat sunt: $K_{a1} = 10^{-7}$, $K_{a2} = 10^{-15}$

R. $pH = 4$

23. Care este pH-ul unei soluții de acid fosforic de concentrație 0,1M? Constantele de aciditate ale acidului fosforic sunt:

$K_{a1} = 7,52 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$.ss

R. $pH = 1,55$

24. Se amestecă 200 mL soluție de acid clorhidric 0,01M cu 300 mL soluție de acid azotic 0,02M. Care este pH-ul soluției obținute?

R. $pH = 1,79$

25. Se amestecă 300 mL soluție acid clorhidric 0,1M cu 100 cm³ soluție de acid acetic 0,1M ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$). Care este pH-ul soluției obținute?

Rezolvare:

Acidul clorhidric este un acid tare, practic complet ionizat în soluție apoasă. În soluția finală există un exces de ioni de hidroniu și practic echilibrul de ionizare al acidului acetic este retrocedat. Deci ținem seama numai de ionii hidroniu proveniți de la acidul clorhidric.

$v = C_M \cdot V_S \Rightarrow v = 0,1 \cdot 0,3 = 0,03 \text{ moli } H_3O^+$

$C_M = \frac{v}{V_S} \Rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{0,03}{0,4} = 0,075 \text{ mol/L}$

$pH = -\lg[H_3O^+] \Rightarrow pH = 1,12$

26. Se amestecă 100 mL soluție de acid acetic ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$) cu 300 mL soluție de acid cianhidric ($K_a = 4 \cdot 10^{-10}$), ambele soluții având aceeași concentrație molară: $C_M = 0,1M$.

Să se determine pH-ul soluției obținute.

Dacă după amestecare se completează amestecul cu apă distilată până la 2 L, care va fi pH-ul în acest caz?

Rezolvare:

$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$

a) $[H_3O^+] = 1,414 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow v_1 = 1,414 \cdot 10^{-4} \text{ moli } H_3O^+$

- Acidul cianhidric este mult mai slab decât acidul acetic și în prezența ionilor hidroniu proveniți din acidul acetic, echilibrul de ionizare a acidului cianhidric este retrocedat.

$[H_3O^+] = \frac{v_1}{V_{Sf}} = 3,535 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow pH = 3,45$

b) Și în acest caz nu ținem cont de ionii hidroniu proveniți de la acidul

cianhidric, echilibrul de ionizare a acestuia fiind retrocedat.

$[H_3O^+] = \frac{v_1}{2} = 7,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow pH = 4,15$

IV.4.2. Baze. pOH. K_b . Calculul pH-ului în soluții de baze

7. Care dintre următoarele concentrații în ioni hidroxil corespund unei soluții bazice?

- a) $[HO^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[HO^-] = 10^{-8} \text{ mol/L}$;
- b) $[HO^-] = 10^{-6} \text{ mol/L}$; d) $[HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$;
- c) $[HO^-] = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$; e) $[HO^-] = 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$.

R. a, c, e

8. Care dintre următoarele concentrații în ioni hidroniu corespund unei soluții bazice?

- a) $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$; b) $[H_3O^+] = 0,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$;
- c) $[H_3O^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$; d) $[H_3O^+] = 10^{-9} \text{ mol/L}$;
- e) $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$; e) $[H_3O^+] = 10^{-11} \text{ mol/L}$.

R. b, d, f

9. O soluție a unei baze tari are pH-ul egal cu 11. Care este concentrația ionilor hidroxil?

R. $[HO^-] = 10^{-3} \text{ mol/L}$

10. Determinați pH-ul unei soluții de hidroxid de bariu de concentrație:

- a) 0,1M b) 10^{-4} M c) 10^{-6} M
- d) 10^{-7} M e) 10^{-8} M f) 10^{-11} M

R. a) pH = 13; b) pH = 9; c) pH = 8

d) pH = 7,2; e) pH = 7,03; f) pH = 7

11. Să se calculeze pH-ul unei soluții de hidroxid de potasiu de concentrație $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Rezolvare:

$Ba(OH)_2$ este bază tare.

$$[HO^-] = 2C \Rightarrow [HO^-] = 4 \cdot 10^{-3} \Rightarrow pOH = 2,4 \Rightarrow pH = 11,6$$

Câți mL soluție de hidroxid de potasiu de concentrație 0,1M sunt necesari pentru a prepara 100 mL soluție cu pH = 11?

R. $V_2 = 17 \text{ mL KOH } 0,1 \text{ M}$

12. Peste 122,5 g soluție de hidroxid de sodiu 20% ($\rho = 1,225 \text{ g/cm}^3$) se adaugă 900 mL apă distilată. Care este concentrația ionilor hidroxil în soluția obținută? Care este pH-ul soluției?

R. $[HO^-] = 0,6125 \text{ mol/L}$; pH = 13,78

13. O soluție de bază slabă monoacidă, cu pH = 12, se diluează la un volum de 20 de ori mai mare și pH-ul scade cu 0,7 unități. Care este constanta de bazicitate a bazei slabe?

Rezolvare:

$$pH = 12 \Rightarrow pOH = 2 \Rightarrow [HO^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pH_1 = 11,3 \Rightarrow pOH_1 = 2,7 \Rightarrow [HO^-]_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_b = \frac{[HO^-]^2}{C - [HO^-]} = \frac{[HO^-]^2}{20 - [HO^-]}$$

$$K_b = 6,66 \cdot 10^{-4}$$

14. Fie o soluție de amoniac care conține 21,25g amoniac în 250 mL soluție. Cunoșcându-se constanta de bazicitate a amoniacului,

$K_b = 2 \cdot 10^{-5}$, se cere:

a) pH-ul soluției;

b) pOH -ul soluției.

R. a) $pH = 12$; b) $pOH = 2$.

10. Ionul amoniu este acidul conjugat al amoniacului. Cunoșcându-se constanta de aciditate a ionului amoniu, $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$, să se afle pH -ul unei soluții de amoniac de concentrație 0,1M.

Rezolvare:

$$K_a \cdot K_b = K_{H_2O} \Rightarrow K_{b, NH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$[HO^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} = 1,414 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pOH = 2,85 \Rightarrow pH = 11,5$$

11. Ce valoare are constanta de bazicitate a ionului HPO_4^{2-} , dacă se cunosc constantele de aciditate ale acidului fosforic:

$$K_{a_1} = 7,52 \cdot 10^{-3} \quad K_{a_2} = 6,23 \cdot 10^{-8} \quad K_{a_3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

R. $K_{b_2} = 1,605 \cdot 10^{-7}$

12. Să se determine concentrațiile tuturor speciilor într-o soluție de amoniac de concentrație 0,01M ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

$$R. [NH_4^+] = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}; [HO^-] = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L};$$

$$[H_3O^+] = 2,35 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}; [NH_3] = 9,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

13. Se amestecă 100 mL soluție de hidroxid de sodiu 0,01M cu 200 mL soluție de hidroxid de sodiu 0,02M. Se cere:

- a) pH -ul soluțiilor inițiale;
b) concentrația ionilor hidroxil din soluția finală;
 pH -ul soluției finale.

R. a) $pOH = 2$; $pOH = 1,69$ b) $[HO^-] = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
c) $pH = 12,23$

14. Se amestecă 300 mL soluție de hidroxid de potasiu 0,1M cu 0,1L soluție de amoniac care conține 0,017 g amoniac. Care este pH -ul soluției obținute?

R. $pH = 12,9$

15. În 200 mL soluție se găsesc 0,017 g amoniac ($K_b = 2 \cdot 10^{-5}$) și 0,001 moli bază slabă monosacidă ($K_b = 5,2 \cdot 10^{-5}$). Se cere:

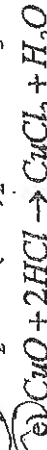
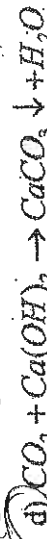
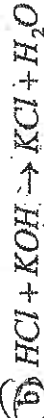
a) concentrația ionilor hidroxil din soluție;
 pH -ul soluției; pOH -ul soluției.

R. a) $[HO^-] = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

b) $pH = 10,77$; $pOH = 3,22$

IV.4.3 Reacția de neutralizare

1. Care dintre următoarele reacții sunt reacții de neutralizare:



R. b, d, e

2. Se amestecă 100 mL soluție de acid clorhidric 0,1M cu 200 mL soluție de KOH de concentrație necunoscută și se obține o soluție cu $pH = 7$. Care este concentrația soluției de hidroxid de potasiu?

R. $C_M = 0,05M$

3. Câți mL soluție de acid sulfuric 0,1M și câți mL soluție de hidroxid de sodiu 0,1M sunt necesari pentru a obține 900 mL soluție cu pH = 7?

$$R. V_{H_2SO_4} = 300 \text{ mL}, V_{NaOH} = 600 \text{ mL}$$

4. Să se calculeze pH-ul unei soluții obținute din amestecarea a 200 mL soluție de hidroxid de sodiu 0,2M cu 300 mL soluție acid clorhidric de concentrație 0,1M.

$$R. pH = 12,3$$

5. Să se calculeze pH-ul unei soluții obținute prin neutralizarea unei soluții de acid clorhidric 0,01M cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,01M, considerând că:

- s-a neutralizat 99% din cantitatea inițială de acid;
- s-a adăugat un exces de 10%, față de cantitatea necesară, de hidroxid de sodiu.

$$R. a) pH = 4,29; b) pH = 10,67$$

6. Se amestecă o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 10% ($\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$) cu o soluție de acid azotic de concentrație 1,85M. Ce volum din fiecare soluție este necesar pentru a obține 500 mL soluție cu pH = 11,77

Rezolvare:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L} \Rightarrow [HO^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\gamma = C_M V_s \Rightarrow \gamma = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli } HO^- \text{ exces}$$

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot C\%}{M} \quad (\rho - \text{densitatea soluției exprimate în g/cm}^3)$$

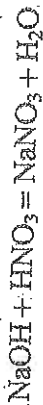
$$C_{MNaOH} = 2,7875 \text{ M}$$

$$V = V_{s_1} + V_{s_2}$$

$$\gamma = C_M V_s \Rightarrow \gamma_1 = 2,7875 \text{ (moli) NaOH}$$

$$\Rightarrow \gamma_2 = 1,85 \text{ (moli) HNO}_3$$

$$\gamma = \gamma_1 - \gamma = (2,7875 V_{s_1} - 2,5 \cdot 10^{-3}) \text{ (moli) NaOH reacționat cu acidul azotic}$$



$$\frac{\text{1 mol NaOH}}{\gamma_1} = \frac{\text{1 mol NaOH}}{\gamma_2} \Rightarrow 2,7875 V_{s_1} - 2,5 \cdot 10^{-3} = 1,85 V_{s_2}$$

$$\begin{cases} 2,7875 V_{s_1} - 1,85 V_{s_2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \\ V_{s_1} + V_{s_2} = 0,5 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_{s_1} = 0,2 \text{ L} = 200 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} \\ V_{s_2} = 0,3 \text{ L} = 300 \text{ cm}^3 \text{ soluție HNO}_3 \end{cases}$$

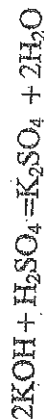
Soluția obținută prin adăugarea a 10 cm³ soluție acid sulfuric 1,25M la 90 cm³ soluție hidroxid de potasiu are pH = 13. Care este concentrația soluției de hidroxid de potasiu?

Rezolvare:

$$v = C_M V_s \Rightarrow \gamma_1 = 0,125 \cdot 0,01 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ moli H}_2\text{SO}_4$$

$$pH = 13 \Rightarrow pOH = 1 \Rightarrow [HO^-] = 0,02 \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \gamma_2 = 0,02 \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moli KOH exces}$$



$$\frac{2 \text{ mol KOH}}{V_3} = \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{V_1} \Rightarrow \gamma_3 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli KOH reacționat}$$

$$V_{KOH} = 2 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-3} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$$

$$C_M = \frac{V}{V_s} = \frac{4,5 \cdot 10^{-3}}{0,09} = 0,05 \text{ M}$$

8. Câți mL dintr-o soluție de acid clorhidric cu pH = 2 și câți mL dintr-o soluție de hidroxid de potasiu cu pH = 12 trebuie să se amestece pentru a obține 100 mL soluție cu pH = 3?

$$R. V_{sHCl} = 55 \text{ mL}, V_{sKOH} = 45 \text{ mL}$$

9. Se tratează 200 mL soluție de hidroxid de sodiu cu $pH = 12$ cu 300 mL soluție de acid azotic cu $pH = 2$. Care este pH -ul soluției obținute?

Rezolvare:

$$pH = 12 \Rightarrow pOH = 2 \Rightarrow [HO^-] = 10^{-2} \text{ mol/L} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow v_1 = C_M \cdot V_S = 10^{-2} \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

$$pH = 2 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol/L} \Rightarrow v_2 = 0,03 \cdot 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol HNO}_3$$

HNO₃ - e în exces, soluția finală va avea caracter acid.

$$v_{HNO_3 \text{ (exces)}} = 3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ moli}$$

$$V_s = 0,2 + 0,3 = 0,5L$$

$$[H_3O^+] = \frac{v_{\text{exces}}}{V_s} = \frac{10^{-3}}{0,5} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad pH = 2,69.$$

10. Știind că reacțiile de neutralizare ale acizilor tari cu baze tari sunt exotermne, să se indice ce se întâmplă cu produsul ionic al apei la creșterea temperaturii?

R. crește.

IV.4.4 Hidroliza sărurilor

1. Sarea MA este o sare a unui acid slab cu o sare tare. Dacă se cunosc: K_{H_2O} - produsul ionic al apei și K_a - constanta de aciditate a acidului slab, se cere:

- constantă de hidroliză K_h a sării;
- în ce condiții hidroliza sării MA este mai avansată;
- dați două exemple de astfel de hidrolize;
- caracterul acido-bazic al soluției sării.

Rezolvare:



$$K_h = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]} \quad K_h = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]}$$

$$[H_2O] = ct$$

$$K_h = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_3O^+][A^-]} \cdot \frac{[HA]}{[HA]}$$



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][HO^-] \quad K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

- Hidroliza sării e cu atât mai avansată cu cât temperatura este mai mare (K_{H_2O} crește la creșterea temperaturii) și acidul HA e mai slab (cu cât acidul e mai slab constanta de aciditate K_a este mai mică).
- Soluția sării MA are caracter bazic.

2. Fie BA o sare a unui acid slab (HA) cu o bază slabă (BOH). Dacă se cunosc: K_{H_2O} - produsul ionic al apei, K_a - constanta de aciditate a

acidului slab, K_b - constanta de bazicitate a bazei slabe, se cere:

- constantă de hidroliză K_h a sării;
- în ce condiții hidroliza sării BA e mai înaintată;
- în ce condiții soluția sării are caracter acid;
- dați două exemple de astfel de hidrolize.

R. a) $K_h = K_{H_2O} / (K_a \cdot K_b)$; b) cu cât acidul și baza sunt mai slabe, respectiv temperatura este mai ridicată, hidroliza e mai avansată;

c) $K_a > K_b$

3. Care dintre următoarele serii conțin numai săruri care prin dizolvare în apă formează soluții cu caracter bazic?

- a) NaCl , Na_2CO_3 , K_2S ; b) Na_2S , KF , $\text{CH}_3\text{-COONa}$;
 c) K_2CO_3 , K_2S , NH_4Cl ; d) NaHCO_3 , KNO_2 , Na_2SO_3 ;
 e) CsI , Cs_2S , CsNO_2 .

R. b, d.

4. Care dintre următoarele serii conțin numai săruri care prin dizolvarea lor în apă formează soluții cu caracter acid?

- a) Na_2SO_4 , NH_4Cl , AlCl_3 ; b) NH_4NO_3 , FeSO_4 , ZnCl_2 ;
 c) MgSO_4 , NaHCO_3 , NH_4Cl ; d) KNO_2 , KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
 e) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, AlCl_3 , ZnSO_4 .

R. b, e.

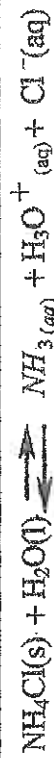
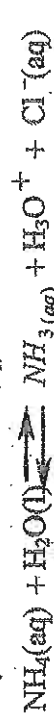
5. Se prepară o soluție 0.01M de clorură de amoniu. Se cere:

a) ecuația reacției de hidroliză și caracterul soluției ($K_{b\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-5}$);

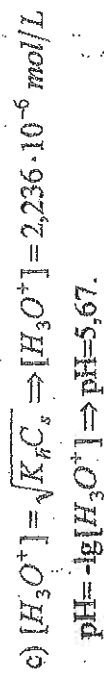
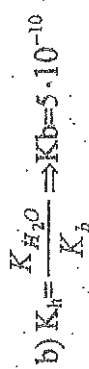
b) constanta de hidroliză;

c) pH-ul soluției.

Rezolvare:



Soluția de clorură de amoniu are caracter acid.



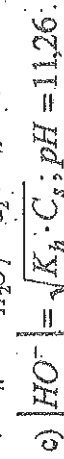
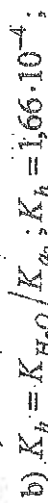
6. Se prepară o soluție 0,02M de carbonat de potasiu. Se cere:

a) ecuația reacției de hidroliză și caracterul soluției;

b) constanta de hidroliză;

c) pH-ul soluției.

R. a) caracter bazic;



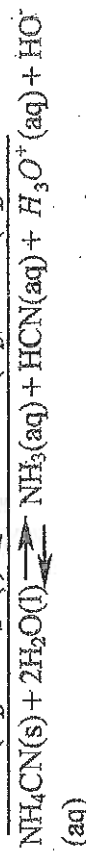
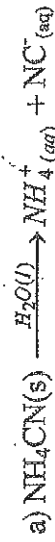
7. Se prepară o soluție de cianură de amoniu de concentrație 0,1M. Se cere:

a) constanta de hidroliză;

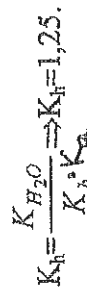
b) pH-ul soluției.

Se cunosc: $K_{a\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$, $K_{b\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-5}$

Rezolvare:



$K_{b\text{NH}_3} > K_{a\text{HCN}} \Rightarrow$ soluția de cianură de amoniu are caracter bazic.



b) $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_{H_2O}} \Rightarrow [H_3O^+] = 4,472 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$
 $pH = -\lg [H_3O^+] \Rightarrow pH = 9,34$

8. Să se determine pH-ul unei soluții 1M de clorură de amoniu știind că ionul amoniu are constanta de aciditate $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$

R. $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_s} = \sqrt{K_{H_2O} \cdot C_s / K_b}$; $pH = 4,65$

9. Să se calculeze gradul de ionizare al acidului acetic într-o soluție $10^{-1}M$, dacă o soluție de acetat de sodiu de aceeași concentrație are $pH = 8,87$.

R. $[HO^-] = \sqrt{K_{H_2O} \cdot C_s / K_a}$; $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

10. Să se calculeze concentrația ionilor amoniu într-o soluție 0,01M de clorură de amoniu, știind că $K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. $[NH_4^+] = 9,997 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

11. Dintr-o soluție de acetat de sodiu 0,1M se scoate jumătate din volumul ei și se înlocuiește cu apă distilată. Să se calculeze pH-ul soluției obținute ($K_{aCH_3COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$).

R. $pH = 8,7$

12. Se prepară o soluție de acetat de sodiu 0,1M. Cunoșcându-se

$K_{aCH_3COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$, se cere:

- a) constanta de hidroliză;
- b) gradul de hidroliză;
- c) pH-ul soluției.

Rezolvare:



Soluția de acetat de sodiu are caracter bazic.

$K_{H_2O} = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_b = 5 \cdot 10^{-10}$

b) - gradul de hidroliză: $h = \frac{[HO^-]}{C_s} \Rightarrow h = 7,07 \cdot 10^{-5} = 7,07 \cdot 10^{-3}\%$

$[HO^-] = \sqrt{K_a \cdot C_b} \Rightarrow [HO^-] = 7,07 \cdot 10^{-6}$

c) $pOH = -\lg [HO^-] \Rightarrow pOH = 5,15 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 8,85$

13. Gradul de hidroliză al cianurii de sodiu pentru o soluție de concentrație 0,1M este $1,58 \cdot 10^{-2}$. Să se determine pH-ul acestei soluții.

$K_{aHCN} = 4 \cdot 10^{-10}$

Rezolvare:

$h = \frac{[HO^-]}{C_s} \Rightarrow [HO^-] = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$pOH = 2,8 \Rightarrow pH = 11,2$

14. Se prepară o soluție de cianură de sodiu 0,1M. Cunoșcându-se

$K_{aHCN} = 4 \cdot 10^{-10}$, se cere:

- a) constanta de hidroliză;
 b) gradul de hidroliză;
 c) pH-ul soluției.

R. a) $K_h = 2,5 \cdot 10^{-5}$;

b) $h = 1,58 \cdot 10^{-2} = 1,58\%$;

c) $pH = 11,2$

15. Se prepară o soluție de clorură de amoniu 0,1M. Cunoșcându-se

- $K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$, se cere:
 a) constanta de hidroliză;
 b) gradul de hidroliză;
 c) pH-ul soluției.

R. a) $K_h = K_{H_2O} / K_b = 5 \cdot 10^{-10}$;

b) $h = [H_3O^+] / C_s; [H_3O^+] = \sqrt{K_h \cdot C_s}; h = 7,07 \cdot 10^{-3}\%$

c) $pH = 5,15$

16. Să se determine constanta de hidroliză, gradul de hidroliză și concentrația ionilor hidroniu dintr-o soluție de carbonat de sodiu 0,1M.

Constantele de aciditate ale acidului carbonic sunt:

$K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-11}$.

R. $K_h = K_{H_2O} / K_{a2}; K_h = 1,66 \cdot 10^{-4}$; $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-11}$

$h = [HO^-] / C_s; h = 4,08\%$; $[H_3O^+] = 2,45 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$

17. Să se aranjeze în ordine de creștere a pH-ului soluțiile diluate de aceeași concentrație molară C ale următoarelor substanțe:

- a) KNO_3 ; b) NH_4OH ; c) HF ;

- d) NH_4ClO_4 ; e) CH_3COONa ; f) CH_3COOH .

R. a, c, f, d, e, b.

IV.4.5 Soluții tampon

1. Se prepară o soluție de acid acetic 0,1M. Se cere:

- a) gradul de disociere al acidului ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$);
 b) pH-ul soluției de acid;
 c) pH-ul soluției după neutralizare în proporție de 80% cu soluție de NaOH 0,1M.

R. a) $\alpha = 1,41\%$; b) $pH = 2,85$;

$[H^+] = K_a \cdot C_s; [H^+] = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}; pH = 5,34$

2. Să se calculeze pH-ul unei soluții care conține 0,005 moli acid acetic, 0,125 moli acetat de sodiu și 0,0025 moli clorură de bariu în 250 mL soluție. ($K_{aCH_3COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$)

R. $[H^+] = K_a C_a / C_s; pH = 6,19$

3. Să se calculeze pH-ul unei soluții care conține 0,005 moli amoniac și 0,125 moli clorură de amoniu în 250 mL soluție ($K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$).

R. $[HO^-] = K_b C_b / C_s; pH = 7,9$

4. Fie 200 mL soluție acid acetic de concentrație 0,02M. Se cere:

a) pH-ul soluției ($K_{aCH_3COOH} = 2 \cdot 10^{-2}$);

- b) cantitatea de acetat de sodiu ce trebuie adăugată la această soluție pentru a obține o soluție cu $pH = 4$ (volumul soluției nu se schimbă prin adăugare de sare);

- c) pH-ul soluției, dacă raportul molar $CH_3COOH \cdot CH_3COONa = 1:1$.

(Se neglijează variațiile de volum ce apar la adăugarea de acid sau bază)

$$\text{R. a) } pH = 3,2; \text{ b) } C_3 = K_a / [H^+]; \text{ c) } [H^+] = K_a; pH = 4,69$$

5. Se prepară o soluție tampon cu $pH = 5,7$. Pentru obținerea acestei soluții se utilizează separat doi acizi slabi monobazici: $HA_1 (K_{a1} = 5 \cdot 10^{-6})$ și $HA_2 (K_{a2} = 2 \cdot 10^{-5})$ și sărurile lor cu o bază tare.

Se cere:

- valoarea raportului C_1/C_2 pentru fiecare caz în parte;
- considerând concentrația componentului existent în cantitate mai mare egală cu $0,2M$, să se calculeze cât devine pH -ul la adăugarea a $0,004$ moli ioni HO^- și respectiv $0,004$ moli ioni H_3O^+ la 100 mL soluție tampon. (Se neglijează variațiile de volum ce apar la adăugarea de acid sau bază)

$$\text{R. a) } C_1/C_2 = [H^+]/K_{a1} = 0,4; C_2/C_3 = 0,1$$

$$\text{b) } C_1 = 0,2M; C_2 = 0,08M;$$

$$\text{Se adaugă } 0,004 \text{ moli } HO^-; [H_3O^+] = 8,33 \cdot 10^{-7}, pH = 6,08$$

$$\text{Se adaugă } 0,004 \text{ moli } H_3O^+; [H_3O^+] = 3,75 \cdot 10^{-6}, pH = 5,42$$

$$C_2 = 0,2M; C_3 = 0,02M;$$

$$\text{Se adaugă } 0,004 \text{ moli } HO^-; [HO^-]_{\text{exces}} = 0,02 \text{ mol/L}, pH = 12,3$$

$$\text{Se adaugă } 0,004 \text{ moli } H_3O^+; [H_3O^+] = 7,5 \cdot 10^{-6}, pH = 5,12$$

6. Se prepară o soluție tampon prin dizolvarea a 6 g acid acetic și $16,4$ g acetat de sodiu la $1L$ de soluție. Se cere:

$$\text{a) } pH\text{-ul soluției } (K_{aCH_3COOH} = 2 \cdot 10^{-5});$$

b) dacă la 10 mL soluție se adaugă $0,0005$ moli hidroxid de sodiu, cât devine pH -ul soluției?

c) dacă la alți 10 mL soluție tampon se adaugă $0,0015$ moli acid clorhidric, cât devine pH -ul soluției?

d) Ce concluzie desprindeți privind proprietățile soluțiilor tampon?

$$\text{R. a) } [H_3O^+] = K_a C_a / C_s; pH = 5;$$

$$\text{b) } pH = 5,4; \text{ c) } pH = 4,4.$$

7. 250 mL soluție tampon conține $0,025$ moli amoniac și $0,05$ moli clorură de amoniu. Dacă la 10 cm³ soluție tampon se adaugă $0,02$ g hidroxid de sodiu, cât este variația pH -ului? ($K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$)

(Se neglijează variația de volum ce apare la adăugarea NH_4Cl)

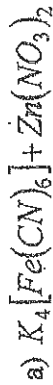
$$\text{R. } pH_1 = 9; pH_2 = 9,3; \Delta pH = 0,3$$

8. Câte grame NH_4Cl trebuie să se adauge la 100 mL soluție de amoniac $0,1M$, astfel încât să se obțină o soluție cu $pH = 9$? ($K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$). Se neglijează variația de volum ce apare la adăugarea clorurii de amoniu)

$$\text{R. } m_{NH_4Cl} = 1,07g$$

IV.5. Echilibre în soluții apoase de complexe

1. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice dintre următoarele săruri, știind că produșii de reacție sunt solubili în apă:

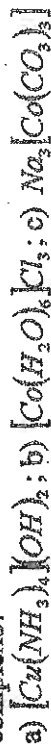


Denumiți combinațiile complexe ce intervin în reacțiile de mai sus.

2. Se cunosc două săruri complexe ale cobaltului, ambele având compoziția $Co(NH_3)_5BrSO_4$. Cu una din săruri ionul Ba^{2+} precipită sulfatului de bariu și ionul Ag^+ nu formează precipitat iar cu cealaltă sare, ionul Ag^+ precipită bromura de argint și ionul Ba^{2+} nu formează precipitat. Care sînt cele două săruri complexe? Denumiți-le.



3. Ce tipuri de legături chimice există în următoarele combinații complexe?



4. La 100 mL soluție ce conține ioni Ag^+ și Cu^{2+} , fiecare de concentrație 0,01M, se adaugă 10 mL soluție amoniac ce conține 0,0055 moli amoniac. Cunoșcând constantele de stabilitate $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 1,1 \cdot 10^7$ și $K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{13}$, arătați dacă se formează ambii compuși.

R. da

5. Stabiliți relația ce există între K_{stab} și K_{instab} a unei combinații complexe.

$$R. K_{stab} = \frac{1}{K_{instab}}$$

6. Să se calculeze concentrațiile pentru Cu^{2+} , NH_3 , SO_4^{2-} dintr-o soluție care conține combinația complexă $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ de concentrație 0,1 M. Se da $K_{instab} = 1,92 \cdot 10^{-3}$.

Rezolvare:



$$K_{inst.} = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$$

$$[NH_3] = 4[Cu^{2+}]; [Cu(NH_3)_4]^{2+} = 0,1 mol/L$$

$$K_{inst.} = \frac{256 \cdot [Cu^{2+}]^5}{0,1} \Rightarrow [Cu^{2+}] = 5,95 \cdot 10^{-4} mol/L$$

$$[NH_3] = 4 \cdot 5,95 \cdot 10^{-4} = 2,38 \cdot 10^{-3} mol/L$$

7. Valoarea constantei de stabilitate pentru ionul complex

$[Ag(NH_3)_2]^+$ este $K_{stab} = 1,47 \cdot 10^7$. Să se calculeze concentrația ionilor de argint și a amoniacului într-o soluție de concentrație 0,01 M.

R. $[Ag^+] = 5,54 \cdot 10^{-4} mol/L$,

$[NH_3] = 1,108 \cdot 10^{-3} mol/L$

8. La o soluție de acetat de cadmiu 0,05 M se adaugă acid cianhidric astfel încît concentrația acestuia să fie 0,2 M, iar pH-ul soluției să fie 3. În aceste condiții se formează complexul $K_2[Cd(CN)_4]$?

Se dau: $K_{inst[Cd(CN)_4]^{2-}} = 10^{-17}$, $K_{aH_2CN} = 4 \cdot 10^{-10}$

$$R. Ka = 4 \cdot 10^{-10}, [H_3O^+] = 10^{-3} \Rightarrow [NC^-] = 8 \cdot 10^{-8} mol/L$$

$$K_{instab} = 10^{-17}, [NC^-] = 4[Cd^{2+}]$$

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \approx 0,05 \Rightarrow [NC^-] = 2,88 \cdot 10^{-4} mol/L$$

Combinația complexă se formează dacă $[NC^-] \geq 2,88 \cdot 10^{-4} mol/L$
 $8 \cdot 10^{-8} < 2,88 \cdot 10^{-4} \Rightarrow$ combinația complexă nu se formează.

9. Se dau următoarele combinații complexe:

- a) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ c) $[Co(H_2O)_6]Cl_3$
b) $K_2[Co(CN)_4]$ d) $Ni_3[Co(CO_3)_3]$

Se cere:

- 1) să se denumească combinațiile complexe de mai sus;
- 2) să se stabilească numărul de oxidare pentru ionul central în fiecare caz;
- 3) să se precizeze numărul de coordonare.

IV.6 Echilibre de solubilitate

1. Produsul de solubilitate al sulfatului de calciu este $6,26 \cdot 10^{-5}$. Să se calculeze solubilitatea sării.

$$R. S = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

2. Produsul de solubilitate al bromurii de argint este $3,3 \cdot 10^{-13}$. Câte grame de ioni bromură rămân în soluție la precipitarea a 15 cm^3 soluție de bromură de potasiu $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ cu 10 cm^3 soluție azotat de argint 10^{-1} M . Se consideră volumul final al soluției 100 cm^3 .

$$R. [Br^-] = 1,32 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}, m_{Br^-} = 1,05 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

3. Să se determine produsul de solubilitate al $MgNH_4PO_4$, știind că 300 cm^3 soluție saturată conține $2,58 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ sare.

$$R. P_s = 2,47 \cdot 10^{-13}$$

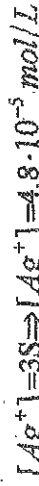
4. Produsul de solubilitate al fosfatului de argint este $1,8 \cdot 10^{-8}$, iar produsul de solubilitate al cromatului de argint este $4,05 \cdot 10^{-12}$. Care din aceste săruri va da în soluție saturată concentrație mai mică în ioni de argint.

Rezolvare:



$$P_s = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}]; [PO_4^{3-}] = S; [Ag^+] = 3S$$

$$P_s = 27 S^4 \Rightarrow S = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$P_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]; [CrO_4^{2-}] = S; [Ag^+] = 2S$$

$$P_s = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4}} = 1,004 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[Ag^+] = 2S = 2,008 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Soluția saturată de Ag_3PO_4 are o concentrație mai mică în ioni de argint decât soluția de cromat de argint.

5. O soluție saturată de bromură de argint are, la 20°C , solubilitatea de 10^{-4} g/L . Să se calculeze:

- a) concentrația ionilor de argint și bromură din soluție;
- b) produsul de solubilitate.

$$R. [Ag^+] = [Br^-] = 5,3 \cdot 10^{-7}, P_s = 2,8 \cdot 10^{-13}$$

6. Produsul de solubilitate al sulfatului de stronțiu este $3,6 \cdot 10^{-7}$. Să se arate dacă se va forma precipitat de sulfat de stronțiu din

amestecarea a 10 cm³ soluție clorură de stronțiu 0,001M cu 10 cm³ soluție sulfat de potasiu 0,112M.

Rezolvare:

$$v = C_M \cdot V_S \Rightarrow v_1 = 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 10^{-5} \text{ moli } Sr^{2+}$$

$$\Rightarrow v_2 = 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 10^{-5} \text{ moli } SO_4^{2-}$$

$$[Sr^{2+}] = \frac{v}{V_S} = \frac{10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$[Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-7} < P_S \Rightarrow$ nu se formează precipitat.

7. La 40 mL soluție de clorură de calciu $3 \cdot 10^{-5}$ M se adaugă 60 mL soluție de oxalat de amoniu ce conține 0,186 g oxalat de amoniu la 50 mL soluție. Câte grame de ioni de calciu rămân în soluție? Se cunoaște $P_{CaC_2O_4} = 6 \cdot 10^{-8}$.

$$R. \quad S = \frac{P_S}{[C_2O_4^{2-}]_{\text{exces}}} = 10^{-5} \text{ mol/L};$$

$$m_{Ca^{2+}} = 40 \cdot 10^{-5} \text{ g/L} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ g/100mL (soluție)}$$

8. Care este pH-ul de precipitare a hidroxidului de zinc într-o soluție care conține 0,1837 g Zn²⁺/L soluție. $P_{Zn(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$

Rezolvare:

$$P_S = [Zn^{2+}][HO^-]^2 \Rightarrow [HO^-] = \sqrt{\frac{P_S}{[Zn^{2+}]}} = 5,012 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$pOH = 7,3 \Rightarrow pH = 6,7.$$

9. La adăugarea câtorva picături de soluție de acid clorhidric la o soluție saturată de clorură de argint, soluția se tulbură, dar dacă se adaugă o cantitate mare de soluție de acid clorhidric, soluția devine din nou transparentă. De ce?

R. Se formează complexul $[AgCl_2^-]$

10. Produsul de solubilitate al fosfat de plumb este

$P_S = 1,5 \cdot 10^{-32}$. Să se calculeze solubilitatea sării și concentrația ionilor de plumb și a ionilor fosfat în soluția saturată.

$$S = 4,69 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L},$$

$$R. [Pb^{2+}] = 5,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L},$$

$$[PO_4^{3-}] = 3,38 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}.$$

11. Să se arate dacă se formează precipitatul de clorură de plumb (II) dacă la o soluție 0,15M de azotat de plumb se adaugă un volum egal de soluție 0,5M de clorură de potasiu. $P_{SPbCl_2} = 2,3 \cdot 10^{-4}$

R. $[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1,68 \cdot 10^{-3} > P_S \Rightarrow$ se formează precipitatul.

12. Produsul de solubilitate al sulfatului de stronțiu este $3,6 \cdot 10^{-7}$. Se amestecă 10 mL soluție de sulfat de potasiu 10^{-3} M cu 15 cm³ soluție de clorură de stronțiu. Ce concentrație molară trebuie să aibă soluția de clorură de stronțiu pentru a se forma precipitatul la amestecare?

$$R. C_{SrCl_2} = 1,4 \cdot 10^{-3} M$$

13. Se amestecă 10 mL soluție de clorură de bariu 10^{-2} M cu 10 mL de soluție de acid sulfuric $5 \cdot 10^{-3}$ M. Amestecul se diluează cu apă

distilată până la un volum de 1 litru. Să se arate dacă mai există precipitat în soluția finală și să se calculeze concentrațiile ionilor de bariu în soluția finală. $P_{BaSO_4} = 1,5 \cdot 10^{-9}$

Rezolvare:

$$v = C_M \cdot V_S \Rightarrow v_{BaCl_2} = 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 10^{-4} \text{ moli}$$

$$\Rightarrow v_{H_2SO_4} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ moli}$$

$$C_M = \frac{v}{V_S} \Rightarrow [Ba^{2+}] = \frac{10^{-4}}{1} = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{5 \cdot 10^{-5}}{1} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-9} > P_S \Rightarrow \text{mai există precipitat.}$$

$$P_S = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = (10^{-4} - x)(5 \cdot 10^{-5}) = 1,5 \cdot 10^{-9} \Rightarrow x = 2,89 \cdot 10^{-5}$$

$$[Ba^{2+}] = 10^{-4} - x = 7,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

14. Să se calculeze solubilitatea clorurii de argint:

a) în apă;

b) într-o soluție $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de clorură de sodiu. $P_{AgCl} = 2 \cdot 10^{-10}$;

$$\text{R. a) } [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{P_S} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{b) } [Ag^+] = S' = \frac{P_S}{[Cl^-]} = 10^{-8} \text{ mol/L}$$

15. Să se calculeze produsul de solubilitate al hidrogenului sulfurat considerând că o soluție saturată are concentrația $0,1 \text{ M}$, iar valorile constantelor de aciditate pentru cele două trepte de ionizare sunt

$$K_{a1} = 10^{-7} \text{ și } K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{R. } P_S = [H_3O^+]^2 [S^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-21}$$

16. La patru volume soluție $0,005 \text{ M}$ de azotat de calciu se adaugă trei volume de soluție $0,05 \text{ M}$ de carbonat de amoniu.

Se formează precipitat? $P_{CaCO_3} = 4,7 \cdot 10^{-9}$

$$\text{R. } P_S = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = 6,12 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{se formează precipitat.}$$

17. De câte ori scade solubilitatea carbonatului de calciu, dacă pentru precipitare s-a adăugat un exces de 100% carbonat de amoniu, iar cantitatea stoichiometrică corespunde la 10 cm^3 soluție carbonat de amoniu de concentrație $0,05 \text{ M}$. Volumul final al soluției este 50 mL .

$$P_{CaCO_3} = 4,7 \cdot 10^{-9}$$

18.

Rezolvare:



$$P_S = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{P_S} = 6,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$v = C_M V_S = 0,05 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 0,001 \text{ moli } CO_3^{2-}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{v}{V_S} = \frac{0,001}{50 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$S = \frac{P_S}{[CO_3^{2-}]} = 2,35 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \frac{S}{S'} = 291,48$$

Solubilitatea carbonatului de calciu scade de $291,48$ ori.

V. Electrochimie

V.1 Reactii redox

1. Stabiliți coeficienții următoarelor ecuații chimice:

- $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{P} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KClO}_3 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{NH}_3 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
- $\text{CrI}_3 + \text{KOH} + \text{Cl}_2 = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KIO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{ZnO} = \text{MnO}_2 + \text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2. Stabiliți coeficienții următoarelor ecuații chimice, precizând agentul oxidant și agentul reducător:

- $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KClO} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{KCl} + \text{HBrO}_3$
- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} = \text{N}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NIS} + \text{HCl} + \text{KClO}_3 = \text{NiCl}_2 + \text{KCl} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
- $\text{NaCN} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaSCN}$
- $\text{Cu} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaI} = \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{-COOH} = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{CH}_3\text{-COONa} + \text{H}_2\text{O}$

3. Stabiliți coeficienții ecuațiilor de mai jos și precizați în care din ele apa oxigenată este agent oxidant și în care agent reducător:

- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 = \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KClO} = \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

4. Să se analizeze procesele redox de mai jos și să se stabilească coeficienții ecuațiilor:

- $\text{BaCl}_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cl}_2 + \text{PbSO}_4 + \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$
- $\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 = \text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr} = \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C} + \text{HNO}_3 = \text{CO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

5. Se consideră reacțiile exprimate prin următoarele ecuații:



Se cere:

- atașați că din reacția (1) poate rezulta un singur oxid al cromului și să i se stabilească formula;
- să se determine substanța $\text{K}_m\text{S}_n\text{O}_p$ dintre următoarele substanțe: K_2SO_3 , K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$;
- dacă în reacția (1) ar rezulta un oxid al azotului în loc de azot, este posibilă o astfel de reacție?

R a) Cr_2O_3 ; b) K_2SO_4 ; c) nu este posibilă o astfel de reacție.

6. Să se indice rolul clorului în reacțiile de mai jos:

- a) $KI + Cl_2 = I_2 + KCl$
 b) $I_2 + Cl_2 + H_2O = HCl + HIO_3$
 c) $H_2S + Cl_2 = S + HCl$
 d) $Cl_2 + NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$

7. Să se scrie produşii de reacţie şi să se stabilească coeficienţii.

- a) $FeCl_2 + Cl_2 =$
 b) $KI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$
 c) $Cu + H_2SO_4(\text{conc.}) =$
 d) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$
 e) $BaCl_2 + PbO_2 + H_2SO_4 =$
 f) $Pb + HNO_3(\text{conc.}) =$
 g) $K_2Cr_2O_7 + HCl =$
 h) $FeCl_3 + SnCl_2 =$
 i) $FeS_2 + O_2 =$
 j) $CuFeS_2 + O_2 =$

8. Bromul reacţionează cu acidul sulfuric şi rezultă acid bromhidric şi acid sulfuric.

Se cere:

- a) să se analizeze procesul redox;
 b) să se calculeze numărul de echivalenţi de acid sulfuric consumat dacă se obţin 100 mL soluţie acid sulfuric de concentraţie 52% ($\rho = 1,4 \text{ g/cm}^3$).

R. b) $e_{H_2SO_3} = 1,4857$

9. Sulfur este oxidat de acidul azotic la acid sulfuric, cu degajare de monoxid de azot.

Se cere:

- a) să se analizeze procesul redox;
 b) cantitatea de acid sulfuric obţinut dacă se porneşte de la 9,6 g sulf.

c) volumul de soluţie 0,1M ce se poate prepara din acidul sulfuric obţinut.

R. b) $m_{H_2SO_4} = 29,2 \text{ g}$; c) $V_s = 3 \text{ L } H_2SO_4 \text{ } 0,1M$.

10. Să se analizeze procesul de obţinere a clorului prin acţiunea dioxidului de mangan asupra acidului clorhidric. Ce volum de clor se obţine în condiţii normale, dacă se lucrează cu 1500 cm³ soluţie de acid clorhidric 1M?

R. $V = 8,4 \text{ L } Cl_2$

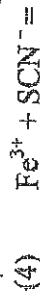
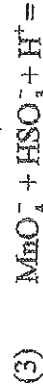
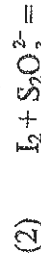
11. Un amestec format din azotat de potasiu şi cărbune în raport molar 4:5 dezvoltă prin explozie azot, dioxid de carbon şi carbonat de potasiu. Să se motiveze raportul molar ales şi să se calculeze volumul de azot, volumul de dioxid de carbon (în condiţii normale) şi masa de carbonat de potasiu, ce se obţin prin explozia a 92,8 g amestec.

R. $V_{CO_2} = 13,44 \text{ L}$; $V_{N_2} = 8,96 \text{ L}$; $m_{K_2CO_3} = 55,2 \text{ g}$

12. În reacţia dintre 300 mg permanganat de potasiu şi o soluţie a unui agent reductător se formează 151,3 mg compus gazos care ocupă în condiţii normale un volum de 106,3 mL. Să se stabilească ecuaţia reacţiei. (Nu se ia în considerare solubilitatea gazului în apă).

R. compusul gazos este O₂

13. Completaţi partea din dreapta a următoarelor ecuaţii care reprezintă procese chimice ce au loc în soluţii apoase cu schimbare de culoare. Stabiliţi şi coeficienţii ecuaţiilor:



Modificările de culoare ce se petrec în timpul acestor reacţii se notează cu litere de la A la D: A) violet \longrightarrow incolor;

B) galben \longrightarrow oranj; C) incolor \longrightarrow roşu; D) maron \longrightarrow incolor.

14. Stabiliți numerele de oxidare pentru:

- clor în: NaCl , Cl_2O_7 , NaClO , KClO_3 ;
- sulf în: H_2S , Na_2SO_3 , K_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{N}_2\text{S}_4\text{O}_6$;
- azot în: NH_4Cl , N_2O , N_2O_4 , NaNH_2 , NH_2OH , NaNO_2 , KNO_3 .

15. Care dintre ecuațiile de mai jos sunt ecuații ale unor reacții redox?

Stabiliți coeficienții fiecărei ecuații:

- $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + \text{CuCl}_2$
- $\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl}$
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- $\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{HCl} = \text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$
- $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$

16. Stabiliți numerele de oxidare ale elementelor din compuşii de mai jos:

- KCl , K_2O , CO_2 , PH_3 , PbO_2 ;
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$;
- MnO_2 , Mn_2O_3 , KMnO_4 , K_2MnO_4 ;
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$;
- Cr_2O_3 , CrCl_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- FeS_2 , CuFeS_2 , Fe_3O_4 .

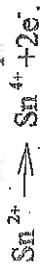
17. Acidul azotic este un agent oxidant important. În reacția cu metalele el reacționează diferit în funcție de natura metalului și de concentrația soluției acide. Analizați următoarele procese chimice:

- $\text{Hg} + \text{HNO}_3 = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ni} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{fierbere}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn} + \text{HNO}_3(30\%) = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Co} + \text{HNO}_3(\text{sol.f. diluată}) = \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn} + \text{HNO}_3(\text{sol. diluată}) = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

18. Chimia compușilor manganului este bazată în mare parte pe reacții redox. Stabiliți coeficienții următoarelor ecuații redox în care apar compuși ai manganului.

- $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{KMnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{MnO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$
- $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \xrightarrow{\text{topitură}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \xrightarrow{\text{topitură}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

19. Un amestec de clorură de staniu (II) și clorură de staniu (IV) are masa 486,5 g. În soluția obținută prin dizolvarea amestecului de săruri în apă se introduc 5,6 L dioxid de sulf (c.n.) și soluție de acid clorhidric, pentru realizarea următorului proces de oxidare:



Se cere:

- compoziția procentuală a amestecului de cloruri (% de masă);
- masa de dioxid de sulf care în prezența apei reduce ionii Sn^{4+} din soluția finală la ioni Sn^{2+} .

R. a) 19,52% SnCl_2 ; 80,47% SnCl_4 ; b) $m_{\text{SO}_2} = 128$ g.

20. Același număr de moli de clorat de potasiu, permanganat de potasiu și dicromat de potasiu se folosește pentru obținerea clorului. Determinați raportul dintre volumele de clor obținute.

R. 3 : 2,5 : 3

21. Sulfatul de fier (II) conține apă de cristalizare: $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pentru determinarea lui n se dizolvă 3 g din această sare în apă până la obținerea a 100 mL soluție. 10 mL din această soluție se titrează în mediu acid cu 10,8 mL soluție permanganat de potasiu 0,02M. Se cere:

- determinați valoarea lui n ;

b) calculați concentrația molară a soluției de sulfat de fier (II).

R. a) $n = 7$; b) $C = 0,103M$

22. Din 2 tone de pirită de puritate 60% se obține dioxid de sulf cu un randament de 80%. Dioxidul de sulf e transformat în trioxid de sulf și apoi în acid sulfuric obținându-se 1400 kg soluție de acid sulfuric de concentrație necunoscută. Pentru a-i stabili concentrația se tratează 100 g soluție cu clorură de bariu, obținându-se 233 g precipitat alb.

Se cere:

- să se scrie ecuațiile reacțiilor care au loc și să se stabilească coeficientii;
- să se determine randamentul cu care trioxidul de sulf a fost absorbit în apă.

R. $\eta = 87,5\%$

V.2 Seria potențialelor electrochimice

1. Într-o soluție de sulfat de cupru 2M se introduce o sărmă de aluminiu cu masa de 5 g. După reacție sărma cântărește 6,38g.

Se cere:

- masa aluminiului dizolvat și masa cuprului depus;
- volumul soluției de sulfat de cupru.

R. a) $m_{Al_{diz.}} = 0,54 \text{ g}$, $m_{Cu_{dep.}} = 1,92 \text{ g}$;

b) $V_s = 15 \text{ mL CuSO}_4 \text{ 2M}$

2. În 2000 g soluție de sulfat de cupru se introduce o lamă de fier cu masa de 246 g. După reacție lama cântărește 250 g.

Se cere:

- masa fierului dizolvat și masa cuprului depus;
- concentrația procentuală a soluției de sulfat de cupru.

120

Rezolvare:



$$\frac{m_{Fe(diz)}}{M_{Cu(dep)}} = \frac{E_{Fe}}{E_{Cu}} = \frac{7}{32} = \frac{7}{8}$$

$$m_{f(lamă)} = m_{Fe(diz)} + m_{Cu(dep)} \Leftrightarrow 250 = 246 - m_{Fe(diz)} + m_{Cu(dep)}$$

$$\Leftrightarrow -m_{Fe(diz)} + m_{Cu(dep)} = 4g$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -m_{Fe(diz)} + m_{Cu(dep)} = 4g \\ \frac{m_{Fe(diz)}}{m_{Cu(dep)}} = \frac{7}{8} \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} m_{Fe(diz)} = 28g \\ m_{Cu(dep)} = 32g \end{array} \right.$$

$$\frac{160gCuSO_4}{xg} = \frac{64gCu}{32g}; \quad x = 80gCuSO_4(pur)$$

$$m_d = 80gCuSO_4 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Rightarrow C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \Rightarrow C\% = 4\%$$

3. În 250 g soluție azotată de argint de concentrație = 20% s-a introdus o plăcuță de cupru pentru arginare. În soluția reziduală, azotatul de argint are o concentrație cu 3% mai mică decât în soluția inițială.

Se cere:

- concentrația procentuală a azotatului de cupru în soluția reziduală;
- care este condiția ca masa plăcuței de cupru să scadă dacă plăcuța se introduce într-o soluție de azotat a unui metal M a cărui masă atomică relativă este A?
- se dau metalele zinc, aluminiu și cadmiu. Din ce metal e făcută plăcuța dacă în cazul în care e introdusă într-o soluție de azotat de argint, după terminarea reacției se înregistrează o scădere minimă a masei plăcuței?

R. a) $C = 2,56\%$; b) $A_{Cu} > A_M$; c) Zn.

121

4. Într-un vas cu 500 mL de soluție 1M de azotat de argint se introduce o lamelă de aluminiu cu masa de 40,5 g. După un timp lamela cântărește 46,44 g.

Se cere:

- explicarea fenomenului ce a avut loc și scrierea ecuației reacției;
- masa de aluminiu conținută de lamelă după reacție;
- numărul de moli de azotat de argint din soluție după reacție.

R. b) $m_{Al} = 39,96$ g; c) $V_{AgNO_3} = 0,44$ moli.

5. 400 cm³ soluție de sulfat de cupru se împart în două volume egale V_1 și V_2 . În V_1 se introduce o lamelă de fier, iar în V_2 se precipită ioni Cu^{2+} cu hidroxid de sodiu și se aduce la fierbere.

Se cere:

- masa precipitatului format în V_2 , dacă după reacție masa lamelei de fier crește cu 0,8 g.
- concentrația molară a soluției de sulfat de cupru.

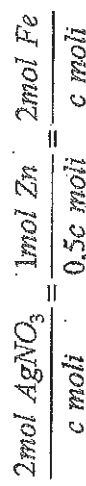
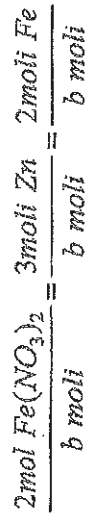
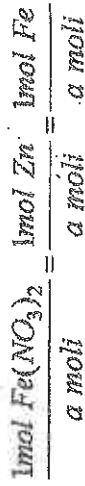
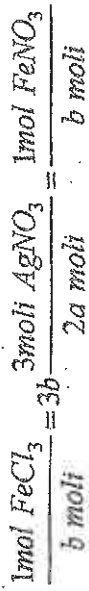
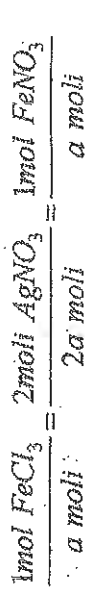
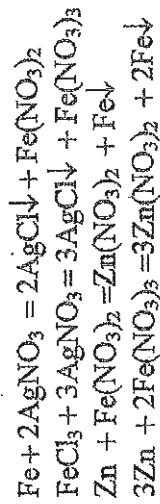
R. a) $m_{Cu(OH)_2} = 9,8$ g; b) $C_M = 0,5$ M.

6. Unei soluții care conține 28,95 g amestec de cloruri ale fierului I se adaugă 600 mL soluție de azotat de argint 1M. După filtrarea precipitatului în filtrat se introduce o plăcuță de zinc. După un timp masa plăcuței se mărește cu 2,5 g, în soluție regăsindu-se numai ioni Zn^{2+} .

Se cere:

- raportul molar $FeCl_3 : FeCl_2$ din amestecul inițial de cloruri;
- procentul masic de clorură de fier (III) în amestecul inițial de cloruri.

Rezolvare:



$$m_{FeCl_3} = 127$$

$$m_{FeCl_3} = 162,5 \quad 127a + 162,5b = 28,95$$

$$m_{am} = 28,95$$

$$V = C_M V_s(L) \Rightarrow V_{AgNO_3} = 0,6 \text{ moli}$$

$$2a + 3b + c = 0,6$$

$$m_{(plăcuță)} = m$$

$$m_{(plăcuță)} = m - m_{Zn(diz)} + m_{Fe(dep)} + m_{Ag(dep)}$$

$$\Delta_m = m_f - m_i = 2,5 \text{ g.}$$

$$-(a + 1,5b + 0,5c) 65 + (a + b) 56 + 108c = 2,5 \Leftrightarrow -9a - 41,5b + 75,5c = 2,5$$

$$\begin{cases} 127a + 162,5b = 28,95 \\ 2a + 3b + c = 0,6 \\ -9a - 41,5b + 75,5c = 2,5 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 0,1 \text{ moli} \\ b = 0,1 \text{ moli} \\ c = 0,1 \text{ moli} \end{cases}$$

$$FeCl_3 : FeCl_2 = a : b = 1 : 1 \text{ (raport molar)}$$

$$\% \text{FeCl}_3 = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{m_{\text{am}}} \cdot 100 = \frac{0,1 \cdot 162,5}{28,95} \cdot 100 = 56,13\% \text{ (% de masă)}$$

7. Un cui de fier cu masa de 40 g își modifică masa cu 2% în urma reacției cu o soluție de sulfat de cupru. Știind că s-au folosit 200 g soluție de sulfat de cupru, iar soluția finală nu mai conține ioni Cu^{2+} , ce concentrație a avut soluția de sulfat de cupru? Ce cantitate de cupru s-a depus pe cuiul de fier?

$$R. C = 8\%; m_{\text{Cu dep.}} = 6,4 \text{ g.}$$

8. Folosind seria potențialelor electrochimice, să se arate dacă reacțiile de mai jos sunt posibile. Să se scrie corect cele greșite.

- $2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})} = \text{CuO} + \text{H}_2$
- $\text{Ag} + \text{HCl} = \text{AgCl} + 1/2\text{H}_2$
- $\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgSO}_4 + \text{H}_2$
- $\text{Fe} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$

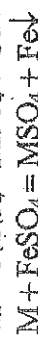
9. Două plăcuțe metalice confecționate din același metal, au aceeași masă m . Una din plăcuțe se introduce în soluție de sulfat de cupru, iar cealaltă în soluție de sulfat de fier (II). După un timp se constată că masa plăcii introduse în soluția de sulfat de cupru crește cu 13,(3)%, iar masa celei de-a doua plăcuțe crește cu 10,(6)%. Scăderea concentrației molare a ambelor soluții este aceeași.

Se cere:

a) din ce metal e confecționată plăcuța;

b) care este echivalentul chimic al metalului dacă acesta este divalent.

Rezolvare:



$m_{\text{plăcuță}} = m$; $m_{\text{M(diz)}} = m_{\text{H}_2\text{M(diz)}} = x$ g (scăderea concentrației molare a ambelor soluții este aceeași).

$$\frac{x}{m_{\text{Cu(dep)}}} = \frac{E_M}{32} \quad (1)$$

$$m_{\text{plăcuță}} = m - x + m_{\text{Cu(dep)}} = m + \frac{13,(3)}{100} \cdot m \Rightarrow m_{\text{Cu(dep)}} \cdot x = \frac{13,(3)}{100} \cdot m$$

$$(2) \quad \frac{x}{m_{\text{Fe(dep)}}} = \frac{E_M}{28}; \quad (3)$$

$$m_{\text{plăcuță}} = m - x + m_{\text{Fe(dep)}} = m + \frac{10,(6)}{100} \cdot m \Rightarrow m_{\text{Fe(dep)}} \cdot x = \frac{10,(6)}{100} \cdot m$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă $\frac{32x}{E_M} - x = \frac{13,(3)}{100} \cdot m$ (5)

Din relațiile (3) și (4) rezultă $\frac{28x}{E_M} - x = \frac{10,(6)}{100} \cdot m$ (6)

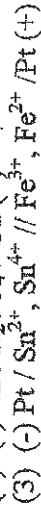
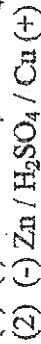
Împărțind membru cu membru, relația (5) la relația (6) obținem:

$$\frac{E_M}{28x} = \frac{13,(3)}{10,(6)} \Rightarrow \frac{32 - E_M}{28 - E_M} = 1,25 \Rightarrow E_M = 12; E_M = \frac{A}{2} \Rightarrow A = 24$$

Metalul este magneziul.

V.3 Elemente galvanice

1. Se dau următoarele elemente galvanice:

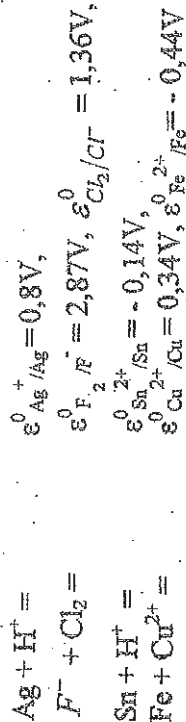


$$m = \frac{A}{nF} \cdot I \cdot t \Rightarrow I = \frac{m \cdot n \cdot F}{A \cdot t} \Rightarrow I = 3,335A$$

5. Se dă un element galvanic cupru-argint, cu electrozii cufundați în soluții de azotați, în condiții standard. Se cere:
- forța electromotoare a pilei;
 - să se explice funcționarea pilei.

$$R. E^{\circ} = 0,46V$$

6. Se dau procesele:



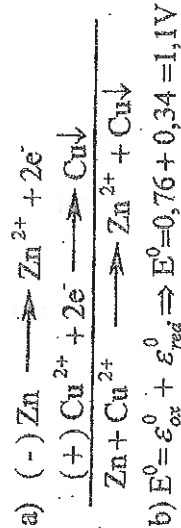
Care dintre procesele de mai sus sunt spontane?

7. Se consideră pila Daniell.

Se cere:

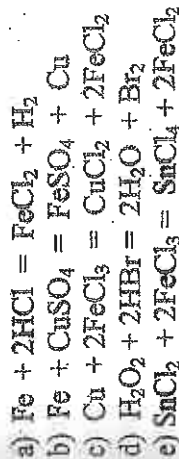
- ecuațiile ce au loc la electrozi;
- forța electromotoare a pilei: $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0,34V, \varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76V$
- știind că masa plăcii de zinc s-a micșorat cu 6,5g, cu cât a crescut masa plăcii de cupru?

Rezolvare:



Se cere:

- procesele care au loc la electrozi;
 - să se scrie ecuația reacției generatoare de curent.
2. Să se reprezinte simbolice pilele care au la bază reacțiile:



3. Să se reprezinte simbolice pilele:

- Daniell;
- Volta;
- Leclanché;
- Acumulatorul cu plumb;

4. Se dă un element galvanic aluminiu-cupru. La funcționarea acestui element anodul pierde, în condiții standard, 1,12 g din masa sa, în timp de o oră.

Se cere:

- să se scrie procesele ce au loc la electrozi și să se reprezinte simbolice pila;
- să se scrie ecuația reacției generatoare de curent;
- intensitatea curentului electric.

Rezolvare:

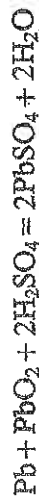


$$c) \frac{m_{Zn}}{m_{Cu}} = \frac{E_{Zn}}{E_{Cu}} \Rightarrow m_{Cu} = 6,4g$$

8. De ce atunci când pila Volta nu se utilizează la alimentarea unui consumator electric, electrozii trebuie scoși din soluția de acid sulfuric? Aceeași precauție trebuie luată și în cazul pilei Daniell?

9. Ce cantitate de dioxid de plumb se află într-un acumulator cu plumb având tensiunea de 12 V și capacitatea de 48 Ah, dacă se descompune la descărcare 90% din masa activă? (Tensiunea electromotoare a unui element din acumulatorul cu plumb este 2V).

Rezolvare:



$$m = \frac{A}{nF} \cdot Q \Rightarrow m_{Pb} = 185,33g$$

$$\frac{m_{Pb}}{m_{PbO_2}} = \frac{E_{Pb}}{E_{PbO_2}} \Rightarrow m_{PbO_2} = 213,985g$$

$$m_{PbO_2(\text{total})} = 6 \cdot 213,985 = 1283,913g = \frac{90}{100} \cdot m_{\text{activă}}$$

$$m_{\text{activă}} = 1426,56g PbO_2$$

10. Acumulatorul cu plumb are electrolitul o soluție de acid sulfuric cu densitatea 1,29 g/cm³ și concentrația C₁ = 38%. La descărcare densitatea soluției nu trebuie să scadă sub 1,105 g/cm³ și concentrația soluției sub C₂ = 15%.
Se cere:

- ecuația reacției globale la încărcare;
- cantitatea de acid sulfuric consumat pentru a produce 134,03 Ah;
- masa de apă rezultată în condițiile punctului b);
- creșterea volumului electrolitului într-un ciclu de încărcare completă a acumulatorului de 134,4 Ah.

Rezolvare:



$$b) m = \frac{A}{nF} \cdot Q \Rightarrow m_{Pb} = 517,5g$$

$$\frac{m_{Pb}}{m_{H_2SO_4}} = \frac{A_{Pb}}{2M_{H_2SO_4}} \Rightarrow m_{H_2SO_4} = 490g \text{ (consumat)}$$

$$\frac{m_{Pb}}{m_{H_2O}} = \frac{A_{Pb}}{2M_{H_2O}} \Rightarrow m_{H_2O} = 90g$$

$$d) m = \frac{A}{nF} \cdot Q \Rightarrow m_{Pb} = 518,937g$$

$$\frac{m_{Pb}}{m_{H_2SO_4}} = \frac{A_{Pb}}{2M_{H_2SO_4}} \Rightarrow m_{H_2SO_4} = 491,36g \text{ (format)}$$

$$\frac{m_{Pb}}{m_{H_2O}} = \frac{A_{Pb}}{2M_{H_2O}} \Rightarrow m_{H_2O} = 90,25g \text{ (consumată)}$$

$$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100; 15 = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \Rightarrow m_d = \frac{15m_s}{100} \quad (1)$$

$$38 = \frac{m_d + 491,36}{m_s - 90,25 + 491,36} \cdot 100 \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă: m_s = 1473,64 g soluție 15%

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} \Rightarrow V_s = 1333,61cm^3$$

$$m'_s = 1473,64 - 90,25 + 491,36 = 1874,75g \text{ soluție } 38\%$$

$$V'_s = 1453,29cm^3$$

$$\Delta V = V'_s - V_s = 119,68cm^3$$

11. Se poate păstra o soluție de sulfat de fer (III) 1M într-un vas de fier? Dar într-un vas de nichel? Se curso:

$$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^0 = -0,77V, \quad E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = 0,44V, \quad E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = 0,25V$$

12. În pila Volta se observă degajarea unui gaz în timpul funcționării. Se cere:

- să se prezinte procesele ce au loc și să se determine volumul de gaz degajat timp de o oră ($t = 25^\circ C$, $p = 1 \text{ atm}$), dacă intensitatea curentului generat este 965 mA;
- ce fenomene au loc atunci când pila este străbătută de un curent electric de sens contrar celui generat (prin conectarea la o sursă exterioră)? Se mai observă degajarea de gaz? Despre ce gaz este vorba și ce constatări puteți face cu privire la volumul de gaz degajat în aceleași condiții ca la punctul a).

R. $V = 439,848 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$.
13. Pentru a reduce stibiul din clorura de stibiu (III) se va folosi fier sau clorură de fier (II)? Scrieți celula galvanică corespunzătoare și determinați valoarea forței electromotoare.

$$E_{Sb^{3+}/Sb}^0 = 0,1V, \quad E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44V, \quad E_{Fe^{3+}/Fe}^0 = 0,77V$$

$$R. Fe; E^0 = 0,54 V.$$

14. După un timp de funcționare a unei pile Daniell se constată că masa plăcii anodice a scăzut cu 0,9795 g.

Se cere:

- cantitatea de electricitate debitată de pilă;
- cu cât a crescut masa plăcii catodice?

$$R. a) Q = 2908,36 C; b) m = 0,9644 g.$$

V.4 Electroliza

1. Se supun electrolizei:

- NaCl - topitură;
- NaCl - soluție;
- KI - soluție;
- $CuSO_4$ - soluție, cu electrozi inerti;
- $CuSO_4$ - soluție, cu electrozi activi de cupru.

Se cere:

- scrieți procesele ce au loc la electrozi în fiecare caz;
- precizați în care cazuri, atunci când electroliza are loc în soluție, pH-ul soluției se modifică; pH-ul crește sau scade?

2. Topitura unei sări de magneziu se electrolizează folosind un curent de 1,5 A, timp de zece minute. La catod se depun 112 mg magneziu. Care este echivalentul electrochimic al magneziului?

$$R. K = 0,1243 \text{ mg/C}.$$

3. La trecerea unui curent de 5 A timp de 9 minute, prin soluția sării unui metal trivalent, se separă 1,07 g metal. Care este masa atomică a metalului?

$$R. A = 114,7; \text{In}$$

4. Să se determine intensitatea curentului electric știind că:

- în 10 minute, dintr-o soluție de azotat de argint se depune 1g argint;
- în 4 ore, dintr-o soluție de sulfat de cupru se depun 10g cupru;
- în 90 minute, dintr-o soluție de sulfat de cupru se depun 2,451 g cupru.

$$R. a) I = 1,49A; b) I = 2,09A; c) I = 1,37 A.$$

5. Ce cantitate de metal se depune la catod știind că:

- un curent de 2 A, trece 1h și 40 minute printr-o soluție de sulfat de nichel;
- prin soluția de sulfat de cupru trec 30000 C.

R. a) 3,66 g Ni; b) 9,95 g Cu
6. La trecerea aceleiași cantități de electricitate prin soluții de azotat de argint și azotat de crom (III), în prima celulă de electroliză se depun 1,2g argint. Ce cantitate de crom se depune în cea de-a doua celulă de electroliză?

$$R. m = 0,1925g Cr$$

7. Care este echivalentul electrochimic al fierului, dacă, în două celule de electroliză legate în serie, una conținând o sare de fier, iar cealaltă o sare a cromului (III), s-au obținut în același timp 2,6g crom și 2,8g fier.

Rezolvare:

$$\frac{m_{Fe}}{m_{Cr}} = \frac{E_{Fe}}{E_{Cr}} \Rightarrow E_{Fe} = 18,66; \quad K = \frac{E}{F} \Rightarrow K_{Fe} = 0,1933 \text{ mg/C}$$

8. Prin electroliza apei timp de 5 ore se obțin 66 m³ (c.n.) gaz exploziv. Calculați:
a) intensitatea curentului electric folosit;
b) masa de apă supusă electrolizei.

R. a) $I = 21061,5 \text{ A}; \text{ b) } m = 35,35 \text{ Kg H}_2\text{O}.$

9. La electroliza unei soluții de sulfat de cupru se depun 6,4 g cupru consumându-se 10 Ah. Să se calculeze randamentul de curent.

R. $\eta = 53,6\%$

10. La rafinarea electrolitică a cuprului se depun 220 g cupru în 4 ore la o intensitate a curentului electric de 52,1 A. Să se determine randamentul de curent.

R. $\eta = 88,43\%$

11. La electroliza unei soluții de clorură de fier timp de 2 ore, se depun 4,17g fier. Știind că randamentul de curent este 75% și intensitatea curentului electric este 4 A, să se afle starea de oxidare a fierului în clorura respectivă.

Rezolvare:

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 \Rightarrow m_t = 5,56g \text{ Fe}$$

$$m = \frac{A}{nF} \cdot I \cdot t \Rightarrow n = \frac{A \cdot I \cdot t}{mF} \Rightarrow n = 3; \quad \text{Fe(III); FeCl}_3$$

12. Se supun electrolizei 1000 cm³ soluție 0,01M de hidroxid de potasiu timp de 20 ore, cu un curent constant de intensitate 1 A, între doi electrozi de platină. Care sunt volumele, în condiții normale, de hidrogen, respectiv oxigen ce se obțin? Cum se schimbă pH-ul soluției datorită electrolizei?

Rezolvare:

$$m = \frac{A}{nF} \cdot I \cdot t \Rightarrow m_{H_2} = 0,746 \text{ g}$$

$$v = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V_{H_2} = 8,36 \text{ L (c.n.)}$$



$$\frac{2M_{H_2O}}{xg} = \frac{2M_{H_2}}{0,746g} = \frac{22,4L O_2}{yL} \quad y = 4,18 \text{ L } O_2$$

$$x = 6,717g \text{ H}_2O$$

(electrolizată)

Înainte de electroliză: $[HO^-] = C_{NaOH} = 0,01 \text{ mol/L} \Rightarrow pOH = 2 \Rightarrow pH = 12$

După electroliză: $v_{NaOH} = C_M \cdot V(S) = 10^{-3} \text{ moli}$

$$V_{H_2O(\text{electrolizata})} = \frac{m}{\rho} = 6,717 \text{ cm}^3$$

$$V_{s_f} = V_{s_i} - V_{H_2O(\text{electrolizata})} = 93,283 \text{ cm}^3$$

$$[HO^-]_f = C_{fNaOH} = \frac{10^{-3}}{93,283 \cdot 10^{-3}} = 0,0107 \text{ mol/L}$$

$$pOH = 1,97 \Rightarrow pH_f = 12,03.$$

13. La electroliza unei topituri de clorură metalică se consumă 40,2Ah. O zecime din cantitatea de metal alcalin obținută se pune în

294,3 g apă și se formează o soluție de concentrație 2,8%. Să se determine cantitatea de halogenură electrolizată.

$$R. m = 111,75 \text{ g KCl}$$

14. Se dizolvă 5g azotat de argint în 50 g apă distilată. Prin soluția obținută se trec 1930 C. Descrieți procesele ce au loc și determinați compoziția soluției după încetarea electrolizei.

$$R. C = 3,11\%$$

15. Cât timp trebuie să treacă un curent cu intensitatea de 10A între doi electrozi de platină în 200 g soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 6%, pentru ca soluția să devină de concentrație 8%?

Rezolvare:

$$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \Rightarrow m_d = 12 \text{ g NaOH}; m_d = m_{d'} = 12 \text{ g NaOH}$$

$$C_f = 8\% \Rightarrow m_{s'} = 150 \text{ g soluție NaOH}$$

$$m_{H_2O} (\text{electrolizat}) = m_{s'} - m_{s_f} = 50 \text{ g}$$



$$\frac{2M_{H_2O}}{50 \text{ g}} = \frac{2M_{H_2}}{x \text{ g}} \Rightarrow x = 5,555 \text{ g } H_2$$

$$m = \frac{A}{nF} \cdot I \cdot t \Rightarrow t = \frac{m \cdot nF}{A \cdot I} \Rightarrow t = 53605,75 \text{ s} = 14,89 \text{ h}$$

16. Un conductor metalic cu lungimea de 50 cm și diametrul de 5 mm se niclează. Să se determine grosimea stratului de nichel depus ($\rho_N = 8,8 \text{ g/cm}^3$), dacă curentul cu o intensitate de curent de 0,1 A/cm² trece prin electrolizor o oră.

Rezolvare:

Suprafața conductorului este $S = \pi dl$.

Densitatea de curent este $\frac{I}{S}$.

Volumul ocupat de cantitatea de nichel depusă este $V = m/\rho$.

Grosimea stratului de nichel este $\delta = V/S$.

$$\delta = V/S = \frac{m}{\rho \cdot S} = \frac{A}{\rho \cdot n \cdot F \cdot \rho} \cdot I \cdot t \Rightarrow \delta = 0,12 \text{ mm}$$

17. O piesă metalică trebuie nichelată cu un strat de 0,3 mm grosime. Suprafața piesei este de 100 cm², iar densitatea nichelului este 8,8 g/cm³. Cât timp este necesar să treacă un curent de 3 A prin soluția sării de nichel, dacă randamentul de curent este 90%?

$$R. t = 9,19 \text{ h}$$

18. Într-o celulă electrolitică se face separarea fierului dintr-o soluție de clorură de fier (II) la un curent constant de 3 A. Cât trebuie menținută electroliza pentru a obține o depunere catodică de 10 g? Cât timp este necesar pentru a depune 10 g Fe la același curent, dacă se folosește ca electrolit clorură de fier (III)?

$$R. t_1 = 3,19 \text{ h}; t_2 = 4,786 \text{ h}$$

19. Dintr-o soluție de clorură de sodiu au fost obținuți 120 cm³ clor în 6 minute. Presiunea în vasul de culegere a clorului este 10000 N/m² și temperatura de 20°C. Calculați intensitatea curentului necesară producerii clorului și cantitatea de acid clorhidric ce se poate obține cu o cantitate corespunzătoare de hidrogen.

$$R. I = 0,265 \text{ A}; V_{HCl} = 9,85 \cdot 10^{-4} \text{ moli}$$

20. S-au supus electrolizei 0,5 L soluție azotat de argint la o intensitate a curentului de 5,79 A. După 8 minute și 20 de secunde se oprește electroliza și în soluția rămasă se introduce o plăcuță de zinc care la sfârșitul reacției cântărește cu 1,506 g mai mult. Se cere:

- a) molaritatea soluției de azotat de argint supusă electrolizei;
b) molaritatea soluției la oprirea electrolizei.

R. a) $C_M = 0,1$ M; b) $C_M = 0,04$ M.

21. La electroliză în topitură a 22,2 g amestec echimolar de bromuri alcaline după 40 de minute, se depun la catod ambele metale. Se folosește în acest scop un curent de 4 A la un randament de curent de 80,417%. Dacă raportul masiv al bromurilor alcaline în amestecul supus electrolizei este egal cu 1:1,1553, atunci:

- a) formulele chimice ale bromurilor alcaline sunt: 1) NaBr și KBr;
2) LiBr și NaBr;
3) KBr și LiBr.

b) amestecul de metale depus la catod (în urma electrolizei) are masa de: 1) 10,111 g;

- 2) 6,2 g;
3) 18,789 g.

c) amestecul de metale depus la catod este: 1) echimolar;

- 2) echimasic;
3) conține 62,903% K.

d) amestecul de bromuri alcaline este:

- 1) echimolar;
2) echimolar;
3) conține 53,604% KBr.

R. a) 1); b) 2); c) 1); d) 2) și 3).

22. O soluție apoasă de azotat de argint se electrolizează cu un curent de 23,7 A timp de 754 secunde, folosind electrozi de argint. Raportul dintre diferențele maselor electrozilor înainte și după electroliză este

$$1 : 3. (\text{Inițial } m_{\text{anod}} > m_{\text{catod}})$$

Se cere:

a) cu câte grame crește în urma electrolizei diferența dintre masele electrozilor de argint;

b) după electroliză unul din electrozi se dizolvă integral în 6 g soluție cu $C = 64,9\%$, rezultând o soluție de sare, iar celălalt electrod se cântărește. Care au fost masele celor doi electrozi de argint înainte de electroliză? Dar după electroliză?

Rezolvare:

$$a) m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \Rightarrow m_{Ag} = 20 \text{ g (depus)}$$

$$m_{\text{anod}} = x \text{ g}$$

$$m_{\text{catod}} = y \text{ g}$$

$$\text{Inițial: } m_{\text{anod}} > m_{\text{catod}} \Rightarrow m_{\text{anod}} - m_{\text{catod}} = x - y$$

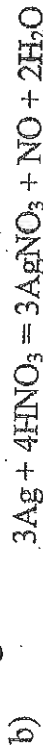
$$\text{Final: } \left. \begin{array}{l} m_{\text{catod}} = (y + 20) \text{ g} \\ m_{\text{anod}} = (x - 20) \text{ g} \end{array} \right\} \Rightarrow m_{\text{catod}} - m_{\text{anod}} = y - x +$$

$$\frac{x - y}{y - x + 40} = \frac{1}{3} \Rightarrow x - y = 10 \quad (1)$$

$$\Delta m_i = x - y = 10 \text{ g}$$

$$\Delta m_f = y - x + 40 = 30 \text{ g}$$

$\Delta m_f - \Delta m_i = 20 \text{ g} \Rightarrow$ diferența dintre masele electrozilor crește cu 20 g.



$$m_d = \frac{C \cdot m_s}{100} = 3,894 \text{ g } HNO_3;$$

$$\frac{3 \cdot 108 \text{ g } Ag}{a} = \frac{4 \cdot 63 \text{ g } HNO_3}{3,894 \text{ g}} \Rightarrow a = 5 \text{ g } Ag$$

$$a = 5 \text{ g } Ag$$

$$m_{f \text{ catod}} = y + 20 \Rightarrow m_{f \text{ anod}} = 5 \text{ g}$$

$$m_{f \text{ anod}} = x - 20$$

Initial: $m_{\text{anod}} = 25 \text{ g}$

$m_{\text{catod}} = 15 \text{ g}$

Final: $m_{\text{anod}} = 5 \text{ g}$

$m_{\text{catod}} = 35 \text{ g}$

V.5 Coroziunea metalelor

1. Ce masă va pierde un rezervor din fier supus coroziunii electrochimice, dacă, în timp de un an, intensitatea curentului de dizolvare anodică a fost de 0,75 mA.

R. $m_{\text{Fe}} = 6,86 \text{ g}$

2. În urma coroziunii unei bare de zinc într-o soluție de hidroxid de sodiu 3M s-au degajat 2,2 mL hidrogen (c.n.). Să se scrie ecuația reacției de coroziune și să se calculeze cantitatea de zinc corodată.

R. $m_{\text{Zn}} = 6,38 \text{ mg}$

3. Din punct de vedere al coroziunii, la construcția unei nave ce metale se vor folosi pentru prinderea chilei de vas: butoane de cupru sau de fier, admitând că rezistența lor mecanică este aceeași.

R. Cu

4. Pentru a proteja fierul de coroziune în mediu acid se fixează pe suprafața lui o bară de zinc.

a) scrieți ecuațiile proceselor chimice care au loc înainte de fixarea barei de zinc și după fixarea ei;

b) calculați cantitatea de fier corodat până la fixarea barei de zinc, presupunând că volumul de gaz degajat, în condiții normale, poate reduce 3,54g oxid de cupru.

R. b) $m_{\text{Fe}} = 2,478 \text{ g}$

5. Ce depunere electrolitică asigură o rezistență sporită la coroziunea fierului: una de zinc sau una de cupru?

R. Zn

6. O probă de nichel și una de zinc se găsesc sub acțiunea corozivă a unei soluții de acid sulfuric. Suprafața probei de zinc este de 30 cm², iar cea a probei de nichel de 25 cm². Din reacția zincului cu acid sulfuric, se degajă 3,4 mL hidrogen în 30 minute iar în cazul nichelului volumul de hidrogen este 4,6 mL în 180 minute (volumele de gaz sunt măsurate în condiții normale). Să se calculeze viteza de coroziune a celor două metale în condițiile date.

R. $v_{\text{cor (Ni)}} = 2,69 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ min}$; $v_{\text{cor (Zn)}} = 1,096 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ min}$

7. Prin ruginirea unei plăcuțe de fontă ce conține 5% carbon, masa acesteia crește cu 33 g.

Se cere:

a) masa plăcuței înainte și după ruginire, considerând că doar 50% din fier s-a transformat în rugină,

b) timpul cât a durat ruginirea, în ipoteza că în fiecare secundă atomii de fier puneau în libertate $3,8178 \cdot 10^{16}$ electroni pentru a trece la Fe^{2+} . (1 an = 365 zile și 6 ore)

R. a) $m_i = 117,8447 \text{ g}$; $m_f = 150,8447 \text{ g}$ b) $t = 1 \text{ an}$

8. În procesul de coroziune a unei plăci de fier s-a determinat un curent de dizolvare anodică egal cu 0,5 mA. În cât timp bara de fier va pierde un gram?

R. 79,77 zile

Bibliografie

1. M. Andruh și R. Cimpoia – *Probleme de chimie pentru concurs*, Societatea de Științe Fizice și Chimice din R.S.R., 1978;
2. N. Demian și colaboratori – *Aplicații și probleme de chimie generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980;
3. I. Ionescu și colaboratori – *Aplicații și probleme de chimie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983;
4. V. Isac și A. Onu – *Chimie fizică*, Editura "Știința", Chișinău, 1995;
5. M. Iușuț – *Probleme de chimie generală și anorganică*, Editura Tehnică, București, 1981;
6. V. Isac și N. Hurdac – *Cinetică chimică și cataliză*, Editura "Știința", Chișinău, 1994;
7. P. Budrugaș și M. Niculescu – *Exerciții și probleme de chimie*, Editura de Vest, Timișoara, 1994;
8. V. T. Mărculeț și L. Stoica – *Aplicații de calcul în chimia generală și anorganică*, Editura Tehnică, București, 1981;
9. G. Niac și colaboratori – *Formule, tabele, probleme de chimie - fizică*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1984;
10. V. Croitoru și colaboratori – *Aplicații și probleme de chimie analitică*, Editura Tehnică, București, 1983;
11. O. Landauer și colaboratori – *Probleme de chimie-fizică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982;
12. A. Onu și C. Beldie – *Termodinamică chimică. Aplicații numerice*, Editura Junimea, Iași, 1987;
13. F. Daneș și S. Daneș – *Echilibrul chimic și calcularea lui*, Editura Tehnică, București, 1983;
14. P. W. Atkins – *Tratat de chimie fizică*, Editura Tehnică, București, 1996 (traducere din limba engleză);
15. P. W. Atkins și C. A. Trapp – *Exerciții și probleme rezolvate de chimie fizică*, Editura Tehnică, București, 1997 (traducere din limba engleză);
16. A. Parotă și A. D. Vadile – *Probleme de chimie aplicată*, Editura Tehnică, București, 1988;
17. Margareta Tomescu, Lucia Ciohodaru – *Aplicații de calcul chimic pentru ingineri*, Editura Tehnică, București, 1983.

Cuprins

<u>Argument</u>	5
<u>II. Legile chimiei</u>	5
II.1. Legea conservării masei substanțelor	5
II.2. Legea proporțiilor definite	8
II.3. Legea proporțiilor multiple	13
II.4. Legea proporțiilor echivalente	16
II.5. Legea volumelor constante	20
<u>III. Termodinamică</u>	25
III.1. Variația de entalpie în reacțiile chimice	25
III.2. Variația de entalpie și energia de legătură	31
III.3. Legea lui Hess	33
III.4. Căldura de combustie. Puterea calorică	37
III.5. Căldura de dizolvare. Căldura de neutralizare	41
<u>III. Cinetica reacțiilor chimice</u>	45
III.1. Viteza medie de reacție	45
III.2. Influența concentrației asupra vitezei de reacție	47
<u>IV. Echilibrul chimic</u>	57
IV.1. Generalități	57
IV.2. Echilibre în sisteme omogene gazoase	59
IV.2.1. Reacții fără variația numărului de moli	59
IV.2.2. Reacții cu variația numărului de moli	65
IV.3. Factori care influențează echilibrul chimic	77
IV.4. Echilibre protolitice în soluții de acizi, baze și săruri	81
IV.4.1. Acizi, pH, K_a . Calculul pH-ului în soluții de acizi	81

IV.4.2. Baze, pOH , K_b . Calculul pH-ului în soluții de baze	90
IV.4.3. Reacția de neutralizare	93
IV.4.4. Hidroliza sărurilor	96
IV.4.5. Soluții tampon	103
IV.5. Echilibre în soluții apoase de complexe	105
IV.6. Echilibre de solubilitate	108

<u>V. Electrochimie</u>	114
V.1. Reacții redox	114
V.2. Seria potențialelor electrochimice	120
V.3. Elemente galvanice	125
V.4. Electroliza	130
V.5. Coroziunea metalelor	138
<u>Bibliografie</u>	140