

N 516 459

MIHAIL CONTINEANU

LUCRĂRI PRACTICE  
DE  
CINETICA STĂRILOR DE AGREGARE  
ȘI CINETICA CHIMICĂ

Editura Universității din București  
– 1999 –



BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITARĂ  
București

Cota IV 516459  
Inventar C1999905393

**MIHAIL CONTINEANU**

**LUCRĂRI PRACTICE  
DE  
CINETICA STĂRILOR DE AGREGARE  
ȘI CINETICA CHIMICĂ**

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI**

**- 1998 -**

IV 516 459

669/99

Referenți științifici: **Prof. dr. doc. E. SEGAL**  
**Prof. dr. doc. Tatiana ONCESCU**

**B.C.U. București**



C199905393

**© Editura Universității din București**  
**Șos. Panduri 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84**

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale**  
**CONTINEANU, MIHAIL.**

**Lucrări practice de cinetica stărilor de agregare și**  
**cinetică chimică / Mihail Contineanu. - București, Editura**  
**Universității din București, 1999**

**68 p; 28 cm.**

**Bibliogr.**

**ISBN 973-575-353-7**

**54-1(075.8)(076.5)**

## CUPRINS

Prefață.....	pg. 5
1. Determinarea vâscozității cu vascozimetrul Ostwald.....	pg. 7
2. Determinarea gradului de asociere a moleculelor de apă din măsurători de tensiune superficială.....	pg. 11
3. Determinarea variației tensiunii superficiale cu concentrația, prin metoda picăturilor (stalagmometrică).....	pg. 17
4. Determinarea vâscozității, cu vascozimetrul Höppler.....	pg. 25
5. Vâscozimetrul Engler.....	pg. 30
6. Dependența vitezei de reacție de concentrație. Determinarea ordinului de reacție.....	pg. 33
7. Cinetica reacției apei oxigenate cu iodura de potasiu în mediu acid.....	pg. 36
8. Cinetica iodurării acetonei în mediu acid.....	pg. 41
9. Determinarea spectrofotometrică a vitezei de descompunere a complexului oxalo-manganic.....	pg. 44
10. Cinetica descompunerii apei oxigenate. Efectul catalitic promotor și inhibitor asupra vitezei de descompunere a apei oxigenate.....	pg. 49
11. Cinetica inversiei zaharozei.....	pg. 54
12. Cinetica hidrolizei alcaline a acetatului de etil.....	pg. 59
13. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.....	pg. 63
Bibliografie.....	pg. 67



## PREFATA

Prezentul caiet de lucrări practice conține 13 lucrări de laborator de teoria stărilor de agregare și cinetică chimică. El se adresează în special studenților de anul III de la secția fizico-chimice, cărora le predau și cursul.

Textul lucrărilor a fost redactat având în vedere situația reală a desfășurării activității didactice și anume aceea că studentul trebuie să efectueze lucrarea practică neconcordant cu materia predată la curs, deci fără a avea parcurse noțiunile teoretice necesare înțelegerii conținutului acestora. Din acest motiv, activitatea de laborator prezintă dificultăți de înțelegere chiar pentru studenții buni și în final aceasta face ca eficiența ei să fie mult diminuată.

Pentru ca studentul să nu efectueze mecanic lucrarea de laborator, după o rețetă și pentru ca această activitate să fie eficientă, am considerat că este necesar ca la redactarea textului fiecărei lucrări să se țină seama de o serie de cerințe pe care le justific în continuare.

Fiecare lucrare începe cu o prezentare teoretică care, în funcție de specificul ei conține: fie explicarea fenomenelor, cu legile respective, fie comentariul mecanismului reacțiilor implicate.

Necesitatea existenței părții teoretice și a modului explicit de prezentare se impune în condițiile în care la Facultatea de Chimie numai laboratoarele sunt activități obligatorii.

Acolo unde a intervenit un dispozitiv experimental, chiar elementar am procedat atât la descrierea lui cât și a modului de utilizare.

În timpul efectuării lucrărilor de laborator am urmărit cu atenție desfășurarea lor pentru a sesiza neclaritățile sau confuziile studentului pe care le-am notat. De toate aceste aspecte am ținut cont la redactarea fiecărei lucrări dând explicațiile corespunzătoare sau făcând precizările necesare în text, la locul potrivit. Menționez că unele, fiind esențiale pentru desfășurarea corectă a lucrării, am revenit asupra lor. Am considerat că dacă studentul dintr-un motiv oarecare nu le-a sesizat într-un loc, îl găsește în altul.

Este cunoscut faptul că activitatea de laborator are scopul de a-i forma studentului deprinderi experimentale, în care un rol important trebuie să-l aibă obișnuința de a lucra ordonat. Din acest motiv la modul de lucru al fiecărei lucrări sunt descrise detaliat și logic etapele ei de desfășurare iar în final sunt făcute precizări și asupra modului de prezentare a rezultatelor. În acest scop sunt date și modele de tabele cu rubricile respective pe care

studentul trebuie să le completeze cu rezultatele obținute de el, fie din măsurătorile directe fie din calcul.

Intr-adevăr, dacă avem în vedere că unul din obiectivele activității didactice, deci și a celei practice trebuie să fie eficiența atunci este evident că un text redactat în modul arătat anterior se impune și contribuie la realizarea acestui scop.

În încheiere doresc să fac o ultimă precizare: este evident că atât conținutul cât și modul de redactare a lucrărilor sunt perfectibile. Aceasta trebuie să se facă după utilizarea caietului de laborator pentru ca studenții și cadrul didactic, conducătorul lucrărilor de laborator să-și poată aduce contribuția, prin sugestiile lor.



# DETERMINAREA VÂSCOZITĂȚII CU VÂSCOZIMETRUL OSTWALD

## 1. Principiul lucrării

Determinarea vâscozității lichidelor cu ajutorul vâscozimetrelor capilare se bazează pe legea Poiseuille-Hagen:

$$V = (\pi R^4 \Delta P t) / 8 l \eta \quad (I)$$

Unde  $V$  - volumul de lichid care se scurge,  $\Delta P$  - diferența de presiune care determină curgerea,  $R$  - raza tubului capilar,  $l$  - lungimea tubului capilar,  $\eta$  - vâscozitatea lichidului,  $t$  - timpul de curgere.

La toate determinările se folosesc coloane de lichid de aceeași înălțime  $h$ , iar diferența de presiune, care determină viteza de curgere este chiar presiunea hidrostatică a coloanei de lichid ( $\Delta P = \rho g h$ )

$$V = [(\pi R^4 \rho g h) / 8 l \eta] \cdot t = \text{const.} (\rho / \eta) t \quad (II)$$

Pentru a evita cunoașterea dimensiunilor capilarului (lungime  $l$  și raza  $r$  care prezintă dificultăți experimentale când se urmărește o mare precizie, se determină vâscozitatea relativă, adică vâscozitatea raportată la un lichid de referință. În majoritatea cazurilor drept lichid de referință se folosește apa.

## 2. Descrierea vâscozimetrului

Vâscozimetrul Ostwald (v. fig. 1) este în formă de U, are două baloane A și B unite prin capilarul C. Pentru efectuarea măsurătorilor se introduce în brațul stâng al vâscozimetrului, opus capilarului, un volum de lichid astfel încât să se umple complet balonul A. Aspirăția lichidului din balonul A în balonul B prin capilarul C se face conform procedurii descris la punctul 3.

Se cronometrează timpul de scurgere al volumului  $V$  de lichid din balonul B situat între reperele "a" și "b"

Lucrarea practică constă din determinarea vâscozității alcoolului metilic sau toluenului, la temperatura camerei ( $20^\circ\text{C}$ ). În acest scop se determină timpul de curgere "t" prin capilarul C a volumului  $V$  de apă distilată (lichid de referință) care are vâscozitatea 1 Poise la  $20^\circ\text{C}$  și densitatea  $\rho = 0,998 \text{ g/cm}^3$ . Se determină și timpul  $t_x$  de curgere, prin același capilar, tot a volumului  $V$  de toluen ( $\rho_x = 0,867 \text{ g/cm}^3$ ) sau alcool metilic ( $\rho_x = 0,667 \text{ g/cm}^3$ ). Relația (II) scrisă pentru cele două lichide (referință și măsurat) devine:

$$V = \text{const} (pt/\eta) = \text{const} (\rho_x t_x) / \eta_x \quad (\text{III})$$

De unde :

$$\eta_x = \eta (\rho_x t_x / \rho t) \quad (\text{IV})$$

Se aproximează  $\rho_x / \rho = 1$  și cum  $\eta = 1$ , pentru apă, relația (IV) devine:

$$\eta_x = \eta (t_x / t) \quad (\text{V})$$

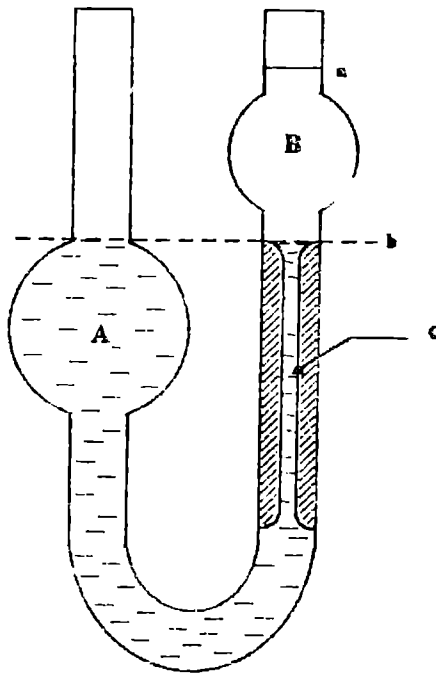


Fig. 1

### 3. Modul de lucru

Se închid robinetii de sticlă (1) și (2) (vezi figura 2) și se pune în funcțiune trompa de apă, pentru a se realiza depresiune în vasul tampon (4). În acest scop se deschide robinetul de la apă și după aceea robinetul de sticlă (3), ce face legătura între trompă și vasul de sticlă.

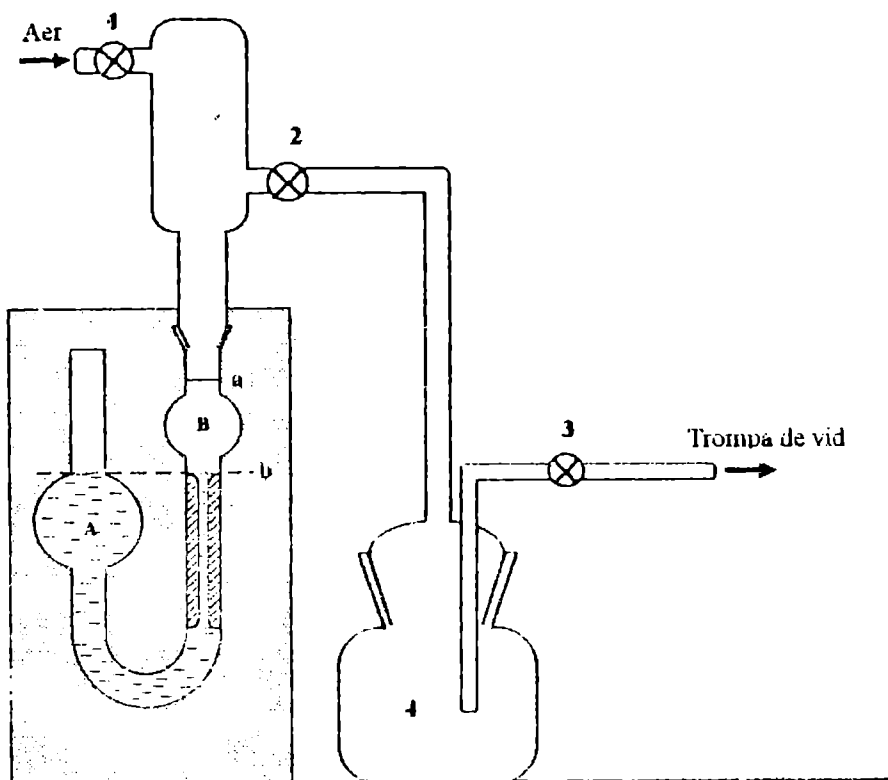


Fig.2

Se lasă câteva minute să se facă vid după care se închide mai întâi robinetul (3) și după aceea se oprește apa. Această ordine este necesară pentru a împiedica aspirația apei în vasul tampon (4).

Depresiunea creată în vasul (4) nu trebuie să fie prea mare deoarece în acest caz ascensiunea lichidului în vâscozimetru se produce prea repede și se observă formarea unor bule de aer.

Cu robinetul (1) închis, se deschide pentru câteva secunde robinetul (2), care face legătura cu vasul de vid și se urmărește ascensiunea lichidului în balonul B al vâscozimetruului. Dacă nu se observă ascensiunea lichidului în tub, există două cauze: a) depresiunea din vasul tampon este prea mică. În acest caz faceți vid în vasul de sticlă (4) în modul descris anterior; b) capilarul vâscozimetruului este înfundat. În acest caz vâscozimetruul se spală cu apă și se suflă cu aer.

Ascensiunea trebuie să fie continuă (fără bule de aer). Când nivelul lichidului a depășit reperul superior "a" pentru scurgerea acestuia între reperatele "a" și "b" se procedează astfel: se închide repede robinetul (2) și se deschide robinetul (1), pentru a permite pătrunderea aerului. Dacă se formează bule înseamnă că depresiunea este prea mare. În acest caz se poate introduce aer în instalație prin deschiderea pentru 1-2 secunde a

robinetului (1). Cronometrați timpul de scurgere a lichidului între cele două repere.

### OBSERVAȚII

1. Unitatea de măsură a vâscozității în CGS este denumită Poise (P)  
 $1 \text{ Poise} = \text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $[\eta]_{\text{SI}} = 1 \text{ daP} = \text{Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
2. Pentru fiecare lichid, adică lichid de referință (apă) și lichid de măsurat (alcool sau toluen) se fac trei măsurători și în calculul vâscozității se folosește media acestora.
3. După determinarea experimentală a timpilor  $t$  și  $t_x$  calculați vâscozitatea cu relația (V).
4. Dacă se determină vâscozitatea toluenului, obligatoriu se va spăla vâscozimetrul cu alcool.
5. Prima măsurătoare se va face cu lichidul care deja există în vâscozimetru (lichid de referință sau cel de măsurat). Pentru aceasta vă informați la cadrul didactic.

## DETERMINAREA GRADULUI DE ASOCIERE AL MOLECULELOR DE APĂ DIN MASURATORI DE TENSIUNE SUPERFICIALĂ

### A. Partea teoretică

Tensiunea superficială  $\sigma$  depinde de temperatură. Această dependență este dată de legea lui Ramsey și Schilld.

$$\sigma(Mv)^{2/3} = k_c(T_c - T - 6) \quad (I)$$

unde  $\sigma$  -este tensiunea superficială,  $M$  -masa moleculară,  $v$  -volumul specific al lichidului la temperatura respectivă ( $T$ ),  $T_c$  -temperatura critică.

Relația (I) arată că tensiunea superficială scade aproximativ proporțional cu creșterea temperaturii și se anulează în apropierea punctului critic. Coeficientul de temperatură  $k_c$  are o valoare de 2,12 erg/grad mol<sup>2/3</sup> pentru lichide neasociate.

În cazul lichidelor asociate (cum este cazul apei) valoarea coeficientului  $k_c$  este mai mică de 2,12 astfel încat pentru a obține valoarea de 2,12, pentru acest coeficient, ar trebui să se considere că lichidul are o masă moleculară mai mare. Dacă  $\alpha$  este gradul de asociere al moleculelor de apă atunci relația (I) devine:

$$\sigma(\alpha Mv)^{2/3} = 2,12(T_c - T - 6) \quad (II)$$

unde  $\alpha$  reprezintă coeficientul cu care trebuie înmulțită masa moleculară pentru a obține coeficientul de temperatură egal cu 2,12.

Din cele prezentate rezultă că ecuația Eotvos se poate scrie în două moduri pentru lichidele asociate:

$$\sigma(Mv)^{2/3} = k_{exp}(T_c - T - 6) \quad (III)$$

$$\sigma(\alpha Mv)^{2/3} = 2,12(T_c - T - 6) \quad (IV)$$

Împărțind relația (IV) la relația (III) rezultă valoarea lui  $\alpha$  :

$$\alpha = (2,12/k_{exp})^{3/2} \quad (V)$$

În lucrarea practică se determină experimental  $k_{exp}$ , după care cu relația (V) se calculează gradul mediu de asociere al moleculelor de apă în

Determinarea experimentală a tensiunii superficiale se bazează pe măsurarea presiunii necesare formării bulelor de aer la capătul unei capilare introdusă în apă. Această presiune se notează cu  $P_{\sigma}$  și se numește presiune capilară (sau superficială) și este dată de relația:

$$P_{\sigma} = 2\sigma/r \quad (\text{VI})$$

unde  $r$  este raza capilare.

Presiunea superficială se datorește forțelor de tensiune superficială, care sunt tangente la suprafața sferică a bulei și perpendiculare pe contur. Expresia presiunii capilare rezultă din figura 3, unde este desenată o calotă sferică cu raza de curbură  $R$ . Forța  $F$ , de tensiune superficială se descompune în două componente  $F_1$  și  $F_2$ . Forțele  $F_2 = F \cos \alpha$  își fac echilibru deoarece acționează în perechi pe fiecare element de contur.

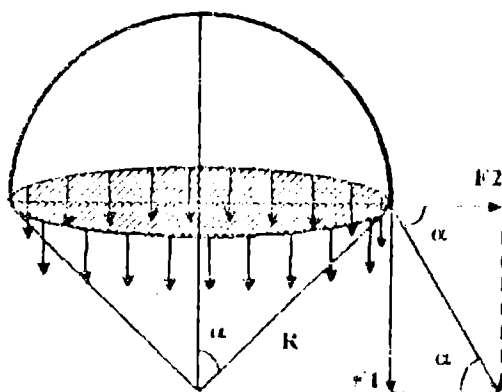


Fig.3

Componentele  $F_1 = F \sin \alpha$  se însumează generând forța totală  $F_{\text{tot}}$ , care se exercită pe conturul bazei calotei  $2\pi r$ . Deci,

$$F_{\text{tot}} = 2\pi r \sigma \sin \alpha \quad (\text{VII})$$

Această forță raportată la aria bazei calotei sferice ( $\pi r^2$ ) constituie expresia presiunii capilare .

$$P_{\sigma} = (2\sigma/r) \sin \alpha = 2\sigma/R \quad (\text{VIII})$$

În cazul bulei de aer care se formează în modul descris la partea experimentală, se aproximează raza  $R$  a bulei egală cu raza  $r$  a capilareii ( $R=r$ ).

Experimental presiunea capilară  $P_c$  se măsoară cu ajutorul unui manometru cu apă, unde se citește denivelarea  $h_1-h_2 = \Delta h$ , care intră în expresia presiunii hidrostatice:  $P_h = \rho g \Delta h$ .

Deoarece  $P_h = P_c$  rezultă:

$$2\sigma/r = \rho g \Delta h \quad (\text{IX})$$

De unde rezultă valoarea tensiunii superficiale:

$$\sigma = \rho g r \Delta h / 2 = k \Delta h \quad (\text{X})$$

constanta  $k = \rho g r / 2$ , ce conține raza capilareii, se obține din etalonarea dispozitivului cu un lichid cu densitatea și tensiunea superficială cunoscută (în cazul de față  $k=6,8$ ).

## B. Descrierea aparaturii de lucru

Schema dispozitivului este ilustrată în figura 4.

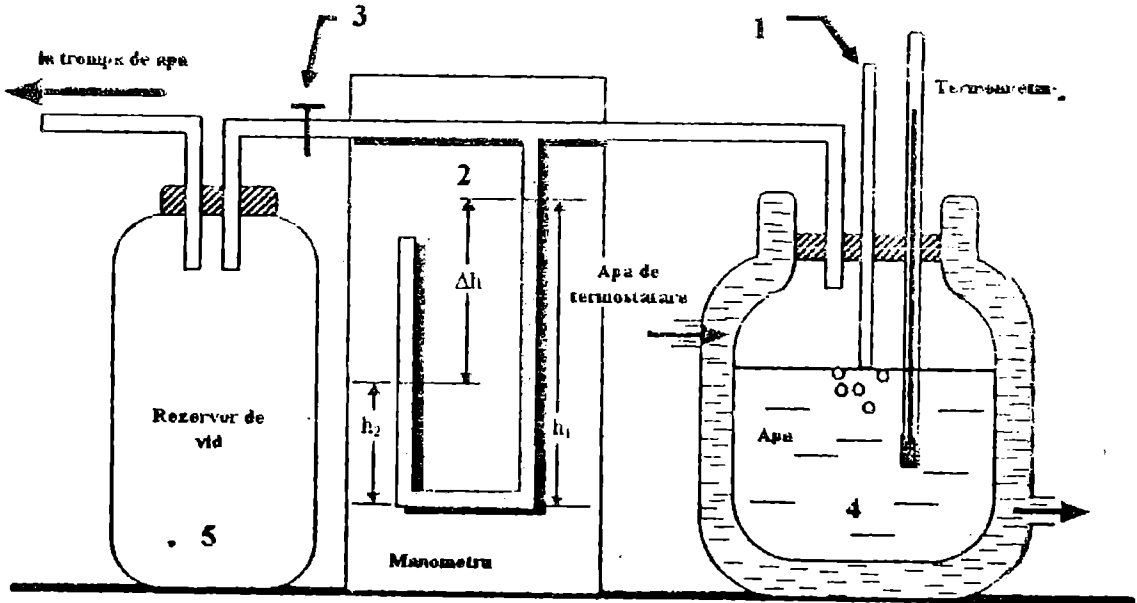


Fig.4

Capilara (1) este pusă în legătură cu un manometru cu apă (2). Capilara este introdusă vertical într-un vas de sticlă (4) ce conține apă distilată astfel încât capătul capilarei să se gasească cu aproximativ un milimetru sub nivelul apei. Vasul (4) are pereții dublii pentru a se realiza circulația apei din termostat, cu care este conectat prin furtune de cauciuc.

După cum se vede în figura 4, manometrul (2) este conectat simultan la vasul (4), ce conține tubul capilar și la rezervorul de vid (5), prin intermediul robinetului (3). În rezervorul (5) se crează vid cu ajutorul unei trompe de apă.

Prin deschiderea robinetului (3) presiunea (P) a aerului din interiorul vasului (4) este mai mică decât presiunea H a aerului din interiorul tubului capilar, care este chiar presiunea atmosferică. Diferența de presiune, notată cu  $P_h$  este măsurată la manometrul (2) gradat în milimetri coloană de apă.

$$P_h = H - P \quad (\text{XI})$$

Unde  $P_h$  –este chiar presiunea din bula sferică de aer datorită tensiunii superficiale,

$$\text{adică: } P_h = P_\sigma = 2\sigma/r \quad (\text{XII})$$

Se observă că se neglijează presiunea hidrostatică întrucât tubul capilar se așează cât mai aproape de suprafața lichidului.

### C. Modul de lucru

1. Se fixează temperatura dorită la termostat ( $20^0, 30^0, 40^0, 50^0\text{C}$ ) după care se pornește termostatul. Prin recircularea apei în interiorul termostatului se termostatează și apa din vasul (4), unde se fac determinările.
2. În rezervorul de vid (5), este realizat deja vidul necesar de aceea măsurătorile pot fi începute. Pentru aceasta se deschide câte puțin robinetul (3) până ce se constată că la manometru s-a creat o denivelare și totodată trebuie să se observe formarea bulilor de aer care ies din capilară, la suprafața apei.

**ATENȚIE** Deschiderea robinetului (3) se face foarte încet pentru a împiedica aspirația bruscă a lichidului și pierderea lui din manometru. Pentru început cereți indicații de la conducătorul lucrării.

3. Când lichidul din vas a început să barboteze, se închide robinetul (3) și se urmărește ieșirea bulilor de aer.
4. Momentul încetării barbotării semnifică stabilirea echilibrului dat de relația (IX). Se citește la manometru denivelarea  $h_1-h_2$  din cele două brațe.



5. Se determină denivelarea  $h_1-h_2$  pentru temperaturile  $20^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $40^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$  și  $60^{\circ}$  în modul descris:

**ATENȚIE** Pentru fiecare temperatură se fac câte 5(cinci) măsuratori iar în calcul se ia valoarea medie a diferenței  $\Delta h = h_1-h_2$ .

**D. 1. Prezentarea măsurătorilor și calculul rezultatelor**

Datele obținute de la fiecare temperatură de lucru ( $20^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $40^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$ C) se trec într-un tabel care să cuprindă numărul determinării,  $h_1$ ,  $h_2$  și  $\Delta h$ , conform următorului model dat în tabelul I:

Tabelul I.  $t=20^{\circ}$ C

Nr.	$h_1$	$h_2$	$\Delta h$	$\overline{\Delta h}$ mediu
1				
2				
3				
4				
5				

2. Cu valorile medii ale lui  $\Delta h$  exprimate în "cm" și cu două zecimale se calculează tensiunea superficială  $\sigma$  cu relația  $\sigma=6,8 \Delta h$ , la fiecare temperatură.

3. Utilizând tabelul II din referat se calculează produsul  $\sigma(Mv)^{2/3}$  pentru temperaturile la care s-a lucrat și se întocmește tabelul III.

Tabelul II

$t^{\circ}$ C	$\rho(g/cm^3)$	$1/\rho=v(cm^3/g)$	$Mv(cm^3/mol)$	$(Mv)^{2/3}$
20	0.9823	1.00177	18.032	6.8764
25	0.99727	1.00273	18.0492	6.8794
30	0.99565	1.00437	18.0780	6.8867
40	0.99221	1.00785	18.218	6.9028
50	0.98804	1.0121	18.318	6.9222
60	0.98231	1.01800	18.3242	6.9491

Tabelul III

$t^{\circ}\text{C}$	$\Delta h$ mediu (cm)	$\sigma$	$\sigma(Mv)^{2/3}$
20			
25			
30			
40			
50			
60			

4. Se reprezintă grafic  $\sigma(mv)^{2/3}$  funcție de temperatura  $t$  în  $^{\circ}\text{C}$  și din panta dreptei obținute se calculează  $k_{\text{exp}} = \text{tg}\theta$ .

5. Valoarea lui  $k_{\text{exp}}$  se introduce în relația XIII:

$$\lg \alpha = 3/2 \lg(2,12/k_{\text{exp}}) \quad (\text{XIII})$$

de unde se calculează gradul de asociere mediu  $\alpha$ , prin rotunjire.

## DETERMINAREA VARIAȚIEI TENSIUNII SUPERFICIALE CU CONCENȚAȚIA, PRIN METODA PICĂTURILOR (STALAGMOMETRICA)

### A. Aspecte teoretice

Orice moleculă care se află în interiorul unui lichid suportă o atracție egală în toate direcțiile, din partea moleculelor care o înconjoară.

Rezultanta tuturor forțelor exercitate asupra fiecărei molecule din lichid este nulă (vezi molecula A din figura 5.)

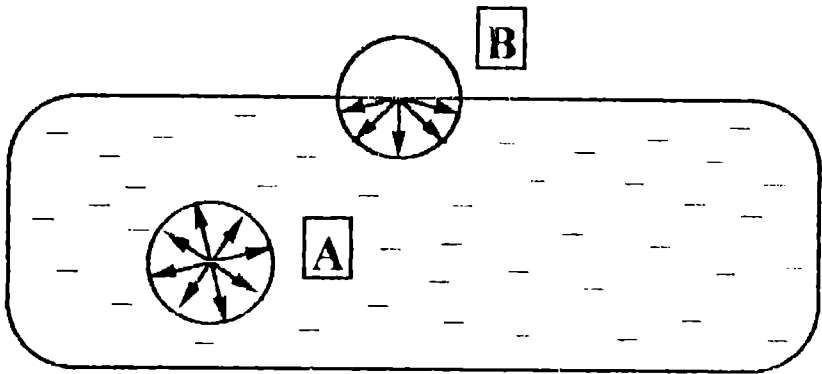


Fig.5.

Cu totul alta este acțiunea forțelor intermoleculare asupra unei molecule care se găsește la suprafața de separare lichid-aer adică în stratul superficial. În acest caz, forțele nu mai sunt orientate uniform în toate direcțiile ci vor fi orientate numai spre interiorul fazei lichide și de-a lungul suprafeței de separare lichid-aer. Se neglijează forțele de atracție exercitate de moleculele din fază gazoasă, deoarece moleculele gazului se află la distanțe foarte mari unele de altele (vezi molecula B din figura 5.)

În situația descrisă se găsesc toate moleculele, care alcătuiesc stratul superficial, a cărui grosime este apropiată de dimensiunea sferei de acțiune moleculară.

Stratul superficial se comportă diferit față de straturile interioare ale lichidului. Deoarece, după cum am arătat, forțele de atracție nu se mai echilibrează reciproc, va apărea tendința micșorării suprafeței. Într-adevăr, dacă se formează o peliculă de lichid (membrană), pe un cadru metalic, care are o latură mobilă se observă deplasarea acestei laturi datorită contractării membranei. Din acest motiv, stratul superficial se comportă ca o peliculă elastică, care înconjoară suprafața lichidului.

Forța care acționează pe unitatea de lungime a conturului peliculei superficiale a lichidului se numește coeficient de tensiune superficială sau tensiune superficială (notată cu  $\sigma$ ). Coeficientul de tensiune superficială se mai poate defini ca lucrul mecanic necesar pentru a mări cu o unitate, ( $1 \text{ cm}^2$ ,  $1 \text{ m}^2$ ) în mod izoterm și reversibil suprafața liberă a lichidului. Dimensiunile lui sunt ( $\text{dyne/cm}$ ,  $\text{N/m}$ ,  $\text{erg/cm}^2$ ,  $\text{J/m}^2$ ).

Valoarea tensiunii superficiale este funcție de:

- natura lichidului, respectiv structura concretă a moleculelor lui, deoarece reprezintă o constantă fizică caracteristică fiecărui lichid.
- de temperatură, tensiunea superficială scade linear cu creșterea temperaturii, până la punctul critic. Coeficientul de temperatură se definește astfel:

$$\gamma = - (d\sigma/dt)$$

În tabelul I sunt date valorile tensiunilor superficiale pentru câteva lichide la temperaturile respective.

Tabelul I :

Nr.	Substanța	(Dyn/cm)	T <sup>0</sup> C
1	Mercur	465	20
2	Plumb	492	336
3	Clorură de bariu	180	960
4	Clorură de sodiu	114	861
5	Apă	72.75	20
6	Benzen	29	20
7	Octan	24	0
8	Brom	38	20
9	Acid formic	37	20
10	Acid acetic	25.3	20
11	Alcool metilic	23	20
12	Alcool etilic	22.3	20
13	Hidrogen	2	-252

Dacă în locul unui lichid pur se realizează o soluție, în acest caz la suprafața de separare soluție-gaz apare o tensiune superficială care va depinde nu numai de natura solventului utilizat ci și de natura, respectiv, concentrația "c" a substanței dizolvate.

Să cercetăm fenomenele legate de variația tensiunii superficiale la soluții. În primul rând trebuie precizat faptul că, variația tensiunii

superficiale se produce din cauza acumulării diferite a substanței dizolvate în stratul superficial, față de interiorul soluției.

Intr-adevăr, cantitatea de substanță din stratul superficial nu este egală cu cantitatea de substanță dintr-un strat de soluție de aceeași grosime din interiorul soluției. Un asemenea fenomen se numește adsorbție.

Dacă în stratul superficial se produce o mărire a cantității de substanță, adsorbția se numește pozitivă. Invers, dacă în stratul superficial se produce o micșorare a cantității de substanță, adsorbția se numește negativă.

### Se pot ivi următoarele posibilități

1. Adsorbția pozitivă ( $-d\sigma/dc > 0$ ) se produce atunci când la creșterea concentrației substanței dizolvate se produce micșorarea tensiunii superficiale. În acest caz cantitatea de substanță dizolvată, acumulată în stratul superficial, este mai mare decât în interiorul lichidului. Substanțele care au tensiune superficială mică sunt cele care se adsorb pozitiv și deci micșorează mult  $\sigma$ , chiar în concentrație mică. Ele se numesc tensioactive sau capilare active.
2. Adsorbția negativă ( $-d\sigma/dc < 0$ ) are loc atunci când, la creșterea concentrației substanței dizolvate, se produce creșterea tensiunii superficiale. În acest caz cantitatea de substanță dizolvată, acumulată în stratul superficial, este mai mică decât cantitatea de substanță dintr-un strat de soluție de aceeași grosime din interiorul lichidului. Ele se numesc tensioinactive sau capilare inactive.
3. Adsorbția lipsește ( $d\sigma/dc = 0$ ), substanța dizolvată nu schimbă tensiunea superficială.

### EXPLICATII

- a) În cazul apei, care este un solvent cu tensiune superficială mare, vor fi tensioactive acele substanțe care au tensiune superficială mai mică decât a ei. Din acest motiv pentru apă, considerată ca solvent, vor fi tensioactive foarte multe substanțe organice ca: alcoolii, acizi etc. (vezi tab.I)

În fig.6 sunt redată o serie de izoterme  $\sigma=f(c)$  ale unor soluții apoase de substanțe tensioactive. Din grafic se vede că substanțe diferite, scad diferit tensiunea superficială a soluției, la creșterea concentrației lor. Astfel, cu cât substanța respectivă are tensiunea superficială mai mică (este mai tensioactivă) cu atât izoterma respectivă coboară mai brusc, adică are o influență mai puternică.

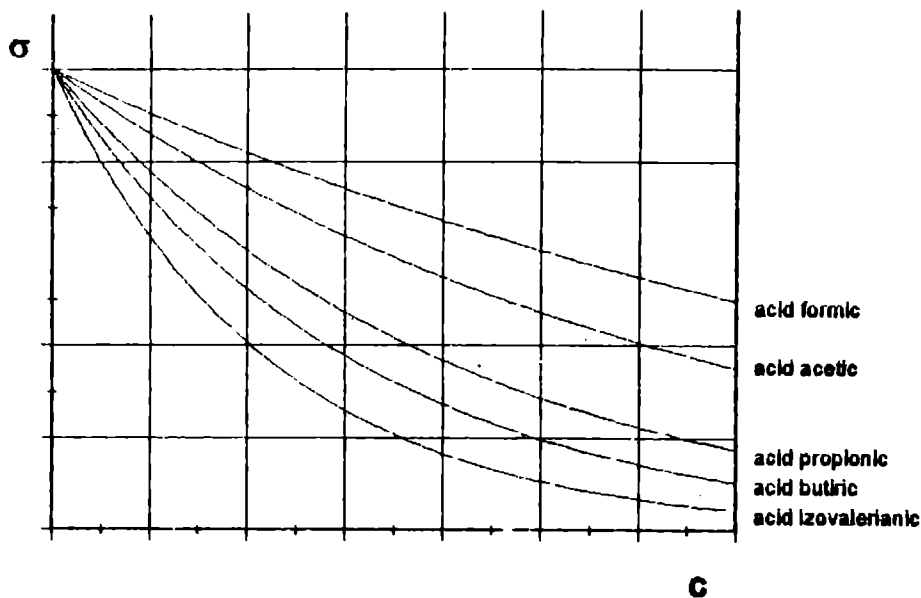


Fig.6

b) Ca exemplu de substanțe care dau la suprafața apei adsorbție negativă vom cita sărurile anorganice date în tabelul II

Tabelul II

NaCl (t=18 <sup>0</sup> C)		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (t=18 <sup>0</sup> C)		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (t=18 <sup>0</sup> C)	
C(%)	σ	C(%)	σ	C(%)	σ
0	72.41	0	72.41	0	72.41
7.65	74.8	4.91	73.79	6.6	76.52
13.68	76.93	12.73	75.5?	10.5	76.93

c) Un exemplu de substanță care influențează foarte puțin tensiunea apei este zahărul. În acest caz adsorbția lipsește. În tabelul III se poate observa acest lucru.

Tabelul III

C(zahăr)%	0	8.71	10.73	25.63
σ(dyne/cm)	72.28	72.76	73.13	73.47

În cazul unui solvent cu valoare mică pentru  $\sigma$ , majoritatea substanțelor care se dizolvă în el vor mări tensiunea superficială adică vor fi superficial inactive (se adsorb negativ) și spre deosebire de apă, unde după cum s-a văzut, aceste substanțe au fost superficial active (s-au adsorbit pozitiv).

## B. Principiul metodei stalagmometrice

Metoda stalagmometrică este o metodă dinamică. Ea se bazează pe relația dintre tensiunea superficială a lichidelor și numărul de picături care se scurg printr-un orificiu îngust. Când un lichid curge printr-un tub cu orificiul îngust nu se produce o scurgere continuă, ci intermitentă adică prin picături. Se poate observa că, fiecare picătură rămâne reținută câteva momente la gura tubului datorită forței produse de tensiunea superficială.

Picăturile de lichid ce ies din tuburi înguste au forma aproape sferică. Pe măsură ce ele ies, își măresc treptat volumul și în final formează o gâtuitură. De-a lungul cercului acestei gâtuitori, care este conturul orificiului de scurgere acționează forțe de tensiune superficială (Fig.7)

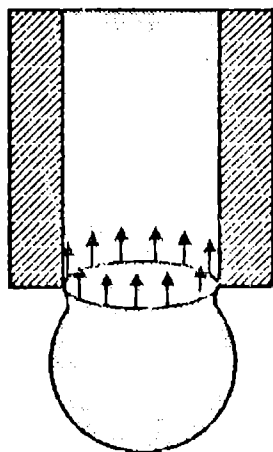


Fig.7

Mărimea picăturilor formate la capătul capilarului depinde de tensiunea superficială a lichidului. Picătura se desprinde de orificiul tubului în momentul când greutatea ei  $G'$  devine egală cu rezultanta  $F$  a forțelor de tensiune superficială, care întinde membrana ce susține picătura, formată în jurul orificiului. Conturul orificiului de scurgere are lungimea  $2\pi r$  ( $r$  fiind raza capilarului). Cum pe unitatea de lungime acționează vertical forța de tensiune superficială  $\sigma$ , atunci pe întregul contur al circumferinței orificiului se exercită forța  $F=2\pi r\sigma$ .

Notăm cu  $G$  greutatea corespunzătoare a unui volum  $V$  din lichidul cu densitate  $\rho$ , care scurgându-se formează "n" picături. Greutatea  $G'$  a unei singure picături este:

$$G' = G/n = M g/n \quad (1)$$

unde  $M$  este masa iar  $V$  volumul de lichid al celor “ $n$ ” picături. Cum  $G' = F$  rezultă:

$$M g/n = 2\pi r\sigma \quad (II)$$

de unde se calculează  $\sigma$ :

$$\sigma = (V\rho g / 2\pi rn) \quad (III)$$

Metoda stalagmometrică este o metodă relativă. Ea se bazează pe faptul că lichide diferite, care se scurg dintr-un tub capilar, formează picături a căror mărime depinde atât de tensiunea superficială cât și de densitatea lichidului.

Metoda constă deci, în determinarea numărului de picături de solvent (apă) și de soluție de acid acetic (de concentrații diferite) cuprinse în același volum  $V$  de lichid, conținut între două repere marcate pe stalagmetru (vezi figura 9).

Dacă notăm cu “ $n_0$ ” și “ $n$ ” numărul de picături obținute la scurgerea aceluiași volum din două lichide dintre care primul este cel de referință și se ține cont de relația (III), se obține:

$$\sigma = \sigma_0 (\rho n_0 / \rho_0 n) \quad (IV)$$

Formula (IV) permite calculul tensiunii superficiale  $\sigma$  a unui lichid cu densitatea  $\rho$  dacă se cunoaște tensiunea superficială ( $\sigma_0$ ) și densitatea  $\rho_0$  a unui lichid de referință, care în cazul de față este apa.

Precizăm faptul că formula (III) este afectată de erori (deși este simplă) datorită faptului că ruperea picăturii se face după circumferința unei gâtuituri diferită de cea a capilarului. Profilul cinematic al fazelor prin care trece picătura înainte de a se desprinde se vede în figura 8. Se constă că picătura de lichid efectuează o mișcare de vibrație asemănător unui resort.

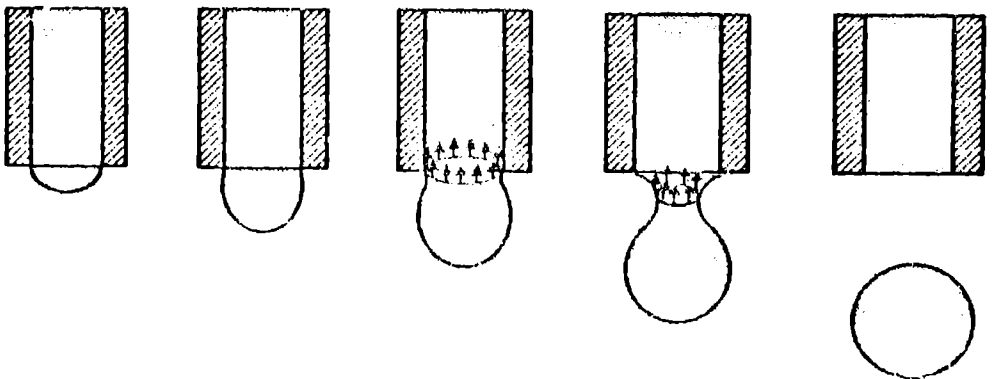


Fig. 8



Se observă că înainte de desprinderea picăturii se formează o strângulare a cărei rază este ceva mai mică decât raza capilarului. Pe conturul porțiunii înguste acționează forțele de tensiune superficială, care în momentul desprinderii egalează greutatea picăturii. Deci, în formula (III) se aproximează raza porțiunii înguste  $r_1$  cu raza capilarului  $r$ .

### C. Modul de lucru

Aparatul se numește stalagmometru. El este o pipetă îndoită în unghi drept și prevăzută la partea inferioară cu un tub capilar (Fig.9). Pe stalagmometru sunt marcate două trăsături care încadrează volumul  $V$  de lichid, care se scurge sub formă de picături.

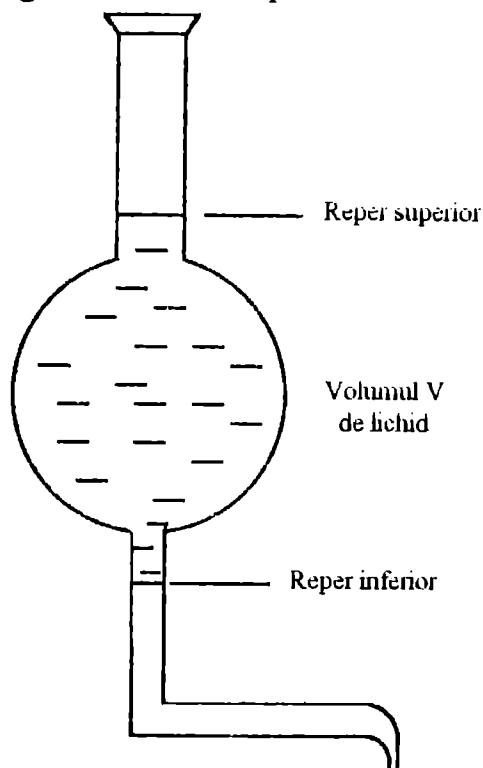


Fig. 9

- Cu ajutorul instalației de vid se aspiră lichidul de studiat până ce nivelul acestuia depășește reperul superior. Măsurătorile sunt afectate de erori dacă, după aspirare, se observă pe capilară bule de aer. În acest caz se scurge tot lichidul și se aspiră din nou.
- Lichidul aspirat în condițiile punctului a) se lasă apoi să curgă și când nivelul acestuia atinge reperul superior se începe numărarea picăturilor.

- c) Când nivelul lichidului atinge reperul inferior se notează numărul picăturilor corespunzătoare volumului  $V$ , din lichidul de măsurat, scurs între cele două repere marcate pe stalagmometru.
- d) Această operație se efectuează mai întâi cu lichidul de referință (apa distilată) și apoi pentru fiecare din soluțiile apoase de acid acetic (5%, 10%, 15%, 20%) existente pe masă. Pentru fiecare soluție se fac câte trei determinări.

#### D. Prezentarea rezultatelor

Rezultatele se prezintă sub forma următorului tabel:

Soluție	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Numărul de picături			Media
		1	2	3	
C%					
Apă	0.997				
5%	1.0035				
10%	1.0126				
15%	1.0195				
20%	1.0261				

Se calculează tensiunea superficială cu formula (IV) cunoscând tensiunea superficială a apei  $\sigma_0 = 0,073$  (N/m) și aproximând  $\rho_0/\rho = 1$ . Formula (IV) devine:

$$\sigma = 0,073 n_0/n \quad (V)$$

Se observă că tensiunea superficială se calculează cunoscând numărul de picături scurse pentru apă ( $n_0$ ) și pentru soluția de cercetat ( $n$ ).

Se reprezintă grafic (pe hârtie milimetrică) tensiunea superficială  $\sigma$ , în funcție de concentrația soluției de acid acetic (5%, 10%, 15%, 20%). Pe același grafic se va trece și valoarea lui  $\sigma_0$  pentru apă, care corespunde concentrației zero.

## DETERMINAREA VASCOZITĂȚII CU VASCOZIMETRUL HÖPPLER

### A. Aspecte teoretice.

Frecarea se manifestă nu numai când un fluid trece printr-o conductă ci și atunci când un corp străin se mișcă în lichid. Dacă lichidul udă corpul, el formează pe suprafața lui un strat aderent care este antrenat împreună cu suprafața corpului ceea ce determină apariția unor gradienti de viteză între straturile de fluid apropiate, respectiv depărtate de corp. Din această cauză frecarea, care însoțește mișcarea corpului solid, este determinată de frecarea internă a fluidului. În cazul vâscozimetrului Höppler, în fluid se mișcă un corp sferic de rază  $r$  astfel că forța exercitată asupra lui să nu fie prea mare, iar mișcarea să nu producă turbulență. Bila cade sub acțiunea gravitației proprii. În fluid mișcarea ei este inițial accelerată, dar în urma creșterii vitezei, crește implicit și forța de rezistență, de aceea mișcarea devine rectilinie uniformă iar viteza atinge o valoare maximă.

Dacă o bilă cu raza  $r$  se mișcă cu viteza constantă  $v$  printr-un lichid, forța de rezistență  $f$  pe care o întâmpină, datorită frecării interne a lichidului, este exprimată de legea lui Stokes.

$$f = 6\pi r\eta v \quad (I)$$

Forțele, care acționează asupra bilei în mișcare, sunt: forța gravitațională  $G = (4\pi/3)r^3\rho g$ , forța ascensională a fluidului (forța Arhimedică)  $F_A = (4\pi/3)r^3\rho_1 g$  și forța de frecare  $f = 6\pi r\eta v$ , unde  $\rho_1$  densitatea lichidului și  $\rho$  densitatea materialului bilei. Condiția de echilibru a forțelor pentru ca mișcarea să fie uniformă (figura 10) este:

$$G = f + F_A \quad \text{sau:} \\ (4\pi/3)r^3\rho g = (4\pi/3)r^3\rho_1 g + 6\pi r\eta v \quad (II)$$

Din această ecuație rezultă vâscozitatea lichidului:

$$\eta = 2/9 (r^2/v)g(\rho - \rho_1) \quad (III)$$

Se vede că viteza de cădere a bilei într-un fluid vaseos este proporțională cu pătratul razei. Deci cu cât sfera este mai mică cu atât cade mai încet.

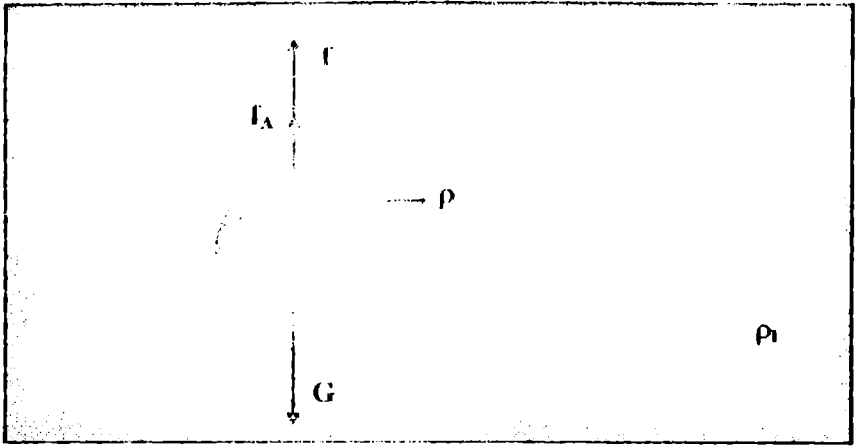


Fig. 10

## B. Descrierea aparatului

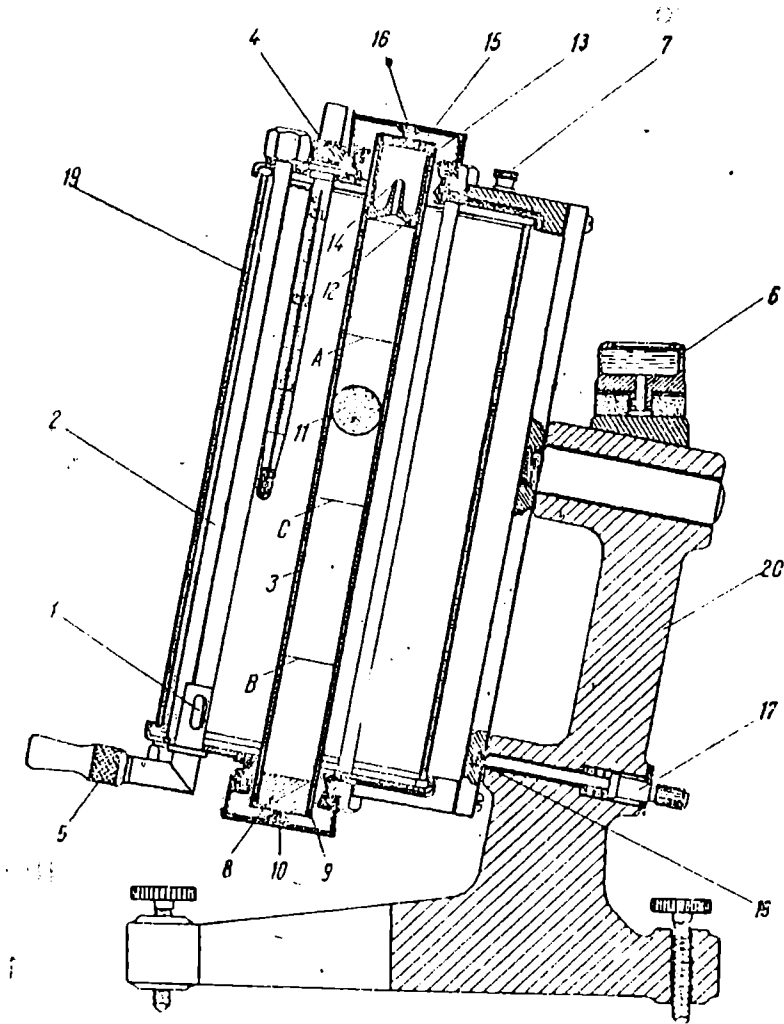


Fig. 11

Vascozimetrul Höppler (figura 11) este un aparat care măsoară vâscozitatea dinamică a lichidelor, prin determinarea timpului de cădere a unei bile, după ce a fost atins echilibrul de forțe exprimat de relația (I), între două repere A și B aflate la distanțe cunoscute. Bila nu cade liber ci se rostogolește pe peretele înclinat al tubului și deaceia aplicarea legii lui Stokes este aproximativă.

Vascozimetrul (vezi figura 11) este format din:

- Tub de cădere din sticlă (3) pe care sunt trasate trei repere A, B, C și care este prevăzut la capete cu dopuri de cauciuc(8, 12, 15) și capace metalice (10, 16).
- Manșon (19) din sticlă pentru termostatarea tubului de cădere, prevăzut cu ștuțuri de intrare și ieșire a apei, conectate prin furtune de cauciuc la un termostat.
- Prin peretele din sticlă al manșonului se poate vedea în interiorul tubului de cădere(3), bila (11) precum și termometrul (4) care indică temperatura de lucru.
- Stativul metalic (20) este prevăzut în partea de jos, în spate cu un șurub de fixare (17) a manșonului care prin tragere afară deblochează manșonul permițându-i rotirea.
- Tubul de cădere din sticlă este umplut cu lichidul de cercetat (în cazul de față glicerina) și în care se află bila de oțel inoxidabil perfect sferică.

### C Mersul determinărilor

1. Se reglează înclinația verticală a aparatului cu ajutorul șuruburilor de reglaj ale stativului metalic, astfel ca bula de nivel (6) să fie în centrul cercului indicator.
2. Prin rotirea manșonului se aduce bila metalică în partea superioară a aparatului. Pentru aceasta, se răstoarnă tubul aparatului, după ce acesta s-a deblocat, trăgând opritorul (17).
3. Se cronometrează timpul în care bila în cădere liberă parcurge distanța dintre reperele A și B. Determinările se fac la temperatură constantă, după 2-3 minute de la stabilizarea ei. Pentru fiecare temperatură se fac cinci măsurători iar în calcul se ia media acestora.
4. Cunoșcând spațiul dintre repere, determinând experimental timpul de cădere a bilei și ținând cont că mișcarea este uniformă se înglobează toate constantele din relația (III) într-o singură constantă obținându-se:

$$\eta = k (\rho - \rho_1)t = 2.1 (\rho - \rho_1)t \quad (IV)$$

ATENȚIE: Când lucrați cu vascozimetrul aveți grijă să nu cadă de pe masă.

Densitatea bilei  $\rho$  se consideră constantă pentru toate temperaturile de lucru și este egală cu  $8,11 \text{ g/cm}^3$ . Densitatea glicerinei variază cu temperatura conform tabelului I:

Tabelul I.

$t^{\circ}\text{C}$	$17,5^{\circ}\text{C}$	$24^{\circ}\text{C}$	$30^{\circ}\text{C}$	$35^{\circ}\text{C}$	$40^{\circ}\text{C}$	$45^{\circ}\text{C}$	$50^{\circ}\text{C}$
$\rho(\text{g/cm}^3)$	1.26288	1.25881	1.2561	1.25442	1.25312	1.25207	1.25113

$t^{\circ}\text{C}$	$55^{\circ}\text{C}$	$60^{\circ}\text{C}$
$\rho(\text{g/cm}^3)$	1.25015	1.249

- Se cronometrează timpul de cădere al bilei între reperatele A și B și se calculează cu formula (IV) vâscozitatea glicerinei  $\eta$  la temperaturile indicate în tabelul I.
- Cronometrul se declanșează în momentul când reperul A (văzut dintr-o poziție în care inelul A de pe cilindru apare ca o singură linie) este atins de partea inferioară a bilei. Cronometrul se oprește în momentul în care partea inferioară a bilei, în cădere liberă, atinge reperul B, așa cum se vede în figura 12.

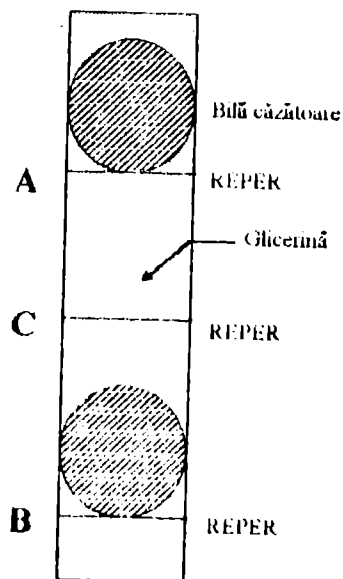


Fig. 12.

7. Valorile timpului  $t$  și ale vâscozității  $\eta$  se trec în tabelul II, dat ca model, pentru câteva temperaturi (cel puțin patru).

Tabelul II

$t^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$	$25^{\circ}\text{C}$	$40^{\circ}\text{C}$	$50^{\circ}\text{C}$	$60^{\circ}\text{C}$
T(K)	293	298	313	323	333
$1/T$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$3,412 \times 10^{-3}$	$3,355 \times 10^{-3}$	$3,194 \times 10^{-3}$	$3,095 \times 10^{-3}$	$3,003 \times 10^{-3}$
$t(\text{sec})$					
$\eta(\text{P})$					
$\lg \eta$					

8. În toate cazurile vâscozitatea lichidelor scade foarte repede cu ridicarea temperaturii, respectiv crește dacă temperatura scade. Această variație este în principiu exponențială pentru lichide cu structură obișnuită. Relația dintre vâscozitate și temperatură este dată de relația Guzman:

$$\eta = A e^{E_{\text{visc}}/RT} \quad (\text{V})$$

unde  $R$  –constanta gazelor,  $T$  –temperatura absolută,  $E_{\text{vis}}$  este energia de activare a procesului de curgere vâscoasă iar  $A$  este o constantă a cărei valoare și semnificație nu interesează.

Conform teoriei vâscozității lichidelor fiecare moleculă de lichid ocupă o anumită poziție de echilibru și nu poate trece în altă poziție, în direcția curgerii decât dacă posedă o energie determinată. Cu cât această energie este mai mare cu atât vâscozitatea lichidului este mai mare, deși în acest proces intervin și alți factori importanți. Valoarea lui  $A$  din ecuația Guzman depinde de masa molară și de volumul molar al lichidului.

9. Dacă se logaritmează relația (V) și se ia  $R = 2 \text{ cal/mol}$

$$\lg \eta = \lg A + E_{\text{visc}}/4,57T \quad (\text{VI})$$

10. Se reprezintă grafic, pe hartie milimetrică,  $\lg \eta$  funcție de  $1/T$ , se obține o dreaptă a cărei pantă este:

$$\text{tg } \alpha = E_{\text{visc}}/4,57 \quad \text{deci } E_{\text{visc}} = 4,57 \text{ tg } \alpha \quad (\text{cal/mol}) \quad (\text{VII})$$

iar  $\lg A$  este ordonata la origine.

## VÂSCOZIMETRUL ENGLER

Vasozimetrul Engler este folosit în laboratoarele de specialitate ale întreprinderilor și institutelor de cercetare în scopul determinării vâscozității convenționale ale produselor petroliere.

Vâscozitatea convențională Engler, a unui lichid, este raportul dintre timpul de scurgere a 200 cm<sup>3</sup> din acest lichid la temperatura  $t$  și timpul de scurgere al aceluiași volum de apă distilată la temperatura de 20<sup>0</sup>C.

### Descrierea aparaturii

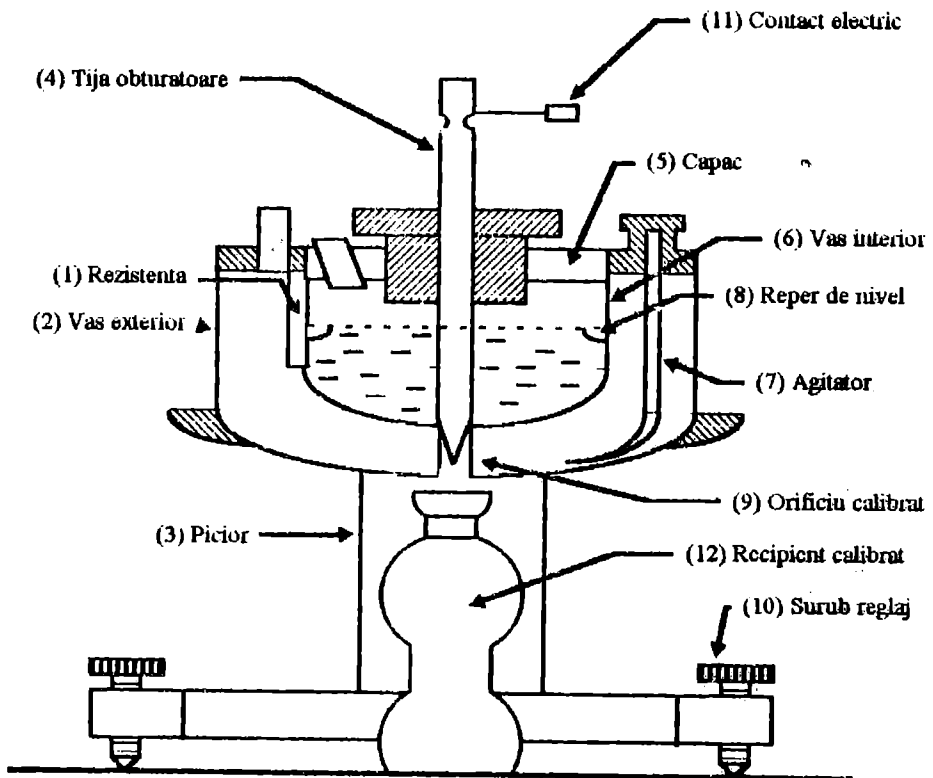


Fig. 13

Vâscozimetrul Engler cu adaptor se compune din:

- Vas cilindric interior (6) din oțel inoxidabil având la fund un orificiu de scurgere calibrat(9).



- Capac (5) cu două orificii, unul lateral pentru termometru și celălalt central pentru o tijă metalică (4), care îndeplinește funcția de obturator al orificiului de scurgere.
- Vasul interior este prevăzut cu trei repere de nivel în formă de vârfuri metalice (8) pentru indicarea nivelului de umplere cu lichidul de cercetat.
- Vasul cilindric (6) este montat concentric în interiorul altui vas (2) care servește drept baie de termostatare. În baie se află un agitator manual (7), cu ajutorul căruia se uniformizează temperatura băii.
- Încălzirea băii vâscozimetruului (vasul exterior) se face cu o rezistență electrică (1) comandată de la blocul electronic (butonul deasupra căruia scrie termostat)
- Vâscozimetruul este montat pe un suport tip potcoavă având două șuruburi de reglaj (10) pentru asigurarea poziției verticale.

### **Mersul determinărilor**

În lucrarea practică se urmărește determinarea vâscozității Engler a unui ulei mineral la temperaturile de  $20^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ .

Se procedează după cum urmează:

1. Se realizează legătura aparatului la rețeaua de tensiune după care se comută butonul pe poziția “rețea” și concomitent se aprinde becul roșu indicator.
2. Se scoate mai întâi termometrul apoi capacul vâscozimetruului.
3. Se astupă cu tija metalică centrală, orificiul de scurgere a uleiului, apăsând ușor tija cu degetul.
4. Se toarnă ulei în vasul vâscozimetric până la acoperirea completă a reperelor metalice (varfurile reperelor ajung să fie vizibile).
5. Menținând orificiul închis cu tija se pune la loc capacul vâscozimetruului și termometrul.
6. Vasul exterior de termostatare al aparatului este deja umplut cu ulei, ceea ce permite efectuarea măsurătorilor la  $20^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ .
7. Se comută încălzirea electrică a băii cu ajutorul comutatorului rotativ al termostatului de la blocul electronic care se poziționează pe temperatura de lucru (se aprinde becul de control).
8. Din timp în timp se agită manual uleiul din vasul de termostatare.
9. Când uleiul din termostat a atins temperatura dorită de lucru se stinge becul sub care scrie “încălzire”. Temperatura exactă a uleiului din vas se citește la termometru.

10. Se introduce sub vâscoimetrul cilindru gradat. Se ridică tija metalică cu o mână iar cu cealaltă se pornește cronometrul. Uleiul va fi lăsat să curgă pe perețele interior al vasului pentru a evita spumarea .
11. Când uleiul a atins volumul de  $200 \text{ cm}^3$  indicat de reperul cilindrului gradat se oprește cronometrul.
12. Se cronometrează timpul de scurgere al uleiului la temperaturile de :  $20^{\circ}\text{C}$  ,  $50^{\circ}\text{C}$  și  $80^{\circ}\text{C}$  — lucrându-se de fiecare dată în modul arătat anterior.
13. Se calculează vâscozitatea Engler cu ajutorul relației:

$$E = t/C$$

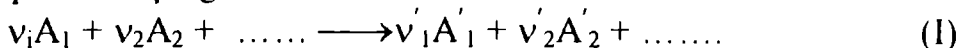
Unde  $t$ , este timpul de scurgere a  $200 \text{ cm}^3$  olei la o anumită temperatură,  $C$  — constanta vâscozimetrului adică timpul de scurgere a  $200 \text{ cm}^3$  apă distilată la  $20^{\circ}\text{C}$  ( $C = 50,8$ ).

14. Rezultatele obținute se trec în următorul tabel.

$t^{\circ}\text{C}$	20	50	80
$E$			

## DEPENDENȚA VITEZEI DE REACȚIE DE CONCENTRAȚIE. DETERMINAREA ORDINULUI DE REACȚIE

Pentru un sistem reactant omogen în care are loc o reacție chimică reprezentată prin ecuația generală:



Viteza de reacție în raport cu componentul  $i$ , se definește prin ecuația:

$$v_i = \pm (dc_i/dt) \quad (II)$$

unde  $c_i$  este concentrația molară a componentului "i". Adică viteza de reacție este definită matematic prin derivata concentrației în raport cu timpul. În relația anterioară de definire a vitezei de reacție se ia convențional semnul(-) când componentul respectiv este un reactant și (+) când el este un produs de reacție. Pentru o anumită reacție valoarea vitezei de reacție depinde de următorii factori:

1. concentrațiile reactanților ( $c_1, c_2, c_3, \dots, c_i$ )
2. temperatura de desfășurare a reacției (T)
4. timpul la care se determină viteza de reacție (t)
3. prezența sau absența catalizatorilor

Deci în general:

$$v = f(C_1, C_2, \dots, C_i, T, t, \text{catalizatori}) \quad (III)$$

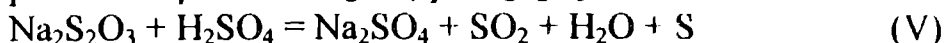
Pentru reacția generală, scrisă anterior, ecuația vitezei de reacție sau legea vitezei de reacție reprezintă o expresie algebrică ce conține concentrațiile și exponenții concentrațiilor speciilor care reacționează:

$$v = \pm (dc_i/dt) = k C_1^{\alpha_1} C_2^{\alpha_2} \dots C_i^{\alpha_i} \quad (IV)$$

unde coeficienții  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_i$  la care apar concentrațiile, din expresia vitezei de reacție, se numesc ordine parțiale, în timp ce ordinul total de reacție este suma ordinelor parțiale. Deci ordinul parțial în raport cu reactantul  $A_1$  este  $\alpha_1$  și în raport cu reactantul  $A_2$  este  $\alpha_2$  etc. Pentru unele reacții simple ordinele de reacții în raport cu reactanții respectivi coincid cu coeficienții stoechiometrici  $v_i$  ai reacției chimice deci  $\alpha_1 = v_1, \alpha_2 = v_2, \alpha_i = v_i$ .

## Partea experimentală

În prezenta lucrare se urmărește dependența vitezei de reacție de concentrație, pentru reacția dintre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  :



Viteza acestei reacții este apreciată după viteza de apariție a precipitatului de sulf coloidal (suspensie galbenă).

Experimental, se lucrează la o concentrație constantă de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și la concentrații variabile de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Cu ajutorul unui cronometru se măsoară timpul de la amestecarea reactanților și până la apariția precipitatului de sulf. Sulful coloidal devine observabil când atinge o anumită valoare constantă în toate cazurile. Acestei valori îi corespunde, în toate experiențele, aceeași variație  $\Delta C$  a concentrației de reactant  $\Delta C = C - C_0$ , unde  $C$  este concentrația sulfurii în momentul când precipitatul este observabil,  $C_0$  - concentrația la momentul inițial, care este zero. Pentru calculul vitezei de reacție se poate aproxima că  $\Delta C = l = \text{constant}$  și independent de modul de desfășurare a reacției.

Expresia vitezei de reacție devine:

$$v = \Delta C / \Delta t = l / \Delta t = k[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]^{\alpha_1}[\text{H}_2\text{SO}_4]^{\alpha_2} \quad (\text{VI})$$

Întrucât concentrația de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se menține constantă în toate experiențele, ea poate fi inclusă în constanta  $k$ , ceea ce înseamnă că expresia vitezei de reacție devine:

$$v = k'[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]^{\alpha_1} \quad \text{unde } k' = k[\text{H}_2\text{SO}_4]^{\alpha_2} \quad (\text{VII})$$

Dacă logaritmăm această expresie obținem:

$$\lg 1/\Delta t = \lg k' + \alpha_1 \lg[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \quad (\text{VIII})$$

și se reprezintă grafic  $\lg 1/\Delta t$  funcție de  $\lg[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$  se obține o dreaptă de forma generală:  $y = mx + n$ , unde panta dreptei este chiar ordinul de reacție  $\alpha_1$ .

Precizăm faptul că  $\lg 1/\Delta t = -\lg \Delta t$ , iar panta dreptei nu depinde de semnul minus (se produce doar o deplasare a dreptei). În concluzie, se reprezintă  $\lg \Delta t$  funcție de  $\lg[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ .

## Modul de lucru

În stativul de pe masă se află fixate trei biurete care conțin soluții de:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,3M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3M și  $\text{H}_2\text{O}$  distilată.

1. Se iau opt eprubete curate, numerotate în prealabil de la 1 la 8 în care se introduc din biuretele respective următoarele volume:

Eprubeta 1: 5ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  , concentrația relativă a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  este  $C_1 = 5/5 = 1$

Eprubeta 2: 4ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 1ml  $\text{H}_2\text{O}$ , concentrația relativă a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  este  $C_2 = 4/5 = 0,8$

Eprubeta 3: 3ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 2ml  $\text{H}_2\text{O}$ , concentrația relativă a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  este  $C_3 = 3/5 = 0,6$

Eprubeta 4: 2ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 3ml  $\text{H}_2\text{O}$ , concentrația relativă a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  este  $C_4 = 2/5 = 0,4$

Eprubetele 5, 6, 7, 8 numai cate 5ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în fiecare.

2. Peste conținutul eprubetei 1 se adaugă cei 5ml soluție din eprubeta 5.

3. Se cronometrează timpul  $\Delta t$  din momentul amestecării soluțiilor până la apariția turburelii, care marchează separarea sulfului coloidal.

TOT TIMPUL DESFAȘURĂRII REACȚIEI EPRUBETA CU CONȚINUTUL AMESTECULUI SE VA AGITA

4. Se procedează la fel cu perechile de eprubete: 2 și 6, 3 și 7, 4 și 8 notându-se de fiecare dată valorile timpului  $\Delta t$ .

5. Intrucât apariția turburelii este apreciată diferit de la o măsurătoare la alta, imprimă determinării timpului caracter subiectiv, de aceea pentru micșorarea erorilor este NECESAR CA TOT SETUL DE OPERAȚII de la 1 la 4 SĂ SE REPETE DE TREI ORI . In calcule se ia valoarea medie a timpului corespunzator fiecărei operații.

6. Se întocmește următorul tabel:

Nr. eprubetei	Concentrație relativă de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Valoarea medie $\Delta t$ a timpului	$\lg \Delta t$	$\lg C$
1	1			0
2	0,8			0.097
3	0,6			0.222
4	0,4			0.398

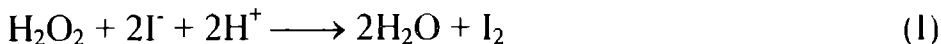
7. Se reprezintă grafic, pe hârtie milimetrică,  $\lg \Delta t$  în funcție de  $\lg C$ , se obține o dreaptă din panta căreia se calculează ordinul de reacție  $\alpha_1$  unde C este concentrația relativă de tiosulfat dată în tabel.

8. DUPĂ EFECTUAREA MĂSURĂTORILOR OBLIGATORIU SE VARSĂ ȘI SE SPALĂ EPRUBETELE FOLOSITE.

## CINETICA REACTIEI APEI OXIGENATE CU IODURA DE POTASIU IN MEDIU ACID

### A. Aspecte teoretice

Procesul se desfășoară după reacția globală:



Mecanismul acestei reacții este complex și implică doua etape (Ia)-lentă și (Ib)-rapidă



Viteza de reacție este dată de expresia:

$$-(dC_{\text{H}_2\text{O}_2}/dt) = k_1 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{I}^-} + k_2 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{H}^+} C_{\text{I}^-} \quad (\text{II})$$

Dacă iodura de potasiu și acidul sunt în exces, relația (II) se simplifică, deoarece concentrațiile de  $\text{I}^-$  și  $\text{H}^+$  raman practic constante:

$$-(dC_{\text{H}_2\text{O}_2}/dt) = k C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (\text{III})$$

unde:

$$k = k_1 C_{\text{I}^-} + k_2 C_{\text{H}^+} C_{\text{I}^-} \quad (\text{IV})$$

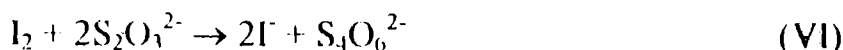
Se observă că constanta  $k$  este o funcție de concentrația ionilor  $\text{H}^+$  și  $\text{I}^-$ . Prin integrarea relației (III) se obține:

$$k = (2,303/t) \log(C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 / C_{\text{H}_2\text{O}_2}) \quad (\text{V})$$

deci, desfășurarea în timp a reacției verifică ecuația cinetică a unei reacții de ordinul unu. În ecuația (V),  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$  se referă la momentul inițial.

Dacă se măsoară concentrația de apă oxigenată la diferite momente ale reacției se constată o dependență liniară între  $\log C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  și timp, ceea ce dovedește că reacția este de ordinul unu în raport cu apa oxigenată. Spre sfârșitul reacției când consumul de  $\text{I}^-$  și  $\text{H}^+$  crește sensibil, se observă o abatere de la linearitate.

Din reacția (I) se constată că dintr-o moleculă de  $\text{H}_2\text{O}_2$  rezultă o moleculă de  $\text{I}_2$ . Variația concentrației de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se urmărește prin titrarea  $\text{I}_2$  rezultat cu tiosulfat de sodiu, în prezență de amidon, conform reacției (VI). Aceasta înseamnă că la un mol de apă oxigenată corespund doi moli de tiosulfat.



Reacția dintre  $\text{H}_2\text{O}_2$  și  $\text{I}^-$  (I) fiind mult mai rapidă decât (VI) nu se poate urmări prin titrarea probelor extrase la diferiți timpi. Din acest motiv, se folosește metoda cronometrică prin care se măsoară timpul corespunzător consumării unei anumite cantități de reactiv de titrare (tiosulfat) de către iodul rezultat din reacție conform reacției (VI).

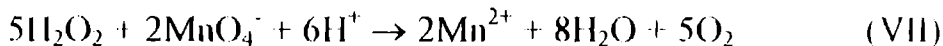
Spre deosebire de metoda clasică, în care se determină cantitatea de reactant consumată într-un interval de timp cunoscut, prin aceasta metodă se introduce dinainte o cantitate dată de tiosulfat și se cronometrează timpul corespunzător consumării totale a acestuia.

Epuizarea acestei cantități de reactiv este marcată de apariția culorii albastre a amidonului, existent în mediu, în momentul în care iodul rezultat din reacție nu mai are la dispoziție tiosulfat cu care să reacționeze. Rezultă deci că, cantitatea de tiosulfat introdusă, corespunde unei anumite cantități de  $\text{H}_2\text{O}_2$  care se va consuma în următorul interval de timp.

## B. Modul de lucru

1. Într-un pahar Erlenmayer se prepară o soluție de 0,05 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  în modul următor: Se introduce în paharul Erlenmayer\* 15 cc apă oxigenată de concentrație aproximativ 3% din sticla respectivă (cu o pipetă de 25 cc) peste care se adaugă 250 cc apă distilată, măsurată cu cilindrul gradat. Soluția de apă oxigenată se păstrează pentru că din ea se fac toate determinările ulterioare.
2. Concentrația exactă a soluției preparate de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se stabilește prin titrare în modul următor: într-un vas Erlenmayer de 100 cc se introduce 5 cc apă oxigenată preparată anterior (de concentrație 0,05 mol/l). Se adaugă apoi în pahar 3 cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentrație 3 mol/l și se titrează cu  $\text{KMnO}_4$  0,02 mol/l până la apariția culorii roz pal.

Reacția care are loc este următoarea:



În această reacție  $\text{H}_2\text{O}_2$  joacă rol de reducător. Notăm cu  $V_{\text{KMnO}_4}$  volumul în cc de  $\text{KMnO}_4$  folosiți la titrare și cu  $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$  volumul de soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5cc). Din stocchiometria reacției se calculează concentrația inițială exactă a apei oxigenate cu relația:

$$C_1^0 = 5/2 (V_{\text{KMnO}_4}/V_{\text{H}_2\text{O}_2}) C_{\text{KMnO}_4} = 10^{-2} V_{\text{KMnO}_4} \quad (\text{VIII})$$

Într-adevăr, din reacția (VII) rezultă că 5 moli de  $\text{H}_2\text{O}_2$  reacționează cu 2 moli  $\text{KMnO}_4$  deci raportul de oxido-reducere este 5/2. Pentru verificarea exactității titrării se repetă operația descrisă anterior

3. Paralel cu aceasta se prepară o soluție de amidon 10% (verificați dacă nu este deja preparată). Pentru aceasta într-un pahar razoterm se aduc la fierbere 50 cc apă distilată. Într-un alt pahar se introduc 5 g amidon solubil peste care se adaugă 10 cc apă rece măsurată cu cilindru gradat. Se agită bine cu o baghetă pentru omogenizare după care conținutul paharului se toarnă în paharul cu apă fierbinte. Se agită din nou cu o baghetă, după care se lasă să se răcească.
4. Într-un pahar Erlenmayer de 250 cc se introduc cu un cilindru gradat 150 cc apă distilată, rece, iar cu pipete potrivite se adaugă 20cc KI de concentrație 1 mol/l, 10 cc  $H_2SO_4$  de concentrație 3 mol/l, 5 cc soluție de amidon și 2 cc soluție de tiosulfat de concentrație 0,1 mol/l (din biuretă). Se așează paharul pe agitatorul mecanic sau în lipsa acestuia se agită manual. În cazul agitării manuale, pentru a putea fi făcută cu ușurință este de preferat ca paharul să aibă o capacitate mai mare, de exemplu 500 cc.
5. Cu pipeta folosită la stabilirea titrului, se iau 20 cc  $H_2O_2$  de concentrație 0,05 mol/l preparată anterior și se toarnă în vasul de reacție, ce conține reactanții menționați mai sus. Pentru a micșora timpul de introducere al apei oxigenate se recomandă ca cei 20 cc să nu se toarne din pipeta ci să se introducă în prealabil într-un pahărel Berzelius de 50-100 cc și din acesta să se toarne în paharul mare (vasul de reacție). În acest fel, amestecarea se face brusc. În momentul turnării apei oxigenate, în paharul cu soluții, se declanșează cronometrul și se oprește la apariția culorii albastre. Timpul scurs se notează. Imediat se adaugă din biuretă, din nou 2 cc tiosulfat care decolorează soluția deoarece iodul este consumat de tiosulfat. După adăugarea tiosulfatului se pornește cronometrul și se oprește la reapariția culorii albastre, produsă de contactul amidonului cu iodul ce apare din reacție, nemaifiind consumat din lipsă de tiosulfat. Timpul cronometrat reprezintă timpul necesar consumului total de tiosulfat adăugat.
6. În continuare se repetă operația de mai sus și anume: se vor introduce de 3-4 ori câte 2 cc tiosulfat după care se adaugă câte 1 cc tiosulfat. În total, se vor reliza 10-14 adausuri. Se va observa că durata până la apariția colorației albastre crește treptat. Spre sfârșitul reacției culoarea este mai slabă, de aceea cronometrul se va opri la toate adausurile, la apariția primei tente de culoare. De fiecare dată se notează atât volumul de tiosulfat adăugat cât și timpul scurs de la adăugarea lui



până la apariția colorației albastre. Valorile obținute se trec într-un tabel.

### C. Prelucrarea datelor

a) Volumele de tiosulfat adăugate, de fiecare dată, permit calcularea concentrației de apă oxigenată nereacționată (existentă), după fiecare adăugare de tiosulfat. Concentrația de apă oxigenată, existentă ( $C_t$ ), la momentul "t" se calculează cu formula (IX), ținând cont de stoechiometria reacției:

$$C_t = (V_1^0 C_1^0 - 0,5 C_2 \Sigma V_i) / V_t \quad (\text{IX})$$

unde:

$C_t$  – concentrația de  $H_2O_2$  din vasul de reacție la momentul "t" în mol/l

$V_1^0 = 20 \text{ cm}^3$  – volumul soluției de  $H_2O_2$  introdusă inițial

$C_1^0$  – concentrația inițială exactă de  $H_2O_2$  (mol/l), calculată cu relația

(VIII)

$V_t$  – volumul total de soluție, din vasul de reacție (în cc), mărime variabilă. Pentru înțelegere, exemplificăm modul de calcul al lui  $V_t$ . Volumul total inițial de soluție va fi: 150 cc apă + 20 cc KI + 10 cc  $H_2SO_4$  + 5 cc amidon + 2 cc tiosulfat + 20 cc  $H_2O_2$  = 207 cc. După prima adăugare de tiosulfat volumul total de soluție  $V_t = 209$  cc, după următoarea adăugare tot de 2 cc volumul total este  $V_t = 211$  cc, s.a.m.d.

$C_2 = 0,1 \text{ mol/l}$  – concentrația soluției de tiosulfat adăugat

$V_i (V_1, V_2, V_3, \dots)$  – volumul în cc de tiosulfat adăugat de fiecare dată iar  $\Sigma V_i$  este volumul total adăugat.

Având în vedere aceste informații, expresia (IX) devine:

$$C_t = (20 C_1^0 - 0,005 \Sigma V_i) / V_t \quad (\text{X})$$

b) Concentrația  $C_0$  de apă oxigenată, existentă la momentul inițial din MEDIUL DE REACȚIE se calculează cu formula (XI):

$$C_0 = V_1^0 C_1^0 / V_t = 20 C_1^0 / 207 \quad (\text{mol/l}) \quad (\text{XI})$$

unde  $C_1^0$  este dat de relația (VIII).

c) După prima adăugare a 2 cc de tiosulfat ( $V_1 = 2 \text{ cc}$ ) de concentrație 0,1 mol/l volumul total de soluție, al mediului de reacție, este  $V_t = 209$  cc iar concentrația  $C_1$  de apă oxigenată existentă se calculează cu relația (X) care devine:

$$C_1 = (20 C_1^0 - 0,05 \times 2) / 209 = (20 C_1^0 - 0,1) / 209 \quad \text{mol/l} \quad (\text{XII})$$

d) După a doua adăugare de tiosulfat, tot de 2 cc, volumul de tiosulfat va fi:  $\Sigma V_i = V_1 + V_2 = 4$  cc iar volumul total al soluției  $V_t = 211$  cc. Concentrația  $C_2$  de apă oxigenată rămasă nereacționată după cel de-al doilea adaus de tiosulfat va fi calculată tot cu relația (X) care devine:

$$C_2 = (20C_1^0 - 0,05 \times 4) / 211 = (20C_1^0 - 0,2) / 211 \text{ mol/l} \quad (\text{XIII})$$

e) Operația se repetă conform exemplurilor date la punctele (c) și (d), ținând cont de fiecare dată ca în formula (X) să se introducă volumul total de tiosulfat ( $\Sigma V_i$ ) și volumul total de soluție ( $V_t$ ).

f) Se întocmește tabelul I, în care se trec următoarele valori: timpii  $t_i'$  ( $t_1'$ ,  $t_2'$ ,  $t_3'$ ...), în secunde, cronometrați, de apariție a colorației albastre și concentrațiile  $C_i$  ( $C_1, C_2, \dots, C_i$ ) de apă oxigenată existentă, calculată cu relațiile XI, XII, XIII, .... Precizăm faptul că, timpul care intervine în expresia constantei de viteză (ecuația V) este suma timpilor de apariție a colorației albastre. Dacă notăm cu  $t_1', t_2', t_3' \dots$  timpii corespunzători fiecărei adăugări de tiosulfat atunci concentrației  $C_1$  de apă oxigenată îi corespunde timpul  $t_1 = t_1'$ , concentrației  $C_2$  timpul  $t_2 = t_1' + t_2'$  etc. Tabelul I va mai conține și logaritmul concentrației de apă oxigenată ( $\log C_i$ ), existentă la fiecare moment (t).

Tabelul I:

Timp (sec)	Concentrație $C_i$ (mol/l)	$\log C_i$
0	$C_0$	$\log C_0$
$t_1' = t_1$	$C_1$	$\log C_1$
$t_1' + t_2' = t_2$	$C_2$	$\log C_2$
$t_1' + t_2' + t_3' = t_3$	$C_3$	$\log C_3$
.....	.....	.....

g) Se reprezintă grafic ecuația (V) adică  $\log C_i$  funcție de timpul în secunde. Trebuie să se obțină o dreaptă deoarece reacția este de ordinul unu. Panta dreptei este valoarea constantei de viteză. Dacă se consideră două puncte, oarecare ale dreptei, cărora pe ordonată le corespund valorile  $\log C_1$  și  $\log C_2$  iar pe abscisă timpii  $t_1$  și  $t_2$  atunci panta dreptei este:

$$\text{tg} \alpha = (\log C_1 - \log C_2) / (t_1 - t_2) \quad (\text{XIV})$$

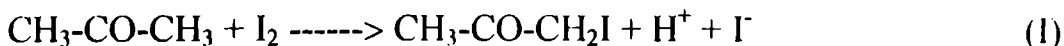
iar valoarea constantei de viteză va fi dată de relația:

$$k = 2,303 \text{ tg} \alpha \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{XV})$$

## CINETICA IODURARII ACETONEI IN MEDIU ACID

### A. Aspecte teoretice

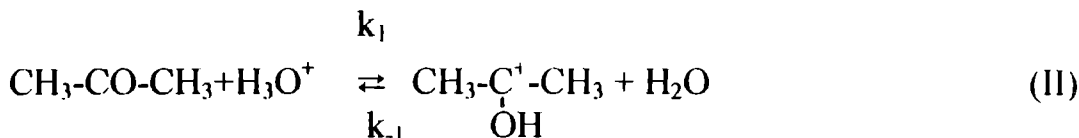
Procesul de iodurare a acetonei în mediu acid este descris de reacția globală:



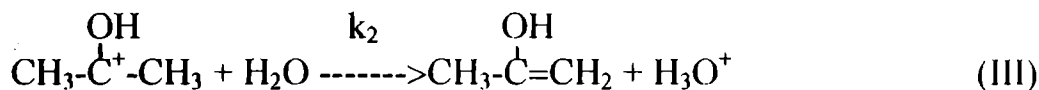
Mecanismul de reacție implică două stadii:

a) Primul stadiu este caracterizat de următoarele procese:

În prima etapă, datorită prezenței ionilor de hidrogen are loc protonarea acetonei cu formarea unui carbocation:

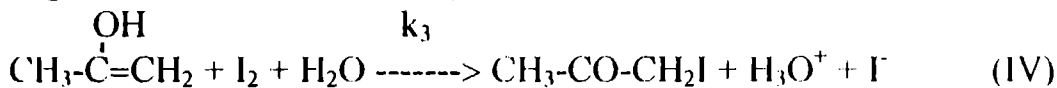


Carbocationul format conține un atom de hidrogen labil la grupa metilenică elimină un proton din această grupă, reface catalizatorul și dă naștere totodată formei enolice a acetonei .



Astfel, prima etapă a reacției a constat din transformarea tautomeră a acetonei în enol (tautomeria enol-cetonă). Procesul de apariție al formei enolice decurge lent (constanta de viteză  $k_1$ )

b) Stadiul al doilea, constă din adiția iodului la forma enolică, reacție care decurge cu o viteză foarte mare (constanta de viteză  $k_3 \gg k_1$ )



Viteza procesului global este determinată de viteza primului stadiu, de formare a enolului, care este lent. În consecință, viteza globală a reacției de iodurare a acetonei va depinde numai de concentrația acetonei și a acidului și nu de concentrația iodului care intervine în stadiul al doilea.

Întrucât viteza de reacție depinde de concentrația a doi reactanți (acetone și acid) și nu de concentrația iodului reacția este de ordinul doi.

Dacă notăm cu "a" și "b", concentrațiile inițiale (exprimate în mol/l) de acetone și acid, cu x diminuția (scăderea) de concentrație a acetonei

atunci la un moment oarecare "t" al reacției, concentrația acetonei va fi "a-x" și a acidului "b + x".

Viteza de reacție este dată de ecuația diferențială:

$$dx/dt = k(a-x)(b+x) \quad (V)$$

din care prin integrare se obține constanta de viteză a procesului global:

$$k = 2,303/t(a+b) \lg a(b+x)/b(a-x) \quad (\text{conc}^{-1}, \text{timp}^{-1}) \quad (VI)$$

Întrucât, concentrațiile inițiale de acetonă și acid sunt egale, având valoarea comună "a", integrarea ecuației (V), pentru acest caz particular, conduce la:

$$k = (2,303/2at) \lg (a+x)/(a-x) \quad (VII)$$

### **B. Modul de lucru**

- 1) Se prepară prin diluare de 10 ori, o soluție 0,01N de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  din soluția stoc de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1N (10 ml soluție 0,1N de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  și 90 ml apă distilată)
- 2) Într-un balon cotat de 100 ml se introduc soluțiile deja preparate:
  - 10 ml soluție de  $\text{I}_2$  0,1N în 4% KI
  - 5 ml soluție 2N HCl
  - pentru a avea concentrația de acetonă egală cu cea de acid adică 0,1M în balon se vor introduce 0,75 ml acetonă
  - se aduce foarte repede balonul la semn cu apă distilată și se agită bine
- 3) Momentul adăugării acetonei reprezintă începutul reacției de aceea se citește ceasul (se notează ora) sau se pornește cronometrul.
- 4) După agitare, cu o pipetă potrivită, se iau din balon, cât mai repede posibil, 10 ml  $\text{NaHCO}_3$  0,1N. Soluția de bicarbonat are rolul de a stopa reacția.
- 5) Proba inițială, astfel pregătită, se titrează cu soluția de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01N în prezență de amidon. Virajul este dat de dispariția culorii albastre a amidonului.
- 6) Soluția rămasă în balonul cotat, preparată conform punctului (2), se transvazează în vasul aflat în termostat la temperatura de  $30^\circ\text{C}$  sau se menține la temperatura camerei.
- 7) După intervalele de timp, în care se constată variații măsurabile ale concentrației iodului nereacționat, se extrag probe de 10 ml care se titrează ca și cea inițială cu tiosulfat 0,01N, în prezență de  $\text{NaHCO}_3$  și amidon. Timpii de scoatere a probelor se lungesc pe măsură ce se desfășoară reacția. De exemplu pot fi: 10, 20, 30, 40, 50, 65, 75 minute măsurări de la începutul reacției.

### C. Calculul și prezentarea rezultatelor

Notăm cu  $V_0$  volumul în ml de tiosulfat cu care s-a titrat proba inițială, cu  $V_t$  volumele de titrare corespunzătoare momentelor, la care s-au extras probele și cu  $N$  normalitatea soluției de tiosulfat. Diminuția de concentrație se calculează cu formula:

$$x = (V_0 - V_t / 10)N = 10^{-3}(V_0 - V_t) \quad (\text{VIII})$$

Rezultatele se trec în tabelul I

Tabelul I.

Nr. probei	t (min)	Volumul de titrare $V_t$ (cm <sup>3</sup> )	x (M/l)	$(a+x)/(a-x)$	$\lg(a+x)/(a-x)$	k (l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
------------	---------	---	---------	---------------	------------------	--

Se calculează constanta de viteză la fiecare moment (t) al reacției cu formula (IX):

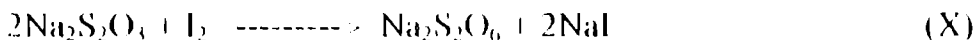
$$k = 2,303/2at \lg(a+x)/(a-x) \quad (\text{IX})$$

unde "a" este concentrația inițială de acid (și acetonă) egală cu 0,1M. Se reprezintă grafic  $\lg(a+x)/(a-x)$  funcție de t (min), când trebuie să se obțină o dreaptă, din a cărei pantă se calculează valoarea medie a constantelor de viteză calculate la diferite momente.

### D. Observații

- a) Întrucât iodul reacționează cu acetona, concentrația acestuia scade cu timpul de desfășurare a reacției. La momentele la care s-au extras probele, se titrează cu tiosulfat iodul nereacționat de aceea trebuie să se observe o scădere a volumului de titrare. În caz contrar semnalaji conducatorul lucrării.

Reacția care are loc este:



- b) Trebuie ca, toate probele să se titreze cu soluția de tiosulfat de concentrație 0,01N preparată în prealabil din 0,1N conform punctului (1).  
 c) În calculul constantei de viteză se introduce timpul t măsurat de la începutul reacției, nu intervalul de timp dintre măsurători

# DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A VITEZEI DE DESCOMPUNERE A COMPLEXULUI OXALO-MANGANIC

## A. Introducere

La temperatură constantă, pentru o anumită concentrație de catalizator și pentru un anumit mediu de reacție, viteza de reacție se poate exprima prin următoarea ecuație generală:

$$v = kc^{n_1}c^{n_2}\dots c^{n_i} \quad (I)$$

unde  $c_1, c_2, \dots, c_i$  sunt concentrațiile reactanților, exponenții  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  la care apar concentrațiile reactanților, din ecuația cinetică, poartă denumirea de ordine parțială de reacție în raport cu reactanții 1, 2, 3, ...i. Ordinul global de reacție este:  $\sum n_i = n$ .

Constanta de proporționalitate din expresia vitezei de reacție se numește constantă de viteză și semnifică viteza de reacție, când concentrațiile reactanților sunt egale cu unitatea.

Dacă viteza de reacție depinde de concentrația unui singur reactant, atunci expresia anterioară devine:

$$V = kc^n \quad (II)$$

Constanta de viteză "k" se poate determina experimental urmărind variația în timp a concentrației sau a altei mărimi, care depinde de concentrație. În cazul prezentei lucrări, determinarea vitezei de reacție se face prin metoda spectrofotometrică. Prin această metodă se măsoară absorbanta (A), care este o mărime proporțională cu concentrația ( $A = \epsilon cl$ ).

## B. Descrierea fotometrului Pulfrich

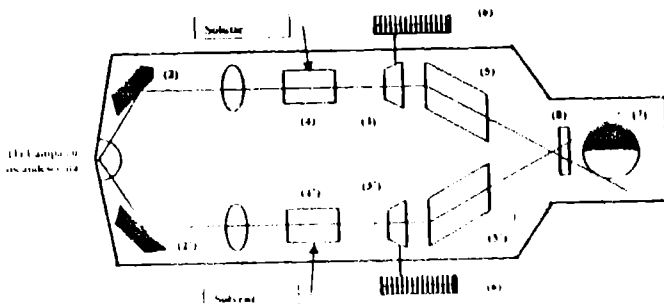


Fig. 14

Aparatul permite măsurarea vizuală a absorbției luminii de către soluțiile colorate. De la sursa de lumină (1) se obțin două fascicule paralele cu ajutorul a două oglinzi înclinăte (2 și 2'). Fascicolul din stânga trece prin cuva cu solvent (4) cel din dreapta prin cuva cu soluție (4'). Ambele fascicule trec fiecare prin diafragmele (3 și 3'), care sunt manevrate din exterior de tamburii gradați (6 și 6') dispuși lateral. Acești tamburi sunt gradați în două scale; una roșie (logaritmică) care măsoară absorbanta și cealaltă neagră care măsoară transmitanța. CITIRILE SE FAC PE SCARA ROSIE adică în absorbantă. Cele două fascicule de lumină, după trecerea prin cuve (solvent și soluție) se încrucișează după străbaterea unui sistem de prisme (5). În ocularul (7) se observă câmpul optic sub forma unui cerc colorat împărțit în jumătăți. Intre prismă și ocular se interpun filtre de lumină montate într-un tambur circular (8). Filtrul dorit se introduce în calea fasciculelor rotind tamburul (8). Filtrul selectează din spectrul luminii albe radiațiile de o anumită lungime de undă. Determinările le veți face în lumină albastră care corespunde filtrului (9).

Egalarea intensității iluminării celor două jumătăți ale câmpului optic din ocular se face rotind tamburul din stanga aparatului (opus cuvei cu soluție). În acest fel se închide diafragma prin care trece fascicolul care străbate cuva cu solvent, ceea ce produce slăbirea intensității lui până ce devine egală cu cea a fascicolului care străbate cuva cu soluție.

### C. Principiul lucrării

Absorbanta  $A$  care este o mărime proporțională cu concentrația soluției colorate ( $c$ ), se măsoară pe scala roșie a spectrofotometrului Pulfrich. Dacă notăm cu  $I_0$  intensitatea luminii incidente pe cuva cu soluție,  $I$  intensitatea luminii la ieșirea din stratul absorbant, relația dintre ele este dată de legea Lambert-Beer.

$$I = I_0 e^{-\epsilon cl} \quad (III)$$

Se notează cu:

$$T = I/I_0 \text{ transmitanța} \quad (IV)$$

$$A = \lg I_0 / I = \lg I_0 / I \text{ absorbantă} \quad (V)$$

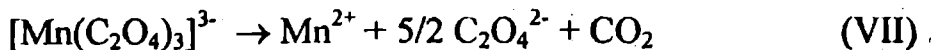
Logaritmand expresia legii Lambert-Beer rezultă:

$$A = \epsilon cl \quad (VI)$$

care arată că A este proporțional cu concentrația (c) a soluției, l-grosimea stratului de soluție (cm),  $\epsilon$  -coeficientul molar de extincție.

În lucrarea de față se urmărește spectrofotometric descompunerea ionului complex oxalo-manganic, care este singura substanță colorată din sistem. Cu acest aparat se măsoară absorbanta A, la diferite momente ale reacției.

Reacția de descompunere a complexului oxalo-manganic este:



Pe măsură ce se descompune complexul, scade concentrația acestuia din soluție și astfel va scădea și absorbanta (A) deoarece conform relației (VI) ea este proporțională cu concentrația complexului.

#### D. Modul de lucru

a). Pentru prepararea complexului oxalo-metalic se procedează astfel: Se amestecă într-un pahar: 2 ml soluție de sulfat de mangan  $10^{-1}\text{M}$  cu 14 ml soluție acid oxalic tot  $10^{-1}\text{M}$ . Din acest amestec se iau 2 ml care se pun într-un alt pahar. Peste acesta se adaugă 11,5 ml apă distilată și 1,5 ml permanganat de potasiu  $10^{-2}\text{M}$ . SE AGITA CU PIPETA. MOMENTUL ADAUGĂRII PERMANGANATULUI CONSTITUIE MOMENTUL ÎNCEPERII REACȚIEI, DE ACEEA SE PORNEȘTE CRONOMETRUL SAU SE CITEȘTE CEASUL. Se umple repede cuva cu soluție și se montează în locașul din dreapta aparatului. Cealaltă cuvă umplută cu apă trebuie să se afle deja în locașul din stanga. După cum am explicat, cele două fascicule de lumină se încrucișează. Tamburul din stanga va regla secțiunea (intensitatea) fascicolului care trece prin cuva din dreapta și invers. Din acest motiv, tamburul din dreapta (corespunzător solventului) se reglează înainte de a începe măsurătorile la diviziunea zero pe scala roșie. Se privește prin ocular și se reglează intensitatea celor două câmpuri optice manevrând tamburul din stanga, corespunzător soluției. Reglajul constă în a face cele două jumătăți ale câmpului vizual, din ocular, să aibe aceeași intensitate.

După adăugarea permanganatului se efectuează următoarele operații CÂT MAI REPEDE POSIBIL.

-Se pornește cronometrul (în lipsa acestuia se citește ceasul)

-Se agită soluția cu pipeta cu care s-a adăugat permanganatul

-Se umple cuva cu soluție și se montează în locașul din dreapta aparatului

-Se citește prima absorbantă ( $A_0$ ) care corespunde momentului zero iar CITIRILE SE FAC PE SCALA ROSIE CARE ESTE O SCALĂ LOGARITMICĂ



-Se continuă apoi citirile de extincție din 3 în 3 minute (5-7 citiri) și apoi din 5 în 5 minute până când extincția rămâne constantă, cea ce înseamnă că descompunerea complexului s-a terminat.

Se procedează analog cu încă două soluții de concentrații inițiale diferite preparate după cum urmează:

b).Din soluția preparată ce conține amestecul de  $MnSO_4$  și  $H_2C_2O_4$  se iau 2 ml și se pun într-un pahar. Peste acesta se adaugă 12,5 ml apă și 0,5 ml  $KmnO_4$ . Toate operațiile se desfășoară ca la punctul (a).

c).Din soluția cu amestecul de  $MnSO_4$  și  $H_2C_2O_4$  se iau 2 ml și se pun într-un pahar. Peste acesta se adaugă 12 ml apă și 1 ml permanganat de potasiu. Operațiile următoare se desfășoară ca la punctul (a).

### E. Prelucrarea rezultatelor

1. Rezultatele măsurătorilor se trec într-un tabel ( vezi modelul) care trebuie să conțină valorile timpului (secunde) și absorbanta (A) pentru fiecare soluție.
2. Reacția de descompunere a complexului este de ordinul unu, deci viteza de reacție depinde de concentrație, după legea  $v = kc$ , unde c este concentrația complexului, care va scădea în timp. Având în vedere relația dintre v și c rezultă că va scădea și viteza de reacție. Pe de altă parte, concentrația complexului este proporțională cu absorbanta ( $c = A/\epsilon l$ ). Concentrația c și absorbanta A prezintă aceeași variație în timp. Această variație nu este liniară ci exponențială.

Tabelul I

Soluția (a)		Soluția (b)		Soluția (c)	
t(sec)	A	t(sec)	A	t(sec)	A
0	$A_0=$	0	$A_0=$	0	$A_0=$

3. Se reprezintă pe același grafic dependențele  $A = f(t)$ , pentru cele trei probe de concentrații inițiale diferite, de complex și se citesc pe grafic timpii la care absorbanta A, a scăzut la jumătate din valoarea inițială (așa numiții timpii de înjumătățire notați cu  $t_{1/2}$ )
4. Timpii de înjumătățire depind de ordinul reacției. Reacția studiată în prezenta lucrare este de ordinul unu. Timpii de înjumătățire pentru reacția de ordinul unu nu depind de concentrația inițială. Ei permit calculul constantei de viteză cu formula:

$$k = \ln 2 / t_{1/2}$$

(VIII)

5. Ecuația cinetică integrală pentru o reacție de ordinul unu este:

$$k = 1/t \ln c_0/c \quad (IX)$$

unde  $c_0$  și  $c$  sunt concentrațiile reactantului la momentul zero (inițial) și respectiv după un timp oarecare  $t$ :

Având în vedere că:  $A_0 = \epsilon c_0 l$  și  $A = \epsilon c l$  rezultă:

$$k = 1/t \ln A_0/A \quad (X)$$

Aducând ecuația (X) la forma liniară se obține ecuația (XI):

$$\ln A = \ln A_0 - kt \quad (XI)$$

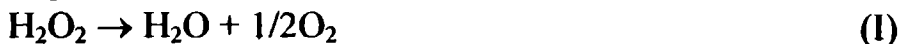
Se reprezintă pe același grafic  $\ln A$  funcție de  $t$ , pentru toate cele trei soluții. Se calculează constantele de viteză, pentru fiecare soluție, din panta dreptelor obținute ( $k = \text{tg} \alpha$ )

6. Se compară între ele constantele de viteză calculate prin cele două metode.

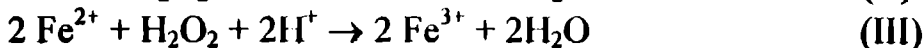
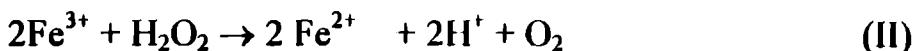
# CINETICA DESCOMPUNERII APEI OXIGENATE. EFECTUL CATALITIC PROMOTOR SI INHIBITOR ASUPRA VITEZEI DE DESCOMPUNERE A APEI OXIGENATE

## A. Aspecte teoretice

La temperatura camerei, apa oxigenată se descompune lent cu degajare de oxigen, reacția fiind de ordinul unu:



Reacția este catalizată de ionii  $\text{Fe}^{3+}$  sub formă de  $\text{FeCl}_3$ . Mecanismul reacției catalizate implică existența a două etape:



Procesul global se scrie:



Deși reacția decurge în două etape, ea este de ordinul unu, în raport cu descompunerea apei oxigenate deoarece etapa lentă, determinantă de viteză, este reacția (II). Deși catalizatorul participă la reacție totuși el se reface la sfârșitul reacției și de aceea concentrația lui rămâne constantă.

Viteza de reacție se scrie astfel:

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{V})$$

unde  $k$  reprezintă constanta de viteză globală care se determină experimental. Integrând ecuația (V) se obține expresia constantei de viteză:

$$k = 2,303 / t \log [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_t \quad (\text{VI})$$

unde  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  este concentrația inițială de apă oxigenată iar  $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$  este concentrația la momentul  $t$ .

Viteza reacției (I) poate fi mărită sau micșorată prin adaus de promotor sau inhibitor, care mărește respectiv micșorează acțiunea catalizatorului. In lucrarea de față drept promotor se folosește clorura cuprică iar drept inhibitor acetanilida.

## B. Procedul experimental și aparatura

Descompunerea apei oxigenate se poate urmări comod prin măsurarea volumului de oxigen degajat la diferite momente ale reacției. Conform reacției (I) cantitatea de apă oxigenată inițială (dacă reacția are loc total) este proporțională cu volumul de oxigen măsurat după descompunerea totală (notat  $V_\infty$ ). Analog, cantitatea de apă oxigenată descompusă până la un

ănumit moment este proporțională cu volumul de oxigen degajat la momentul respectiv (notat cu  $V_t$ ). Cantitatea de apă oxigenată existentă în fiecare moment  $t$  (nedescompusă) este proporțională cu diferența  $V_\infty - V_t$ . În consecință concentrațiile de apă oxigenată ce intervin în expresia constantei de viteză se pot scrie astfel:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \sim V_\infty; [\text{H}_2\text{O}_2]_t \sim V_\infty - V_t \text{ și ecuația (VI) devine:} \\ k = 2,303 / t \log V_\infty / (V_\infty - V_t) \quad (\text{VII})$$

Reacția se desfășoară experimental într-o eprubetă care la capătul deschis se astupă cu un dop de cauciuc (trebuie să fie etanș în timpul măsurătorilor pentru a împiedica pierderea oxigenului degajat din reacție) și care este prevăzută cu un braț lateral, ce face legătura cu o biuretă ce permite măsurarea volumului de oxigen degajat.

În figura 15 se poate vedea schema unei astfel de instalații.

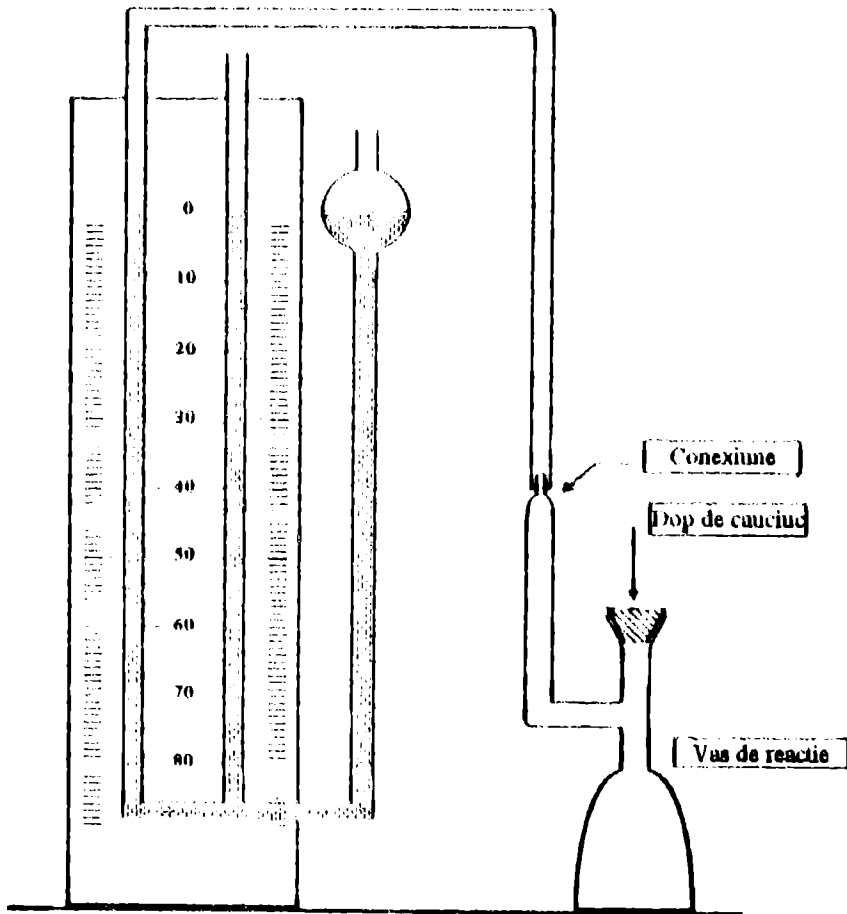


Fig. 15

### C. Modul de lucru

1. Se desface vasul de reacție de la instalație și se spală cu apă de la robinet apoi cu apă distilată. Se spală de asemenea pipetele care se află pe masă și care vor fi folosite în timpul lucrării.
2. Se face legătura vasului de reacție cu biureta prin furtunele de cauciuc și apoi ridicând para de nivel se aduce nivelul lichidului la diviziunea zero de la biuretă. Această operație trebuie făcută cu eprubeta desfăcută la capătul superior pentru a permite coloanei de lichid să se ridice.
3. Toate măsurătorile se fac la temperatura camerei.
4. Cu o pipetă se introduc în vasul de reacție 3 cc de apă oxigenată 3% după care cu altă pipetă, 1 cc catalizator clorură ferică 0,05 m/l.
5. Se astupă imediat vasul de reacție cu dopul de cauciuc după care vasul de reacție SE AGITA DE CATEVA ORI pentru omogenizare.
6. În momentul închiderii vasului se declanșează cronometrul, care nu se mai oprește decât după ultima măsurare.
7. Studiul reacției constă din măsurarea volumului de oxigen degajat la timpi determinați. Pentru aceasta unul din studenți urmărește cronometrul, citește timpul și notează atât timpul cât și volumul de oxigen iar celălalt student deplasează para de nivel și măsoară volumul de oxigen.  
 Timpii la care se fac măsurătorile pot fi aleși după dorință, important este faptul că la timpul respectiv să se constate o variație sensibilă de volum de exemplu de 1-2 cm<sup>3</sup> față de măsurătoarea anterioară. Sub 1 cm<sup>3</sup> eroarea de măsurare este mare. Acești timpi depind de concentrația apei oxigenate care evident variază de la o zi la alta, de aceea nu vi se indică anumiți timpi la care să se facă măsurătorile. Totuși, orientativ se indică următorii timpi: 2', 5', 8', 12', 15', 20', etc. Se vor respecta următoarele cerințe:  
 -TOȚI ACEȘTI TIMPI SUNT MĂSURATI DE LA ÎNCEPUTUL REACȚIEI.  
 -TOATE VOLUMELE V<sub>t</sub> MĂSURATE SE FAC ADUCÂND LICHIDUL DIN PARĂ LA ACELAȘI NIVEL CU LICHIDUL DIN BIURETĂ. În acest fel toate măsurătorile se fac la presiunea atmosferică și se evită erorile introduse de contribuția presiunii hidrostatice.
8. Pentru ca studiul să fie corect trebuie efectuate 7-10 măsurători ale volumului de oxigen, iar volumul ultimei măsurători este bine să fie cuprins între 15-20 cc.
9. După efectuarea măsurătorilor, NU SE DESFACE LEGATURA CU BIURETA DE GAZ ȘI NU SE SCOATE DOPUL DE CAUCIUC pentru că este necesar să se măsoare volumul V<sub>∞</sub>, rezultat din descompunerea TOTALĂ a apei oxigenate.

Pentru aceasta, partea inferioară a vasului de reacție se introduce într-un vas (cană metalică) cu apă fierbinte unde se ține 5-10 minute, când se va observa o scădere puternică a nivelului lichidului din biuretă. Această scădere se datorește atât oxigenului rezultat din reacție cât și, mai ales, dilatării gazului din instalație.

Măsurarea volumului final  $V_{\infty}$  trebuie să se facă la aceeași temperatură, ca toate măsurătorile anterioare, de aceea vasul de reacție, după ce se scoate din paharul cu apă fierbinte, trebuie lăsat să se răcească până la temperatura camerei. Pentru a câștiga timp se poate răci vasul de reacție prin introducerea într-un pahar cu apă de la robinet.

10. Se repetă operațiile efectuate dar cu adaos de promotor. Pentru aceasta se procedează astfel: se desface vasul de reacție de la biuretă, SE SPALĂ BINE CU APĂ, se conectează din nou la instalație și se procedează ca la punctele 3-9. Trebuie respectată următoarea ordine de introducere a reactivilor: 3 cc  $H_2O_2$ , 1 cc clorură cuprică și după aceea 1 cc clorură ferică (se agită). Măsurătorile se desfășoară exact ca în cazul precedent, având grijă ca, cronometrarea să înceapă imediat după adăugarea clorurii ferice și etanșarea vasului. Este recomandabil să păstrați același timp de măsurare a volumului ca în cazul precedent pentru ca rezultatele să se poată compara mai ușor.

11. Se repetă operațiile efectuate anterior dar cu adaos de inhibitor. Ordinea de introducere a reactanților și volumele de reactanți sunt: 3 cc apă oxigenată, 1 cc acetanilidă și 1 cc clorură ferică. Se procedează ca la punctul 10.

12. Rezultatele experimentale se trec în tabelul I

Tabelul I

Nr	$H_2O_2 + FeCl_3$ $t$ (sec) $V$ ( $cm^3$ ) $k_c(s^{-1})$	$H_2O_2 + FeCl_3 + CuCl_2$ $t$ (sec) $V$ ( $cm^3$ ) $k_p(s^{-1})$	$H_2O_2 + FeCl_3 + acetanilidă$ $t$ (sec) $V$ ( $cm^3$ ) $k_i(s^{-1})$
1			
2			
3			

13. Calculul constantei de viteză se face cu formula (VII):

$$k = 2,303 / t \log V_{\infty} / V_{\infty} - V_t \quad (\text{VIII})$$

Prin acest calcul verificați două lucruri:

a. Dacă constanta de viteză își păstrează valoarea indiferent de timp, pentru fiecare set de măsurători.

b. Dacă constantele de viteză medii obținute satisfac inegalitatea:

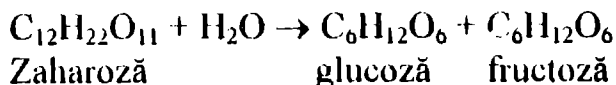
$$\bar{k}_i < \bar{k}_c < \bar{k}_p$$

**14. ATENȚIE:** In timpul efectuării lucrării fiecare pipetă va fi folosită pentru un singur reactiv (pentru a nu impurifica soluțiile).

## CINETICA INVERSIEI ZAHAROZEI

### A. Partea teoretică

În soluție apoasă zaharoza (zahărul) suferă o reacție de hidroliză (inversie) formând o moleculă de glucoză și una de fructoză, reacția este catalizată de ionii  $H^+$ .



Deși reacția este bimoleculară, având în vedere că unul din reactanți și anume apa este chiar solventul, deci în mare exces, ordinul de reacție scade de la doi la unu, de aceea constanta de viteză pentru această reacție se va calcula cu formula pentru reacțiile de ordinul unu.

$$k = (2,303/t) \lg C_0/C \quad (1)$$

unde  $C_0$  este concentrația de zaharoză la momentul inițial ( $t=0$ ) iar  $C$  la momentul  $t$ .

Intrucât atât zaharoza cât și produșii de reacție (glucoza și fructoza) sunt substanțe optic active, desfășurarea în timp a procesului de inversie se urmărește folosind metoda polarimetrică. Aceasta înseamnă că, experimental, reacția poate fi urmărită cinetic prin măsurarea rotației planului luminii polarizate. Pentru aceasta trebuie precizat că, zaharoza și glucoza sunt dextrogire (rotesc planul luminii polarizate spre dreapta) iar fructoza este levogiră.

În timpul desfășurării reacției unghiul de rotire este dat de sumă algebrică a rotațiilor celor trei substanțe existente în sistem, la fiecare moment. Se consideră că, unghiul de rotație scade de la (+) ajunge la zero, după care el ia valori negative. Scăderea unghiului de rotație cu timpul de inversie se datorește faptului că puterea rotatorie a fructozei ( $\alpha = -92^0$ ) este mai mare decât a glucozei ( $\alpha = 52,5^0$ ). La sfârșitul reacției când inversia este totală, cantitatea de glucoză este egală cu cea de fructoză dar cum fructoza, care este levogiră are unghiul de rotire mai mare decât glucoza, care este dextrigiră, rezultă că produsul inversiei totale este levogir (unghiul final de rotație este negativ).



Notăm cu  $\alpha_0$  –unghiul de rotație măsurat la începutul reacției ( $t = 0$ ) cu  $\alpha_\infty$  unghiul măsurat pentru inversie totală a zahărului și cu  $\alpha$  unghiul la un moment oarecare  $t$ .

Concentrația totală  $C_0$  a zahărului va fi proporțională cu variația totală a unghiului de rotație deci:  $C_0 \sim \alpha_0 - \alpha_\infty$ , analog concentrația zahărului neinvertit, la momentul  $t$  va fi proporțională cu:  $C \sim \alpha - \alpha_\infty$ .

Unghiurile respective sunt ilustrate în fig.16.

zero

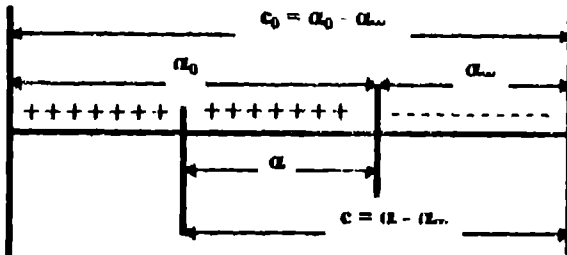
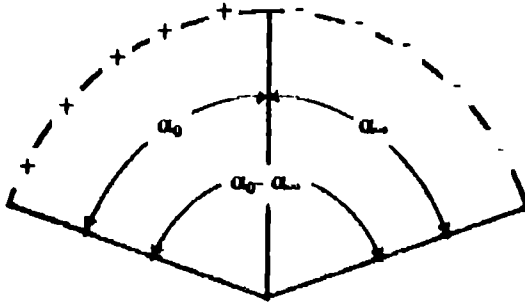


Fig.16

Înlocuind pe  $C_0$  și  $C$  din expresia constantei de viteză (ecuația I) rezultă:

$$k = 2,303/t \lg (\alpha_0 - \alpha_\infty) / (\alpha - \alpha_\infty) \quad (II)$$

## **B. Modul de lucru**

1. Se prepară o soluție de zahăr de concentrație aproximativă de 20%. Pentru aceasta se cântăresc pe o hartie la BALANTA TEHNICĂ 20 grame de zahăr care se introduc într-un cilindru gradat și se aduc la semn până la 100 ml cu apă distilată. Soluția se va agita bine pentru dizolvarea totală a zahărului. Dacă soluția preparată nu este clară se va filtra.
2. Din soluția de zahăr de concentrație 20% se prepară o soluție 10%. Pentru aceasta într-un pahar curat se introduc 25 ml din soluția 20% și 25 ml apă distilată. După amestecare se agită bine.

3. Tubul polarimetric (spălat în prealabil) se umple cu soluția de concentrație 10% preparată anterior. Pentru aceasta se deschide tubul numai la unul din capete și se așează în poziție verticală cu capătul deschis în sus, pe geamul de pe masă.
4. Se toarnă din soluția de 10%, cu paharul, în tubul polarimetric până ce se umple complet. Se închide tubul cu capacul, care se înșurubează cu grijă (a nu se strunge foarte tare) pentru a nu sparge geamul acestuia.
5. După închiderea tubului se verifică dacă acesta nu curge pe la unul din capete și dacă în urma umplerii nu a format bulă de aer. Deficiențele se remediază apelând la conducătorul lucrării. Pentru a preântâmpina formarea bulei de aer se recomandă ca mai întâi să se pună sticla pe capătul deschis al tubului și după aceea se înșurubează capacul.
6. Tubul astfel pregătit se introduce în polarimetru pentru citirea unghiului  $\alpha$  de rotire, dat de soluția inițială de zahăr neinvertit.
7. Se rotește ocularul aparatului astfel încât câmpul vizual luminat în galben de lampa cu vapori de sodiu să devină clar.
8. În câmpul vizual se va observa un cerc luminat care poate să se prezinte în două moduri: o bandă verticală întunecată la mijloc și luminată în exterior (Fig. 17a) sau invers (FIG. 17b).

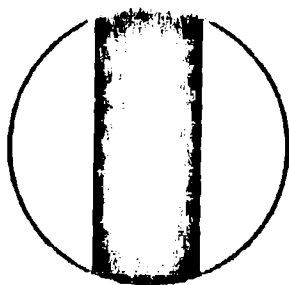


Fig.17 a

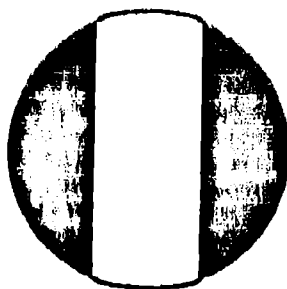


Fig.17 b

9. Se rotește în sus și în jos de maneta din dreapta aparatului pentru a se observa trecerea de la întunecat în interior la întunecat în exterior (trecerea de la 14a la 14b).
10. Se fac câteva asemenea operații până ce se prinde momentul de trecere, când CÂMPUL VIZUAL ESTE UNIFORM, DAR SLAB LUMINAT și banda centrală nu mai este distinctă.

11. Citirea unghiului de rotire se face prin lupa din dreapta. Aceasta culisează în fața unui cerc gradat între zero și  $90^{\circ}$ , fiecare grad fiind divizat în  $0,25^{\circ}$  așa cum se vede în desenul din Fig. 10.

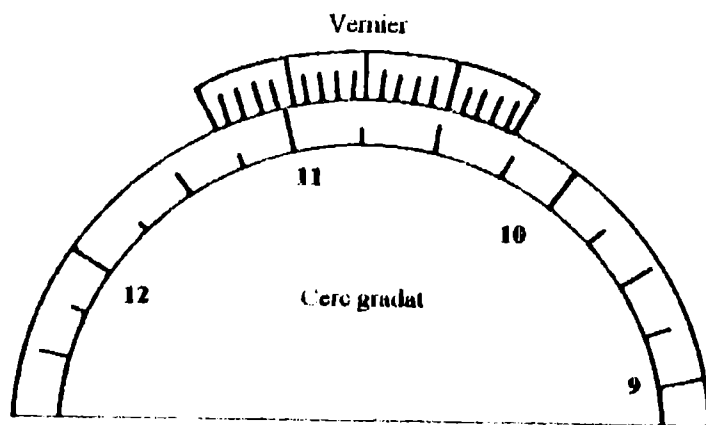


Fig. 10

12. Se urmărește prin lupă diviziunea zero de pe vernier și se observă la câte grade coincide el pe cercul gradat.
13. În exemplul din desen, unghiul este de  $10,25^{\circ}$  la care se adună prima diviziune de pe vernier care este în continuarea celui de pe cercul gradat. **ATENȚIE. REGLAREA CÂMPULUI VIZUAL ÎN MODUL DESCRIS, RESPECTIV CITIREA UNGHIIULUI DE ROTATIE SE FACE OBLIGATORIU DE TREI ORI, în final se ia media acestora.**
14. Într-un alt pahar, se prepară tot o soluție de 10% din cea de 20% dar, diluarea nu se mai face cu apă ci cu o soluție de HCl (1n sau 2n). Pentru aceasta se toarnă într-un pahar de 25 ml din soluția de zahăr de concentrație 20% peste care se adaugă 25 ml soluție de HCl 1n sau 2n (depinde care din ele se află pe masa de lucru). ÎN MOMENTUL TURNĂRII SOLUȚIEI DE HCl SE CITEȘTE CEASUL, după care soluția astfel obținută se agită.
15. Dacă nu există alt tub polarimetric se varsă soluția din tubul anterior, se spală cu apă după care se umple cu soluția acidulată de zahăr. Umplerea se face ca în modul arătat ca la punctele 4 și 5.
16. Se introduce tubul polarimetric în aparat și după  $10'$  se face citirea unghiului de rotire după  $10'$ ,  $20'$ ,  $30'$ ,  $40'$ ,  $50'$ ,  $60'$ , TIMPI MASURAȚI DIN MOMENTUL AMESTECĂRII SOLUȚIILOR.

17. Soluția acidă de zahăr rămasă în pahar va fi folosită pentru măsurarea unghiului  $\alpha_{\infty}$ . Pentru aceasta cu 15-20 de minute înainte de terminarea măsurărilor, această soluție se fierbe pe reșon câteva minute (până ce apare culoarea galbenă), după care se răcește la temperatura camerei, se umple tubul polarimetric și se citește unghiul de rotație în modul arătat. Acest unghi din motivele explicate în partea teoretică trebuie să fie negativ (sub zero).

18. Rezultatele experimentale se trec în următorul tabel:

T(minute)	$\alpha$	$k(\text{min}^{-1})$
0	1.	$\alpha_0$
	2.	
	3.	
10	1.	$\alpha_1$
	2.	
	3.	
20	1.	$\alpha_2$
	2.	
	3.	
.....	.....	.....
	1.	
	2.	
	3.	

19. Calculul constantei de viteză se face cu formula II, cu precizarea că  $\alpha_{\infty}$  fiind negativ sumele  $\alpha_0 - \alpha_{\infty}$  și  $\alpha - \alpha_{\infty}$  vor fi pozitive.

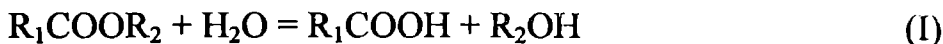
20. După terminarea măsurărilor se golește tubul polarimetric, se spală cu apă și se introduce în aparat.

21. Când se varsă soluția din tubul polarimetric este bine să se scuture tubul, dar trebuie avută mare grijă pentru a nu-l lovi de chiuveță.

## CINETICA HIDROLIZEI ALCALINE A ACETATULUI DE ETIL

### A. ASPECTE TEORETICE

În soluții apoase esterii hidrolizează conform ecuației chimice:



Reacția de hidroliză a esterilor este catalizată atât de ionii  $H_3O^+$  cât și de ionii  $HO^-$ . Hidroliza acetatului de etil în prezența bazelor tari are loc de circa 100 de ori mai repede decât în prezența acizilor tari (dacă concentrațiile  $H_3O^+$  și  $HO^-$  sunt egale). Deși reacția este catalizată de către ionii  $HO^-$ , aceștia se consumă pe măsură ce reacția avansează, în urma reacției cu acidul carboxilic rezultat prin hidroliză:



Întrucât acidul  $R_1COOH$  nu se acumulează în sistem, el fiind neutralizat practic instantaneu, cele două ecuații pot fi însumate conducând la ecuația globală:



Viteza reacției (III) poate fi măsurată utilizând una din expresiile:

$$v_R = -d[R_1COOR_2]/dt = -d[HO^-]/dt = d[R_1COO^-]/dt = d[R_2OH]/dt \quad (IV)$$

Din punct de vedere practic cel mai ușor se poate urmări variația în timp a concentrației ionilor  $HO^-$ , prin titrarea bazei rămase la un moment dat în sistem cu o soluție acidă de concentrație cunoscută. Deoarece titrarea nu se poate realiza "instantaneu" (sau într-un timp cu mult mai scurt decât cel în care consumul reactanților este sesizabil) se procedează la "înghețarea" reacției prin adaosul unui acid în exces care consumă ionii  $HO^-$ . Se poate folosi un acid tare (HCl) sau un acid slab ( $CH_3COOH$ ).

Reacția de hidroliză în mediu acid fiind mult mai lentă, timpul necesar titrării influențează mult mai puțin asupra preciziei măsurătorilor. Pentru a reduce la minim erorile care provin din aceste surse, titrarea se va face imediat după extragerea probei din vasul de reacție. O precizie și mai mare poate fi asigurată prin răcirea probelor într-un vas cu gheață.

Dacă se notează cu A esterul (acetatul de etil), cu B ionul  $\text{HO}^-$ , și cu C și D ionul acetat și alcoolul, ecuația (III) se mai poate scrie:



Notand cu "a" concentrația inițială a esterului, cu "b" concentrația inițială a hidroxidului și cu "x" scăderea concentrației lui A și B rezultă  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = a-x$ ;  $[\text{HO}^-] = b-x$ ;  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$ ;  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = x$ ;

$$v_R = dx/dt.$$

Experimental s-a constatat că viteza reacției (III) este descrisă de o ecuație cinetică de forma:

$$dx/dt = k(a-x)(b-x) \quad (\text{VI})$$

Prin integrarea ecuației cinetice diferențiale (VI) se obține ecuația cinetică integrală care poate fi pusă în forma:

$$k = 1/t(a-b) \cdot \ln a(b-x)/b(a-x) \quad (\text{VII})$$

Ecuația (VII) arată modul în care se poate calcula constanta de viteză k. Se observă că este necesară cunoașterea concentrațiilor inițiale a și b precum și diminuția de concentrație x la momentul t de la declanșarea reacției.

Constanta de viteză poate fi determinată, mai ușor, dacă se aleg concentrațiile inițiale egale:  $a=b$ . Ecuația (VI) ia forma:

$$d(a-x)/dt = k(a-x)^2 \quad (\text{VIII})$$

iar prin integrarea ei se obține:

$$k = 1/t[1/(a-x) - 1/a] \quad (\text{IX})$$

## B. MODUL DE LUCRU

Se utilizează soluții apoase de NaOH (sau KOH) de concentrație aproximativă 0,05 mol/l și de HCl de concentrație exactă tot 0,05 mol/l.

1. Se pregătesc 6 baloane Erlenmeyer (100-250 cc) în care se introduc câte 10 cc soluție de HCl 0,05 mol/l.

2. Unul din cele 6 baloane se titrează cu soluție de NaOH, de concentrație aproximativă 0,05 mol/l, în prezență de fenolftaleină.

3. Concentrația exactă a soluției de NaOH se calculează astfel: 1 mol de HCl (36,5g) reacționează cu un mol de NaOH (40g), atunci  $36,5 \times 10^{-4}$  g HCl cât există în cei 10 cc reacționează cu  $2 \times 10^{-2}$  g NaOH care se găsește în volumul de titrare  $V_t^0$ . Atunci în  $11 = 10^3$  cc de soluție se vor găsi  $20/V_t^0$  g NaOH. Concentrația  $c_b^0$  (mol/l) a soluției de NaOH va fi :

$$c_b^0 = 20/40V_t^0 = 0,5/V_t^0 \text{ mol/l} \quad (X)$$

4. Într-un balon cotat de 250 cc se introduc 50 cc soluție de NaOH de concentrație aproximativă 0,05 mol/l și se completează cu apă până la semn. Concentrația de NaOH din balonul cotat va fi:

$$b = (50/250)c_b^0 = 0,1/V_t^0 \text{ mol/l} \quad (XI)$$

unde  $V_t^0$  este volumul soluției de NaOH, în cc, cu care s-a făcut titrarea la punctul 3.

5. Să calculăm volumul de ester care trebuie introdus în balon pentru a realiza concentrații inițiale egale pentru cei doi reactanți.

Cantitatea de NaOH din balonul cotat de 250 cc este  $(250/1000)b$  moli. Notăm cu  $d_a = 0,9 \text{ g/cm}^3$  densitatea acetatului de etil, cu  $M_a = 88 \text{ g/mol}$  masa lui molară și cu  $V_a$  volumul de acetat de etil care trebuie adăugat la 250 cc soluție NaOH astfel încât concentrația inițială de bază să fie egală cu cea de ester. Deoarece concentrația de acetat este  $a = V_a d_a / M_a$  condiția care trebuie îndeplinită se scrie:

$$a = 0,25b \quad \text{sau} \quad V_a d_a / M_a = 0,25b \quad (XII)$$

Dacă se calculează volumul  $V_a$  de acetat, care trebuie adăugat (corelația XII), se găsește că îndeplinește condiția  $0,2 < V_a < 0,3$  cc, ceea ce înseamnă că este neglijabil de mic față de 250 cc volumul soluției de NaOH. Din această cauză volumul  $V_a$  se adaugă cu o pipetă de 1 cc în balonul cotat de 250 cc, ce conține soluția de hidroxid.

6. În momentul adăugării acetatului, se citește ceasul (se notează ora) și se agită soluția.

7. Soluția astfel preparată se transvazează din balonul cotat într-un pahar Berzelius de 250-500 cc pentru a putea extrage mai ușor, cu pipeta, probele.

8. După 5, 10, 15, 30, 40 minute de la adăugarea acetatului se extrag probe de câte 25 cc și se introduc în câte unul din baloanele care conțin 10 cc HCl, pregătite în prealabil.

După agitare energetică se titrează excesul de acid cu soluție de NaOH, în prezență de fenolftaleină, ca indicator.

Volumele corespunzătoare de titrare ( $V_t$ ) se trec în tabelul I

Tabelul I

Nr.probei	t(min)	$V_t$ (cc)	(a-x) mol/l	k ( $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
1	5			
2	10			
3	15			
4	30			
5	40			

Concentrația (a-x) se calculează din bilanțul de masă:

$$a-x = (0,5 - V_t C_b^0) / 25 \quad (\text{XIII})$$

iar constanta de viteză cu ecuația (IX)



## INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

### ASPECTE TEORETICE

Moleculele reacționează atunci când se ciocnesc. Din acest motiv viteza de reacție trebuie să depindă de frecvența ciocnirilor. Numărul de ciocniri al unei molecule de gaz cu celelalte molecule din unitatea de volum, timp de o secundă, este extrem de mare, de ordinul  $10^9$ . Dacă fiecare ciocnire ar duce la produși ar trebui ca reacțiile chimice din faza gazoasă să se desfășoare, practic, instantaneu. Acest lucru este infirmat de experiență și anume, viteza de reacție determinată experimental este extrem de mică comparativ cu cea calculată din numărul de ciocniri.

Această neconcordanță l-a condus pe Arrhenius la formularea teoriei ciocnirilor active. Conform acestei teorii, condiția necesară și suficientă pentru ca două molecule să reacționeze în ciocnirea bimoleculară este ca ele să posede împreună o energie cinetică, care să depășească energia medie a moleculelor gazului. Această energie poartă denumirea de energie de activare.

Considerând expresia ecuației cinetice, în forma generală:

$$v = k \cdot c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2} \dots c_i^{v_i} \quad (I)$$

influența temperaturii asupra vitezei de reacție se reduce la influența asupra constantei de viteză  $k$ , deoarece concentrațiile nu depind de temperatură.

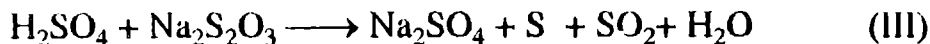
Dependența constantei de viteză de temperatură este de formă exponențială și a fost stabilită de Arrhenius pe cale empirică:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (II)$$

Ecuația II conține doi parametri caracteristici reacției: energia de activare  $E_a$ , exprimată în unități de energie (calorie sau Joule) raportată la un mol și factorul preexponențial  $A$  exprimat în aceleași unități cu constanta de viteză  $k$ . Parametrii  $A$  și  $E_a$  poartă denumirea de parametri de activare și se calculează cu relația II, după determinarea pe cale experimentală a valorilor constantelor de viteză  $k$  la diferite temperaturi.

MODUL DE LUCRU

În lucrarea de față se pune în evidență efectul temperaturii asupra vitezei de reacție a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .



Viteza acestei reacții este apreciată după viteza de apariție a precipitatului de sulf coloidal. Pentru aceasta se cronometrează timpul de la amestecarea reactanților și până la apariția precipitatului de sulf. Pentru determinarea energiei de activare a reacției (III), trebuie ca ea să se efectueze la mai multe temperaturi (de exemplu la patru temperaturi cuprinse între  $20^\circ\text{C}$  și  $60^\circ\text{C}$ ) și la concentrații constante de reactanți.

1. Se pregătesc opt eprubete, din care în patru se introduc câte 5 cc soluție  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3M și în celelalte patru câte 5 cc soluție  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,3M.
2. Prima măsurătoare se face la temperatura camerei (citită la termometru). Pentru aceasta se amestecă conținutul unei perechi de eprubete (una de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și cealaltă de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Eprubeta ce conține amestecul celor două soluții se agită continuu și se cronometrează timpul  $\Delta t$  scurs din momentul amestecării și până la apariția turburelii (sulf coloidal).
3. Se procedează similar ca la punctul anterior și cu celelalte perechi de eprubete, dar la temperaturi diferite cuprinse între temperatura camerei și maxim  $60^\circ\text{C}$ . Temperaturile de desfășurare a reacției le alegeți după dorință cu OBLIGAȚIA CA ÎNTRE ELE SĂ FIE UN INTERVAL de la 5 până la  $7^\circ\text{C}$  (de exemplu 20, 25, 30,  $35^\circ\text{C}$  sau alte temperaturi).
4. Pe plita unui agitator se află un pahar ce conține apă până la jumătate și un termometru. Se încălzește apa din pahar până la temperatura dorită, după care se introduce în ea o pereche de eprubete (una cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și cealaltă cu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Se lasă eprubetele 1-3 minute pentru a lua temperatura apei, apoi se amestecă repede conținutul lor. Eprubeta ce conține amestecul celor două soluții se agită continuu menținând-o în apă. Se cronometrează timpul scurs din momentul amestecării până la apariția turburelii de sulf coloidal.
5. Se procedează absolut similar ca la punctul anterior și cu celelalte perechi de eprubete, la diferite temperaturi cuprinse între temperatura camerei și  $60^\circ\text{C}$ .
6. Pentru a avea erori cât mai mici în desfășurarea reacției, veți respecta următoarele condiții:

a) După amestecare și până la apariția precipitatului eprubeta se va agita continuu.

b) Tot timpul desfășurării reacției eprubeta ce conține amestecul se menține în pahar la temperatura respectivă.

c) Pentru fiecare temperatură se vor efectua 3 determinări. Expresia vitezei reacției (III) este:

$$v = \Delta c / \Delta t = (c_0 - c) / \Delta t = k \cdot [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (\text{IV})$$

unde:  $k$  reprezintă constanta de viteză a reacției (III), care depinde de temperatură prin relația lui Arrhenius.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{V})$$

Înlocuind ecuația V în IV, viteza de reacție devine:

$$c - c_0 / \Delta t = A e^{-E_a/RT} \cdot [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (\text{VI})$$

În această expresie " $c_0$ " reprezintă concentrația inițială (la  $t=0$ ) de sulf coloidal, care este zero, iar " $c$ " este concentrația de sulf coloidal rezultat din reacție la momentul  $\Delta t$  și care este constantă pentru toate măsurătorile, de aceea se ia arbitrar ca fiind egală cu unu.

Având în vedere faptul că concentrația reactanților este de fiecare dată aceeași (constantă), expresia anterioară devine:

$$1/\Delta t = A [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot e^{-E_a/RT} = \text{const} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{VII})$$

În această relație variază timpul  $\Delta t$ , de apariție a precipitatului, funcție de temperatură și anume când temperatura crește  $\Delta t$  trebuie să scadă.

În prezenta lucrare se folosește metoda grafică de determinare a energiei de activare. Această metodă se bazează pe linearizarea relației VII, prin logaritmare:

$$\lg(\Delta t) = -\lg \text{const} + E_a / 2,303 RT \quad (\text{VIII})$$

unde  $R$  este constanta universală a gazelor cu dimensiunile:  $2 \text{ cal/mol K} = 8,31 \text{ J/mol K}$ , iar  $T$  temperatura absolută exprimată în K.

Datele experimentale, adică valorile timpilor  $\Delta t$  și temperaturile  $T$  la care s-a desfășurat reacția se trec în tabelul I.

Tabelul I

Nr.crt.	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temp (K)	$1/T$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\Delta t$ (sec)	$\lg \Delta t$
---------	-----------------------------	----------	---------------------------	------------------	----------------

Se reprezintă grafic pe hârtie milimetrică  $\lg \Delta t$  funcție de  $1/T$  și se determină panta dreptei obținute ( $\text{tg} \alpha$ ).

Energia de activare se calculează astfel: dacă se folosește valoarea lui  $R = 2 \text{ cal/mol K}$  atunci  $E_a = 4.57 \text{ tg } \alpha \text{ cal/mol}$  și dacă se folosește  $R = 8.31 \text{ J/mol K}$  atunci  $E_a = 19.14 \text{ tg } \alpha \text{ J/mol}$ . Ambele exprimări dimensionale ale energiei de activare sunt corecte, dar se preferă ultima deoarece corespunde sistemului internațional de unități.

În general, din reprezentarea grafică  $\lg k$  funcție de  $1/T$  se calculează și factorul preexponențial  $A$ , prin extrapolarea dreptei obținute. Într-adevăr, intersecția dreptei extrapolate cu ordonata corespunde lui  $1/T \rightarrow 0$ , adică  $\lg A$ . Deoarece în prezenta lucrare nu s-au determinat valorile absolute ale constantelor de viteză, din graficul trasat nu se poate calcula factorul preexponențial.

## BIBLIOGRAFIE

1. I.G. Murgulescu, E. Segal "Introducere in Chimia Fizică", vol. II, 1 "Teoria molecular cinetică a materiei", Editura Academiei Romane, București, 1979.
2. I.G. Murgulescu, T. Oncescu, E. Segal "Introducere in Chimia Fizică" vol II, 2 "Cinetica chimică și cataliză" Editura Academiei Romane, București, 1981.
3. V.I. Isac, N. Hurduc "Chimie Fizică-Cinetică chimică și cataliză" Editura "Stiința", Chișinău, 1994.
4. S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geană, T. Vișan "Chimie Fizică" Editura didactică și pedagogică, București, 1981.
5. A. Kikoine, I. Kikoine "Physique moleculaire ", Editions "Mir", Moscou, 1979.
6. N. Emanuel, D. Knorre "Cinetique chimique", Editions "Mir", Moscou, 1975.
7. A. Dorabialska "Lucrări practice de Chimie Fizică" Traducere din limba polonă, Editura Tehnică, București, 1958.
8. E. Segal, I. Mihalcea, I. Demetrescu, G. Mincu "Lucrări practice de cinetica stărilor de agregare și cinetica chimică", Centru de multiplicare al I.P.B. , 1977.

VERIFICAT  
2007



**VERIFICAT  
2017**

---

---

**Tiparul s-a executat sub cda 577/1999  
la Tipografia Editurii Universității din București**

---

---



ISBN 973-575-353-7

Lei 8000