

III 470243

ION CIOCĂZANU

GH. ANIȚESCU

**- CHIMIE -**  
**APLICAȚII PRACTICE**  
**DE CHIMIE FIZICĂ**

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI**  
**1998**



BIBLIOTECA CENTRALA  
UNIVERSITARA  
București

Cota *470 293*  
*C 199 P 05055*  
Inventar

ION CIOCĂZANU

GH. ANIȚESCU

ed. 124 260

**- CHIMIE -**  
**APLICAȚII PRACTICE**  
**DE CHIMIE FIZICĂ**

**(Pentru studenții Facultății de Fizică)**

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI**

**1998**

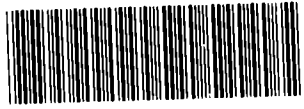
<https://biblioteca-digitala.ro/> / <https://unibuc.ro>

Referenți științifici: Prof. dr. I. GĂINAR  
Conf. dr. VIORICA MELTZER

BULESTENI  
COT III 470243

574/08

B.C.U. București



C199805055

© Editura Universității din București  
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 250 - 6  
<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>

## **PREFAȚĂ**

*Lucrarea „Aplicații practice de chimie fizică” a apărut din nevoia de a oferi studenților cu alt profil decât cel chimic (fizică, geologie, biologie), o bază de lucru în laborator. Lucrarea este astfel concepută încât să permită studenților care dispun de ea să noteze direct rezultatele obținute, să efectueze calculele aferente experimentului respectiv și să interpreteze rezultatele finale în spațiul rezervat acestui scop după fiecare experiment.*

*La începutul fiecărui experiment este prezentată succint „Lucrarea pe scurt”, cu care ocazie se precizează domeniul din care face parte, fenomenele implicate, dispozitivul experimental, mărimi experimentale și de calcul precum și procesele chimice și fizico-chimice studiate. În același timp multe din aplicațiile practice expuse sunt însoțite și de alte aplicații numerice.*

*Lucrările propriuzise sunt organizate, după particularitățile lor, în diferite grupe, iar succesiunea lor respectă ordonarea noțiunilor din diferitele capitole ale cursurilor de chimie și chimie fizică.*

*Această primă ediție este desigur susceptibilă de îmbunătățiri atât în ceea ce privește prezentarea materialului existent cât și în îmbogățirea lui cu noi lucrări practice, de aceea orice sugestie în acest sens va fi binevenită.*

*Autorii*



# 1. CĂLDURA DE REACȚIE. VERIFICAREA LEGII LUI HESS

## A. Lucrarea pe scurt.

1. Domeniul: termochimie
2. Fenomene implicate: diluare, dizolvare, reacții chimice
3. Dispozitivul experimental: calorimetru adiabatic (vas Dewar), termometru Beckmann ( $0.01^\circ$ ), sursa de curent continuu, ampermetru, voltmetru, cronometru
4. Mărimi experimentale: variația de temperatură ( $\Delta T$ ), intensitatea (I), tensiunea (U), timpul (t)
5. Mărimi de calcul: capacitatea calorică a sistemului calorimetric, echivalentul caloric al calorimetrului, efectul termic (entalpia) molar al proceselor de diluare, dizolvare, neutralizare.
6. Sisteme studiate :  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ ;  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

## B. 1. Prezentare generală

Determinarea efectelor termice ale proceselor chimice, fizico-chimice (diluare, dizolvare, ș.a.) și fizice (topire, vaporizare, sublimare) este o aplicație a principiului I al termodinamicii la astfel de procese.

Căldura de reacție (care la presiune constantă este egală cu entalpia de reacție) depinde de temperatură (legea lui Kirchhoff), de starea de agregare și de concentrația substanțelor din starea inițială și finală, nedepinzând de stările intermediare ale procesului (legea Hess). De aceea în relațiile termochimice trebuie indicată temperatura dar și starea fizică a participanților la reacție.

În majoritatea cazurilor determinarea efectelor termice a diferitelor procese se face pe cale calorimetrică utilizând un calorimetru adiabatic. Într-un astfel de calorimetru cantitatea de căldură  $Q$  asociată unui proces ce are loc între temperatura inițială  $T_i$  și temperatura finală  $T_f$  este dată de relația:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C \cdot dT + A(T_f - T_i) \quad (1)$$

unde  $C$  este capacitatea calorică a sistemului de reacție (în evoluție) care depinde atât de temperatură cât și de gradul de avansare al procesului iar  $A$  este capacitatea calorică a vasului calorimetric și a accesoriilor sale (agitator, încălzitor electric, termometru). În condițiile unui interval  $\Delta T = T_f - T_i$  mic, relația anterioară devine:

$$Q = (C + A) \Delta T \quad (2)$$

Deoarece în practică nu se pot realiza condiții perfect adiabatică se aplică anumite corecții. În acest scop se urmărește variația de temperatură înainte (perioada inițială) și după desfășurarea procesului studiat (perioada finală) un timp comparabil cu durata acestuia (perioada principală) care de obicei este de 5-6 minute. Înregistrarea temperaturii se începe numai după atingerea unui regim staționar (variații de temperatură de ordinul a  $0,01^\circ/\text{min}$ ).

Corecția de temperatură se poate efectua atât pe cale grafică (Fig. 1) cât și analitic cu ajutorul formulei:

$$\Delta T = \Delta T_p - [(\Delta T/\Delta t)_i + (\Delta T/\Delta t)_f] \cdot t_p/2 \quad (3)$$

unde  $\Delta T_p$  reprezintă variația de temperatură în perioada principală care se întinde pe intervalul de timp  $t_p$ ,  $(\Delta T/\Delta t)_i$ ,  $(\Delta T/\Delta t)_f$  reprezintă influența schimbului termic cu mediul înconjurător și cel datorat agitării în perioadele inițială și respectiv finală.

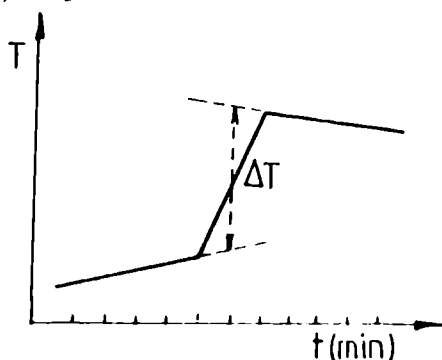


Fig. 1. Variația temperatură timp într-un experiment calorimetric.



## 2. Partea experimentală.

### 2.1. Determinarea capacității calorice a calorimetrului.

Capacitatea calorică a calorimetrului se determină prin metoda electrică, adică prin trecerea unui curent electric de intensitate ( $I$ ) și tensiune ( $U$ ) cunoscute printr-o rezistență electrică un anumit timp ( $t$ ). (Fig. 2). Pentru aceasta, în calorimetru se introduce o anumită cantitate de apă distilată (de ex  $500 \text{ cm}^3$ ). Se pune în funcțiune agitatorul și se așteaptă câteva minute până la atingerea echilibrului termic al sistemului. Se fac citiri de temperatură în perioada inițială după care se închide circuitul electric pentru un anumit timp (de exemplu 5 minute) și apoi se deschide circuitul electric și se fac citiri în perioada finală.

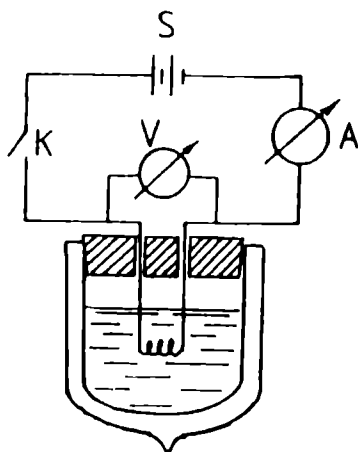


Fig. 2. Montajul electric pentru determinarea capacității calorice a calorimetrului.

Din bilanțul energetic se calculează capacitatea calorică totală a calorimetrului:

$$Q = 0,239 U \cdot I \cdot t = (C_{\text{apa}} + A) \Delta T \quad (\text{cal}) \quad (4)$$

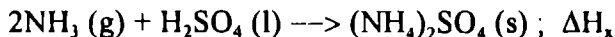
unde  $C_{\text{apa}} + A$  reprezintă capacitatea calorică totală a calorimetrului.

Constanta calorimetrului (A) se poate obține din relația anterioară:

$$A = (0,239 \text{ U.I.} / \Delta T) - C_{\text{apa}} \quad (\text{cal/K}) \quad (5)$$

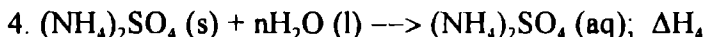
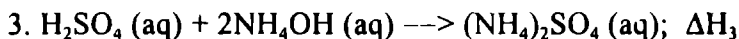
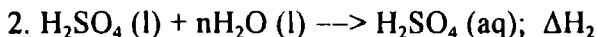
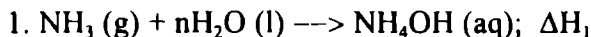
## 2.2. Determinarea căldurii de reacție

Efectul termic al reacției:



nu se poate determina direct.

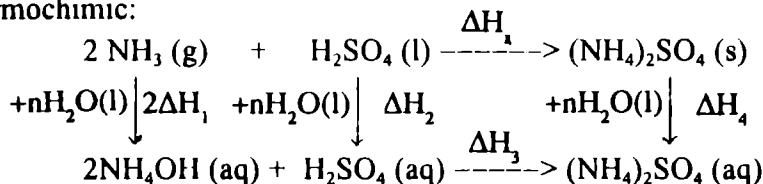
Se pot măsura însă calorimetric, efectele termice ale proceselor:



unde:  $\Delta H_1 = (C_{\text{total}}\Delta T)/n = [(C_{\text{apa}} + A)\Delta T]/n$ ,

n fiind numărul de moli din reactantul ce se consumă integral, celelalte mărimi având semnificația cunoscută.

Aceleași procese de mai sus se pot scrie sub formă unui ciclu termochimic:



Aplicând legea lui Hess se obține ca:

$$\Delta H_x = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4$$

adică efectul termic al reacției ce nu poate fi măsurat direct se obține prin însumarea algebrică a efectelor termice  $\Delta H_1 - \Delta H_4$ .

## 2.3. Dispozitivul experimental

Dispozitivul experimental se compune dintr-un calorimetru quasi-adiabatic (vas Dewar) de capacitate de 1000 cm<sup>3</sup>, prevăzut cu un capac din material plastic cu orificii prin care pătrund agitatorul, termometrul Beckmann și rezistența de încălzire (Fig.3).

Termometrul Beckmann este un termometru diferențial care permite măsurarea de temperatură de până la 5-6° în domeniul -30 - +200°, cu o precizie de  $5 \cdot 10^{-3}$  (Fig.4).

Fig. 3.

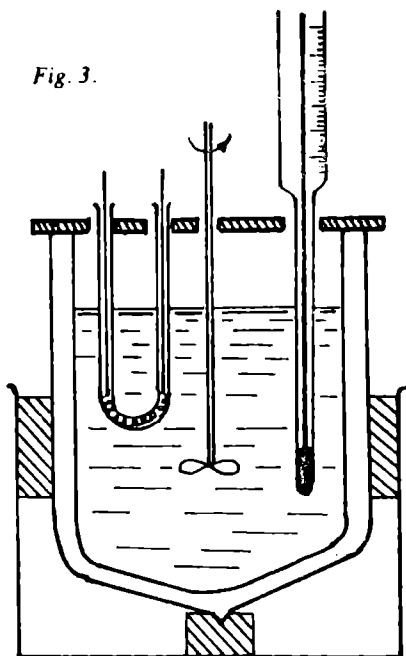


Fig. 3. Sistemul calorimetric

Fig. 4. Termometrul Beckmann

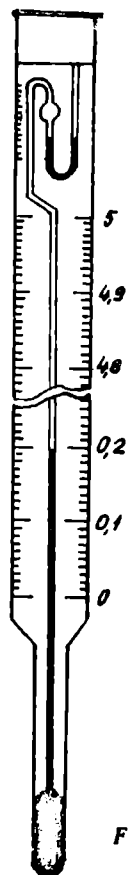


Fig. 4.

## 2.4. Modul de lucru

Se introduce în calorimetru o cantitate cunoscută de apă distilată ( $500 \text{ cm}^3$ ) și se pune în funcțiune agitatorul electric. După intrarea sistemului în regim termic staționar se fac citirile de temperatură din perioada inițială. Se introduc  $1,5 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat ( $\rho = 1,83 \text{ g/cm}^3$  și de concentrație 94%). Se înregistrează în continuare temperatura până la intrarea într-un nou regim staționar (cu variații de temperatură sub  $0,01^\circ/\text{min}$ ). Din acest experiment se determină  $\Delta H_2$ . În soluția formată se introduc  $10 \text{ cm}^3$  soluție  $\text{NH}_3$  (30%), suficientă pentru a neutraliza total acidul sulfuric introdus anterior. Se măsoară variația de temperatură ca și în cazul precedent. Se calculează astfel  $\Delta H_3$ .

Pentru determinarea efectului termic  $\Delta H_4$  se golește calorimetrul de soluția ce o conține și se introduce o nouă cantitate de apă. După realizarea echilibrului termic se introduce o probă de 3g sulfat de amoniu cristalizat.

Determinarea căldurii asociate procesului 1 este mai dificilă din punct de vedere experimental, astfel că valoarea sa a fost luată din literatură,  $\Delta H_1 = -8350$  cal/mol.

Observație: Soluția din calorimetru se scoate prin sifonare, fără a îndepărta capacul calorimetrului.

### 3. Tabele de date

3.1. *Determinarea capacității calorice totale a calorimetrului și constanta calorimetrului.*

Intensitatea curentului (Amperi)	Tensiunea aplicată (Volți)	Timpul (s)	Q (cal.)	C (cal./K)	A (cal./K)

3.2. *Determinarea efectelor termice ale proceselor supuse studiului ( $\Delta H_2, \Delta H_3, \Delta H_4 \implies \Delta H_x$ )*

#### 4. Interpretări. Discuții. Concluzii.

- atribuirea semnelor pentru efectele termice
- compararea valorii experimentale obținute pentru  $\Delta H_x$  cu valoarea obținută din căldurile standard de formare ale participanților la reacția respectivă.

$$\Delta_f H_{\text{NH}_3(\text{g})} = -11,00 \text{ kcal/mol.}$$

$$\Delta_f H_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})} = -194,55 \text{ kcal/mol.}$$

$$\Delta_f H_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})} = -282,1 \text{ kcal/mol.}$$

- utilizarea tabelelor de date termochimice

## 2. DETERMINAREA CĂLDURII DE NEUTRALIZARE

### A. *Lucrarea pe scurt.*

1. Domeniul: termochimie

2. Fenomene implicate : neutralizarea unui acid tare cu o bază tare, diluarea acidului sau a bazei.

3. Dispozitiv experimental: calorimetru adiabatic (vas Dewar), termometru Beckmann (0,01°C), sursă de curent continuu, ampermetru, voltmetru, cronometru.

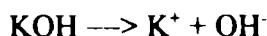
4. Mărimi experimentale: variația de temperatură ( $\Delta T$ ), intensitatea (I), tensiunea (U) și timpul (t).

5. Mărimi de calcul - capacitatea calorică a sistemului calorimetric, căldura de diluare și căldura de reacție (neutralizare).

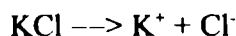
6. Sistemele studiate : HCl + NaOH; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + KOH.

### B. 1. *Prezentare generală.*

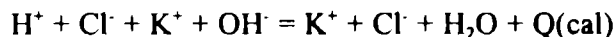
Conform teoriei disociației electrolitice a lui Arrhenius, acizii tari și bazele tari sunt disociate (aproape) total în ioni, ca de exemplu:



Pe de altă parte și sărurile rezultate prin neutralizarea acestora sunt disociate conform schemei:



Reacția de neutralizare a HCl cu KOH, sub forma ionică, urmează schema:



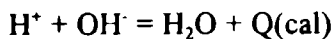
știut fiind că majoritatea reacțiilor de neutralizare se desfășoară cu degajare de căldură (procese exoterme).

Deci în general reacția de neutralizare a unui acid tare HA cu o bază tare MeOH se scrie:



unde A<sup>-</sup> reprezintă anionul acidului iar Me<sup>+</sup> cationul bazei. Apa s-a scris sub forma nedisociată deoarece gradul de disociere al apei este foarte mic.

Dacă în ultimele două ecuații se fac reducerile termenilor asemenea se obține:



Din această ecuație rezultă ca anionul acidului tare și cationul bazei tari nu iau parte la procesul de neutralizare așa ca din punct de vedere al disociației electrolitice procesul de neutralizare al acizilor tari cu bazele tari constă în combinarea ionului  $\text{H}^+$  cu  $\text{OH}^-$ .

Acest fapt l-a determinat pe Hess să tragă următoarele concluzii: "Căldurile de neutralizare ale acizilor tari ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) cu bazele tari ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) sunt identice în toate cazurile, ele nedepinzând de natura acidului sau a bazei."

## 2. Partea experimentală

### 2.1. Determinarea capacității calorice a calorimetrului

Pentru a determina efectele termice ale reacțiilor de neutralizare trebuie determinată în prealabil capacitatea calorică a calorimetrului. Pentru aceasta se trece un curent de intensitate, tensiune și timp cunoscut printr-o rezistență electrică cufundată în apă (de ex.  $500 \text{ cm}^3$ ) ce se găsește în calorimetru (vezi lucrarea de laborator precedentă). Energia dată sistemului este :

$$Q = 0,239 \text{ U.I.t (cal)}$$

Se determină variația de temperatură ( $\Delta T$ ) ce însoțește acest fenomen. Temperatura se citește la un termometru cât mai precis (eventual  $0,01^\circ$ ). După ce în sistem se realizează echilibrul termic, agitatorul funcționând, se înregistrează temperatura pentru un interval de câteva minute (de ex. 4-5 perioada inițială) după care se închide circuitul electric timp de 5 minute (perioada principală). După deschiderea circuitului electric se înregistrează temperatura pentru alte câteva minute (perioada finală). Variația de temperatură se determină fie din graficul temperatură-timp, fie cu ajutorul relației:

$$\Delta T = \Delta T_p - [(\Delta T/\Delta t)_i + (\Delta T/\Delta t)_f] t_p/2 \quad (1)$$

unde  $\Delta T_p$  reprezintă variația de temperatură în perioadă principală,  $(\Delta T/\Delta t)_i$  și  $(\Delta T/\Delta t)_f$  reprezintă schimburile termice cu mediul înconjurător și cel datorat agitării în perioadele inițială și finală.

Capacitatea calorică totală a calorimetrului va fi:

$$C = Q/\Delta T = 0.239 \text{ U.I.t } /\Delta T \text{ (cal /K)} \quad (2)$$

## 2.2 Determinarea căldurii de neutralizare

Se fac determinări de călduri de neutralizare pentru perechile HCl - KOH și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - KOH. Se introduc în calorimetru 500 cm<sup>3</sup> apă distilată și un volum de soluție bazică de concentrație cunoscută (de exemplu 40 cm<sup>3</sup> 1N) și după atingerea echilibrului termic și înregistrarea temperaturii în perioada inițială se adaugă un volum de soluție acidă de concentrație cunoscută astfel încât să neutralizeze total soluția bazică introdusă inițial. Se determină creșterea de temperatură datorată reacției ( $\Delta T_p$ ) și apoi se urmărește în continuare pentru câteva minute variația de temperatură (perioada finală) pentru a face corecțiile necesare. (relația 1)

Efectul termic înregistrat,  $Q_{\text{total}} = C\Delta T/n_{\text{baza}}$ , reprezintă suma efectelor termice de neutralizare și de diluare a acizilor (mai ales H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) în soluția bazică din calorimetru. Pentru determinarea căldurii de diluare se repetă experiența cu 500 cm<sup>3</sup> de apă distilată în calorimetru la care se adaugă în perioada principală același volum de soluție acidă și de aceeași concentrație cu cel folosit la determinările de căldură de neutralizare. Se înregistrează de această dată o altă variație de temperatură cu care se determină  $Q_{\text{dil.}} = C\Delta T/n_{\text{acid.}}$ . Căldura de neutralizare va rezulta ca diferența dintre căldura totală degajată și căldura de diluare a acizilor utilizați:

$$Q_{\text{neur}} = Q_{\text{total}} - Q_{\text{dil.}}$$

2.3. Dispozitivul experimental este constituit dintr-un calorimetru adiabatic (vas Dewar) prevăzut cu un agitator electric, un încălzitor electric pentru determinarea capacității calorice, un termometru Beckmann gradat la 0,01 sau 0,02°. De asemenea în montajul electric trebuie o sursă de curent continuu, un voltmetru și un ampermetru.

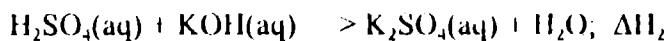
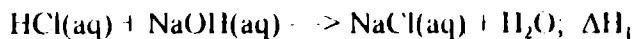


### 3. Tabele de date

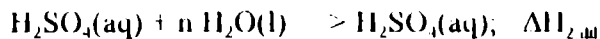
#### 3.1. Determinarea capacității calorice totale a calorimetrului.

Intensitatea circuitului (Amperi)	Tensiunea aplicată (Volți)	Timpul (s)	Q (cal)	C <sub>total</sub> (cal/K)

#### 3.2. Determinarea căldurii de neutralizare pentru reacțiile



- determinarea căldurilor de diluare ale soluțiilor de acizi

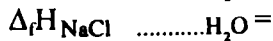


#### 4. Interpretări. Discuții. Concluzii.

- compararea valorilor căldurilor de neutralizare  $\Delta H_1$  și  $\Delta H_2$ .

- calculul căldurilor de neutralizare cunoscând căldurile de formare ale soluțiilor participante la reacție (utilizând tabelele termodinamice).

Compararea datelor experimentale cu cele de calcul.



### 3. STUDIUL ECHILIBRULUI CHIMIC IN SOLUȚIE PRIN METODA CONDUCTOMETRICĂ

#### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul: Termodinamica fenomenologică a soluțiilor.

2. Fenomene implicate: disociere moleculară, conductibilitate ionică, absorbție de căldură.

3. Dispozitive experimentale: celula de conductibilitate în montaj Kohlrausch, termostat.

4. Mărimi experimentale: Rezistența electrică a soluțiilor ( $R_{sol}$ ), concentrația soluțiilor ( $c$ ), temperatura ( $T$ ).

5. Mărimi de calcul: constanta celulei de conductibilitate ( $k_{cel}$ ), conductivitatea soluției ( $\gamma$ ), conductivitatea molară a soluției ( $\mu$ ), gradul de disociere ( $\alpha$ ) al unui acid, constanta de echilibru la disociere ( $K_d$ ), variațiile standard de entalpie ( $\Delta H^\circ$ ), energia liberă Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) și entropie ( $\Delta S^\circ$ ).

6. Sistemul studiat: acidul succinic ( $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$ .

7. Alt exemplu numeric: acidul acetic.

#### B. 1. *Prezentare generală*

Disocierea electrolică a unei molecule este un fenomen reversibil, având ca finalitate realizarea unei stări de echilibru termodinamic, în condițiile menținerii constante a parametrilor termodinamici (temperatura, presiune, volum).

Pentru un electrolit binar AB care generează ionii  $\text{A}^+$  și  $\text{B}^-$ , prin legea acțiunii maselor, constanta de echilibru de disociere,  $K_d$ , se scrie:

$$K_d = [\text{A}^+][\text{B}^-] / [\text{AB}]$$

Dacă  $c$  este concentrația molară a soluției de electrolit, la echilibru concentrațiile speciilor din soluție sunt:  $[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = \alpha c$  și  $[\text{AB}] = (1 - \alpha)c$ . În aceste condiții, constanta de echilibru devine:

$$K_d = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$$

relație cunoscută ca legea diluției (Ostwald).

Pentru obținerea valorilor constantei de disociere, se caută înlocuirea gradului de disociere,  $\alpha$ , cu mărimi ușor accesibile experimental. O astfel



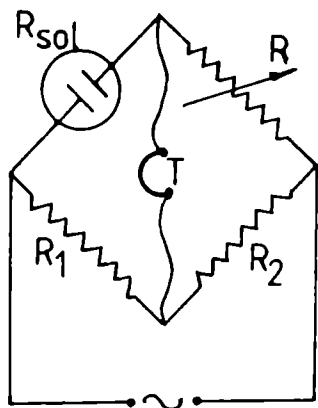


Fig. 1. Schema punții Kohlrausch

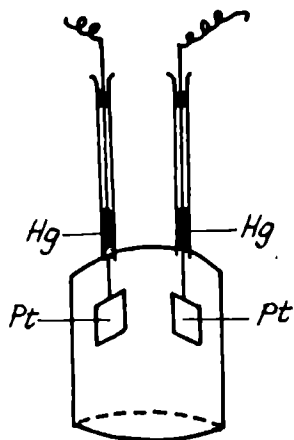


Fig. 2. Schema celulei de conductibilitate

de mărime este și conductivitatea molară, mărime ușor de determinat conductometric.

## 2. Partea experimentală

### 2.1. Metoda

Metoda de determinare a conductivității molare a unei soluții se bazează pe echilibrul electrodinamic al unei punți de rezistență (din care una a soluției) alimentate în curent alternativ, într-un montaj Kohlrausch.

### 2.2. Descrierea dispozitivului experimental

Măsurătorile conductometrice se efectuează cu puntea de rezistență Kohlrausch (se măsoară rezistența electrică a soluției) sau direct cu conductometrul (se măsoară conductanța  $G = 1/R$ ).

Schema punții Kohlrausch este prezentată în Fig. 1

Aceasta este compusă din 4 rezistențe din care una este rezistența soluției de studiat iar alta este o rezistență variabilă și măsurabilă (într-o cutie decadală de rezistențe).

La echilibrul punții, atunci când semnalul acustic în casca telefonică  $T$  este minim, rezistența soluției se poate exprima prin  $R_{sol} = R(R_1/R_2)$ .

Dacă  $R_1 = R_2 \implies R_{sol} = R$ .

Celula de conductibilitate (Fig. 2), dispozitiv în care se pune soluția de studiat este alcatuită din 2 electrozi de platină cu suprafață mărită prin electrodepunere de platină într-o formă poroasă. Constanta celulei de conductibilitate se determină prin măsurarea rezistenței sau conductibilității unor soluții etalon de KCl și se exprimă prin:

$$k_{cel} = d/S = \gamma_{KCl} / G_{KCl} = \gamma_{KCl} R$$

în care  $d$  este distanță dintre electrozi,  $S$  reprezintă suprafața comună a electrozilor în soluție, la nivel molecular (din această cauză nu este egală cu suprafața geometrică, macroscopică).

### 2.3. Modul de lucru

#### a) Determinarea constanței celulei de conductibilitate

- Se pune un volum de KCl 0,01 n în celula de conductibilitate astfel încât să acopere complet suprafața electrozilor.

- Se verifică structura montajului din Fig. 1, îndeosebi contactele electrice.

- Se reglează rezistența electrică variabilă  $R$  astfel încât semnalul din casca telefonică  $T$  să fie minim

- Se scot electrozii din soluția KCl 0,01 n și se introduc în vasul cu apă distilată, păstrându-se tot timpul poziția verticală a acestora pentru a nu curge Hg utilizat pentru realizarea contactului electric.

- Se înlocuiește soluția 0,01 n cu soluția 0,1 n KCl, repetând determinarea rezistenței la echilibrul punții.

- Rezistențele electrice măsurate se trec în Tabelul 1.

#### b) Determinarea conductibilității soluțiilor

- Se pune un volum măsurat de soluție de acid succinic  $m/32$  în celula de conductibilitate și se citește  $R$  la echilibrul punții, la temperatura laboratorului.

- Se scoate 1/2 din volumul soluției inițiale și se înlocuiește cu un volum corespunzător de apă distilată (astfel se înjumătățește concentrația soluției) citind din nou  $R$  la echilibru.

- Se repetă operația precedentă pentru a se ajunge la 5 determinări în total.

- Se reia setul de determinări anterior introducând celula de conductibilitate în termostat la o temperatură cu cel puțin 10 grade mai mare decât temperatura laboratorului. Apa distilată utilizată aici se păstrează într-o eprubetă termostată, de asemenea.

- În final se introduc electrozii într-un vas cu apă distilată.

- Valorile rezistenței citite se înscriu în tabelul 2.

#### *2.4. Factori care influențează precizia valorilor*

- Concentrația soluțiilor trebuie să fie corespunzătoare

- Temperatura trebuie să rămână constantă pe parcursul unui set de determinări, în interiorul celulei de conductibilitate

- Contactele electrice trebuie să fie perfecte.

- Trebuie sesizat nivelul minim al semnalului acustic în casca telefonică T.

### **3. Prelucrarea datelor experimentale**

a) Determinarea constantei celulei de conductibilitate se realizează după relația

$$k_{\text{cel}} = \gamma_{\text{KCl}} R$$

valorile  $\gamma_{\text{KCl}}$  fiind date în tabelul 1 pentru 2 concentrații și la 2 temperaturi. Dacă temperatura laboratorului este diferită de acestea, valoarea  $\gamma_{\text{KCl}}$  corespunzătoare se obține prin interpolare liniară.

Valoarea finală a constantei celulei de conductibilitate se obține ca medie aritmetică a celor 2 valori.

b) - conductivitatea (conductibilitatea)  $\gamma$  a soluțiilor de acid succinic se obține după relația:

$$\gamma = k_{\text{cel}} G = k_{\text{cel}} / R$$

- conductivitatea molară se obține prin relația:

$$\mu = 1000 \gamma / c$$

unde c este concentrația molară a soluției.

Concentrația molară crește cu diluția soluției tinzând către o valoare constantă la diluție avansată,  $\mu_{\infty} = 384 \Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{mol}$  pentru acidul succinic la 25 °C. La o temperatură t, această valoare se obține prin relația:

$$(\mu_{\infty})_t = (\mu_{\infty})_{25}[1 + 1,7 \cdot 10^{-3}(t-25)]$$

- Gradul de disociere  $\alpha$  al acidului succinic este dat de relația:

$$\alpha = \mu/\mu_{\infty}$$

- Constanta de echilibru, K se exprima astfel:

$$K = \alpha^2 c (1-\alpha)^{-1}$$

Relația de mai sus reprezintă una dintre formulările legii lui Ostwald. Constanta de echilibru nu variază cu concentrația soluției ci numai cu temperatura în condițiile date.

Pe baza legăturii dintre K și mărimile totale  $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  și  $\Delta S^{\circ}$  se pot calcula acestea din urmă:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\Delta H^{\circ} = R \ln(K_2/K_1) / (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta S^{\circ} = (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}) / T$$

în care  $K_1$  și  $K_2$  reprezintă valorile medii ale constantei de echilibru la cele 2 temperaturi experimentale.

Rezultatele se trec în coloanele Tabelului 2

4. Tabelul 1. Date experimentale pentru determinarea celulei de conductivitate.\*

t(°C)	$\gamma_1(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\gamma_2(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$k_1(\text{cm}^{-1})$	$k_2(\text{cm}^{-1})$
20	0,00128	0,01167				
30	0,00304	0,01412				

$k_{\text{cel}} = \dots\dots\dots \text{cm}^{-1}$

\* indicele 1 corespunde soluției KCl 0,01n

indicele 2 corespunde soluției KCl 0,1n.

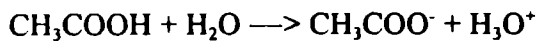
**Tabelul 2. Date experimentale și de calcul pentru disocierea acidului succinic.**

t (°C)	c (mol/l)	R ( $\Omega$ )	$\gamma$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\mu$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{mol}$ )	$\alpha$	$10^3K$	$\Delta G$ cal· mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ cal· mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ cal· mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$t_1$	1/32 1/64 1/128 1/256 1/512								
$t_1+10$	1/32 1/64 1/128 1/256 1/512								

**5. Calcule. Interpretări. Discuții. Concluzii**



**C. Exemplu numeric**



t (°C)	c (mol/l)	R (Ω)	γ (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	μ Ω <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> /mol	α	10 <sup>3</sup> K	ΔG° cal/ mol	ΔH° cal/ mol	ΔS° cal/ molK
20	1,0 0,1 0,01 0,001 0,0001 —>			1,32 4,60 14,30 41,00 107,00 350,00					
30	1,0 0,1 0,01 0,001 0,0001 —>								

## 4. DETERMINAREA SOLUBILITĂȚII SĂRURILOR PRIN METODA CONDUCTOMETRICĂ

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul: soluții de electroliți;
2. Fenomene: Disocierea sărurilor în soluție în ioni, conductibilitatea soluției de electroliți;
3. Dispozitive experimentale: conductometru, celula de conductibilitate;
4. Mărimi experimentale: conductibilitatea unor soluții;
5. Mărimi de calcul: solubilitățile unor săruri în apă.

### B. 1. Prezentare generală

Solubilitatea unei sări în apă depinde în principal de structura ionică, de natura interacțiunilor interionice și cu moleculele solventului și de temperatură. La temperatură și presiune constantă solubilitatea unei sări este o mărime constantă care se poate determina cu precizie foarte bună. Dacă sarea prezintă un grad redus de solubilitate, între starea solidă a acesteia și ionii săi din soluție se stabilește o relație de echilibru termodinamic.



În situația în care sarea este foarte puțin solubilă (greu solubilă) se poate considera că formează o soluție înfinit diluată. În această soluție, forțele de interacțiune electrostatică dintre ionii din soluție sunt neglijabile iar conductivitatea echivalentă este egală cu suma conductivităților echivalente ale ionilor individuali:

$$\Lambda \cong \Lambda^{\infty} = \lambda_{M^{m+}}^{\infty} + \lambda_{X^{n-}}^{\infty} \quad (2)$$

Deoarece conductivitatea echivalentă a soluțiilor este definită de:

$$\Lambda = 1000 \gamma / c \quad (3)$$

unde  $\gamma = l/\rho$  reprezintă conductanța soluției. Rezultă:

$$c = 1000\gamma / \Lambda^{\infty} = 1000\gamma / (\lambda_{M^{m+}}^{\infty} + \lambda_{X^{n-}}^{\infty}) = 1000k_{cl}G / (\lambda_{M^{m+}}^{\infty} + \lambda_{X^{n-}}^{\infty}) \quad (4)$$

## 2. Partea experimentală

### 2.1. Metoda

Metoda aleasă în această lucrare pentru determinarea solubilității unor săruri greu solubile ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ) este metoda conductometrică (Kohlrausch) sau direct cu ajutorul conductometrului.

### 2.2. Descrierea conductometrului

Conductometrul, așa cum reiese din denumire, este un dispozitiv de laborator cu ajutorul căruia se măsoară conductibilitatea unor soluții, conductibilitate bazată pe transportul ionilor în fază lichidă.

În acest scop, la conductometru se conectează cei doi electrozi ai celulei de conductibilitate (decrisă în lucrarea 3).

Conductometrul este prevăzut cu scală multiplă pentru citirea valorilor conductanței  $G = 1/R$ , valori aferente diverselor domenii de conductibilitate. Scalele sunt dimensionate în  $\Omega^{-1}$  sau Siemens(S) și se încep încercările de citire cu valori mai mari, mergând până la valoarea conductanței care se poate citi pe scala de valoarea cea mai mică din cele încercate.

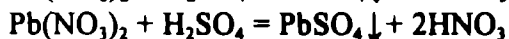
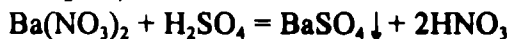
Etalonarea aparatului înainte de determinările propriu-zise se realizează cu apă distilată introdusă în celula de conductibilitate.

### 2.3. Mărimi experimentale

În această lucrare se măsoară conductibilitățile  $G = 1/R$  ale soluțiilor de  $\text{BaSO}_4$  și  $\text{PbSO}_4$ , după ce, în prealabil, s-au determinat conductibilitățile unor soluții de KCl pentru stabilirea constantei  $k_{\text{sol}} = \gamma/G$  a celulei de conductibilitate.

### 2.4. Mod de lucru

Se prepară, în 2 eprubete, precipitate de  $\text{BaSO}_4$  și  $\text{PbSO}_4$  din soluții de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  și  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (1N) la care se adăugă, succesiv, soluții de același volum ( 5 ml) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N:



Precipitatele se spală după decantare până la îndepărtarea ionilor  $H^+$  și  $NO_3^-$  (~7 spălări) astfel încât în celula de conductibilitate se introduc ultimele 2 soluții de deasupra precipitatelor spălate din fiecare eprubetă, soluții la care, prin măsurători succesive de conductibilitate, aceasta trebuie să rămână constantă.

- Se determină între timp constanta celulei de conductibilitate folosind soluții KCl 0,1n și 0,01n.

- Se determină prin încercări succesive conductibilitățile soluțiilor continuând  $BaSO_4$  și respectiv  $PbSO_4$ , reținându-se ultimele valori (rămase constante după două determinări succesive) pentru fiecare din cele două soluții.

### 2.5. Factori care influențează precizia rezultatelor

-Indepărtarea ionilor  $H^+$  și  $NO_3^-$  din soluțiile cu precipitate.

-apa "distilată" să nu conțină ioni străini (se verifică la etalonarea aparatului).

-soluțiile de deasupra precipitatelor să acopere complet electrozii celulei de conductibilitate dar precipitatele să nu ajungă să se depună din soluții "tulburi" pe electrozi.

-determinarea corectă a constantei de conductibilitate.

## 3. Prelucrarea datelor experimentale

- se determină constanta celulei de conductibilitate, cunoscând  $\gamma_{KCl}$  și măsurând  $G_{KCl}$  pentru 2 soluții KCl (0,1n și 0,01n), mediind

$$k_{cel} = \gamma_{KCl} / G_{KCl} \quad (5)$$

- se calculează conductivitățile  $\gamma$  ale soluțiilor saturate de  $BaSO_4$  și  $PbSO_4$  cu ajutorul relației:

$$\gamma = k_{cel} G \quad (6)$$

-se calculează solubilitățile  $BaSO_4$  și  $PbSO_4$  cu ajutorul relației:

$$S = c = 1000\gamma / (\lambda_{M^{2+}}^* + \lambda_{SO_4^{2-}}^*) \quad (7)$$

unde

$$\lambda_{Ba^{2+}}^* = 63; \lambda_{Pb^{2+}}^* = 71; \lambda_{SO_4^{2-}}^* = 80 [\Omega^{-1} cm^2 Eg^{-1}] \quad (8)$$

#### 4. Tabele de date

Datele obținute experimental și prin calcul se trec în Tabelul 1

Tabelul 1

Soluția	$10^4 G$ ( $\Omega^{-1}$ )	$10^3 \gamma$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	S ( $\text{Egcm}^{-3}$ )	S ( $\text{Egl}^{-1}$ )
KCl 0,1n		11,67		
KCl 0,01n		1,28		
BaSO <sub>4</sub> ( $\infty$ -dil)				
PbSO <sub>4</sub> ( $\infty$ -dil)				

#### 5. Interpretări. Discuții. Concluzii.

## 5. MĂRIMI TERMODINAMICE DIN COEFICIENTUL TERMIC AL TENSIUNII ELECTROMOTOARE

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul: Termodinamica proceselor redox din pile electrochimice
2. Fenomene: Reacții redox la electrozi cu apariția unei tensiuni electromotoare
3. Dispozitiv experimental : Montaj Poggendorff cuprinzând:
  - pila electrochimică,
  - pila standard (element Weston),
  - sursa de curent continuu (2V),
  - galvanometru (ca element de nul),
  - compensator (dispozitiv ce realizează conexiunea elementelor menționate)
4. Mărimi de calcul:
  - coeficientul termic al t.e.m,  $\epsilon = (\partial E / \partial T)_P$
  - variația energiei libere Gibbs,  $\Delta G$
  - variația entalpiei,  $\Delta H$
  - variația entropiei,  $\Delta S$
5. Sisteme studiate: Pila (+)Hg/HgO(s) ZnSO<sub>4</sub>(sol.)/Zn(-)

### B. 1. Prezentare generală

Determinările experimentale din cadrul acestei teme permit calculul variațiilor stoichiometrice de energie liberă Gibbs,  $\Delta G$ , de entalpie (căldura de reacție),  $\Delta H$  și de entropie  $\Delta S$  care caracterizează din punct de vedere termodinamic reacția chimică generatoare de energie electrică. În acest scop se măsoară t.e.m a unei pile electro-chimice într-un montaj de compensație Poggendorff la diverse valori ale temperaturii.

Pentru o pilă reversibilă, cele 2 tipuri de energie (chimică și electrică) se transformă reciproc iar pe ansamblul pilei energia se conservă:

$$\Delta G + Z F E = 0 \quad (1)$$

unde ZF reprezintă numărul de Coulombi transportați (Z - valența metalului de la electrozi).

Variația stoichiometrică de entropie în reacțiile redox din pilă este

$$\Delta S - - (\partial G / \partial T) = ZF(\partial E / \partial T)_p = ZF\epsilon$$

unde  $\epsilon$  reprezintă coeficientul termic al t.e.m.

Din relația:

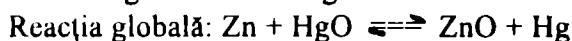
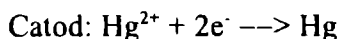
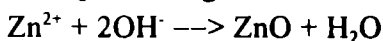
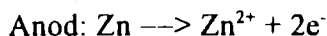
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

rezultă:

$$\Delta H = -ZFE + ZFT(\partial E / \partial T)_p = ZF(-E + T\epsilon) \quad (4)$$

Dacă  $E$  crește cu creșterea temperaturii,  $(\partial E / \partial T) > 0$  și pilă absoarbe căldura în timpul funcționării. Dacă însă  $(\partial E / \partial T)_p < 0$ , reacția din pilă este exotermă și o creștere a temperaturii defavorizează desfășurarea acesteia în sensul dorit, deci, t.e.m scade cu creșterea temperaturii.

Reacțiile redox care au loc la electrozii pilei și în soluție sunt:



## 2. Partea experimentală

### 2.1 Metoda

În lucrarea de față se utilizează metoda măsurării t.e.m într-un montaj de compensație Poggendorff. În acest caz, pila funcționează izoterm și reversibil fără a debita curent în circuit. Dacă s-ar măsura direct t.e.m a pilei, aceasta ar debita curent pe elementele de măsură, energia pilei s-ar consuma prin efect Joule și reacțiile nu ar avea un caracter reversibil, t.e.m scăzând în timp.

### 2.2. Descrierea dispozitivului experimental.

Schema instalației de măsurare a t.e.m a unei pile în montaj de compensație Poggendorff este prezentă în Fig. 1, iar elementele structurale ale pilei în Fig. 2.

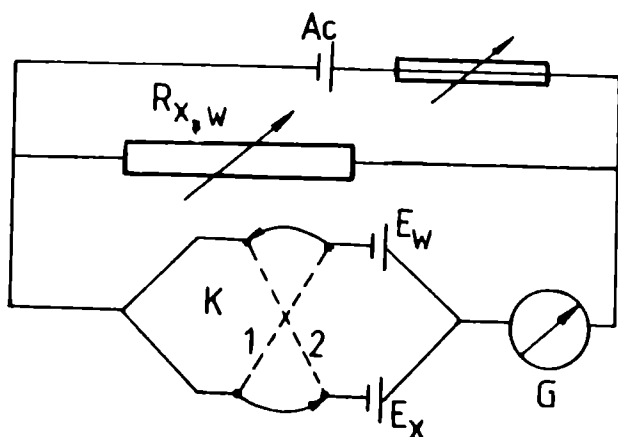


Fig. 1. Montaj de compensație Poggendorff

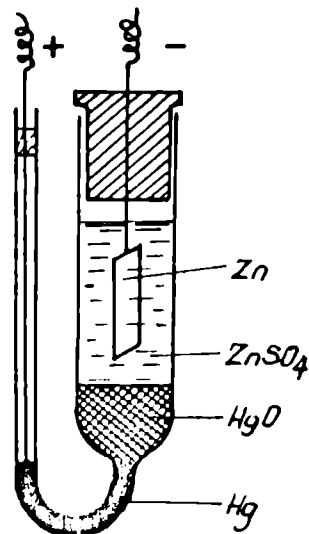


Fig. 2. Structura pilei studiate

Dispozitivul experimental se compune din pila electro-chimică de studiat, pila standard W (element Weston) pentru etalonarea circuitului electronic, sursă de curent continuu, galvanometrul G ca element de nul și compensatorul C la care se conectează elementele enumerate.

În acest mod, t.e.m a pilei se poate măsura cu o precizie de  $\pm 0,0001$  V. În funcție însă de ajungerea la echilibru a procesului redox din pila, această precizie este practic mai mică și rezultă din efectuarea mai multor determinări în aceleași condiții (precizia de reproductibilitate a datelor experimentale).

### 2.3. Mod de lucru

- Se verifică realizarea corectă a conexiunilor în montajul de compensație
- Se efectuează prima determinare la temperatura laboratorului:
  - cu circuitul de compensație deschis (comutatorul pe poziția  $\infty$ ) se notează valoarea de zero a galvanometrului;
  - se pune comutatorul pe poziția ce include conectarea elementului Weston înseriat cu  $10^5 \Omega$  pentru siguranță și se reglează din potențiometrul  $R_w$  poziția de nul a G;



- se repetă operația pentru poziția comutatorului incluzând W fără rezistențe suplimentare;

- se fixează comutatorul pe poziția ce închide conectarea pilei în circuit, înseriată cu  $10^5 \Omega$  și se reglează din potențiometrul  $R_x$  poziția de nul a lui G.

- se reia operația precedentă pe poziția  $E_x$ .

- se efectuează încă 3 determinări la 3 temperaturi diferind cu cel puțin 10 grade, pentru fiecare determinare, termostatarea la temperatura fixată realizandu-se în cel puțin 15 minute.

- După fiecare determinare se aduce comutatorul pe poziția  $\infty$ .

#### *2.4. Factori care influențează precizia rezultatelor*

-funcționarea pilei departe de starea de echilibru aferente unei temperaturi date

-deteriorarea pilei prin scurtcircuitări repetate

-sedimentarea HgO în spațiul catodului.

-alimentarea circuitului cu curent electric de tensiune variabilă

-contacte electrice imperfecte

### **3. Prelucrarea datelor experimentale**

Valorile medii ale t.e.m citite la diverse temperaturi se reprezintă grafic în funcție de temperatură sau se găsește forma analitică a funcției.

$$E(T) = a + \epsilon T \quad (5)$$

Din panta dependenței liniare se determină coeficientul termic al t.e.m,  $\epsilon$ .

Cu ajutorul relațiilor 1 - 4 se determină  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  și  $\Delta H$  pentru reacțiile redox din pilă.

#### 4. Tabele de date

Datele experimentale și cele de calcul se trec în Tabelul 1. Se dă  $F = 96500 \text{ C/Eg}$ ,  $Z=2$

Tabelul 1. Date experimentale și de calcul privind reacțiile redox din pilă:

T (K)	$E_x$ (V)	$-\Delta G$ (kJ/Eg)	$-\Delta S$ (j/Eg · K)	$-\Delta H$ (kJ/Eg)

## **5. Interpretări. Discuții. Concluzii**

### ***C. Exempu numeric***

## 6. STUDIUL PILEI DANIELL

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul: Termodinamica elementelor galvanice;
2. Fenomene: Transformarea energiei chimice în energie electrică; Transportul sarcinilor electrice prin conductori metalici (I) și prin electroliți (II).
3. Dispozitive experimentale: montaj Poggendorff cu sursă de curent continuu (acumulator) element Weston (pila standard), pila Daniell, electrod de referință (calomel), galvanometru, compensator.
4. Mărimi experimentale :
  - concentrația soluțiilor în care se imersează electrozii;
  - tensiunile generate de pila Daniell.
5. Mărimi de calcul: tensiunile pilei Daniell calculate cu ajutorul relației Nernst.

### B. 1. Prezentare generală

Un electrod reversibil de specia I, format dintr-un conductor metalic în contact cu soluția unei sări a acestui metal suferă transformări redacte după relația:



Potențialul electrodului  $M/M^{n+}$  poate fi calculat cu ajutorul formulei lui Nernst:

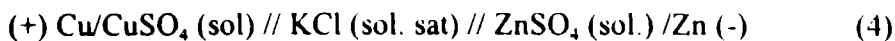
$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln a_{M^{n+}} \quad (2)$$

unde  $E^\circ$  reprezintă potențialul normal de electrod (potențialul electrodului la o activitate a soluției egală cu unitatea) iar  $a_{M^{n+}}$  este activitatea ionilor metalici din soluție și este egală cu produsul dintre concentrația molară a ionilor în soluție,  $c_{M^{n+}}$  și factorul de activitate  $f_{M^{n+}}$

$$a_{M^{n+}} = f_{M^{n+}} \cdot c_{M^{n+}} \quad (3)$$

Prin cuplarea a 2 electrozi de tipul  $M/M^{n+}$  se formează un element galvanic reversibil. Acest lucru se poate exemplifica prin pila Daniell. Aceasta conține 2 electrozi metalici din Zn și respectiv din Cu imersați în

soluțiile sulfatilor corespunzatori care se află în contact printr-o punte de sare pentru evitarea apariției unui potențial de difuzie:



Pila Daniell generează energie electrică pe seama reacției redox:



Prin scăderea relațiilor de tipul (2) scrise pentru cei doi electrozi ai pilei Daniell, se obține expresia tensiunii electromotoare (t.e.m.):

$$E = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} + RT/2F \ln a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (6)$$

## 2. Partea experimentală

### 2.1. Metoda

Tensiunile electromotoare ale pilei Daniell se măsoară în montaj de compensație Poggendorff (vezi lucrarea anterioară).

### 2.2. Descrierea dispozitivului experimental

Pila Daniell este prezentată în Fig.1 iar în Fig.2 este prezentat electrodul de calomel.

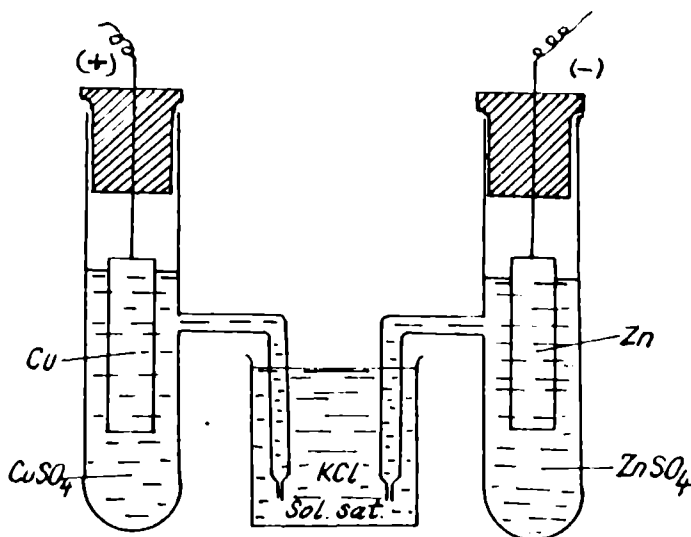


Fig. 1. Schema pilei Daniell

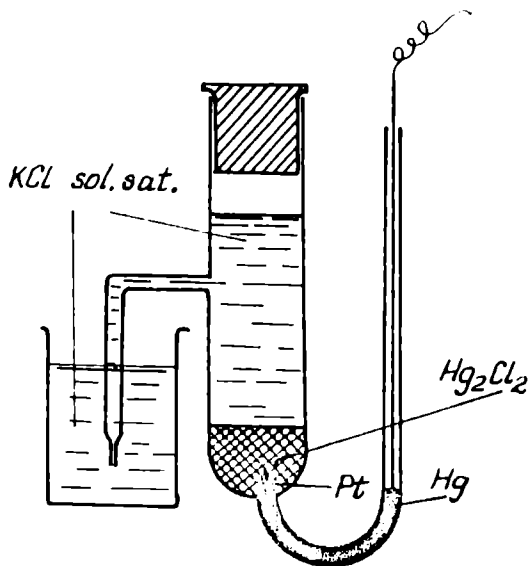


Fig. 2. Schema electrodului de calomel.

### 2.3. Mărimi experimentale

- Se prepară soluții ale  $\text{CuSO}_4$  și  $\text{ZnSO}_4$  de diverse concentrații.
- Se determină t.e.m ale elementelor galvanice formate din fiecare dintre electrozii pilei Daniell și electrodul de calomel și t.e.m ale pilei Daniell.

### 2.4. Modul de lucru

- Se prepară soluții de  $\text{CuSO}_4$  și  $\text{ZnSO}_4$  de concentrații 0,1n din soluțiile în existente în laborator: 5 ml soluție 1n + 45 ml apă distilată.
- Se curăță electrozii de Cu și Zn cu hârtie abrazivă fină, se spală cu apă distilată și se șterg cu hârtie de filtru.
- Se alcătuieste montajul de compensație Poggendorff.
- Se conectează la bornele compensatorului electrozii de  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4(1n)$  (+) și de calomel (-), determinându-se t.e.m a pilei formate.
- Se conectează la bornele compensatorului electrozii de  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4(1n)$  (-) și de calomel(+) determinându-se t.e.m.

- Se conectează în perechi electrozii de (+)Cu/CuSO<sub>4</sub>(sol) și (-)Zn/ZnSO<sub>4</sub>(sol) pentru toate concentrațiile soluțiilor (ln-ln, ln-0, ln, 0,ln-ln, 0,ln-0,ln) determinând t.e.m. corespunzătoare.

### 3. Prelucarea datelor experimentale

- Se determină activitățile ionice ale soluțiilor utilizate ( $a = f \cdot c$ ) conform datelor din tabelul ce urmează.

		CuSO <sub>4</sub>		ZnSO <sub>4</sub>	
n (Eg/l)	c (mol/l)	f±	a (mol/l)	f±	a (mol/l)
1	0,5	0,067	0,0335	0,063	0,0315
0,1	0,05	0,216	0,01080	0,202	0,01010
0,01	0,005	0,521	0,002650	0,477	0,002385

-Se determină potențialele normale de electrod din t.e.m măsurate în cazul cuplării electrozilor pilei Daniell, succesiv cu electrodul de calomel:

$$E_{Cu} = E^{\circ}_{cal} + E_{Cu-calomel} - RT/2F \ln a_{Cu}^{2+} \quad (7)$$

$$E_{Zn} = E^{\circ}_{cal} - E_{Zn-calomel} - RT/2F \ln a_{Zn}^{2+} \quad (8)$$

- Se calculează cu ajutorul relației Nernst t.e.m ale pilelor Daniell formate la diverse concentrații ale soluției.

Se dă  $E^{\circ}_{cal} = 0,242 \text{ V}$  ;  $F = 96500 \text{ C/Eg}$ ;  $R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

### 4. Tabele de date

Pila	E <sub>exp</sub> (V)	E <sub>calc</sub> (V)
• Cu/CuSO <sub>4</sub> (1n)//KCl/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hg(-)		
• Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> //KCl/ZnSO <sub>4</sub> (1n)/Zn(-)		
• Cu/CuSO <sub>4</sub> (1n)//KCl/ZnSO <sub>4</sub> (1n)/Zn(-)		
• Cu/CuSO <sub>4</sub> (1n)//KCl/ZnSO <sub>4</sub> (0,1n)/Zn(-)		
• Cu/CuSO <sub>4</sub> (0,1n)//KCl/ZnSO <sub>4</sub> (1n)/Zn(-)		
• Cu/CuSO <sub>4</sub> (0,1n)//KCl/ZnSO <sub>4</sub> (0,1n)/Zn(-)		

## **5. Interpretări. Discuții. Concluzii.**



## 7. MĂSURAREA CANTITĂȚII DE ELECTRICITATE. LEGILE LUI FARADAY

### A. *Lucrarea pe scurt*

1. Domeniul: Legile electrolizei.

2. Fenomene: transportul ionilor în soluție; transportul  $e^-$  prin conductori; reacții redox la electrozi, reacții interatomice.

3. Dispozitive: coulometru de cupru, coulometru de gaz (voltmetru Hoffman), ampermetru, potentiometru.

4. Mărimi experimentale: masa de Cu depusă la catod; volumul de  $H_2/O_2$  degajat la electrozi; timpul electrolizei; intensitatea curentului electric (măsurată la ampermetru).

5. Mărimi de calcul : intensitatea curentului electric calculată din legile electrolizei.

### B. 1. *Considerații generale*

Încă din anii 1832-1833 M.Faraday a formulat, pe baza unor date experimentale, legile electrolizei:

1) Masele substanțelor depuse/dizolvate la electrozi sunt proporționale cu cantitatea de electricitate care trece prin electroliții corespunzători;

2) masele substanțelor depuse/dizolvate la electrozi de către aceeași cantitate de electricitate sunt proporționale cu echivalenții lor electrochimici.

La intensitatea curentului electric constantă, cele 2 legi se exprimă prin:

$$m = (A/nF)It \quad (1)$$

în care  $A$  reprezintă masa atomică a substanței considerate,  $n$  - valența acesteia (numărul electronilor schimbați la transformarea fiecărui atom),  $F$  este cantitatea de electricitate care depune un echivalent gram dintr-un ion monovalent ( $96500 \text{ C/Eg}$ ) iar  $A/nF$  reprezintă echivalentul electrochimic al substanței (acesta este proporțional cu echivalentul chimic,  $A/n$ ).

Pe baza legilor electrolizei se poate determina cantitatea de electricitate,  $q - It$ , respectându-se experimental anumite restricții: absența reacțiilor

secundare la electrozi și randament unitar al celulei de electroliză  $\eta = q_i/q_p = 1$ . Celulele de electroliză care respectă aceste restricții și sunt folosite la determinarea cantității de electricitate din masa substanțelor depuse la electrozi se numesc voltametre sau coulometre (T. W. Richards, 1902). Acestea sunt folosite în principal la etalonarea ampermetrelor. După metoda de măsurare sunt:

- coulometre gravimetrice (se cântărește masa unei substanțe depuse la electrod);
- coulometre cu gaz (se măsoară volumul de gaz degajat la un electrod);
- coulometre de titrare (se determină cantitatea unei substanțe implicate în electroliză prin titrare).

Fiecare tip de coulometru are o precizie mai bună într-un anumit domeniu al intensității: pentru  $I$  mare se preferă cele gravimetrice iar pentru cele cu  $I$  mic, cele de titrare.

## 2. Etalonarea unui ampermetru cu ajutorul coulometrului de cupru

Coulometrul de cupru (Fig. 1) este un dispozitiv experimental simplu și precis. Ca electrolit se folosește o soluție de  $\text{CuSO}_4$  (125g/l) la care se adăugă soluții de alcool etilic (55 g/l) și de acid sulfuric (50 g/l). Acestea din urmă au rolul de a împiedica reacțiile secundare cum ar fi cele

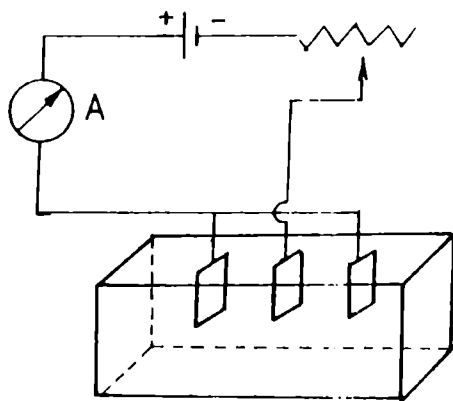
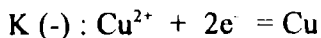
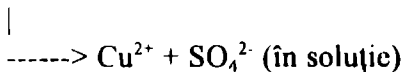
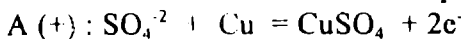


Fig. 1. Coulometru de cupru.

formare a superoxizilor, a hidroxidului cupric etc. Reacțiile principale care au loc în cazul utilizării anozilor de cupru solubili sunt:



Acestea au loc într-un vas în care se introduc, în soluția indicată, 2 plăci de cupru conectate în paralel (anozii) iar între acestea o plăcuță de cupru (catodul). În serie cu vasul de electroliză (coulometrul de cupru) se conectează ampermetrul de etalonat și un reostat.

### Mod de lucru

-Se curăță plăcuța catodică folosind hârtie abrazivă fină și hârtie de filtru;

-Se cântărește aceasta la balanța analitică;

-Se imersează plăcuța în coulometru între cele 2 plăci anodice;

-Se închide circuitul electric reglându-se repede intensitatea curentului electric indicată de ampermetru la valorile din Tabelul nr. 1 (folosind reostatul);

-Se deschide circuitul electric după timpii indicați în tabel, se șterge plăcuța catodică și se cântărește după fiecare etapă de electroliză;

-Se calculează după formula (1) intensitatea curentului ce ar fi depus de fiecare dată masa de cupru cântărită, considerând  $(A/nF)_{\text{Cu}} = 326 \mu\text{g/C}$ ;

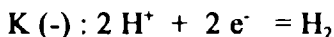
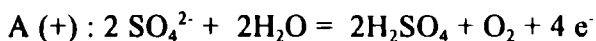
-Se trasează curba de etalonare a ampermetrului,  $I_a = f(I_{\text{calc}})$ .

Tabelul nr. 1

$I_a$ (A)	t (min)	$m_{\text{Cu}}$ (g)	$I_{\text{calc}}$ (A)
0,1	24		
0,2	12		
0,3	8		
0,4	6		

### 3. Etalonarea unui ampermetru cu ajutorul coulometrului cu gaz

Se utilizează un voltmetru de tip Hoffman (fig.2), în care se supune electrolizei o soluție  $H_2SO_4$  10%. Principalele reacții care au loc la electrozi sunt:



Cantitatea de electricitate care trece prin circuit se determină din volumul de  $H_2$  degajat:

$$m = \rho V = (M_{H_2} / 2F) It \quad (2)$$

în care  $\rho$ ,  $V$  și  $M_{H_2}$  sunt, respectiv, densitatea, volumul și masa molară ale  $H_2$  la temperatura și presiunea de lucru. Deoarece pentru  $H_2$  se cunoaște mărimea  $M/2F\rho_0 = 0,116 \text{ cm}^3/C$ , se determină  $I$  din relația:

$$I = (2F\rho_0 / Mt)(P_{H_2} VT_0 / P_0 T) \quad (3)$$

unde  $P_{H_2} = P - P_{H_2O}$ .  $P$  reprezintă presiunea atmosferică citită la barometru iar  $P_{H_2O}$  este presiunea vaporilor de apă (Tabelul nr. 2).

Tabelul nr. 2

t (°C)	17	18	19	20	21	23	25	26	28	29
$P_{H_2O}$ (torr)	13,5	15,5	16,5	17,5	18,7	19,8	23,8	25,2	28,3	30,0

Se lasă să treacă prin circuit în timpul  $t$ , curentul de intensitate  $I_a$ , la valorile indicate în Tabelul nr.3, măsurându-se de fiecare dată volumul  $V$  de  $H_2$  degajat în urma electrolizei. Acesta se măsoară aducând nivelul soluției din pâlnie la nivelul soluției din biuretă. Se calculează intensitatea  $I_{calc}$  a curentului electric după relația (3) în care  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ ,  $P_0 = 760 \text{ torr}$ .

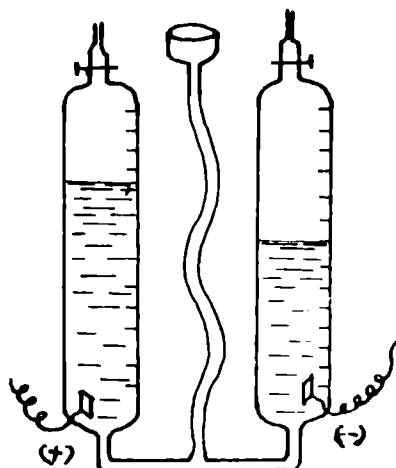


Fig. 2. Coulometru cu gaz.

Tabelul nr. 3

$I_s$ (A)	V (cm <sup>3</sup> )	t (min.)	$I_{calc}$ (A)
0,05	24		
0,10	12		
0,15	8		
0,20	6		

Se trasează de asemenea și curba de etalonare a ampermetrului,  
 $I_s = f(I_{calc})$ .

## **4. Interpretare. Discuții. Concluzii**

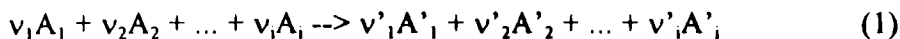
## 8. DETERMINAREA ORDINULUI DE REACȚIE, CONSTANTEI DE VITEZĂ ȘI ENERGIEI DE ACTIVARE

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul: cinetica chimică.
2. Fenomene implicate: desfășurarea în timp a unei reacții chimice.
3. Dispozitiv experimental: eprubete, termostat, termometru, cronometru.
4. Mărimi experimentale : intervalul de timp până la apariția opalescenței soluției coloidale de sulf.
5. Mărimi de calcul: viteza de reacție, ordinul parțial de reacție, energia de activare a reacției.
6. Sisteme studiate:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

### B. 1. Prezentare generală

Pentru un sistem reactant omogen de volum  $V$  în care are loc o reacție chimică reprezentată prin ecuația:



unde  $v_1 \dots v_i, v'_1 \dots v'_2$  sunt coeficienții stoichiometrici ai reactanților ( $A_1 \dots A_i$ ) și ai produsilor de reacție ( $A'_1 \dots A'_2$ ), viteza de reacție în raport cu un component oarecare  $i$ , se definește prin relația

$$v_{R,i} = \pm(1/V) (dn_i/dt) \quad (2)$$

În această relație  $n_i$  reprezintă numărul de moli de component  $i$  la momentul  $t$ .

Dacă volumul sistemului rămâne constant, având în vedere relația de definiție a concentrației molare,  $c_i = n_i / V$ , relația (2) ia forma:

$$v_{R,i} = \pm dc_i/dt \quad (3)$$

În relațiile anterioare, semnul "+" se ia când viteza de reacție se definește în raport cu un produs de reacție ( $dn_i/dt > 0$ ) iar semnul "-" când viteza de reacție se definește în raport cu un reactant pentru care  $dn_i/dt < 0$ .

Valoarea vitezei de reacție pentru un sistem reactant omogen de volum constant la un moment oarecare este dată de derivata funcției  $c_i = c_i(t)$  la momentul respectiv.

Pentru o anumită reacție, viteza de reacție este o funcție de concentrația reactanților și de temperatură

$$v_R = f(c_i, T) \quad (4)$$

Forma concretă a funcției  $f(c_i, T)$  depinde de natura reacției. Pentru un mare număr de reacții funcția  $f(c_i, T)$  poate fi redată ca un produs de două funcții, una numai de temperatură și alta numai de concentrație:  $f(c_i, T) = f_1(T) \cdot f_2(c_i)$ . Funcția  $f_1(T)$  notată de obicei cu  $k$  este numită constanta de viteză. Funcția  $f_2(c_i)$  este de forma unui produs de puteri ale concentrației reactanților:  $f_2(c_i) = c_1^{p_1} \cdot c_2^{p_2} \cdot \dots \cdot c_i^{p_i}$  în care puterile  $p_1 \dots p_i$  se numesc ordine parțiale de reacție în raport cu componenții corespunzatori. Deci dependența vitezei de reacție, de temperatură și de concentrația reactanților este:

$$v_R = k \cdot c_1^{p_1} \cdot c_2^{p_2} \cdot \dots \cdot c_i^{p_i} = k \prod c_i^{p_i} \quad (5)$$

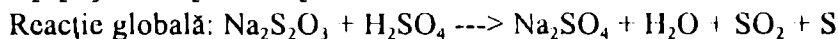
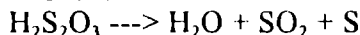
numită ecuație cinetică.

Parametrii cinetici  $k$  și  $p_i$  pot fi obținuți numai prin determinări experimentale.

Pentru unele reacții simple ordinele de reacție în raport cu reactanții sunt egale cu coeficienții stoechiometrici ( $\nu_i$ ) din ecuația chimică.

În lucrarea de față se studiază reacția dintre tiosulfatul de sodiu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) și acidul sulfuric în soluție apoasă.

Reacția are loc după mecanismul:



Reacția se urmărește ușor deoarece sulful format se separă sub formă coloidală, producând o opalescență în vasul de reacție. Viteza de reacție în raport cu sulful format este  $v_R = \Delta c_S / \Delta t$ .

Variația concentrației sulfului ( $\Delta c_S$ ) este constantă, independentă de modul de desfășurare al reacției și reprezintă cantitatea de sulf din unitatea de volum necesară apariției precipitatului coloidal în intervalul de timp  $t$ . (mărime invers proporțională cu viteza de reacție).

Deci ecuația cinetică a acestei reacții este:

$$v_R = 1 / \Delta t = k \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{p_1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{p_2} \quad (6)$$

Determinarea ordinului de reacție  $p_1$  (în raport cu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) se face studiind la temperatură constantă influența concentrației tiosulfatului



de sodiu asupra vitezei de reacție menținând constantă concentrația inițială a acidului sulfuric. În aceste condiții ecuația (6) devine:

$$v_R = 1/\Delta t = k' \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^p \quad (7)$$

Prin logaritmare ecuației (7) se obține:

$$\ln v_R = -\ln \Delta t = \ln k' + p_1 \ln c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (8)$$

care-i ecuația unei drepte în coordonate  $-\ln \Delta t = f(\ln c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})$ . Ordinul de reacție în raport cu tiosulfatul de sodiu se obține din panta dreptei respective.

Determinarea energiei de activare a reacției se face pe baza ecuației lui Arrhenius, de dependență a vitezei de reacție (sau o a constantei de viteză) cu temperatura:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (9)$$

în care  $A$  reprezintă factorul preexponențial, mărime ce depinde de frecvența ciocnirilor dintre molecule,  $R$ -constanta gazelor și  $E_a$  este energia de activare a reacției (energia minimă necesară pentru ca procesul chimic să se producă).

Energia de activare se determină pentru aceeași reacție dintre tiosulfatul de sodiu și acidul sulfuric.

Energia de activare se determină pe cale grafică. Se cunoaște că:

$$v_R = \Delta c / \Delta t = k c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^p \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

iar constanta de viteză, conform teoriei Arrhenius,

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

ceea ce conduce la :

$$1/\Delta t = [A \exp(-E_a/RT) c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^p \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}] / \Delta c \quad (10)$$

Când concentrațiile tiosulfatului de sodiu și acidului sulfuric sunt constante, opalescenta soluției apare pentru aceeași concentrație de sulf ( $\Delta c_s$ ) și atunci relația (10) devine:

$$1/\Delta t = k^* \exp(-E_a/RT) \quad (11)$$

Prin logaritmare relației precedente se obține:

$$\ln \Delta t = -\ln k^* + E_a/R \cdot 1/T \quad (12)$$

care este ecuația unei drepte în coordonate  $\ln \Delta t = f(1/T)$  din a cărei pantă se determină energia de activare.

## 2. Partea experimentală

2.1 *Metoda utilizată* pentru determinarea ordinului de reacție și energiei de activare pentru această reacție constă în determinarea intervalului de timp până la apariția opalescenței după amestecarea celor două soluții.

### 2.2. Modul de lucru

În 8 eprubete se introduc volume de soluții de tiosulfat de sodiu și de acid sulfuric așa cum se indică în tabelul următor:

Număr eprubetă	Volum (cm <sup>3</sup> )			C <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> <sup>rel</sup>	lnC <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> <sup>rel</sup>	Δt	-lnΔt
	Sol. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a)	H <sub>2</sub> O (b)	Sol. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c)				
1	5	0	0				
2	4	1	0				
3	3	2	0				
4	2	0	0				
5, 6, 7, 8	0	0	5				

Peste conținutul eprubetei 1 se toarnă soluția de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> din eprubetă 5 se agită ușor și se măsoară intervalul de timp (Δt) între momentul amestecării și apariția opalescenței (ca stare de referință finală se ia momentul când nu se mai vede scrisul de pe o hârtie așezată în spatele eprubetei). Se procedează similar cu perechile de eprubete 2-6, 3-7 și 4-8 notând valoarea lui Δt în tabel.

Se calculează concentrația relativă de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în unități arbitrare ca raportul dintre numărul de cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și volumul total de amestec de reacție:

$$C_{Na_2S_2O_3}^{rel} = V_{Na_2S_2O_3} / (V_{Na_2S_2O_3} + V_{H_2O} + V_{H_2SO_4}) = a/(a+b+c)$$

Conform ecuației (8), reprezentând grafic -ln Δt = f(lnC<sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) din panta dreptei se determină ordinul de reacție p<sub>1</sub> iar din ordonată la origine constantă de viteză k'.

Pentru determinarea energiei de activare se introduc în patru eprubete câte 5 cm<sup>3</sup> de soluție de tiosulfat de sodiu și în alte 4 eprubete câte 5 cm<sup>3</sup> soluție de acid sulfuric. Cele 8 eprubete se introduc în termostat care va realiza temperaturile de 20, 30, 40 și 50°C. Pentru fiecare temperatură fixată după 5-10 minute de la stabilizarea temperaturii se iau 2 eprubete,

una cu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , și cealaltă cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se amestecă, se agită și se măsoară timpul din momentul amestecării până la apariția opalescenței.

Se întocmește un tabel de formă:

Nr.	T(K)	$\Delta t$ (s)	$1/T(\text{K}^{-1})$	$\ln\Delta t$
1				
2				
3				
4				

Prin reprezentarea grafică a lui  $\ln \Delta t$  ca funcție de  $1/T$  se obține o dreaptă din a cărei pantă se determină energia de activare.

### 2.3. Interpretări. Concluzii. Discuții.

## 9. HIDROLIZA ACIDĂ A ACETATULUI DE ETIL

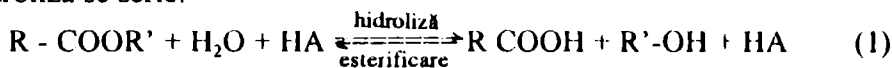
### A. Lucrarea pe scurt

1. Domeniul : cinetică chimică.
2. Fenomene implicate: avansarea reacției de hidroliză a acetatului de etil in mediu acid - "blocarea" reacției prin scăderea bruscă a temperaturii.
3. Dispozitiv experimental: vase de laborator (balon cotelat, pahar Erlenmeyer), biureta Pellet, cronometru.
4. Mărimi experimentale - volumul de soluție alcalină cu care se titrează mediul (acid) de reacție.
5. Mărimi de calcul - constanta de viteza a reacției.
6. Sistemul studiat  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .

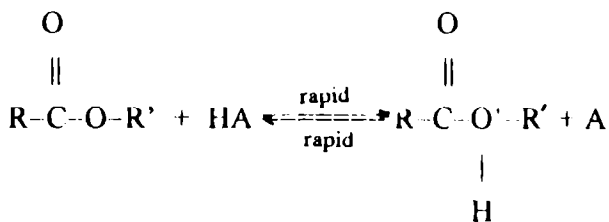
### B. 1. Prezentare generală

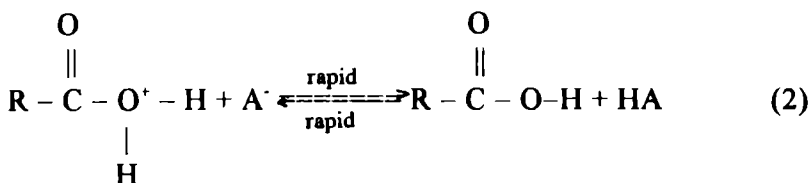
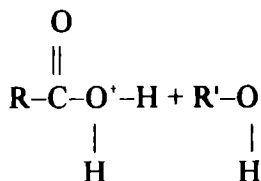
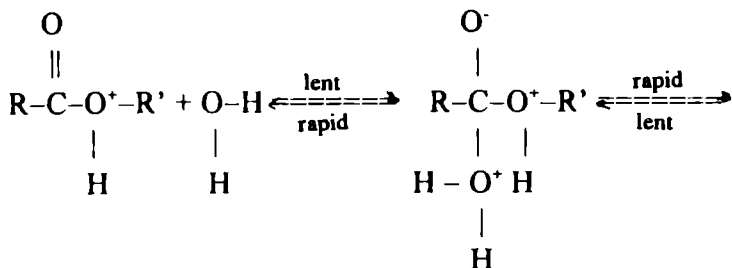
In prezența acizilor minerali ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  ș.a) și a bazelor ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  ș.a) esterii hidrolizează cu mecanisme diferite, conducând la acizi carboxilici și alcooli.

Spre deosebire de hidroliza bazică, de obicei rapidă și ireversibilă, hidroliza acidă este mai lentă și decurge reversibil. In mediu acid reacția de hidroliză se scrie:



Mecanismul adoptat în cursul reacției de hidroliză acidă a esterilor este:





Acest mecanism pune în evidență natura acțiunii catalitice a ionilor de hidrogen,  $\text{H}^+$ , (care în mediu apos se găsesc sub formă de ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) care au un rol esențial în desfășurarea reacțiilor de hidroliză (1).

Viteza reacției de hidroliză acidă în mediu apos este dată de ecuația

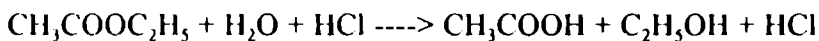
$$-d[\text{R-COOR}']/dt = k'[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOOR}'] \quad (3)$$

Cum în cursul reacției concentrația catalizatorului este aceeași, iar concentrația apei, aflate în exces, practic nu se modifică, ecuația precedentă devine:

$$-d[\text{R-COOR}']/dt = k[\text{R-COOR}'] \quad (4)$$

unde  $k = k'[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]$ .

În lucrarea de față se studiază cinetic reacția de hidroliză a acetatului de etil în prezența acidului clorhidric.



Reacția este de ordin aparent 1 și este caracterizată de ecuația cinetică diferențială:

$$dx/dt = k(a-x) \quad (5)$$

care prin integrare conduce la forma sa integrală sau la expresia constantei de viteză

$$k = 1/t \ln a/(a-x) \quad (6)$$

unde  $a$  este concentrația inițială a esterului și  $a-x$  este concentrația sa la momentul  $t$ .

Avansarea în timp a reacției se urmărește prin dozarea cu o soluție de hidroxid de sodiu, la diferite momente, a acidului acetic ce se formează (alături de acidul clorhidric existent în mediu).

Pentru a obține expresia de calcul a constantei de viteză,  $k$ , din volumele de soluție de hidroxid de sodiu cu care se titrează la diferite momente ale reacției se folosesc notațiile:

$V_{\text{proba}}$  - volumul probei inițiale ( $\text{cm}^3$ )

$c_o$  - concentrația soluției de NaOH (echiv/l)

$V_t$  - volumul soluției de NaOH cu care se neutralizează proba la momentul  $t$ , care va fi dată de suma volumelor de soluție de NaOH necesare neutralizării simultane a  $\text{HCl}$  ( $V_0$ ) și  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $V_t'$ ) ce se formează la momentul  $t$ , adică:

$$V_t = V_0 + V_t' \quad (7)$$

$V_f$  - volumul de soluție de NaOH care ar fi folosit pentru titrarea celor 2 acizi din probă, dacă hidroliza ar fi totală adică :

$$V_f = V_0 + V_f' \quad (8)$$

unde  $V_f'$  este volumul de soluție NaOH necesar neutralizării  $\text{CH}_3\text{COOH}$  din probă dacă hidroliza ar fi totală.

Din relația de echivalență:

$$x_t \cdot V_{\text{proba}} = c_o \cdot V_t'$$

rezultă că

$$V_t' = K_o \cdot x_t$$

unde

$$K_o = V_{\text{proba}}/c_o$$

În particular pentru cazul când hidroliza este totală:

$$V_f' = K_o \cdot a$$

Introducând aceste rezultate în expresia raportului  $a/(a-x_t)$  se obține:

$$a/(a-x_t) = V_f'/(V_f' - V_t')$$

sau cum din relațiile (7) și (8):  $V_f' - V_t' = V_f - V_t$  se obține pentru constanta de viteză

$$k = 1/t \ln a/(a-x_t) = 1/t \ln V_f'/(V_f' - V_t') = 1/t \ln V_f'/(V_f - V_t) \quad (9)$$

Scriind ecuația (9) sub forma logaritmică și prin rearanjarea termenilor se obține

$$\ln(V_f - V_t) = \ln V_f' - k \cdot t \quad (10)$$

care este ecuația unei drepte în coordonate  $\ln(V_f - V_t) = f(t)$  și care are panta egală cu  $-k$ .

## 2. Partea experimentală

*2.1. Metoda utilizată* pentru studiul acestei reacții este metoda titrării acido-bazice în prezența unui indicator adecvat - (fenolftaleina)

### 2.2. Modul de lucru

Într-un balon cu fundul plat se introduc 2 cm<sup>3</sup> de acetat de etil și 20 cm<sup>3</sup> soluție HCl 1N. Acesta este momentul inițial al reacției ( $t=0$ ), se marchează cu un cronometru (sau ceas). Balonul se astupă rapid și se agită pentru omogenizarea amestecului. Cu o pipetă uscată se iau cât mai repede posibil 2 cm<sup>3</sup> de amestec și se introduc într-un vas Erlenmeyer pregătit anterior cu 20 cm<sup>3</sup> apă distilată (racită pe gheață) și cu 2-3 picături de soluție alcoolică de fenolftaleină. Folosirea apei reci are scopul de a "îngheța" reacția de hidroliză pe timpul titrării.

Se titrează acidul din vasul Erlenmeyer cu o soluție de NaOH 0,1N. Punctul de echivalență în reacția de neutralizare corespunde primei nuanțe de roz persistente în timp a fenolftaleinei. Se citește astfel volumul  $V_0$  al soluției de hidroxid cu care s-a neutralizat reacția respectivă.

După alte 6 intervale de câte 15 minute se iau alte probe de câte 2 cm<sup>3</sup> din amestecul de reacție și se titrează ca mai sus pentru a se obține volumele de soluție bazică  $V_{15}, V_{30} \dots V_t$ .

Volumul final  $V_f$  se obține prin titrarea amestecului de reacție când hidroliza este totală (lucru ce se poate obține prin încălzirea soluției sau prin titrarea amestecului de reacție după un timp de 1 sau 2 săptămâni).

### 2.3. Tabel de date.

Rezultatele determinărilor se consemnează într-un tabel de forma:

Timpul (min)	Vol. soluției NaOH 0,1N (cm <sup>3</sup> )	$V_t - V_i$	$\ln(V_t - V_i)$	$k(\text{min}^{-1})$
0	$V_0 =$			
15	$V_{15} =$			
30	$V_{30} =$			
45	$V_{45} =$			
60	$V_{60} =$			
75	$V_{75} =$			
90	$V_{90} =$			
$\infty$	$V_f =$			

### 2.4. Interpretări. Discuții. Concluzii.



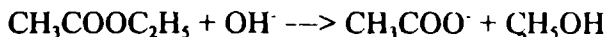
## 10. HIDROLIZA ALCALINĂ A ACETATULUI DE ETIL

### A. Lucrarea pe scurt

1. Domeniul : cinetica-chimică.
2. Fenomene implicate: avansarea reacției de hidroliză a acetatului de etil, influența catalizatorului asupra vitezei de reacție.
3. Dispozitiv experimental : conductometru sau montaj conductometric, cronometru.
4. Mărimi experimentale: conductibilitatea mediului de reacție la diferite momente ale reacției.
5. Mărimi de calcul: constanta de viteză a reacției, energia de activare a reacției
6. Sisteme studiate :  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .

### B. 1. Prezentare generală

Hidroliza esterilor este un exemplu tipic de reacție ce poate fi catalizată atât de mediul acid cât și de mediul bazic (alcalin). Mecanismul reacției este diferit în cele două cazuri. Când hidroliza are loc în mediu bazic (saponificare), adică într-un exces de ioni hidroxil ( $\text{OH}^-$ ), reacția este din punct de vedere cinetic de ordinul II, adică viteza reacției:



depinde atât de concentrația esterului cât și de cea a ionilor  $\text{OH}^-$ .

Când concentrațiile inițiale ale esterului și bazei (ionilor  $\text{OH}^-$ ) sunt egale cu „a” moli/l și când la momentul „t” au reacționat „x” moli/l de ester (sau de hidroxid) deci în soluție au mai rămas „a-x” moli/l atunci ecuația cinetică diferențială a vitezei de reacție este:

$$v = -d(a-x)/dt = dx/dt = k(a-x)^2 \quad (1)$$

Prin integrarea acestei ecuații se obține forma integrală a ecuației cinetice pentru reacții de acest fel:

$$k = 1/t[1/(a-x) - 1/a] \quad (2)$$

sau care mai poate fi scrisă și sub forma:

$$k = (1/at) \cdot [x/(a-x)] \quad (3)$$

Rezultă că pentru determinarea constantei de viteză este necesară cunoașterea concentrației inițiale a celor doi reactanți precum și concentrația (a-x) la diferite momente de timp t.

Pentru determinarea variației de concentrație la diferite momente "t" se folosește, în această lucrare, metoda conductometrică, adică se determină conductibilitatea soluției în timp. În cursul reacției conductibilitatea soluției scade datorită înlocuirii ionilor OH<sup>-</sup> mai mobili cu ioni CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> mai puțin mobili.

Este evident că diminuția de concentrație "x" va fi proporțională cu diferența dintre conductibilitatea inițială G<sub>0</sub> și cea la momentul "t", G<sub>t</sub>. Concentrația inițială va fi proporțională cu diferența G<sub>0</sub> - G<sub>∞</sub>, unde G<sub>∞</sub> este conductibilitatea soluției după ce reacția este terminată și întreaga cantitate de ester a fost saponificată. Deci:

$$x = \text{const}(G_0 - G_t) \text{ și } a = \text{const}(G_0 - G_\infty).$$

Introducând aceste valori în ecuația (3) și simplificând constanta de proporționalitate se obține:

$$akt = (G_0 - G_t)/(G_t - G_\infty) \quad (4)$$

sau sub forma:

$$G_t = (1/ak) \cdot (G_0 - G_t)/t + G_\infty \quad (5)$$

care se valorifică prin reprezentarea grafică a lui G<sub>t</sub> ca funcție de (G<sub>0</sub> - G<sub>t</sub>)/t și din panta (tg α) dreptei obținute se determină constanta de viteză: k = 1/(a · tg α).

Energia de activare a reacției de hidroliză alcalină a acetatului de etil se determină pe baza ecuației Arrhenius

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

unde A reprezintă factorul preexponențial (ce depinde de numărul de ciocniri eficiente dintre molecule, E<sub>a</sub> - energia de activare a reacției, R - constanta gazelor (8,31 J/mol · K - 1,987 cal/mol · K) și T este temperatura (K), cunoscând constanta de viteză a reacției la cel puțin două temperaturi T<sub>1</sub> și T<sub>2</sub>. Prelucrând ecuația (6) se obține pentru energia de activare:

$$E_a = R \cdot (\ln k_1/k_2) / [1/T_2 - 1/T_1] \quad (7)$$

## 2. Partea experimentală

2.1. *Metoda utilizată* este metoda conductometrică. Se utilizează fie un conductometru fie un montaj conductometric de tipul unei punți Kohlrausch (vezi lucrările anterioare).

### 2.2. *Modul de lucru*

Se prepară o soluție 0,02M de acetat de etil și de hidroxid de sodiu. Soluția de eter se obține prin introducerea a 0,2 cm<sup>3</sup> de ester într-un balon cotat de 100 cm<sup>3</sup> și completarea până la semn cu apă distilată. Soluția de hidroxid de sodiu 0,02 M se obține din soluții mai concentrate (0,1 M sau 1 M) existente în laborator.

În momentul declanșării reacției ( $t = 0$ ) se introduc volume egale din cele două soluții, la aceeași temperatură, în celulă de conductibilitate. Volumele ce se iau din cele două soluții sunt de așa fel ca după amestecare să acopere cei doi electrozi de platină ai celulei de conductibilitate.

Se fac măsurători de conductibilitate a mediului de reacție la diferite momente (de exemplu la momentele 0', 5', 10', 15', 20', 30' ...) timp de o oră.

Pentru a determina energia de activare a reacției experimentul descris mai sus se repetă la o altă temperatură (de exemplu cu 10°-15° mai mare decât temperatura mediului ambiant. Cele două soluții, înainte de amestecare, se tin 10-15 minute în termostat la temperatură la care se dorește a se face determinarea.

### 2.3. Tabele de date

Rezultatele obținute , la o anumită temperatură, se înscriu într-un tabel de forma:

t (min)	a (mol/l)	$G_0$ ( $\Omega^{-1}$ )		$G_0 - G_t$ ( $\Omega^{-1}$ )		$(G_0 - G_t)/t$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	
		$T_1$	$T_2$	$T_1$	$T_2$	$T_1$	$T_2$
0							
5							
10							
15							
20							
30							
40							
50							
60							

Se reprezintă grafic  $G_t = f((G_0 - G_t)/t)$  de unde conform ecuației (5) se determină  $k_1$  și  $k_2$ .

Se calculează energia de activare a reacției după ecuația (7)

## 2.4. Interpretări. Discuții. Concluzii.

2.5. *Exemplu numeric:* Pentru aceeași reacție de hidroliză alcalină a acetatului de etil la 21 °C, în condiții de concentrații inițiale egală cu 0,01 mol/l s-au obținut prin metoda titrării acido-bazice următoarele valori pentru constanta de viteză

t (min)	5	15	25	35	45
k (l · mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	5,765	5,465	5,570	5,520	5,700

Să se compare valorile obținute prin metoda conductometrică cu cele date în tabelul anterior. Discuții.

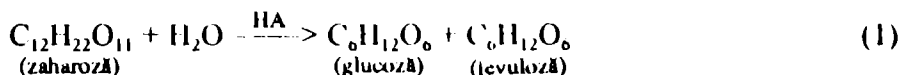
# 11. CINETICA HIDROLIZEI ACIDE A ZAHAROZEI. STUDIUL POLARIMETRIC

## A. Lucrarea pe scurt

1. Domeniul: cinetica chimică.
2. Fenomenul: reacția de hidroliză catalizată de un acid, modificarea activității optice a sistemului.
3. Dispozitive și mărimi experimentale: polarimetru (determinarea unghiului de rotație a planului de polarizare a luminii), balanță tehnică (determinarea masei zaharozei), cilindri gradați, baloane cotate (determinarea concentrației soluției).
4. Mărimi de calcul: constanta de viteză a reacției de hidroliză.

## B. 1. Prezentare generală

Prin hidroliza acidă sau enzimatică, zaharoza (substanță dextrogiră) se transformă în glucoză (slab dextrogiră) și în levuloză (puternic levogiră):



Modificarea activității optice a soluțiilor se poate urmări polarimetric prin determinarea unghiurilor  $\alpha$  de rotație a planului de polarizare al luminii. Acestea sunt proporționale cu concentrația levulozei:

$$\alpha = \alpha_0 \pm \alpha_s l c / 1000 \quad (2)$$

unde  $\alpha_0$  este unghiul corespunzător momentului  $t = 0$  când concentrația levulozei este nulă iar  $\alpha_s$  reprezintă rotația specifică a planului de polarizare ce caracterizează substanța studiată și este valoarea unghiului de rotație în situația în care lumina trece printr-un strat de soluție stabilit convențional la o grosime  $l = 10$  cm și având concentrația  $c = 1$  g/cm<sup>3</sup>.

Rotația planului de polarizare se face fie spre dreapta la substanțe dextrogire ( $\alpha > 0$ ), fie spre stânga la substanțe levogire ( $\alpha < 0$ ) (Fig. 1).  $\alpha_s$  mai depinde și de lungimea de undă a luminii polarizate și de temperatură.

În conformitate cu cele arătate mai înainte, se poate calcula constanta de viteză a reacției de hidroliză a zaharozei:

$$k = (1/t) \ln [a/(a-x)] - (1/t) \ln [|\alpha_0 + |\alpha_s|| / |\alpha + |\alpha_s||] \quad (3)$$

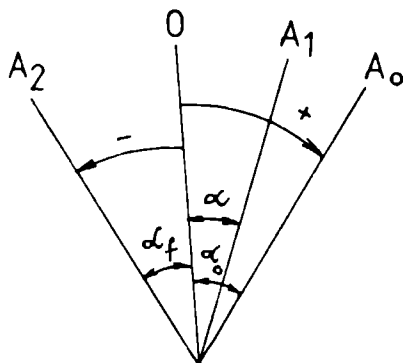


Fig. 1. Variația unghiului de rotație a planului de polarizare.

În această expresie  $\alpha_f$  reprezintă unghiul final de rotație, la hidroliza completă a zaharozei și are valoarea  $-2$ .

## 2. Partea experimentală

### 2.1. Metoda

Studiul cineticii de hidroliză a zaharozei se poate realiza prin măsurarea în timp a unei mărimi ușor accesibile din mediul de reacție, mărime care să fie proporțională cu concentrația reactantului sau a unui produs de reacție.

În cazul lucrării de față se determină polarimetric unghiurile  $\alpha = f(t)$  de rotație a planului de polarizare a luminii, unghiuri proporționale cu concentrația levulozei.

### 2.2. Descrierea dispozitivului experimental

Soluțiile de studiat se introduc în tuburile polarimetrului. Polarimetrul cuprinde un sistem de polarizare a luminii (polarizorul) și un sistem de analiză a planului de vibrație a luminii după străbaterea tubului cu soluția de analizat (analizorul).

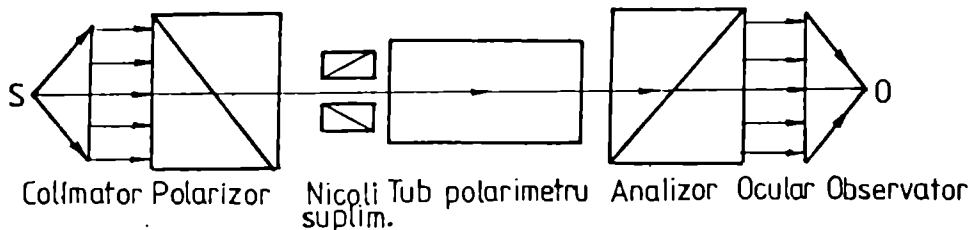


Fig. 2. Schema unui polarimetru optic.

Dacă planurile de polarizare din polarizor și din analizor sunt paralele lumina va trece prin analizor neschimbată. Dacă planul de vibrație a luminii polarizate este rotit de către o substanță optic activă pentru ca aceasta să redevină perpendiculară pe planul analizorului, trebuie ca analizorul să fie rotit în jurul direcției de propagare a luminii (când lumina nu trece se obține poziția de extincție completă). Prin măsurarea unghiului  $\alpha$  de rotație al analizorului se pot face determinări de concentrație (folosind relația (2)) sau se poate urmări cinetica unor reacții în care apare o substanță cu alte proprietăți optice decât reactanții inițiali.

Schema unui polarimetru optic uzual este redată în figura 2.

Sursa de lumină monocromatică (în mod obișnuit lampa de sodiu) produce un fascicul divergent care devine paralel după trecerea prin colimator. Lumina străbate apoi polarizorul (o prismă din cristal de spat de Islanda, denumită nicol) ieșind polarizată în plan vertical. La circa 30 cm de polarizor se găsește nicolul analizor montat într-un tub ce se poate roti în jurul axei cu  $360^\circ$ . Acesta este solidar cu un tambur gradat ( $-180^\circ \dots 0^\circ \dots +180^\circ$ ) având posibilitatea de citire la vernier. Intre polarizor și analizor, polarimetrul este prevăzut cu o incintă în care se poate așeza proba lichidă într-un tub cilindric cu ferestre transparente la capete. Acest tip de polarimetru a fost perfecționat pentru creșterea preciziei de citire. Perfecționările aduse constau în generarea în câmpul vizual a unor zone de penumbră alternante cu zone iluminate. Citirea se face atunci când câmpul vizual este uniform iluminat (trecerea fantei centrale din penumbră spre



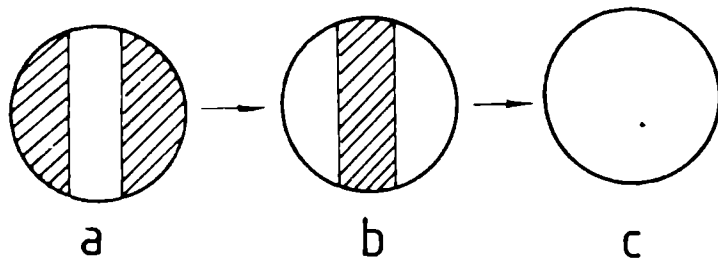


Fig. 3. Posibilitate de iluminare a câmpului vizual.

lumină, Fig.3). Cea mai mică rotire într-un sens sau altul conduce la apariția liniei de demarcație dintre zonele diferit iluminate ale câmpului vizual.

### 2.3. Modul de lucru:

- se citește unghiul corectiv al polarimetrului prin folosirea tubului polarimetric umplut cu apă distilată. La umplerea tuburilor nu trebuie să rămână în interiorul acestora bule de aer.

- într-un balon cotelat de 50 ml se prepară o soluție 10 % de zaharoză în apă distilată (zahărul se cântărește la balanța tehnică).

- se pun câte 15 ml din soluția de zaharoză în 2 vase Erlenmayer.

- într-un vas se adaugă 15 ml soluție HCl 1n iar în cel de-al doilea se adaugă 15 ml soluție HCl 2n.

- se umplu cu cele două soluții două tuburi polarimetrice, citindu-se succesiv, cât se poate de repede unghiul  $\alpha_0$ , notând timpul inițial al reacției.

- se fac determinări succesive ale unghiurilor de rotație pentru cele două soluții la intervale de 15 minute (6 determinări). Unghiurile finale se determină după încălzirea soluțiilor la 80 °C, urmată de răcirea lor până la temperatura inițială.

- se trec datele experimentale într-un tabel în care se includ și constantele de viteză, calculate cu expresia 3.

#### *2.4. Factori care influențează precizia rezultatelor*

- puritatea zaharozei și a HCl.
- concentrația corespunzătoare a soluțiilor.
- umplerea tuburilor polarimetrice fără formarea unor bule de aer în interior.
- sesizarea cu precizie a trecerii câmpului vizual de la b la c (Fig. 3.).

#### **3. Prelucrarea datelor experimentale se realizează cu ajutorul relației 3.**

#### 4. Tabele de date.

Sol. zahăr 10% + sol. HCl 1n			Sol. zahăr 10% + sol. HCl 2n		
timpul de reacție (min.)	$\alpha$	$k$ (min <sup>-1</sup> )	timpul de reacție (min.)	$\alpha$	$k$ (min <sup>-1</sup> )
0			0		
15			15		
30			30		
45			45		
60			60		
75			75		

#### 5. Interpretări. Discuții. Concluzii.

## 12. DISTRIBUȚIA UNEI SUBSTANȚE ÎNTRE DOUĂ LICHIDE NEMISCIBILE. LEGEA DE DISTRIBUȚIE NERNST

### A. Lucrarea pe scurt

1. Domeniul: echilibrul de fază
2. Fenomene implicate: distribuția unei substanțe între două faze, separarea fazelor, reacții de titrare acido-bazice
3. Dispozitiv experimental: pâlnii de separare sau flacoane cu dop rotat, biurete de titrare (tip Pellet), pahare Erlenmeyer
4. Mărimi experimentale: concentrația de acid în cele două faze
5. Mărimi de calcul: constanta de distribuție, gradul de asociere al unui acid organic
6. Sisteme studiate:
  - Acid benzoic - apă - benzen
  - Acid acetic - apă - benzen (toluen)
  - Iod - tetraclorură de carbon - apă
  - Acid succinic - apă - eter etilic
  - Acid salicilic - apă - cloroform

### B.1. *Prezentare generală*

Dacă într-un sistem de două lichide ( $\alpha$  și  $\beta$ ) nemiscibile sau parțial miscibile, se adaugă a treia substanță solubilă în cele două lichide, această substanță se distribuie între cele două lichide într-o anumită proporție.

Aplicând legea fazelor acestui sistem de trei componente (C) distribuți între cele două faze (P), varianța (F) sistemului este:

$$F = C - P + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$$

Din cele 3 grade de libertate, dacă se fixează temperatura și presiunea, rezultă o singură variabilă ce determină compoziția întregului sistem. Astfel, dacă la o temperatură și o presiune dată este cunoscută concentrația într-un strat, concentrația în celălalt strat trebuie să fie determinată.

Considerând  $c_A^\alpha$  și  $c_A^\beta$  concentrațiile la echilibru în cele două faze lichide (straturi),  $\alpha$  și  $\beta$ , la temperatură și presiune constantă, raportul

$$\frac{c_A^\alpha}{c_A^\beta} = \text{constant (K)} \quad (1)$$

este independent de cantitatea de substanță dizolvată (A) sau, cu alte cuvinte, substanța dizolvată (A) se împarte între cele două straturi în raport constant.

Relația precedentă constituie legea de distribuție (repartiție) Nernst. Constanta K se numește coeficient de distribuție sau de repartiție și nu depinde de prezența altor substanțe dizolvate.

Legea de distribuție în termeni de molarități ( $c_A$ ) se aplică numai soluțiilor diluate și această extindere a legii reprezintă doar o aproximație, forma generală a legii fiind

$$\frac{a_A^\alpha}{a_A^\beta} = K$$

unde  $a_A^\alpha$  și  $a_A^\beta$  reprezintă activitățile termodinamice ale substanței solubile, în faza  $\alpha$  și  $\beta$ .

În cazul în care cele două faze (straturi) se găsesc în contact permanent cu substanța solidă, se obțin la echilibru soluții saturate; dacă solubilitățile în cele două straturi sunt  $s_A^\alpha$  și  $s_A^\beta$ , legea de distribuție se exprimă prin:

$$\frac{s_A^\alpha}{s_A^\beta} = K \quad (2)$$

deci coeficientul de repartiție K este egal cu raportul solubilităților.

Legea de distribuție, așa cum este exprimată în relațiile (1) și (2), reprezintă numai o aproximație, bazată pe presupunerea unei comportări ideale a soluțiilor și pe ipoteza că substanța dizolvată nu modifică miscibilitatea celor două lichide.

Substanța dizolvată (A) poate să prezinte asocieri sau disocieri într-unul sau în ambele straturi.

Dacă substanța dizolvată se prezintă în stratul  $\alpha$  sub formă de molecule asociate  $A_m$  (agregate conținând în medie câte m molecule de

monomer A), iar în stratul  $\beta$ , sub formă de molecule asociate  $A_n$ , distribuția corespunde echilibrului:



de unde

$$\frac{(c_A^\alpha)^n}{(c_A^\beta)^m} = K' \quad (3)$$

sau

$$\frac{c_A^\alpha}{(c_A^\beta)^{m/n}} = K \quad (4)$$

unde

$$K = \sqrt[n]{K'}$$

Prin logaritizarea ultimei expresii se obține:

$$\log c_A^\alpha - p \log c_A^\beta = \log K \quad (5)$$

care, în coordonate  $\log c_A^\alpha$  și  $\log c_A^\beta$ , este ecuația unei drepte cu panta  $p = m/n$  și ordonata la origine  $\log K$ .

## 2. Partea experimentală

### 2.1. Metoda utilizată

Sistemul ales pentru studiu este constituit din acid acetic care se repartizează între faza apoasă ( $\alpha$ ) și faza benzenică ( $\beta$ ).

Metoda utilizată pentru studiul acestui sistem este metoda titrării acidului acetic cu o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație cunoscută în prezența unui indicator adecvat (de exemplu, fenolfaleină).

### 2.2. Modul de lucru

În patru pâlnii de separare de 100 ml sau în patru flacoane cu dop rotat de 100 ml se pun câte 25 ml apă distilată și 25 ml benzen și apoi se adaugă soluția de acid acetic, astfel:

- pâlnia de separare (flacon) nr. 1: 10 ml acid acetic 1n;
- pâlnia de separare (flacon) nr. 2: 10 ml acid acetic 2n;

- pâlnia de separare (flacon) nr. 3: 10 ml acid acetic 3n;

- pâlnia de separare (flacon) nr. 4: 10 ml acid acetic 4n.

Se astupă pâlniile de separare (flacoanele) cu dopuri rodate și după ce se agită bine timp de 15 minute, se lasă în repaus până la separarea completă a celor două faze lichide.

Se analizează apoi, pe rând, după separarea straturilor, stratul de benzen și stratul apos, în felul următor:

Într-un vas Erlenmeyer de 100 ml, se pun 25 ml apă distilată și 1-2 picături de fenolftaleină, peste care se adaugă, cu o pipetă adecvată, 10 ml din stratul benzenic al flaconului nr. 1. Se agită bine și se titrează cu NaOH n/10. Se repetă operația titrând stratul benzenic din celelalte flacoane, se calculează  $c_A^B$  (mol/l).

Pentru a analiza conținutul în acid acetic al stratului apos, se scot 2 ml din flaconul nr. 1 și se titrează tot cu soluție de NaOH n/10 în prezență de fenolftaleină, după ce s-a adăugat în prealabil, în vasul de titrare, o cantitate de 25 ml apă distilată. Se analizează, în felul acesta, succesiv straturile apoase ale celorlalte flacoane, rezultând concentrațiile  $c_A^A$  (mol/l).

### 2.3. Rezultate

a) Se alcătuieste tabelul

Nr. pâlnie separare	$c_A^A$ mol/l	$\log c_A^A$	$c_A^B$ mol/l	$\log c_A^B$	$K = \frac{c_A^A}{(c_A^B)^{m/n}}$
1					
2					
3					
4					

b) Se calculează K cu ajutorul relației (5), folosind valoarea raportului m/n determinată grafic la punctul d.

c) Se reprezintă pe hârtie milimetrică cele patru puncte corespunzătoare celor patru determinări, în coordonatele  $\log c_A^A$  și  $\log c_A^B$  și se trasează o dreaptă.

d) Se determină din grafic  $\log K$  și  $p = m/n$ . Se va compara valoarea obținută grafic pentru  $K$  cu valorile din tabel.

*2.4. Interpretări. Discuții. Concluzii.*

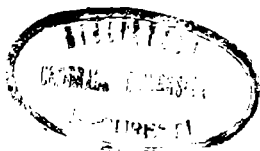


# CUPRINS

1. Căldura de reacție. Verificarea legii lui Hess . . . . .	5
2. Determinarea căldurii de neutralizare . . . . .	12
3. Studiul echilibrului chimic în soluție prin metoda conductometrică . . . . .	17
4. Determinarea solubilității sărurilor prin metoda conductometrică . . . . .	24
5. Mărimi termodinamice din coeficientul termic al tensiunii electromotoare	28
6. Studiul pilei Daniell . . . . .	34
7. Măsurarea cantității de electricitate. Legile lui Faraday . . . . .	39
8. Determinarea ordinului de reacție, constantei de viteză și energiei de activare . . . . .	45
9. Hidroliza acidă a acetatului de etil . . . . .	50
10. Hidroliza alcalină a acetatului de etil . . . . .	55
11. Cinetica hidrolizei acide a zaharozei. Studiul polarimetric . . . . .	60
12. Distribuția unei substanțe între două lichide nemiscibile. Legea de distribuție Nernst . . . . .	66

**VERIFICAT  
2017**

**VERIFICAT  
2007**



1998

---

**Tiparul s-a executat sub c-da nr. 454/1998,  
la Tipografia Editurii Universității din București**

---



ISBN - 973 - 575 - 250 - 6

**Lei 4560**