

# **SOCIETATEA DE CHIMIE DIN ROMANIA – FILIALA CONSTANȚA**

## **Colegiul editorial:**

Conf. univ.dr.ing. Gabriela Stanciu – Redactor șef

Prof. Valentina Albu – Redactor șef adjunct

## **Membri:**

Prof. Carmen Mînea

Prof. Laurențiu Bulgaru

Prof. Milica Alexandru

Prof. Anica Togan

Prof. Veronica Ștefan

Prof. Viorica Cociașu

Prof. Mario Culea

Prep. univ. drd. Simona Lupșor

## **Tehnoredactare:**

Prep.univ.drd. Simona Lupșor

Prof. Carmen Mînea

## **Copertă:**

Prof. Carmen Mînea

Ing. Adrian Zdralea

## CUPRINS

<b>Substituția nucleofilă la atomul de carbon saturat</b>	<b>3</b>
<b>Reacții chimice cu formare de noi legături C-C</b>	<b>14</b>
<b>Izotopii</b>	<b>20</b>
<b>Poluarea aerului</b>	<b>22</b>
<b>Perspectiva istorică asupra legii gazelor ideale</b>	<b>25</b>
<b>Coloranții sintetici - tipuri și utilizari</b>	<b>27</b>
<b>Superlative chimice</b>	<b>33</b>
<b>Probleme experimentale</b>	<b>36</b>
<b>Probleme propuse spre rezolvare</b>	<b>38</b>
<b>Subiecte date la olimpiada de chimie</b>	<b>45</b>
<b>Metodica predării chimiei la zi</b>	<b>49</b>
<b>Să ne recreem</b>	<b>50</b>

## La început de drum

*Primim de la Constanța o veste care ne umple de bucurie: colegii din această filială a Societății de Chimie din România – cadre didactice din învățământul mediu și superior, împreună cu cei mai buni dintre elevii lor – au plănuțit, iar acum și realizează ideea de a da naștere unei noi reviste de chimie pentru elevi.*

*Este într-adevăr un eveniment remarcabil: într-o perioadă care nu este tocmai fastă pentru chimie în țara noastră, în care adesea citim sau auzim mai ales despre accidente, despre pericolitatea substanțelor sau despre consecințe ecologice nefaste, această nouă publicație vine să le vorbească tinerilor într-un mod mai competent și mai drept, despre o altă față a chimiei. Ea va înfățișa chimia așa cum este ea, ca o știință și o tehnică fără de care civilizația contemporană nu ar exista. O va înfățișa ca izvor al numeroaselor materiale fără de care nu ne putem imagina cum ne-am putea îmbrăca, cum am putea să ne bucurăm de o locuință curată și primitoare, ba chiar cum am putea să ne permitem confortul adus de un automobil, un telefon mobil sau un computer. Va releva, desigur, cât de importantă este chimia pentru sănătate, prin medicamentele pe care le oferă, pentru belșugul sau măcar îndestularea alimentară, prin protejarea recoltelor față de tot felul de dăunători, dar chiar și pentru o prezență fizică atrăgătoare prin diversitatea de culori pe care o oferă, prin eficiența detergentilor ori prin rafinamentul cosmeticilor.*

*Dar poate mai profund decât toate acestea, revista va atrage mințile tinere și curioase spre microcosmosul moleculelor. Acolo unde se plămădesc noile materiale "inteligente", efectele biologice, culorile sau parfumurile, prin conexiuni și dirijări spațiale sofisticate și savante ale atomilor.*

*Aceasta este o lume pe care nu o poate vedea oricine: ea se relevă numai celor care au fost aleși pentru că, la rândul lor, aceștia au decis să treacă pragul a ceea ce multora le pare arid, descoperind astfel frumusețea corelațiilor și raționamentelor științifice. Ei vor ajunge cândva să spună: "pentru a avea o anumită proprietate molecula trebuie să aibă această structură și stereochimie". Apoi ar continua prin sinteza substanței proiectate. Încercați să imaginați satisfacția de a vedea că – într-adevăr – noua substanță zămislită prin gândirea și munca chimistului se comportă așa cum a prezis el!*

*Pe acest drum al cunoașterii științifice noua revistă va fi un bun prieten și călăuzitor. Ne spune acest lucru chiar conținutul primului număr: se găsesc aici tratări de ansamblu ale unor interesante probleme ale chimiei (substituția nucleofilă la atomul de carbon saturat, reacții cu formare de noi legături carbon-carbon); se găsesc propuneri de probleme, deloc ușoare, unele dintre ele având nu o simplă soluție univocă ci constituind, mai degrabă, un prilej de dezbateri; se găsesc experiențe sau informații atractive (de la aspecte metodice și prezentări istorice până la superlative ale chimiei, exerciții recreative, rebus, etc.).*

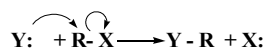
*Dar poate câștigul cel mai important vine de la contribuțiile elevilor: așa cum în acest număr ei tratează foarte frumos probleme cum sunt cele ale izotopilor sau poluării aerului, vor fi probabil numeroase alte exemple în viitor. Poate că unii dintre cei care își vor regăsi în paginile revistei prima lor apariție publică în chimie vor rămâne pentru totdeauna atașați acestui domeniu pe care îl vor adopta pentru profesia lor!*

*Sincere felicitări realizatorilor revistei și mult succes în frumoasa lor muncă!*

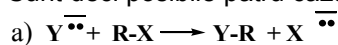
Prof. dr. ing. Sorin Roșca  
Președintele Societății de Chimie din România

## SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ LA ATOMUL DE CARBON SATURAT

Reacția de substituție nucleofilă este reacția prin care are loc deplasarea unei grupe X dintr-o moleculă R-X de către reactantul nucleofil Y: (anion sau o moleculă neutră având electroni neparticipanți). Noua legătură care ia naștere se formează exclusiv pe seama electronilor neparticipanți ai reactantului nucleofil.

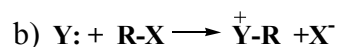
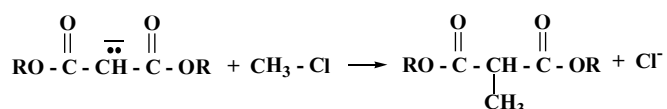
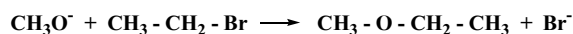
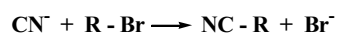
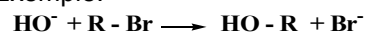


Reactantul nucleofil Y: și grupa deplasabilă X: au același caracter general, indiferent că sunt anioni sau molecule neutre, ei conțin o pereche neparticipantă de electroni. Sunt deci posibile patru cazuri, ilustrate prin următoarele exemple:

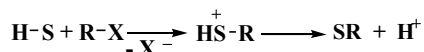


Este tipul de substituție nucleofilă cel mai frecvent întâlnit.

Exemple:

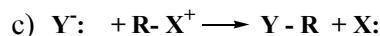


Exemple:

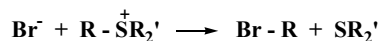
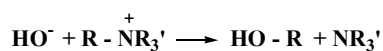


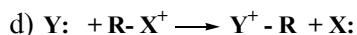
SH: H<sub>2</sub>O, ROH, RCOOH

X: p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(TsO<sup>-</sup>), pBr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

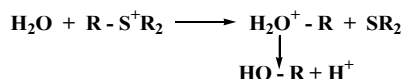
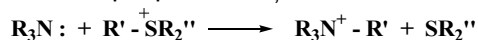


Toate reacțiile de substituție ale sărurilor "oniu" sunt exemple ale acestui tip de reacție:





Ca exemple pot fi menționate:



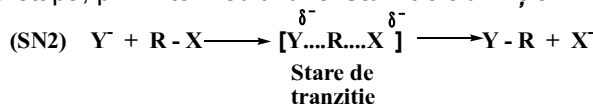
Cei mai importanți reactanți nucleofili sunt anionii. Din grupul reactanților nucleofili neutri importanță deosebită prezintă aminele.

## 1. Tipuri de mecanisme

Într-o reacție de substituție nucleofilă se produc două modificări: ruperea vechii legături și formarea unei noi legături. Principalele diferențe din punctul de vedere al mecanismului sunt legate de momentul producerii celor două procese. Astfel reacția se poate produce în două etape sau într-o singură etapă, în care ruperea vechii legături și formarea noii legături se produc simultan sau concertat.

Prin studii de cercetare cinetică (C.K. Ingold) a unui număr mare de reacții de substituție nucleofilă s-a stabilit că sunt posibile două mecanisme diferite ale acestor reacții.

1.1. Unul din aceste mecanisme, denumit **substituție nucleofilă bimoleculară (SN2)**, decurge într-o singură etapă, prin intermediul unei **stări de tranziție**.



Forța motoare a acestei reacții este afinitatea nucleofilă a reactantului  $Y^-$  pentru atomul de carbon electrophil R. Energia de formare a legăturii noi, Y-C, care se formează, este utilizată la ruperea legăturii C-X. În cursul reacției, orbitalul legăturii care se desface se ocupă progresiv cu electronii reactantului nucleofil, neexistând în nici un moment un orbital neocupat.

Geometria stării de tranziție și repartiția sarcinii se poate aprecia doar în cazul unei substituții izotopice în care cele două legături, una parțial formată și una parțial ruptă, sunt egale, iar sarcina este uniform distribuită.



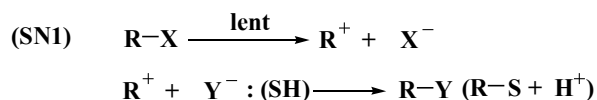
Viteza de reacție depinde de concentrațiile ambilor reactanți având o cinetică de ordinul II.

$$viteza = k_2 [RX] [Y^-]$$

1.2. Cel de-al doilea mecanism posibil este **denumit substituție nucleofilă unimoleculară (SN1)** deoarece la reacția elementară determinantă de viteză participă numai unul din reactanți. Cinetica este de ordinul I.

$$viteza = k_1 [RX]$$

Prima etapă a mecanismului SN1 este etapa lentă, determinantă de viteză și constă în ionizarea reactantului organic R-X cu formarea unui ion de carbeniu  $R^+$ .



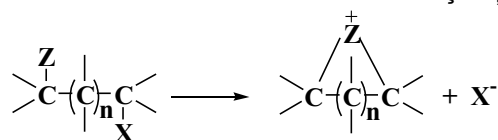
Această etapă se realizează frecvent prin încălzirea produsului într-un solvent corespunzător.

În etapa a doua ionul de carbeniu cu energie mare se combină cu reactantul nucleofil Y, printr-o reacție rapidă, ce nu poate fi decelată prin măsurători cinetice. În multe cazuri, agentul nucleofil este chiar solventul (SH), iar substituția se numește **solvoliză**.

Spre deosebire de mecanismul SN2 în care ruperea legăturii R-X este asistată de reactantul nucleofil Y, în mecanismul SN1, ionizarea lui R-X este asistată de *factori interni (structurali)*, cât și de *factori externi (mediu de reacție)*. Din această cauză, viteza de reacție este independentă de concentrația reactantului nucleofil. Dacă în sistem sunt prezenți mai mulți agenți nucleofili aflați în competiție pentru captarea ionului de carbeniu, format în prima etapă, viteza de reacție va fi independentă de concentrațiile lor, dar raportul produșilor de reacție va reflecta atât caracterul lor nucleofil relativ, cât și concentrațiile lor relative. În absența agenților nucleofili, ionul de carbeniu poate fi izolat sau poate fi observat spectroscopic în soluție. În asemenea cazuri ionul de carbeniu trebuie cuplat cu un anion nucleofil ca în  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ .

1.3. Pe lângă mecanismele prezentate SN1 și SN2 mai poate exista și altul complet diferit, care poate fi considerat formal, corespunzând mecanismului unimolecular. Acest mecanism apare în cazul substraturilor care conțin o grupă nucleofilă (Z) vecină centrului de reacție și aflată într-o poziție favorabilă pentru a deplasa grupa X:

Participarea grupei Z la ionizare poartă denumirea de **asistență anchimerică**. Ionul de carbeniu format în acest caz este diferit de ionii de carbeniu obișnuiți.



$$n = 0, 1 \dots$$

Asistența anchimerică a grupei Z, spre deosebire de asistența nucleofilă a reactantului Y: într-o reacție SN2, este favorizată entropic.

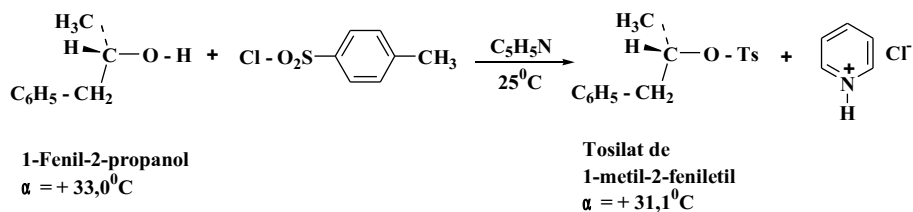
## 2. Stereochimia reacțiilor de substituție nucleofilă

### 2.1. Stereochimia reacțiilor cu mecanism SN2

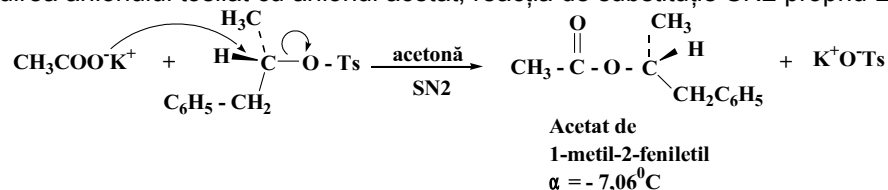
Reacția de substituție SN2 decurge net cu **inversare de configurație**. Acest lucru a fost stabilit prin studiul stereochemiei și cineticii reacțiilor de substituție a esterilor sulfonici.

O serie clasică de reacții succesive care stabilesc configurațiile relative ale reactanților și produșilor de reacție într-o SN2 constă în:

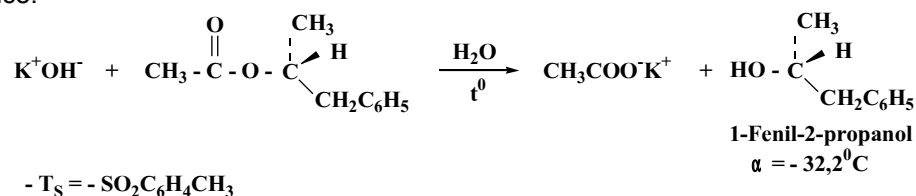
- transformarea alcoolului optic activ într-un tosilat (p-toluen-sulfonat) printr-o reacție care nu perturbă legătura C - O asimetrică.



- substituirea anionului tosilat cu anionul acetat, reacția de substituție SN2 propriu-zisă.



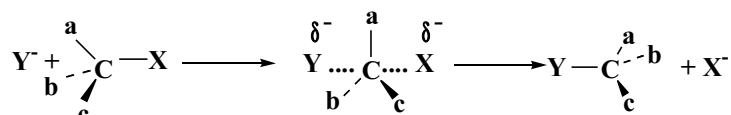
- hidroliza acetatului obținut rezultând un alcool, de asemenea fără ruperea legăturii C - O asimetrice.



Întreaga demonstrație se bazează pe rotația optică egală și de semn contrar a alcoolilor inițial și final. Cum doar în cea de-a doua reacție, SN2, sunt implicate legăturile atomului de carbon asimetric, rezultă că reacția s-a produs cu inversie totală.

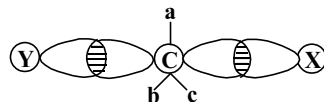
Aceste rezultate stereochemice, observate în numeroase cazuri sunt considerate la nivel molecular ca decurgând astfel: reactantul nucleofil Y<sup>-</sup> atacă atomul de carbon al moleculei abcC-X, prin fața tetraedrului încadrată de substituenții a,b,c și opusă vârfului X (*atac pe la spate*), apropierea cea mai favorabilă este din direcția în care cele trei centre de reacție sunt coliniare.

În starea de tranziție substituenții atomului de carbon se află în același plan, iar grupele Y și X la distanțe aproximativ egale de atomul de carbon la care se produce substituția. Pe măsură ce se formează legătura Y-C valențele atomului de carbon se îndreaptă pe direcția opusă colțului în care se formează legătura Y-C. Are loc o ***inversare a configurației*** atomului de carbon, numită ***inversie Walden*** după numele descoperitorului ei (P.Walden, 1899).

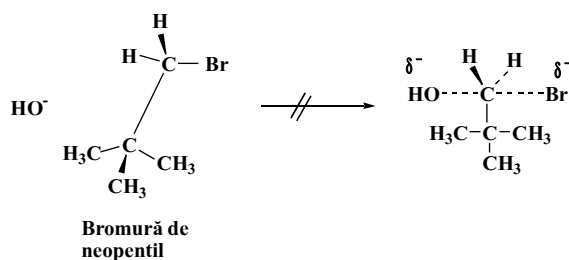


În starea de tranziție atomul de carbon este hibridizat temporar  $sp^2$  și molecula este plană.

Orbitalul  $p$  rămas nehibridizat este orientat cu cei doi lobi ai săi perpendicular pe planul celorlalți trei orbitali și se întrepătrunde cu câte un orbital al nucleofilului și al grupele deplasabile.



Dacă substituenții atomului de carbon sunt grupe voluminoase, starea de tranziție este defavorizată și se produce cu întârziere sau nu mai are loc. Astfel, grupele metil din bromura de neopentil ocupă spațiul util pentru atacul pe la spate al carbonului legat de atomul de brom și reacția SN2 nu are loc.

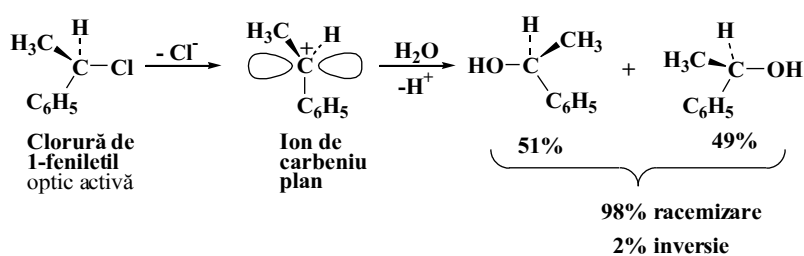


## 2.2. Stereochimia reacțiilor cu mecanism SN1

Intermediarul reacției SN1 este un ion de carbeniu cu structură plană, având un orbital vacant cu cei doi lobi orientați de o parte și de cealaltă a planului moleculei. Orbitalul cu perechea de electroni ai agentului nucleofil se combină cu oricare din lobiile orbitalului p gol pentru a forma legătura finală din produsul de reacție. Produsul de reacție este un amestec echimolecular de doi stereoisomeri.

În cazul compușilor optic activi, reacțiile SN1 decurg cu *racemizare avansată*.

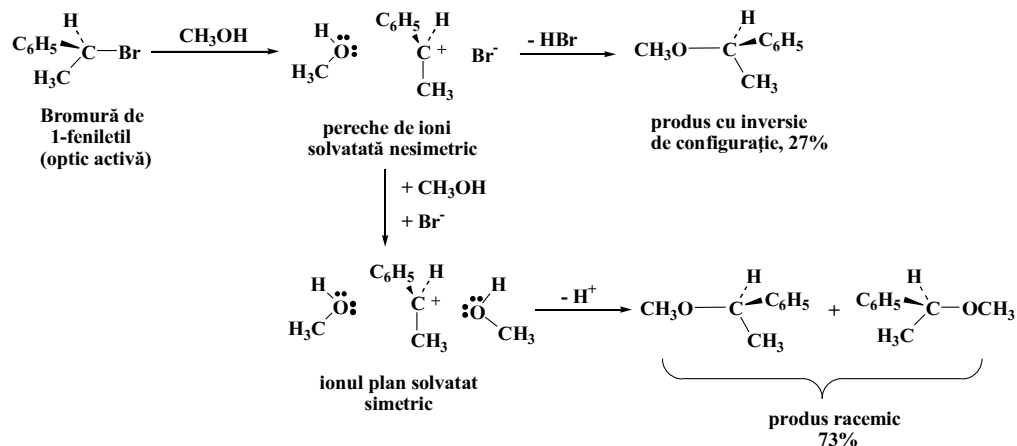
La hidroliza 1-cloro-1-feniletanului optic activ (puritate optică 100%) rotație specifică  $\alpha = -50,6^\circ$  se obține un feniletanol cu o slabă activitate optică  $\alpha = +0,8^\circ$ . Aceasta arată că amestecul de reacție conține un exces de 2% enantiomer (+), restul fiind un amestec echimolecular al celor doi enantiomeri (racemic, optic inactiv).



Dacă ionul de carbeniu este suficient de stabil, va avea destul timp pentru a se **solvata simetric**, înainte de a trece la formarea legăturii, fie cu solventul, fie cu o altă moleculă de agent nucleofil. Aceasta conduce la **racemizare**. În multe cazuri unii solvenți formează o legătură în parte opusă grupării fugace care se elimină înainte de a se putea produce solvatarea simetrică, ducând la un produs de reacție având în mare măsură **configurația inversată**.

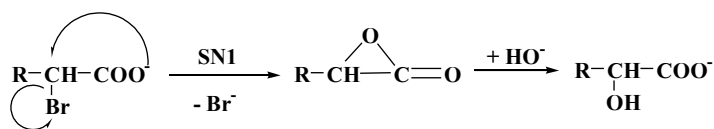
Cu cât ionul de carbeniu este mai stabil cu atât racemizarea va fi mai completă. Gradul de racemizare este dependent și de natura grupei deplasabile după cum rezultă din racemizarea incompletă a metanolizei bromurii de 1-feniletil.





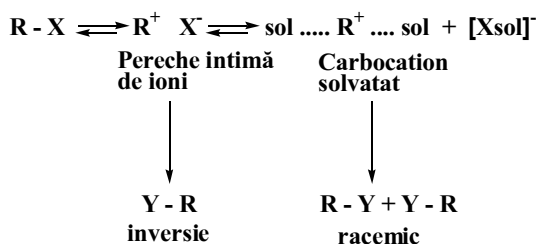
Interes deosebit sub aspect stereochemic prezintă hidroliza acizilor  $\alpha$ -halogenați. Stereochimia acestor reacții depinde de condițiile de lucru. Astfel în soluție neutră, cinetica este de ordinul întâi, reacția având loc cu păstrarea predominantă a configurației, iar în soluție alcalină cinetica este bimoleculară cu inversie a configurației.

Păstrarea configurației, în soluție neutră, se poate explica prin protejarea configurației inițiale de către ionul carboxil vecin:



În stadiul de pereche de ioni, ionul de carbeniu al unui compus optic activ este chiral. Dacă atacul nucleofilului (solventului) are loc în acest stadiu; se obține un produs cu configurație inversată. Racemizarea se produce doar dacă se depășește faza de pereche intimă de ioni și se ajunge la ioni solvatați simetric.

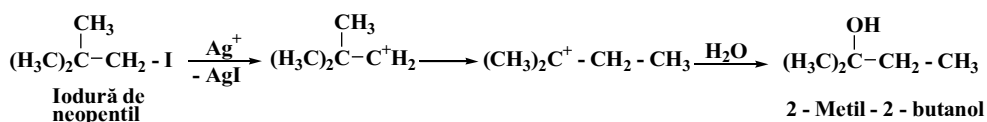
Raportul între produsul de inversie și racemici depinde de competiția între perechea de ioni și ionul solvatat la captarea nucleofilului.



Ionii din perechea de ioni se pot combina și între ei (revenire internă). În procesul de revenire internă ionul de carbeniu poate suferi transpoziții înainte de a se recombina cu anionul.

### 3. Transpoziții în cursul reacțiilor cu mecanism SN1

Este caracteristic pentru reacțiile care decurg prin intermediul ionilor de carbeniu să fie însoțite de transpoziții în urma cărora să rezulte compusul care provine din ionul de carbeniu cel mai stabil. Formarea de compuși cu scheletul transpus reprezintă o dovadă certă că reacția a avut loc prin mecanism SN1. Astfel prin reacția iodurii de neopentil cu AgNO<sub>3</sub> se obține 2-metil-2-butanolul, ca urmare a transpoziției carbocationului neopentil.



### 4. Reactivitatea relativă în reacțiile de substituție

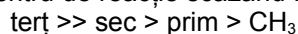
Trebuie precizat, încă de la început, că între mecanismul unimolecular și bimolecular nu poate să existe o delimitare netă.

Gradația între aceste situații limită este delimitată de:

- structura substratului;
- natura agentului nucleofil;
- natura grupei deplasabile;
- natura dizolvantului.

#### 4.1. Structura substratului

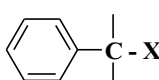
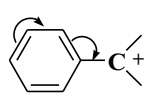
În cazul substraturilor saturate viteza de reacție în mecanismul SN1 este influențată mult de natura atomului de carbon de la centru de reacție scăzând în ordinea:



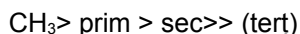
Stabilizarea prin rezonanță a ionului de carbeniu format prin SN1 face ca reacțiile să decurgă de mii sau milioane de ori mai rapid decât în cazurile saturate comparabile.

Principalele exemple, în ordinea de reducere a stabilizării sunt prezentate în *Tabelul 1*.

*Tabelul 1*. Stabilizarea prin rezonanță a ionilor de carbeniu.

Substrat	Ionul de carbeniu generat
Eter $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\overset{ }{\text{C}}-\text{X}$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}-\overset{ }{\text{C}}^+$
Benzil 	
Alil $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{ }{\text{C}}-\text{X}$	$\text{R}_2\text{C}=\overset{ }{\text{CH}}-\overset{ }{\text{C}}^+$
Propargil $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{ }{\text{C}}-\text{X}$	$\text{R}-\text{C}\equiv\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}^+$

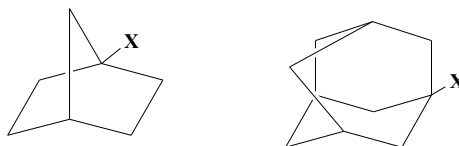
Dislocuirea SN2 este mai puțin influențată de efectele electrice (rezonanță, inductiv) deoarece sarcina la atomul de carbon este relativ mică în starea de tranziție. Ea este mult influențată de **împiedicarea sterică**, în jurul centrului de reacție, agentul nucleofil trebuind să se strecoare printre cei trei substituenți ai atomului de carbon pentru a realiza deplasarea. De aceea la substraturile saturate apare în acest caz ordinea inversă a vitezelor.



În cazul substraturilor terțiare mecanismul SN2 este puțin probabil; în condiții mai energice (cum ar fi creșterea temperaturii) se produce ionizarea substratului ducând fie la SN1, fie la reacții de eliminare.

În cazul compușilor ciclici, procesul de ionizare provoacă o puternică tensiune angulară la ciclurile mici și reduce vitezele de substituție în ordinea dimensiunii ciclului:  $5 > 4 > 3$ . Combinând factorii care reduc tensiunea prin trecerea în stare de tranziție, ciclopentilderivații se substituie cu vitezele cele mai mari, mai rapid decât derivații aciclici corespunzători (de 5-50 ori), în timp ce substituția compușilor ciclohexanici este comparabilă cu a compușilor aciclici corespunzători în cazul SN1, dar mai lentă de 100 de ori în reacția SN2, datorită împiedicării sterice mai mari manifestate de hidrogenii axiali. Reacția SN1 este favorizată în ciclurile medii tensionate (7-10 atomi), datorită reducerii tensiunii sterice în ciclul inițial.

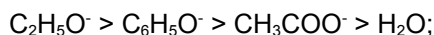
Sistemele biciclice cu punte care conțin gruparea deplasabilă în **poziția cap de punte** sunt total inaccesibile atacului prin spate pentru dislocuire SN2 și aproape tot atât de nereactive prin SN1, deoarece formarea ionului de carbeniu plan imprimă o tensiune puternică în molecule.



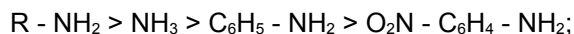
#### 4.2. Natura agentului nucleofil

Reactanții nucleofili sunt compuși care posedă electroni neparticipanți (baze în sensul Brønsted). Nucleofilicitate și bazicitatea sunt proprietăți distincte ale reactanților. Nucleofilicitatea reprezintă afinitatea reactantului Y pentru atomul de carbon, iar bazicitatea pentru hidrogen. În plus nucleofilicitatea este o noțiune bazată pe considerații cinetice, iar bazicitatea bazată pe considerații termodinamice.

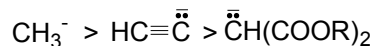
Nucleofilicitatea scade paralel cu scăderea bazicității:



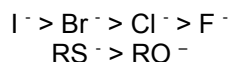
În seria compușilor cu azot nucleofilicitatea scade în ordinea:



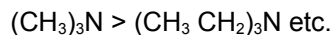
iar în seria carbonului:



Nucleofilicitatea crește cu numărul atomic al elementului, astfel:



Mărimea volumului substituenților la atomul bazic determină scăderea nucleofilicității acestuia:



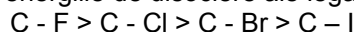
Solvatarea are un rol important în nucleofilicitate, solvenții protici micșorând vitezele prin efectul lor de dezactivare relativă a perechii de electroni din agentul nucleofil prin legături de hidrogen.

În reacția SN1, doar ionizarea substratului este implicată în starea de tranziție, agenții nucleofili adăugați nu modifică viteza ci numai compoziția produsului de reacție.

### 4.3. Natura grupei deplasabile

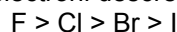
Viteza de reacție este cu atât mai mare cu cât energia de disociere a legăturii C-X este mai mică.

În cazul compușilor halogenați energiile de disociere ale legăturilor C-X scad în ordinea:

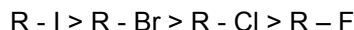


Pe de altă parte viteza de reacție crește cu creșterea afinității pentru electroni a grupei X.

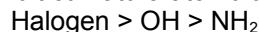
În seria halogenilor, afinitatea pentru electroni descrește în sensul:



În seria halogenurilor de alchil, vitezele reacțiilor cu mecanism SN2, efectuate în condiții energice, scad în ordinea:

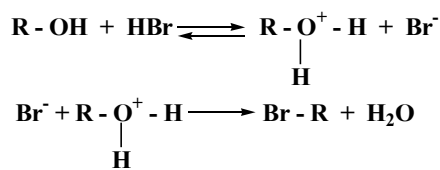


Afinitatea pentru electroni variază mult cu natura atomului X, descrescând mult în seria:

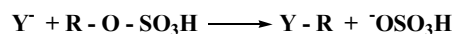
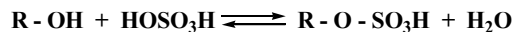


Din această cauză, în reacțiile cu mecanism SN2 halogenii se dislocuiesc ușor, grupa OH greu și grupa NH<sub>2</sub> foarte greu.

Eliminarea grupei OH are loc numai în mediu puternic acid în care, prin acceptarea unui proton, oxigenul capătă o sarcină pozitivă, mărind mult afinitatea sa pentru electroni.



Ruperea legăturii C-O este mult facilitată în urma reacției de esterificare a alcoolului cu un acid tare.



Ruperea legăturii C-N poate fi simplă doar dacă poartă o sarcină pozitivă, cum este cazul sărurilor cuaternare de amoniu

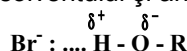
#### 4.5. Influența solventului

Solvenții se clasifică în mod uzual după *constantele dielectrice*, (Tabelul 2), solvenții cei mai polari cu capacitate de ionizare mai bună, având constanta dielectrică mai mare. Efectele solvenților sunt însă mai specifice depinzând de structura lor și de capacitatea de solvatare.

Tabelul 2. Polaritatea și constantele dielectrice ale solvenților uzuali.

	Protici	Constanta dielectrică	Aprotici
Polar ↑ Cresște puterea de ionizare	H <sub>2</sub> O	81	
	HCOOH	59	
		45	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sup>+</sup> - O <sup>-</sup>
		38	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; CH <sub>3</sub> CN
	CH <sub>3</sub> OH	33	
	ROH	20-24	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
Nepolar	CH <sub>3</sub> COOH	< 6	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O ; CHCl <sub>3</sub> ; Hidrocarburi

*Solvenți hidroxilici* (apa, alcoolul metilic sau etilic) solvatează cationii prin coordonare cu perechile de electroni neparticipanți ai solventului și anionii prin legături de hidrogen.



Solvatarea anionului

Anionii solvatați puternic prin legături de hidrogen au o reactivitate redusă care descrește în seria halogenilor în ordinea I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>.

*Solvenții aprotici dipolari* (acetonă, dimetilformamidă, dimetilsulfoxidul etc) prin electronii săi neparticipanți solvatează puternic cationii, dar nu solvatează (sau solvatează foarte slab) anionii. Fiind nesolvatați, anionii prezintă o reactivitate foarte mare, care descrește paralel cu tăria legăturii C - X: Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>.

*Solvenții aprotici nepolari* (hidrocarburi) nu au putere de ionizare și solvatare a ionilor, din care cauză nu se utilizează în reacțiile heterolitice.

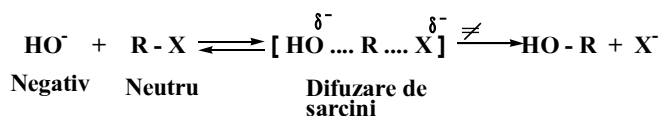
Viteza unei substituții nucleofile este influențată de solvent prin puterea de ionizare și prin nucleofilicitatea acestuia.

Natura solventului modifică viteza reacției SN<sub>2</sub> prin influența pe care o exercită asupra stării de tranziție (H. Hughes, C.K. Ingold).

Energia stării de tranziție și deci viteza cu care are loc reacția este mărită sau micșorată în funcție de capacitatea solventului de a favoriza sau nu apariția, respectiv dispariția, de sarcini. Solventul intervine deci în etapa determinantă de viteză a reacției.

Se disting trei cazuri:

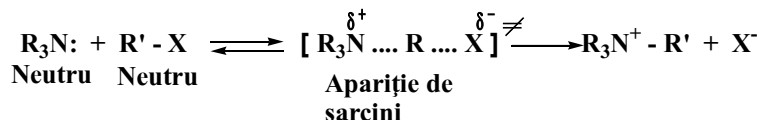
a. în starea de tranziție sarcina este difuzată între două centre diferite.



Dizolvantul polar stabilizează în măsură mai mare reactantul nucleofil cu sarcina întregă (HO<sup>-</sup>) decât starea de tranziție în care sarcina este difuzată. În acest caz mărirea polarității solventului va micșora viteza de reacție.

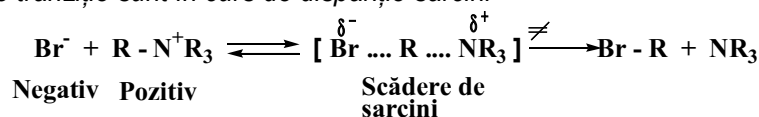
*b. în starea de tranziție apar sarcini ce nu existau în substanțele inițiale.*

Un exemplu de astfel de reacție este formarea sărurilor cuaternare de amoniu conform reacției Menshutkin.



În starea de tranziție apar sarcini deci solventul polar va favoriza reacția.

*c. în starea de tranziție sunt în curs de dispariție sarcini*



Un solvent cu putere de solvatare mare încetinește reacțiile de acest tip.

Solvenții care favorizează reacțiile SN1 sunt în general solvenți buni pentru electroliți.

Reacțiile în care apar ioni din specii neutre sunt accelerate de solvenți ionizanți buni care stabilizează prin solvatare ionii formați.

#### 4.6. Efecte saline

Dacă în mediu de reacție se adaugă un electrolit tare (o sare neutră) se produce o modificare a vitezei de reacție asemănătoare celei observate la folosirea solvenților cu putere de solvatare mare. Conform teoriei electroliților tari (Debye - Hückel) fiecare ion din soluție se înconjoară cu o atmosferă de ioni de semn contrar. Reacțiile în care apar sarcini noi sunt accelerate de electroliți tari (efecte saline sau efecte de tărie ionică).

#### Bibliografie

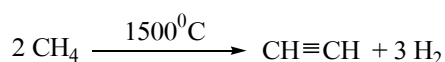
1. Francis A. Carey – Organic chemistry, Ed. McGraw-Hill, U.S.A., 1987;
2. F. Badea - Mecanisme de reacție în chimia organică, Ed. Științifică, București, 1973;
3. J.B.Hendrickson, D.J. Cram, G.S.Hammond - Chimie Organică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1973;
4. Peter Sykes – A guidebook to mechanism in organic chemistry, Forth edition, Ed. Longman, Great Britain, 1975.

Conf. Dr. Ing. Gabriela Stanciu  
Univ. «Ovidius» Constanța

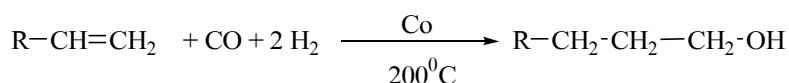
## REAȚII CHIMICE CU FORMARE DE NOI LEGĂTURI C-C

În general, reacțiile cu mărire de catenă sunt reacții de substituție sau de adiție. Principalele clase de compuși organici care pot participa la reacții cu mărire de catenă sunt: alcanii, alchenele, alchinele, arenele, derivații halogenați, alcoolii, compușii carbonilici, nitrilii, clorurile acide.

1. *Formarea acetilenei din metan* – este o reacție de piroliză ce are loc la temperaturi ridicate ( arc electric - 1500°C).

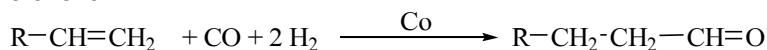


2. *Oxosinteza* – reprezintă o metodă de obținere a alcoolilor superiori, aplicată în practică.

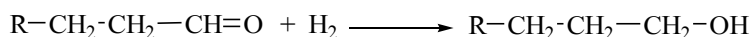


Se lucrează la temperaturi și presiuni ridicate (200°C și 200 atm) cu catalizatori de cobalt. Procesul are loc în două etape:

- în prima etapă are loc reacția alchenei cu monoxidul de carbon și cu un mol de hidrogen în prezența cobaltului, formând o aldehydă cu catena mai lungă cu un atom de carbon față de alchenă :

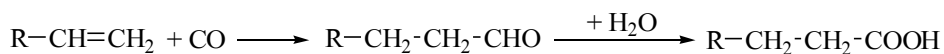


- în etapa a doua aldehyda este hidrogenată, obținându- se alcoolul respectiv.



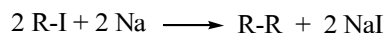
3. *Carbonilarea alchenelor și a acetilenei*

Alchenele, sub acțiunea monoxidului de carbon și a apei la 30°C, 200 atm și în prezență de carbonili metalici, se transformă în acizi carboxilici cu un atom de carbon în plus față de alchena respectivă:

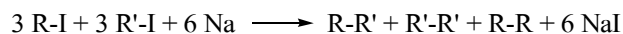


Sub acțiunea monoxidului de carbon și apei, acetilena trece în acid acrilic. Acesta poate forma prin hidrogenare acidul propanoic sau poate polimeriza, fiind un derivat vinilic.

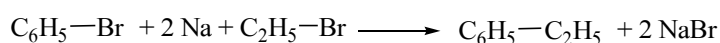
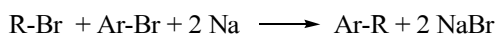
4. *Sinteza Würtz* – constă în acțiunea sodiului metalic asupra unui derivat iodurat sau bromurat:



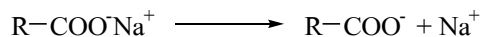
Prin această metodă se obțin alcani cu structură simetrică (dacă se folosesc derivați ai aceleiași hidrocarburi) sau una asimetrică împreună cu două simetrice (dacă se folosesc derivați halogenați a două hidrocarburi diferite).



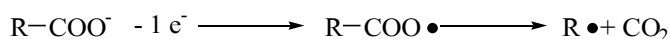
O variantă a sintezei Würtz este sinteza Fitting–Würtz ce constă în acțiunea sodiului metalic asupra unui amestec de derivați halogenați ai unei hidrocarburi aromatice cu un derivat al unui alcan:



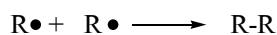
5. *Sinteza Kolbe* – reprezintă o metodă de obținere a unor hidrocarburi (alcani, alchene) prin electroliza soluțiilor apoase de săruri alcaline ale acizilor carboxilici:



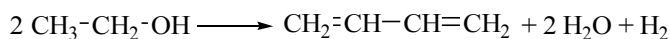
La anod ionul  $\text{R-COO}^-$  pierde sarcina electrică trecând în radicalul  $\text{R-COO}^\bullet$  care se descompune.



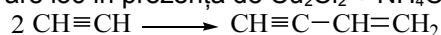
Radicalii alchil se combină formând un alcan cu catenă dublă:



6. *Etanolul la 400° C* în prezență de  $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$  formează butadiena.

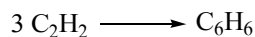


7. *Dimerizarea acetilenei* – are loc în prezență de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  ducând la vinil- acetilenă.



Aceasta în prezență de  $\text{HCl}$  formează cloroprenul.

8. *Reacția de trimerizare*. Acetilena trecută printr-un tub încălzit la 600° - 800° C trimerizează formând benzenul.

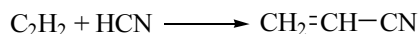


Reacția este specifică și altor alchine. Propina formează prin trimerizare 1,3,5-trimetil benzen.

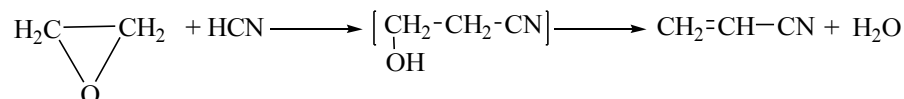
9. *Adiția acidului cianhidric*

a) la acetilenă – duce la formarea acrilonitrilului. Reacția are loc în prezență de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

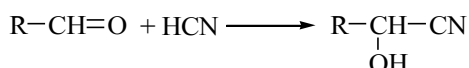




b) la oxid de etenă

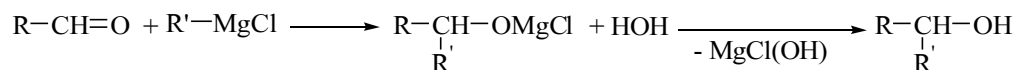


c) la compuși carbonilici. HCN se adăunează la aldehide și cetone formând produși de reacție numiți cianhidrine.



#### 10. Adiția compușilor organo-magnezieni

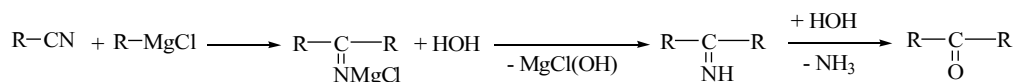
a) la aldehide și cetone, urmată de hidroliza produșilor de adiție obținuți, duce la sinteza alcoolilor superiori.



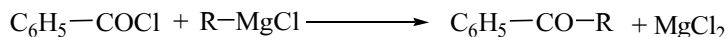
**la CO<sub>2</sub>. Prin acțiunea dioxidului de carbon asupra combinațiilor organo-magneziene se obține acidul organic imediat superior.**



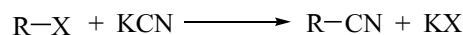
b) la nitrili – duce la formarea cetoneilor.



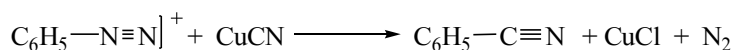
c) reacția dintre clorurile acide și derivații organo-magnezieni reprezintă o metodă de obținere a cetoneilor aromate.



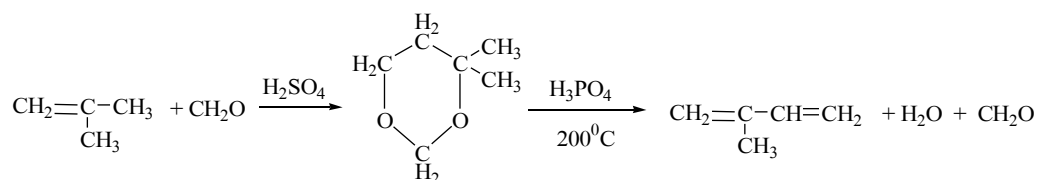
11. **Reacția de cianurare** - reprezintă procesul chimic prin care se introduce o grupare cian (-CN) într-o moleculă organică. Ca agent de cianurare se folosește acidul cianhidric sau o sare a sa. Cianurarea este întâlnită la derivați halogenați alifatici și la compuși cu legături multiple omogene sau eterogene.



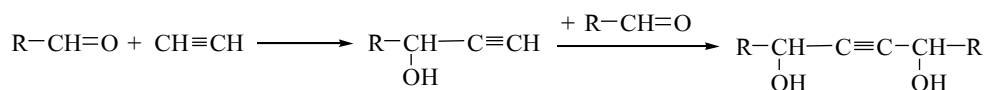
Pentru obținerea nitrililor aromatici se folosește reacția Sandmeyer care constă în tratarea unei sări de benzen diazoniu cu cianura cuproasă.



12. *Reacția aldehydelor cu alchene* – este o reacție de condensare a aldehydei formice cu izobutenă, reacție în urma căreia rezultă izoprenul.

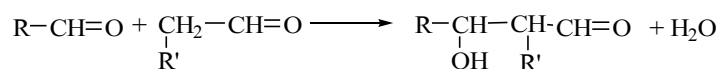


13. *Adiția aldehydelor la tripla legătură* – este de fapt o reacție de adiție a acetilenei la dubla legătură C = O.



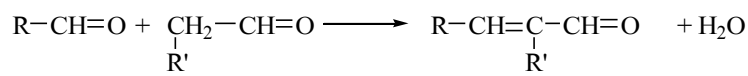
14. *Condensarea aldehydelor și cetonelor*. Aceste reacții au loc între compuși carbonilici. De obicei, au loc în două etape:

a) condensările aldolice (aldolizările) se produc între două molecule de compus carbonilic.

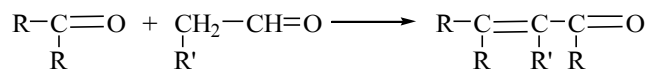


Pot avea loc condensări între aldehyde, între cetone sau între aldehyde și cetone. Produsul rezultat conține o grupare carbonilică și una hidroxilică (o hidroxialdehidă). Reacțiile sunt catalizate de acizi sau de baze.

b) condensarea crotonică - decurge cu eliminarea unei molecule de apă între oxigenul componentei carbonilice și hidrogenul componentei metilenice, obținându-se o aldehidă (cetonă) nesaturată.

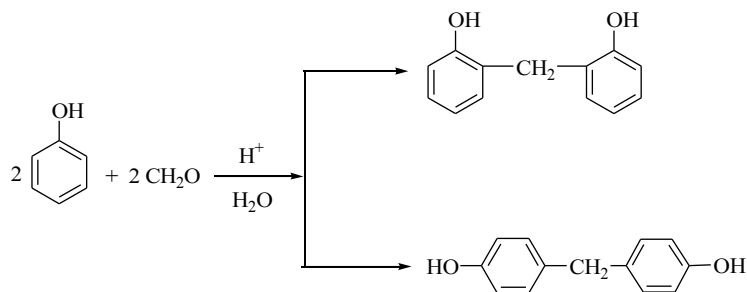


aldehidă  $\beta$  - nesaturată



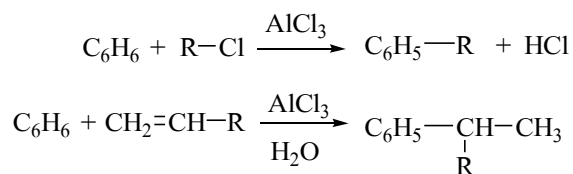
cetonă  $\beta$  - nesaturată

c) cu compuși aromatici. Aldehidele și cetonile inferioare dau reacții de condensare cu compușii aromatici. Prezintă importanță condensarea aldehidei formice cu fenolul.

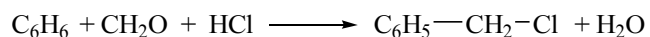


15. *Reacția de alchilare* – reprezintă procesul de introducere a unui radical alchil R într-o moleculă organică. Prezintă următoarele variante:

a) alchilarea Friedel–Crafts; reacție caracteristică arenelor, are loc în prezență de  $\text{AlCl}_3$ .



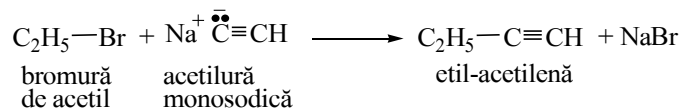
b) clorometilarea hidrocarburilor. Prin tratarea benzenului cu formaldehidă și acid clorhidric gazos, în prezența  $\text{ZnCl}_2$  se obține clorură de benzil.



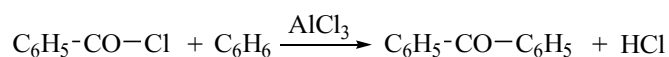
În acest mod se pot clorometila și alte hidrocarburi aromatice, compuși halogenați aromatici și unii fenoli.

c) alchilarea izobutanului cu izobutena pentru obținerea izooctanului.

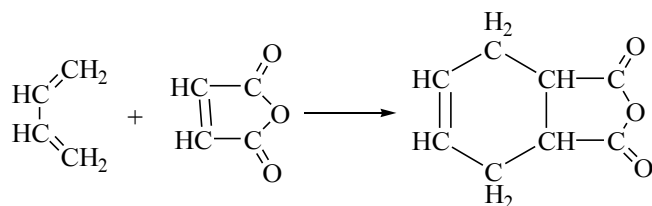
d) reacțiile acetilurilor metalice. Acetilura de sodiu în soluție de amoniac lichid reacționează cu bromuri și ioduri de alchil primar, dând monoalchil acetilene.



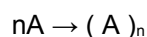
16. *Reacția de acilare* – reprezintă procesul de introducere a unui radical acil R-CO într-o moleculă organică. Reacția dintre cloruri acide și arene (acilare Friedel-Crafts) este folosită industrial la obținerea cetonelor aromate:



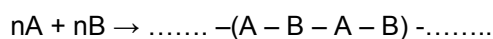
17. *Sinteza dien* – constă în reacția de adiție a unui compus cu legătură dublă reactivă cu o dienă (filodienă), formând un compus ciclic (aduct).



18. *Polimerizarea*. Prin polimerizare se înțelege unirea mai multor molecule de același fel pentru a forma macromolecule cu aceeași compoziție elementară ca și compusul inițial:



Substanțele care polimerizează poartă numele de monomeri, iar substanța finală polimer. Dacă la reacție participă monomeri diferiți are loc o copolimerizare:



Profesor Carmen Mănea,  
GRS Cții Maș. Constanța

## IZOTOPII

Reprezintă una din două sau mai multe specii de atomi, având același număr atomic, constituind același element, dar care diferă prin numărul de masă. Numărul atomic este echivalent cu numărul de protoni din nucleu, iar numărul de masă este suma protonilor și neutronilor din nucleu, izotopii aceluiasi element diferind unul de altul prin numărul de neutroni din nucleu.

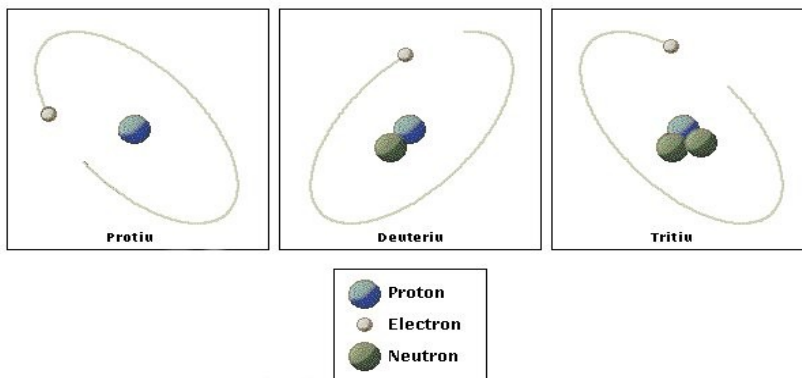
Experimentele de la începutul secolului XX indicau faptul că substanțele chimice care nu puteau fi separate chimic diferă una de cealaltă numai prin structura nucleului. Fizicianul englez Sir Joseph Thomson a demonstrat în anul 1912 existența izotopilor stabili transmițând neon printr-un tub descărcat și deviind ionii de neon prin câmpuri magnetice și electrice; acest lucru a demonstrat faptul că elementul stabil neon există în mai multe forme. Thomson a descoperit doi izotopi de neon: unul cu numărul de masă 20, iar altul cu numărul de masă 22.

Experimentele de mai târziu arată că neonul în stare naturală este alcătuit în proporție de 90% din neon-20 (izotopul cu masa 20), 9.73% din neon-22 și 0.27% din neon-21. Cercetările asupra izotopilor au fost continuate de către mulți oameni de știință, remarcabil ar fi fizicianul englez Francis William Aston; munca acestora în descoperirea și studierea izotopilor a fost accelerată prin folosirea spectrografului.

Se știe că majoritatea elementelor în stare naturală sunt alcătuite din doi izotopi. Printre excepții întâlnim beriliul, aluminiul, fosforul și sodiul. Masa atomică a unui element este media dintre masele atomice sau numerele de masă ale izotopilor. De exemplu clorul, cu masa atomică 35.457, este alcătuit din clor-35 și clor-37, primul fiind întâlnit în proporție de 76% iar cel de-al doilea în proporție de 24%. Toți izotopii elementelor cu numărul atomic mai mare de 83 (după bismut în tabelul periodic) sunt radioactivi. De asemenea și unii izotopi cu numărul atomic mai mic de 83, cum ar fi potasiu-40, sunt radioactivi. Până la ora actuală sunt cunoscuți aproximativ 280 de izotopi naturali stabili (nu radioactivi).

Izotopii artificiali radioactivi, cunoscuți și sub numele de radioizotopi, au fost produși pentru prima dată de fizicienii francezi Irene și Frederic Joliot-Curie.

Numărul atomic al unui atom reprezintă numărul de protoni din nucleul său. Acest număr rămâne constant pentru un element dat. Numărul de neutroni poate varia, luând naștere izotopi care pot avea aceeași comportare chimică, dar mase diferite. Izotopii hidrogenului sunt: protiu (nu conține nici un neutron în plus), deuteriu (un neutron) și tritiu (doi neutroni). Hidrogenul are întotdeauna un proton în nucleu. Aceste ilustrații sunt reprezentații schematice ale atomului, și nu sunt lucrate la scară. În realitate, nucleul este de aproximativ zece mii de ori mai mic decât raza orbitală, care dă mărimea atomului.



Separarea izotopilor aceluiași element unul de celălalt este dificilă. O separare totală dintr-un singur pas este imposibilă, deoarece izotopii aceluiași element au aceleași proprietăți chimice. Metodele fizice sunt bazate în general pe diferențele foarte mici ale proprietăților fizice, cauzate de diferențele maselor izotopilor. Izotopii de hidrogen, deuteriu (hidrogen-2) și hidrogenul ordinar (hidrogen-1) au fost pentru prima dată separați în cantități apreciabile. Îndemânarea aparține chimistului american Harold Urey, care a descoperit deuteriul în 1932.

Mihal Elena Alina,  
Șc. gen. Ion Jalea, Constanța

## POLUAREA AERULUI



Aerul pe care îl inspirăm este parte din atmosferă, amestecul de gaze ce acoperă globul pământesc. Acest amestec de gaze asigură viața pe Pământ și ne protejează de razele dăunătoare ale Soarelui.

Atmosfera este formată din circa 10 gaze diferite, în mare parte azot (78%), și oxigen (21%). Acel 1% rămas este format din argon, dioxid de carbon, heliu și neon. Toate acestea sunt gaze neutre, adică nu intră în reacție cu alte substanțe. Mai există urme de dioxid de sulf, amoniac, monoxid de carbon și ozon ( $O_3$ ) precum și gaze nocive, fum, sare, praf și cenușa vulcanică.

Echilibrul natural al gazelor atmosferice care s-a menținut timp de milioane de ani, este amenințat acum de activitatea omului. Aceste pericole ar fi efectul de seră, încălzirea globală, poluarea aerului, subțierea stratului de ozon și ploile acide.

În ultimii 200 ani industrializarea globală a dereglat raportul de gaze necesar pentru echilibrul atmosferic. Arderea cărbunelui și a gazului metan a dus la formarea unor cantități semnificative de dioxid de carbon și alte gaze, mai ales după sfârșitul secolului XVIII când a apărut automobilul. Dezvoltarea agriculturii a determinat acumularea unor cantități mari de metan și oxizi de azot în atmosferă.

### *Efectul de sera:*

Gazele deja existente în atmosfera rețin căldura produsă de razele soarelui reflectate pe suprafața Pământului. Fără aceasta căldură, Pământul ar fi atât de rece încât ar îngheța oceanele, iar oamenii, animalele și plantele ar muri.

Însă atunci când din cauza poluării crește proporția gazelor numite gaze de sera, atunci este reținută prea multă căldură și întregul Pământ devine mai cald. Din cauza poluării a crescut proporția gazelor, aceasta determinând absorbția unei cantități prea mari de căldură, întreg Pământul devenind mai cald, fenomen cunoscut sub numele de *efect de seră*.

Din acest motiv, în secolul nostru temperatura medie globală a crescut cu o jumătate de grad.

Oamenii de știință sunt de părere că această creștere de temperatură va continua, și după toate așteptările, până la mijlocul secolului următor va ajunge la valoarea de 1,5-4,5 grade C.

După unele estimări, în zilele noastre peste un miliard de oameni inspiră aer foarte poluat, în special cu monoxid de carbon și dioxid de sulf, rezultate din procesele industriale. Din aceasta cauză, numărul celor care suferă de afecțiuni toracice-pulmonare, în special în rândul copiilor și al bătrânilor, este în continuă creștere. La fel și frecvența cazurilor de cancer de piele este în creștere. Motivul este stratul de ozon deteriorat, care nu mai reține radiațiile ultraviolete nocive.

### *Gauri în stratul de ozon:*

Stratul de ozon din stratosfera ne protejează reținând razele ultraviolete ale Soarelui. Deoarece în zilele noastre a crescut foarte mult folosirea hidrocarburilor clorinate, fluorinate

în flacoane cu aerosoli, frigidere, detergenți și polistiroli, aceste gaze au ajuns în aer în cantități mai mari decât cele care ar putea fi suportate de atmosfera. Pe măsură ce se ridică, se descompun, formându-se cloridioni, care atacă și distrug stratul de ozon.

Efectul respectiv a fost semnalat pentru prima oară în anul 1985 de către oamenii de știință care lucrau în Antarctica, în momentul în care au observat formarea unei găuri în stratul de ozon. Cercetătorii au fost îngrijorați de faptul că stratul de ozon s-ar putea rarefia și în alte părți ale planetei noastre, crescând nivelul radiațiilor nocive. Din nefericire în anul 1995 s-a observat că și în zona Arcticii și a nordului Europei s-au format găuri în stratul de ozon.



#### *Ploi acide:*

Ploaia acidă se formează atunci când dioxidul de sulf sau oxizii de azot, rezultați din poluarea industrială, se combină în atmosferă cu vaporii de apă. Ploaia acidă distruge plantele și animalele. Păduri întregi au dispărut din cauza ploilor acide. Mai rău este dacă aceste ploi acide ajung în lacuri sau râuri care le duc la distanță, omorând și cele mai mici organisme. După aprecierea oamenilor de știință până în anul 2001 au fost semnalate numai în Statele Unite și în Canda 50.000 lacuri biologic inactive.

Dereglarea echilibrului natural al atmosferei nu poate decât să dăuneze Pământului.

Din cauza încălzirii globale, va crește nivelul mărilor, regiunile situate mai jos urmând a fi înghițite de apă. Este de așteptat ca apa să înghiță orașele Londra sau New York. Poluarea resurselor de apă poate atrage după sine izbucnirea unor epidemii, apariția unor boli grave și chiar moartea. Sunt modificate și raporturile repartizării precipitațiilor: regiuni întregi pot fi secate complet, ducând la foamete și la pierderea multor vieți omenești.

În 1995 în Marea Britanie unul din șapte copii cu vârsta sub 18 ani a suferit de astm. Inflamația alveolelor pulmonare produce dificultăți respiratorii și senzații de sufocare.

Încă nu este dovedit faptul că această afecțiune ar fi produsă de poluarea aerului, dar un lucru este sigur: poluarea agravează simptomele. Principalii vinovați sunt gazele de eșapament și gazele formate sub efectul radiațiilor solare din produsele arderii combustibililor.

În zilele noastre atenția este orientată din ce în ce mai mult spre problemele de mediu; multe dintre guverne iau în considerare subiectele "verzi". În întreaga lume păstrarea resurselor energetice este o problemă acută, campanii care încearcă să convingă guvernele să renunțe la distrugerea pădurilor ecuatoriale. Populația contribuie la aceste campanii, prin faptul că nu mai cumpără produse fabricate din lemn tropical, reducând oarecum cererea pentru acesta. Sunt țări care ajută la restabilirea echilibrului; prin plantarea de arbori tineri.

O altă măsură a constat în scoaterea freonilor din procesele industriale și înlocuirea cu alte substanțe.

Atmosfera este însă în pericol, ca urmare este în pericol fiind nevoie de un control riguros și de măsuri radicale pentru ca viitorul atmosferei să fie sigur.

Munteanu Andreea Florentina, clasa a-VII-a  
Școala Generală nr. 9 „Ion Creanga”



## PERSPECTIVA ISTORICĂ ASUPRA LEGII GAZELOR

De peste 300 ani, gazele au fost implicate într-un fel sau altul în evoluția chimiei și a fizicii. Mulți oameni de știință au devenit faimoși datorită experimentelor sau calculelor teoretice legate de gaze, printre aceștia: BOYLE, CHARLES, GAY-LUSSAC, AVOGADRO, CANNIZZARO, JOULE, LORD KELVIN și MAXWELL.

### ROBERT BOYLE ( 1627 – 1691 )

Boyle s-a născut în Irlanda, fiind al 14-lea copil din familie. El a fost unul dintre primii oameni de știință care au folosit experimentele. Printre altele, Boyle a inventat pompa de vacuum și a folosit-o pentru a arăta că aerul este necesar pentru combustie, respirație și transmiterea sunetelor. Descoperirea în 1660 a legii care îi și poartă numele ( $p_2V_2 = p_1V_1$ ) a fost consecința cercetărilor sale legate de proprietățile aerului.

El a mai folosit pompa pentru a demonstra că barometrul măsoară presiunea atmosferică. Boyle a fost un autor prolific cu o largă varietate de teme de la filosofia religiei, la structura materiei cea mai cunoscută lucrare fiind cartea " Chimistul sceptic". El atacă teoria lui Aristotel despre cele 4 elemente (pământ, aer, foc, apă) și cele 3 principii ale lui Paracelsus (sare, sulfură, mercur). În locul acestora Boyle susține că materia se compune din diferite tipuri de particule care se aranjează în grupuri. Grupurile de un anumit tip constituie o substanță chimică. El folosește conceptele teoriei atomice și moleculare la fel ca în zilele noastre.

### JACQUES CHARLES ( 1746 – 1823 )

### JOSEPH GAY - LUSSAC ( 1778 – 1850 )

Charles și-a început cariera ca un simplu funcționar în guvernul Franței. Când și-a pierdut slujba, el s-a orientat spre studiul gazelor. Pe 1 decembrie 1783, Charles s-a aflat într-un balon care s-a ridicat de la sol cu încărcătură umană pentru a 2-a oară în istorie. Acest eveniment l-a impresionat pe regele Louis al XVI-lea care l-a oferit lui Charles un laborator la Sorbona. În 1787 Charles a descoperit că temperatura dependentă de volumul gazului poate fi exprimată prin ecuația:

$$V = V_0( 1 + \alpha t)$$

unde:

$V_0$  – volumul la 0°C

$t$  - temperatura în °Celsius

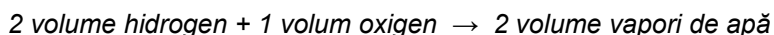
$\alpha$  - constantă – pentru toate gazele  $\sim 1 / 273$

Când temperatura crește cu 1 °C, volumul gazului crește cu 1 /273 din valoarea sa la 0 °C.

Charles nu și-a publicat niciodată cercetările. **Gay-Lussac** a aflat de ele din întâmplare. El a repetat experimentele lui Charles și si-a publicat rezultatele în 1802. Gay-Lussac, ca și Charles, a fost fascinat de baloane. În 1804, el s-a ridicat la o înălțime de 7000 m într-un balon cu hidrogen. Acest record de înălțime a rămas nedepășit timp de 50 de ani. Spre deosebire de Charles, Guy-Lussac a fost puternic interesat de chimie. Printre realizările sale se află izolarea elementului bor, prepararea acidului fluorhidric, identificarea acidului prusic și a acidului cianhidric – HCN.

Cea mai importantă contribuție a lui Gay-Lussac a fost legea denumită și *legea volumelor constante*, publicată în 1808. Această lege se bazează pe studiile reacțiilor care implică gazele.

Gay a demonstrat că:



Guy-Lussac se pare că nu a realizat implicațiile muncii sale. **John Dalton** a înțeles că relația dintre volume, implică o relație simplă între particule:



În această etapă, Dalton a fost în impas considerând particulele atomi. Un atom de oxigen nu ar putea produce 2 particule de apă, ambele având necesare cel puțin un atom de oxigen ( "Nu poți dirija un atom" - Dalton). Fiind confruntat cu ceea ce el credea a fi o provocare directă a teoriei atomice Dalton a încercat să discrediteze rezultatele lui Guy-Lussac, citând propriile experimente contradictorii.

#### **AVOGADRO ( 1776 – 1856 ). CANNIZZARO (1826 – 1910 )**

În 1811, un fizician italian de la Universitatea din Torino, pe numele său Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quarrequa e di Cereto a rezolvat disputa dintre Gay – Lussac și Dalton. El a arătat că Dalton a făcut confuzie între conceptele de atom și moleculă. Dacă molecula de  $O_2$  este diatomică, 2 molecule de apă, fiecare conținând un atom de oxigen, pot fi formate dintr-o moleculă de  $O_2$ . Avogadro a transformat teoria lui Gay-Lussac în felul următor:



Făcând un pas înainte, Avogadro a demonstrat că volume egale din toate gazele la aceeași temperatură și presiune conțin același număr de molecule.

Legea lui Avogadro oferă o metodă simplă pentru determinarea maselor molare. Trebuie să determine masa unui volum fix, de exemplu 1 l din diferite gaze la aceeași temperatură și presiune. Aceste mase trebuie să fie în același raport ca și masele molare ale diferitelor gaze. Din păcate, acest argument care pare atât de evident azi, nu a avut aproape nici un impact asupra contemporanilor lui Avogadro. Pentru un singur lucru, oamenii de știință ai vremii au refuzat să creadă că un element poate forma o moleculă diatomică.

Ideile lui Avogadro au rămas în umbră pentru o jumătate de secol. Ele au fost reluate în 1860 tot de un italian, Stanislao Cannizzaro profesor de chimie la Genova. El a demonstrat ca legea lui Avogadro poate fi utilizată pentru a determina un număr de mase moleculare, dar indirect și mase atomice.

Cannizzaro a avut impact mai mare decât Avogadro, poate și pentru că și-a prezentat mai clar ideile. El a avut o contribuție majoră la dezvoltarea scării maselor atomice.

#### **JAMES JOULE (1818 - 1889) și WILLIAM THOMSON (1824 - 1907)**

Legea lui Charles și Gay–Lussac care redă dependența volumul gazului de temperatură a fost exprimată inițial în grade Celsius. După o jumătate de secol, a apărut și scala de temperatură absolută grade K, prin munca a doi remarcabili fizicieni britanici. Unul din aceștia a fost James Joule, care a studiat chimia ca Dalton, a făcut experimente fizice acasă.

El este cel care a demonstrat *legea conservării energiei și prima lege a termodinamicii*. Joule se pare că e primul care a arătat că dacă relația directă (linia dreaptă) între  $V$  și  $t$  ( $V=V_0(1+\alpha t)$ ) este extrapolată, volumul ajunge de la  $0^\circ$  la  $-273^\circ C$  astfel:

$$V \rightarrow 0 \text{ pe măsură ce } t \rightarrow -273^\circ C.$$

În 1847, Joule a propus având în vedere această relație care e valabilă pentru toate gazele, temperatura de  $-273^\circ C$  ca fiind punctul inițial pentru o nouă scală de temperatură.

Propunerea lui Joule a fost preluată de **William Thomson**, profesor de fizică la Universitatea din Glasgow . El a fost un copil precoce, a intrat la colegiu la vârsta de 10 ani și

a publicat prima lucrare științifică la 15 ani. În 1848, la 24 ani, Thomson a demonstrat în argumente termodinamice, că  $-273^{\circ}\text{C}$  este cea mai joasă temperatură atinsă de orice substanță, indiferent de starea fizică .

El a stabilit scala temperaturii absolute pe care o folosim și azi. Aceasta a fost una din realizările lui Thomson. Printre altele el a jucat un rol important și în stabilirea *Legii a II a termodinamicii*.

El a devenit în 1892, *lord Kelvin*, numele sub care William Thomson este cunoscut azi.

### **JAMES CLERK MAXWELL (1831 - 1879)**

Maxwell s-a născut în 1831 în Scoția. După absolvirea studiilor universitare la Edinburgh și Cambridge, el a devenit profesor de filozofie naturală, mai întâi în Scoția și apoi la Cambridge. Abilitățile sale matematice s-au dovedit la o vârstă fragedă care și-au pus amprenta în mai multe domenii.

Pe lângă realizările în domeniul fizicii gazelor, care au pus bazele mecanicii statistice, Maxwell a lucrat intens în domeniul termodinamicii, dezvoltând câteva ecuații fundamentale care îi poartă numele. Cel mai mare succes, legat de teoria luminii și electricității: el *descoperă și formulează ecuațiile generale ale câmpului electromagnetic*.

El a fost primul care a recunoscut că lumina este o formă de radiație electromagnetică și a anticipat dezvoltarea, a ceea ce numim azi, unde radio.

Din păcate, Maxwell nu a putut lucra mai mulți ani din cauza bolii sale; a murit la 48 ani. Cercetările care l-au făcut cunoscut le-a realizat până la 30 ani.

Numărul teoreticienilor remarcabili este foarte mic, mai puțin de 100.

James Clerk Maxwell intră în acest grup de elită. El a fost un gigant intelectual, asemenea lui NEWTON, EINSTEIN și J. WILLARD GIBBS.

Profesor Viorica Cociășu,  
Palatul Copiilor  
Profesor Veronica Ștefan,  
Șc. Gen. 1 Constanța

## COLORANȚII SINTETICI - TIPURI ȘI UTILIZARI

Apariția coloranților sintetici, pe la mijlocul secolului al XIX-lea, a avut, ca orice alt progres al științei, cauze bine definite. Ea a fost rezultatul confruntării unei cerințe tot mai greu de satisfăcut cu apariția unui deșeu a cărui creștere cantitativă devenea alarmantă.

Industria textilă în plin avânt cerea tot mai mulți coloranți, iar industria metalurgică, amplificată la dimensiuni nemaivăzute până atunci, suferea de o acută lipsă de combustibil.

Problemele apărute trebuia să fie rezolvate cumva, iar soluțiile avea să le ofere chimia, dar numai cu prețul a nenumărate eforturi și strădanii.

Dezvoltarea mașinismului nu a cauzat numai apariția gudronului, ci a avut un rezultat mult mai valoros: mărirea producției și a productivității muncii. Una din industriile care au simțit încă de la început aceste binefaceri a fost industria textilă. O dată cu inventarea războiului de țesut, cu a cărui productivitate nu mai putea concura nici un țesător manual, bumbacul, până atunci doar o curiozitate și un lux, a devenit rapid o "mare putere mondială", capabilă să dezlănțuie crize sau chiar conflicte.

Milioanele de metri pătrați de țesături de bumbac realizate de mașini trebuiau înălțate; această nevoie acută a creat marea industrie anorganică a clorosodicilor. Soda calcinată și soda caustică, împreună cu clorul, au fost primii agenți chimici auxiliari ai industriei textile. Din aceste țesături, cel mult un sfert erau utilizate ca atare, adică albe; restul trebuiau colorate. Dezechilibrul dintre nevoi și posibilități a mărit foarte mult prețul coloranților naturali. În plus, gama coloristică era destul de săracă: indigoul producea tentele de albastru, iar alizarina pe cele de roșu sau violet.

Istoria coloranților sintetici numără printre eroii săi mulți savanți cu nume consacrate, dar și mulți pionieri cunoscuți prea puțin, dacă nu chiar deloc. Munca acestora, migăloasă și închinată adevărului, a fost de multe ori disprețuită sau ignorată de contemporani. Observațiile și descoperirile lor, adunate cu grijă, înlănțuite logic și sistematizate metodic, au alcătuit temelia pe care, mai târziu, s-a clădit o vastă industrie.

În anul 1856, între studenții lui A.W.Hoffmann la College of Chemistry era și un tânăr de 18 ani, W.H.Perkin care lucra, sub conducerea profesorului său, la studierea antracenului, a cărui compoziție nu era cunoscută. Perkin era pasionat și de studiul altor probleme ale chimiei – el citise despre chinină, alcaloidul ce vindeca malaria, medicament ce fusese izolat în 1818 de Pelletier și Caventou. Tânărul Perkin este atras și el de cercetarea acestui alcaloid amar și încearcă să-i facă sinteza.

Pe atunci se cunoștea formula brută a chininei:  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . Perkin aprecia că ea ar putea fi realizată din două molecule de alil-toluidină și oxigen. El încearcă să oxideze alil-toluidina cu dicromat de potasiu în prezența de acid sulfuric, dar în loc să ajungă la chinină, el obține un precipitat roșu-brun, care în nici un caz nu putea fi chinina care este albă.

Perkin înlocuiește alil-toluidina cu anilina comercială (impură) și o oxidează tot cu dicromat de potasiu, dar produsul rezultat părea aproape negru și avea puternice proprietăți colorante. El reface experiența în micul său laborator particular de acasă și constată ca acest colorant vopsea bine și mătasea și lâna și că țesătura vopsită rezista la prima spălare apoi și la a doua și chiar la tratarea cu o soluție acidă. Colorantul vopsea țesăturile într-o splendidă culoare mov, motiv pentru care îi dă și numele de *moveină* și a fost primul colorant de sinteză.

Succesele lui Perkin sunt de-a dreptul impresionante și ele răstoarnă tradiții statornicite de secole în arta vopsitoriei în Marea Britanie. El îi face și pe alți cercetători să se ocupe de studierea coloranților. În Franța, E. Verguin fabrica din 1859 fuxina descoperită de Natanson

în 1856 prin tratarea anilinei comerciale cu clorură de staniu. În 1860, Lightfoot descoperă negrul de anilină, iar în 1861 Girard de Laire descoperă albastrul de anilină.

În 1868, Perkin realizează sinteza alizarinei, compus ce fusese descoperit de Graebe și Liebermann și în 1864, Hoffmann descoperă violetul care îi poartă numele. În anul 1878, A.von Beyer, după o muncă de 15 ani avea să realizeze sinteza indigoului, un adevărat triumf al sintezelor de coloranți. Astăzi sunt cunoscute peste 30 de procedee care duc prin sinteză la

indigo. Perkin nu a intrat în istoria chimiei numai cu relaizarea moveinei, primul colorant de sinteză, tot el a descoperit, în 1868, și cumarina – primul parfum sintetic.

### ➤ **Tipuri de coloranți**

În fața unui domeniu atât de vast, cum este acela al coloranților, cercetătorii au simțit deosebit de acut nevoia de a face ordine, de a introduce anumite criterii pentru sistematizarea întregului material experimental.

Clasificarea chimică a coloranților ține seama de următoarele particularități structurale:

- Tipul cromoforului;
- Scheletul hidrocarbonat al cromogenului;
- Tipul substituenților cu sau fără rol de auxocrom.

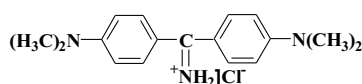
*Tipurile mai reprezentative de coloranți sunt:*

1. Nitrocoloranții se caracterizează prin prezența uneia sau a mai multor grupări nitro (NO<sub>2</sub>) în moleculele respective. Sunt, în general, coloranți galbeni – acidul picric, galbenul lui Martius și galbenul naftol S. Sunt utilizați în cantități mici la colorarea tapetelor.

2. Nitrozocoloranții conțin în molecula lor grupări cromofore –NO (nitrozo) și au proprietatea de a forma cu săruri metalice pigmenți colorați (cu fierul verzui, cu nichel, cobalt sau crom – bruni). Ei sunt folosiți la fabricarea culorilor pentru pictura în ulei sau la colorarea tapetelor.

3. Coloranți difenilmetanici conțin un schelet hidrocarbonat provenit de la difenilmetan.

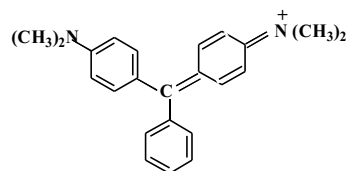
Reprezentantul este *auramina* care se obține industrial prin condensarea dimetilanelinei cu formaldehidă și amoniac. Ea este puțin rezistentă la acțiunea agenților chimici sau la lumină și, cu toate acestea, este mult utilizată la vopsirea hârtiei, a mătăsii și a pielii.



**Auramina O**

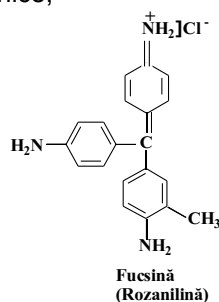
4. Coloranții trifenilmetanici sunt cei proveniți de la trifenilmetan. După natura grupărilor auxochrome care apar pe scheletul trifenilmetanic, această clasă de coloranți se va în mai multe grupe, cele mai importante fiind:

- grupa verdei malachit – cu doua grupări aminice;



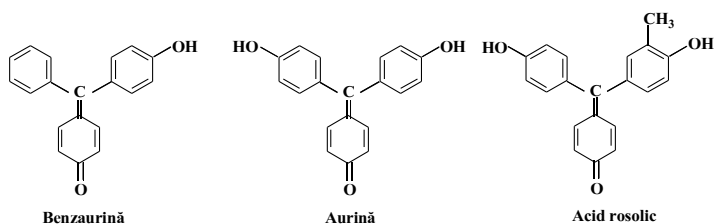
Verde Malachit

- grupa fucsinei – cu trei grupări aminice;



Fucsină  
(Rozanilină)

- grupa aurinei, cu două sau trei grupări hidroxilice.



Benzaurină

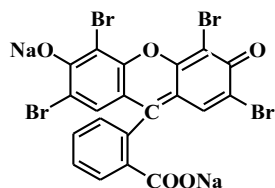
Aurină

Acid rosolic

5. Coloranții xantenici se caracterizează prin prezența în molecula lor a unui nucleu de tip xantic sau, mai des, fenilxantic. După tipul de aranjare a auxocromilor în acest nucleu de bază, coloranții acestei clase se pot împărți în mai multe grupe:

- grupa pironinelor – cu derivați care conțin două grupări aminice substituie de forma  $-NR_2$ ;
- grupa rodaminelor – cu derivați care au două grupări aminice și una carboxil  $-COOH$  și o structură fenilxantică;
- grupa ftaleinelor care reunește derivații cu două grupări hidroxilice pe un nucleu fenilxantic.

Dintre reprezentanți se pot enumera: pironina G; rodamina B extra; fluoresceina, eosina; ei sunt, în general, coloranți roșii și, mai, rar albaștri și dau colorații deosebit de strălucitoare. Sunt utilizați ca: indicatori, coloranți pentru preparate microscopice, sensibilizatori și stabilizatori pentru emulsii fotografice, coloranți pentru urmărirea traectului râurilor subterane.



Eosina G

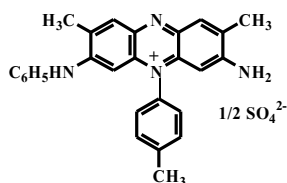
6. Coloranții acridinici sunt caracterizați prin prezența unui nucleu acridinic substituit cu diferite grupări auxochrome. Coloranții acridinici –crisanilina sau portocaliul de acridină N – vopsesc materialele textile în nuanțe galbene sau portocalii vii, dar puțin rezistente la lumină.

Un colorant din această clasă – tripaflavina – a fost întrebuințat multă vreme ca antiseptic pentru răni, la combaterea infecțiilor de natură streptococică și stafilococică, precum și contra agenților patogeni ai bolii somnului.

7. Coloranții chinolinici sunt cei al căror schelet de bază provine de la substanța numită chinolină și au ca reprezentant chinoftalona sau galbenul de chinolină.

8. Coloranți fenazinici sunt cei a căror structură de bază o constituie fenazina. În această clasă există mai multe grupe diferențiate după tipul, numărul și poziția grupărilor auxochrome din nucleul de bază (eurodine, aposafranine, safranine).

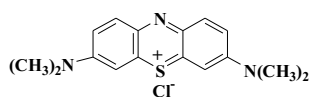
9. Coloranții fenoxazinici conțin în moleculă un nucleu de fenoxazină substituit în anumite poziții cu grupări auxochrome aminice și hidroxilice sau cu substituenți ca – Br, -COOH, -CH<sub>3</sub>.



Mauveina

10. Coloranții fenotiazinici sunt derivați ai nucleului cu același nume care vopsesc fibrele în nuanțe de verde, albastru, violet. Ca reprezentanți trebuie menționați albastrul de metilen și galtonina, primul având utilizări mai ales în industria farmaceutică.

Albastrul de metilen face parte din categoria așa-numiților coloranți vitali, deoarece are proprietatea de a colora selectiv țesutul animal viu (colorează unele părți ale organismului, de exemplu, nervii, mult mai intens decât altele). Aceasta i-a permis lui Koch, în 1882, să descopere bacilul tuberculozei. Deasemenea, el mai este folosit și ca dezinfectant local.



Albastru de metilen

11. Coloranții metinici conțin în structură un număr impar și invariabil de grupări metinice (-CH=) care leagă între ele două resturi heterociclice. Ei sunt utilizați mai ales în fotografia în culori și ca sensibilizatori optici pentru diferite domenii spectrale sau la confecționarea filtrelor de lumină divers colorate.

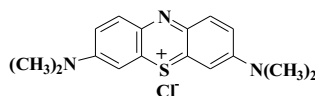
12. Coloranții azometinici sunt caracterizați prin prezența grupărilor cromofore – una sau mai multe – de tipul -C=N, cum este cel numit galben solid Zapon G.

13. Coloranții indigoizi au o structură similară cu cea a indigoului, iar cromoforul acestei structuri îl constituie cel două grupări carbonilice. Ca reprezentanți ai acestei clase se pot menționa tioindigoul și purpura antică.

14. Coloranți chinonici sunt cei care conțin în moleculă un schelet de bază provenind de la para-benzochinonă având drept cromofor două grupări carbonilice; sunt reprezentați de substanțele ce alcătuiesc tipul comercial numit coloranți Helindon.

15. Coloranți naftochinonici au ca structură de bază naftochinona cu două grupări carbonil drept cromofor.

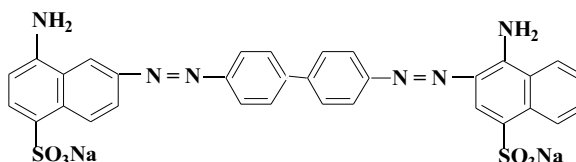
16. Coloranți antrachinonici deriva de la antrachinonă și au tot două cromofori carbonilici. Ca reprezentanți se pot enumera: alizarina, verdele strălucitor de alizarină, albastrul de alizarină, violetul de antrachinonă. Sunt folosiți în special la vopsirea lânii, iar sărurile de bariu ale unora dintre ei constituie pigmenți stabili la lumină utilizați pentru tipar și tapete.



Albastru de metilen

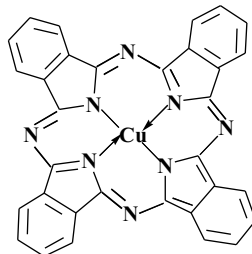
17. Coloranți chimoniminici sunt înrudiți cu cei chinonici, dar pe nucleul para-benzochinonei sunt grefate grupări azometinice; practic, fotografia în culori nu ar fi posibilă fără participarea lor.

18. Coloranții azoici sunt toți acei coloranți în molecula cărora apar una sau mai multe grupări cromofore azo (-N=N-). Este clasa cea mai numeroasă deoarece se pot obține cu ușurință (diazotare și apoi cuplare) și au prețul cel mai convenabil. Ca reprezentanți amintim: roșu de Congo, albastru sirius FG; negru Columbia rezistent G extra. În mod egal ei colorează mase plastice, fibre sintetice, cauciuc, alimente etc. În marea majoritate a cazurilor dau vopsiri rezistente în culori vii și pure.





19. Coloranții ftalocianinici au ca schelet de bază ftalocianina, a cărei structură se aseamănă cu a heminei și clorofilei; ei dau colorații externe de vîi și foarte rezistente.



**Ftalocianina de cupru**

Domeniile de activitate în care sunt necesari coloranții sunt destul de numeroase: industria textilă, cea a hârtiei, a pielăriei, a blănurilor, a lacurilor și vopselelor, a cernelurilor de scris și imprimat, a cauciucului, a materialelor plastice, a construcțiilor, a fotografiei, a produselor alimentare. Tot aici trebuie enumerate și o serie de întrebunțări speciale ca cele referitoare la colorarea preparatelor pentru microscopie, la combaterea unor dăunători, la prepararea unor produse farmaceutice sau cosmetice, la stabilirea caracterului acid sau bazic al unei soluții în analiza chimică.

Având în vedere varietatea aplicațiilor coloranților, este important de știut care sunt factorii care intervin în alegerea celui mai corespunzător scopului urmărit și care sunt condițiile pe care acesta trebuie să le îndeplinească.

În primul rând, trebuie luate în considerație natura suportului supus colorării și efectul coloristic ce urmează a fi realizat; interesează apoi soliditatea pe care este necesar să o posede colorația obținută în condițiile de utilizare optimă a materialului vopsit. Se urmăresc apoi ușurinta de aplicare a colorantului precum și prețul său de cost.

Epoca de glorie a moveinei a trecut de mult. Astăzi, moveina lui Perkin se folosește mai ales la colorarea timbrelor poștale. Au apărut mulți alți coloranți organici superiori. Moveina a fost însă catalizatorul care a stimulat cercetări importante ducând la descoperiri deosebite și realizări impresionante.

#### Bibliografie:

1. Albu, C.D.-“Chimia culorilor” – Editura Științifică, București, 1967;
2. Banciu, Sever Axente – “Descoperiri epocale în chimie” – Editura “Albatros”, 1983;
3. G. Stanciu – “Chimie organică” partea a II-a, Ed. Ovidius University Press, Constanța, 2002

As.univ. Domnica Samargiu  
Univ. “OVIDIUS” Constanța

## SUPERLATIVE CHIMICE

### ***Cel mai nou și greu element***

În ianuarie 1999, cercetătorii de la Laboratorul Național Lawrence Livermore, California, SUA, și de la Institutul pentru Cercetări Nucleare, Dubna, Rusia, au anunțat crearea celui mai nou și mai greu element chimic din lume, elementul 114. Acesta conține 114 protoni, pare a fi mult mai stabil decât oricare alt atom supergreu și a rezultat prin bombardarea cu un izotop de calciu a unui izotop de plutoniu îmbogățit cu neutroni.

### ***Cea mai puternică soluție acidă***

Soluțiile acizilor și bazelor tari tind către valorile de 0 și, respectiv, 14 ale pH-ului, dar această scală este inadecvată pentru a descrie "superacizii" – dintre care cel mai puternic este o soluție cu concentrație 80% de pentafluorură de antimoniu în acid fluorhidric (acidul fluoro-antimonic HF : SbF<sub>5</sub>). Aciditatea acestei soluții nu a fost măsurată, dar chiar și o soluție mai slabă – de concentrație 50% – este de 1018 mai puternică decât acidul sulfuric concentrat.

### ***Cel mai otrăvitor compus chimic artificial***

Compusul 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxină, sau TCDD este cel mai otrăvitor dintre cele 75 de dioxine cunoscute – de 150000 de ori mai puternic decât cianura.

### ***Cel mai puternic gaz toxic***

Etil-S-2-diizopropilaminoetilmetil fosfonotiolatul, cunoscut sub numele de VX, produs pentru prima oară în 1952 la Laboratorul Experimental pentru Apărare Chimică, din Porton Down, Wilts, Marea Britanie, este de 300 de ori mai puternic decât fosgenul (COCl<sub>2</sub>) folosit în primul război mondial. Doza letală de VX este de 10 mg/m<sup>3</sup>, în aer, sau 0,3 mg administrat oral.

### ***Cea mai absorbantă substanță***

Serviciul de Cercetare al Departamentului Agriculturii din SUA a anunțat pe 18 august 1974 că "H-span"-ul sau Super Sluper, compus din 50% derivat de amidon, 25% acrilamidă și 25% acid acrilic, poate, dacă este tratat cu fier, să înmagazineze de 1300 de ori greutatea sa în apă. Proprietatea sa de a menține o temperatură constantă timp îndelungat îl face ideal pentru pungile cu gheață reutilizabile.

### ***Substanța cea mai magnetică***

Boratul neodimic de fier Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B are un produs energetic maxim (definit ca fiind cantitatea maximă de energie pe care un magnet o poate degaja când acționează într-un anumit punct de acțiune) ce ajunge până la 280 KJ/m<sup>3</sup>.

### ***Cea mai amară substanță***

Substanțele cu gustul cel mai amar au la bază cationul de denatonium și sunt produse comercial sub formă de benzoați și zaharide. Nivelul la care gustul le detectează este scăzut până la 1 : 500 milioane părți, iar diluția de 1:100 milioane părți lasă un gust persistent.

### ***Cele mai dulci substanțe***

Talinul, obținut din arilii (apendice ale anumitor substanțe) plantei katemfe (*Thaumatococcus daniellii*), este de 6150 de ori mai dulce decât zaharoza. Planta se găsește în anumite regiuni din Africa de Vest.

### ***Cel mai dens element***

Cea mai densă substanță de pe Pământ este metalul osmiu (Os – elementul 76), având 22,8 g/cm<sup>3</sup>. (S-a calculat că aparițiile singulare din centrul găurilor negre au o densitate infinită.)

### ***Solidul cel mai puțin dens***

Substanțele solide cu cea mai mică densitate sunt aerogelurile de siliciu, în care mici sfere de silicon, unite între ele, sunt cuplate cu atomi de oxigen sub forma unor benzi separate prin pungii de aer. Cel mai ușor dintre aceste aerogeluri, cu o densitate de numai 0,005 g/cm<sup>3</sup>, a fost produs de Laboratorul Național Lawrence Livermore, California, SUA. El va fi folosit mai ales în spațiu, pentru a aduna micrometeoriti sau resturi din cozile cometelor.

### ***Cea mai înaltă temperatură***

Cea mai înaltă temperatură creată de om este de 510 milioane °C – de 30 de ori mai fierbinte decât centrul Soarelui – pe 27 mai 1994, în reactorul de testare pentru fuziune Tokamak de la Laboratorul de Fizică a Plasmei de la Princeton, New Jersey, SUA, folosind amestecul plasmatic deuterium-tritium.

### ***Cea mai înaltă temperatură superconductoare***

În aprilie 1993, în Laboratorium für Festkörperphysik, Zürich, Elveția, s-a reușit generarea superconductivității în masă cu o temperatură de tranziție maximă de -140,7 °C, într-un amestec de oxizi de mercur, bariu, calciu și cupru, HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>23</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> + x și HgBa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + x.

### ***Cea mai fierbinte flacără***

Cea mai fierbinte flacără este produsă de subnitritul de carbon (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) care, la presiunea de o atmosferă, poate genera o flacără de 4988°C.

### ***Cea mai scăzută temperatură***

Temperatura de zero absolut – zero K pe scala Kelvin – corespunde celei de -273,15°C, punctul în care agitația termică atomică și moleculară încetează.

Cea mai scăzută temperatură atinsă este de 280 picoKelvin (a 280-a trilionime dintr-un grad), atinsă într-un dispozitiv de demagnetizare nucleară de la Laboratorul de Temperaturi Joase al Universității Tehnologice din Helsinki, Finlanda.

A fost anunțată în februarie 1993.

### ***Cea mai "plimbăreță" proteină***

Biochimistii de la Facultatea de Medicină Harvard, Boston, Massachusetts, SUA, au făcut o descoperire majoră despre comportamentul proteinelor, în anul 1990.

Se credea înainte că lanțurile de proteine, făcute din aminoacizi, pot fi scindate și reunite doar de alte proteine numite enzime.

Echipa de la Harvard a ținut sub observație un tip de proteină minusculă, cunoscută sub numele de inteină, care s-a separat dintr-un lanț proteic mai lung și apoi s-a alipit la cele două capete desprinse ale lanțului, ștergând orice indiciu al prezenței sale anterioare în interiorul lanțului. Se speră ca proprietățile unice ale inteinelor vor fi de ajutor în lupta împotriva unor boli, cum ar fi TBC-ul și lepra.

### **Cea mai mică cantitate de substanță**

În 1997, obținerea seaborgium-ului (Sg – elementul 106) a fost realizată prin producerea a doar 7 atomi. Acest element și-a primit numele în onoarea dr. Glenn Seaborg, regretatul fizician laureat al premiului Nobel, care a descoperit plutoniul.

### **Cel mai lung index științific**

A 12-a colecție a *Indexul-ui lucrărilor din chimie*, terminată în decembrie 1992, conține 35137626 de articole în 215880 de pagini și 115 volume și cântărește 246,7 kg. El conține referințe despre 3052700 de documente publicate în domeniul chimiei.

### **Cea mai completă secvență de genom al unui multiceular**

Primul animal multiceular al cărui întreg genom (cod genetic) a fost cercetat sub formă de secvențe este *Caenorhabditis elegans*, un vierme nematod de pământ, de un milimetru lungime. Deși corpul unui adult are doar 959 de celule (oamenii au trilioane de celule), el are 100 de milioane de baze genetice ce cuprind cel puțin 18000 de gene și mai mult de 50% din genele umane cunoscute corespund versiunilor existente la *C. elegans*. Munca de cartografiere a întregului genom al acestui vierme îi aparține dr. Sydney Brenner, care a inițiat acest proiect în anii '60 la Laboratorul de biologie moleculară al Consiliului de Cercetare Medicală, Marea Britanie, și a început cercetarea secvențială a genomului în 1990.

Profesor Laurențiu Bulgaru,  
Liceul Carmen Sylva,  
Eforie Nord

## PROBLEME EXPERIMENTALE

Adesea în cadrul orelor de chimie experimentele au locul lor, iar problemele de calcul au rezervate alte ore. Vă propun în continuare rezolvarea la clasă sau la cercul de chimie a unor probleme bazate pe experimente și observațiile obținute în urma acestora, precum și a altor probleme care necesită și efectuarea de calcule și de activități experimentale .

1. În 3 flacoane există 3 metale sub formă de pulbere. Pentru a descoperi despre ce metale este vorba un elev efectuează următoarele experimente:

a) pune în 3 eprubete o cantitate mică de metale I, II, III și se adaugă o soluție de  $H_2SO_4$  concentrat și ajunge la următoarele concluzii:

- metalul I reacționează ușor cu  $H_2SO_4$  concentrat formând un gaz alb toxic;
- metalul II nu reacționează cu  $H_2SO_4$  concentrat;
- metalul III reacționează cu acidul respectiv cu degajarea unui gaz incolor mai ușor decât aerul.

b) repetă același experiment, de data aceasta cu  $HNO_3$  concentrat. Constatările sunt următoarele:

- metalul I reacționează ușor formând un gaz alb care se transformă apoi într-un gaz brun-roșcat;
- metalul II nu reacționează cu  $HNO_3$  concentrat;
- metalul III nu reacționează cu  $HNO_3$  concentrat.

Alege varianta corectă dintre cele 3 aflate mai jos și justifică răspunsul prin scrierea ecuațiilor reacțiilor chimice posibile.

a) I – Fe, II-Al, III-Cu    b) I-Cu, II-Fe, III-Al    c) I-Cu, II-Al, III-Cu.

2. În 3 sticlute neetichetate există  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ . Având la dispoziție sârmă de Cu,  $BaCl_2$  (soluție),  $AgNO_3$  (soluție diluată) explică modul de identificare a acizilor din sticlute. Scrie ecuațiile reacțiilor respective .

3. În 3 flacoane neetichetate există soluții de  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ . Flacoanele au culoare închisă. Utilizând eprubete și o soluție de concentrație medie de NaOH explică cum procedezi pentru a eticheta flacoanele respective. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice .

4. Pe o masă de laborator se află 3 sticle de ceas pe care se află pulberi albe de  $Ba(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ , un pahar cu o soluție de HCl de concentrație 0,5M, o mină de creion și o spirtieră. Un elev care intră în laborator nu știe pe care sticlă de ceas este  $Ba(NO_3)_2$ , pe care  $NaNO_3$  și pe care  $KNO_3$ . Cum îl sfătuiești să procedeze pentru a deosebi cele 3 substanțe?

5. Pe masa de lucru din laborator ai o sticlă de ceas cu o substanță de culoare galbenă sub formă de pulbere și cristale și următoarele substanțe ustensile și auxiliare: un pahar cu apă, un circuit electric format din sursă, bec, fire conductoare, o eprubetă cu apă, o eprubetă pe care scrie  $CS_2$ , o cantitate mică de Fe, o spirtieră, un chibrit, o lingură de ars. Știind că 2g de pulbere galbenă reacționează cu 3,5g de Fe și că reacția decurge mol la mol alcatuiește o fișă de activități experimentale care să cuprindă experimentele efectuate și concluziile

acestora. Observă și determină 3 proprietăți fizice, 2 proprietăți chimice și efectuează calculele necesare pentru determinarea substanței.

6. Într-o soluție se află dizolvate 3,8g NaCl și 2,4g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Având la dispoziție un cilindru gradat, o soluție de BaCl<sub>2</sub> de concentrație 12%, o soluție de AgNO<sub>3</sub> de concentrație 3%, o pâlnie de filtrare, un suport universal cu clemă, puțină pulbere de Fe, o hârtie de filtru, o baghetă, o sârmă de Cu, mai multe pahare Berzelius efectuează una sau mai multe operații experimentale alegând una sau mai multe substanțe, ustensile și auxiliare care să ducă la rămânerea în soluție a unei singure substanțe dizolvate: sarea de bucătărie.

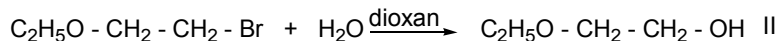
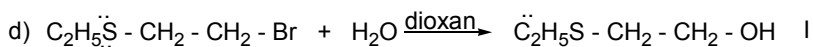
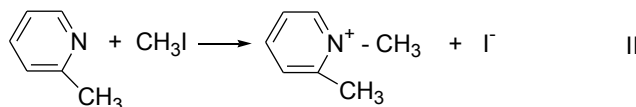
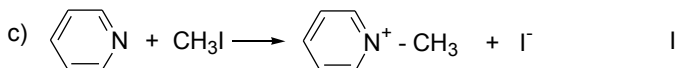
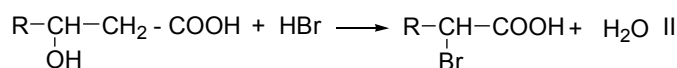
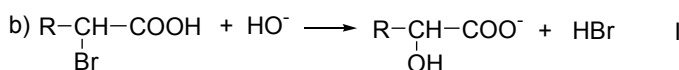
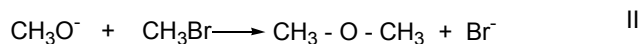
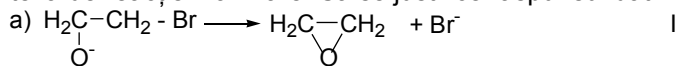
Explică în scris modalitatea pe care ai ales-o pentru rezolvarea teoretică și practică a problemei ( $\rho_{\text{sol}}\text{BaCl}_2 = 1,11\text{g/ml}$ ,  $\rho_{\text{sol}}\text{AgNO}_3 = 1,2\text{g/ml}$ ).

Profesor Culea Mario Dorin  
Școala nr. 37 Constanța

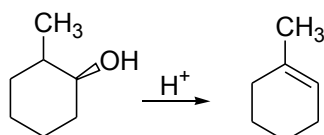
## PROBLEME PROPUSE SPRE REZOLVARE

### Probleme propuse pentru liceu

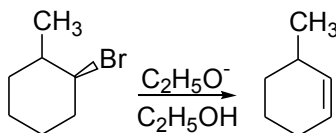
1. Admițând aceleași condiții de mediu să se indice care dintre reacțiile de mai jos va avea viteză de reacție mai mare. Să se justifice răspunsul dat.



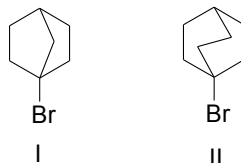
2. De ce trans 2-metil-ciclohexanolul prin deshidratare formează 1-metilciclohexena ca produs majoritar,



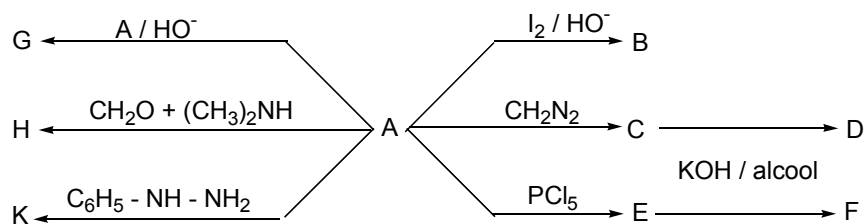
iar trans 1-bromo-2-metilciclohexanul formează la dehidrohalogenare 3-metilciclohexena ?



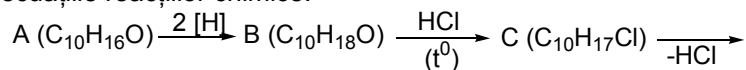
3. Care dintre bromurile de mai jos reacționează mai repede cu  $\text{AgNO}_3$  și de ce ?



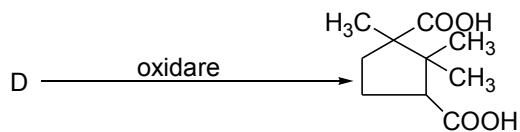
4. O hidrocarbură X cu formula moleculară  $C_{18}H_{18}$  prezintă 3 izomeri de configurație. Prin ozonoliza hidrocarburi X se obține cetona A. Indicați structura hidrocarburi X și formulați transformările de mai jos:



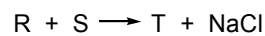
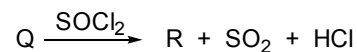
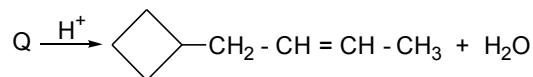
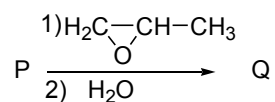
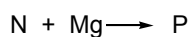
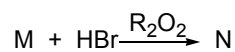
5. Completați ecuațiile reacțiilor chimice:



D + E (compusi izomeri,  $C_{10}H_{16}$ )



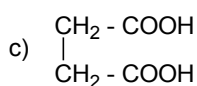
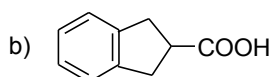
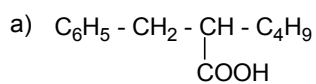
6. Indicați compuşii din următoarea succesiune de reacții:



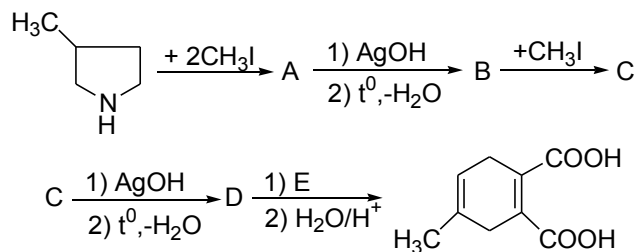
Conf.dr.ing. Gabriela Stanciu  
Univ. «Ovidius» Constanta



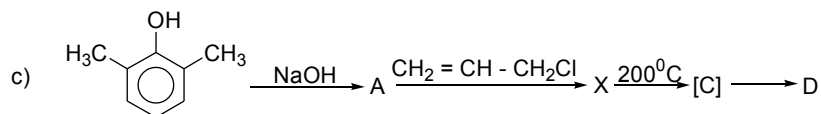
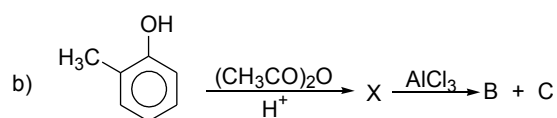
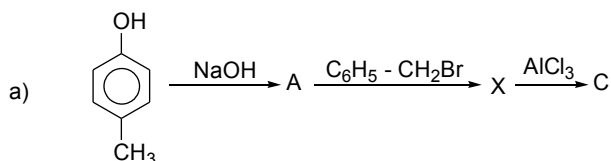
7. Propuneți metode de sinteză pentru următorii compuși folosind ester malonic:



8. Completați succesiunea de reacții chimice:



9. Completați următoarele succesiuni de reacții chimice:

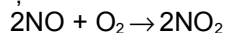


Propuneți mecanisme de reacție pentru transformările pe care le suportă compusul X pentru fiecare caz în parte.

Prep.univ.drd. Simona Lupșor  
Univ. « Ovidius » Constanța

10. O reacție de ordinul I se caracterizează la o anumită temperatură prin  $k = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Calculați timpul în care viteza scade cu 20% din valoarea inițială.

11. Una din etapele procesului de obținere a  $\text{HNO}_3$ , folosind ca materie primă  $\text{NH}_3$ , constă în oxidarea cu aer a  $\text{NO}$ , conform reacției:



Câți metri cubi de aer (20%  $\text{O}_2$ ) sunt necesari pentru a oxida  $5000 \text{ m}^3$   $\text{NO}$ , cu viteză maximă?

12. O substanță radioactivă formează doi produși de dezintegrare prin reacții cu viteze diferite. Cinetica reacțiilor este de ordinul I,  $k_1/k_2 = 3$ ,  $C_{\text{OA}} = 7$  și la:

$t(\text{zile}) = 0$ ;  $x = 0$

$t = 1$ ;  $x = 0,5$

$t = 2$ ;  $x = 1$

$t = 3$ ;  $x = 1,5$

$t = 4$ ;  $x = 2$ .

Să se calculeze  $k_1$  și  $k_2$ .

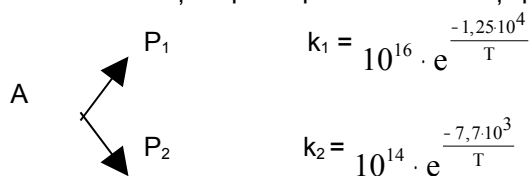
13. Se dă reacția de ordinul II:  $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

Să se calculeze  $X_{\text{C}_2\text{H}_6}$  după 25 de secunde, știind că  $A = 4 \cdot 10^{10} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ ;

$E_a = 180,5$

$\text{J/mol}$ ;  $T = 1000\text{K}$  și  $p = 10^5 \text{ N/m}^2$ .

14. O substanță A participă în două reacții paralele de ordinul I:



Să se calculeze raportul  $\frac{r_1}{r_2}$  pentru 600 K.

15. Hidroliza zaharozei, în soluție diluată, are loc după o cinetică de ordinul 1. Folosind o soluție 2M  $\text{HCl}$  ( $t = 25^\circ\text{C}$ ), s-a determinat experimental  $k = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Dacă  $E_a$  are valoarea  $1,085 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ , să se calculeze temperatura la care 50 % din zaharoză este hidrolizată în 30 de minute.

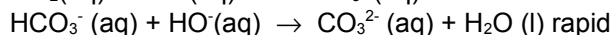
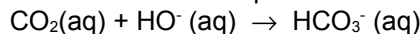
16. O reacție de ordinul II de tipul:  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{Produși}$

s-a desfășurat într-o soluție care are concentrația inițială  $0,05 \text{ mol/L}$  în A și  $0,08 \text{ mol/L}$  în B. După o oră, concentrația lui A a scăzut la  $0,02 \text{ mol/L}$ .

a) Să se calculeze constanta de viteză;

b) Ce valoare are timpul de înjumătățire pentru reactanți?

17. Reacția  $\text{CO}_2$  cu o soluție apoasă de hidroxid, a cărei concentrație este mai mare decât  $10^{-4} \text{ M}$  are loc în două etape:

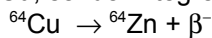


a) scrieți ecuația de viteză pentru procesul de transformare a  $\text{CO}_2$ ;

b) constanta de viteză a reacției este  $2500 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ . Concentrația în  $\text{HO}^-$  este  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , iar a  $\text{CO}_2$  este  $0,44 \text{ g/L}$ . Calculați viteza de reacție.

Conf.dr. Viorica Popescu  
Univ. «Ovidius» Constanța

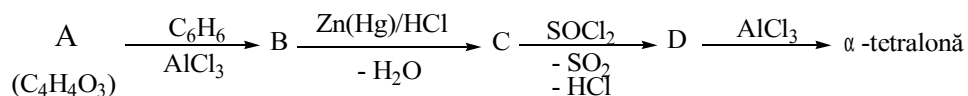
18. Un izotop radioactiv al cuprului  $^{64}\text{Cu}$ , se dezintegrează conform următoarei reacții:



Timpul de înjumătățire este de 12,8 ore. Plecând de la cantitatea inițială de 100g de cupru să se determine cantitatea de  $^{64}\text{Zn}$  produsă în 25,6 ore.

Profesor Carmen Mînea,  
GRS Cții Maș. Constanța

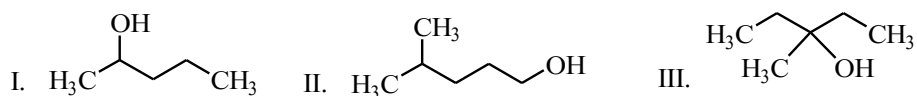
19. Se consideră succesiunea de reacții chimice:



- identificați compușii de la A la D, scrieți formula  $\alpha$ -tetralonei;
- prelucrați  $\alpha$ -tetralona până la naftalină.

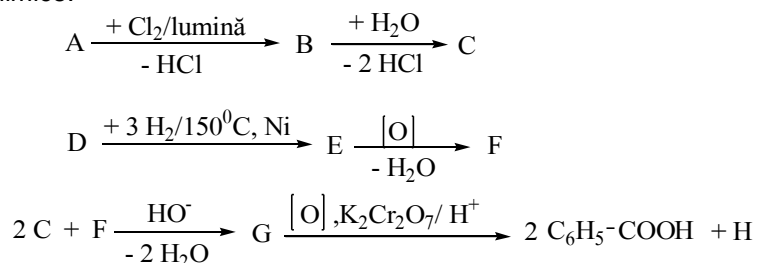
Profesor Valentina Albu,  
CNMB Constanța

20. Ordonăți următorii compuși în sensul descreșterii reactivității lor la deshidratarea în mediu acid:



Profesor Carmen Mînea,  
GRS Cții Maș. Constanța

21. Să se identifice substanțele de la A la H, cunoscând că pot participa la următoarele transformări chimice:



Se știe că B este un compus halogenat cu 44,09% Cl și NE = 4 și F corespunde formulei moleculare  $C_nH_{2n-2}$ , are un atom de carbon mai puțin decât "C", dă reacție cu 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) și nu reacționează cu soluția Fehling.

Profesor Valentina Albu,  
CNMB Constanța

**22.** Anilina, compus important pentru industria chimică, stă la baza mai multor sinteze. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care să se obțină următoarele substanțe:

1. fenol, 2. iodbenzen, 3. benzonitril, 4. p-aminobenzen, 5. p-hidroxoazobenzen, 6. acid sulfanilic. 7. vitamina H.

a) calculați volumul de azot care se degajă în sinteza 1, știind că la reacție participă 1,123 kg anilină de puritate 90%, iar azotul a fost măsurat la 127°C și 6 atm.

b) ce cantitate de vitamina H se obține știind că în reacția 7 participă aceeași cantitate de anilină, iar pierderile sunt de 25%?

Profesor Albei Rădița  
Colegiul M. Eminescu, Constanța

### Probleme propuse pentru gimnaziu

**1.** Prin reacția în aer a cuprului (considerat pur) cu o soluție apoasă de  $HNO_3$  și  $H_2SO_4$  rezultă un amestec gazos care conține o masă de  $SO_2$  reprezentând jumătate din masa cuprului consumat.

a) calculați compoziția procentuală (în volume) a amestecului gazos rezultat ;

b) determinați masa cuprului consumat pentru a obține 2,84 g amestec gazos.

Profesor Petre Ioniță,  
Șc. Gen. nr. 21 Constanța

**2.** Apreciați cu A(adevarat) sau F(fals) răspunsurile propuse :

I. Dacă  $N_2$  și  $H_2$  s-au introdus în reactorul de sinteză în raport stoechiometric și au rezultat 340 kg amestec gazos care conține 10%  $NH_3$  (masă) :

a. s-au luat în lucru 224 m<sup>3</sup>  $N_2$  ;

b. au rămas netransformați 36 kmoli reactanți ;

c. amestecul final conține 45%  $H_2$  (moli).

II. Într-un vas se găsesc 360 g apă distilată.

a. apa din vas conține  $12,046 \cdot 10^{25}$  electroni ;

b. apa din vas conține  $24,092 \cdot 10^{24}$  atomi de hidrogen ;

c. pentru a rezulta o soluție cu c=10% în apă trebuie să se introducă 21,618 g sodiu.

Profesor Petre Ioniță,  
Șc. Gen. nr. 21 Constanța

**3.** Peste 10 g  $KHCO_3$  pur se adaugă 50 g soluție a unui acid monobazic (cantitatea necesară reacției totale), rezultând o soluție care conține 43,7 g apă (gazul rezultat se degajă în totalitate).

a) scrieți explicit ecuația reacției chimice care a avut loc;

- b) calculați concentrația procentuală a soluției acide;  
c) calculați concentrația procentuală a soluției finale.

Profesor Petre Ioniță,  
Șc. Gen. nr. 21 Constanța

4. O placă de Fe cu masa de 8 g și puritate de 70% reacționează cu o soluție de HCl de concentrație 35,5% . Calculați :

- a) masa soluției de HCl utilizată;  
b) volumul de H<sub>2</sub> degajat;  
c) masa soluției de FeCl<sub>2</sub> obținută știind că concentrația acesteia este de 52,2%.

Colgiu Raluca,  
Școala nr. 37 Constanța

5. 1000g soluție H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentrație 75% reacționează cu Cu. Peste soluția obținută se adaugă NaOH soluție de concentrație 38% . Se cere:

- a) concentrația soluției finale în urma primei reacții,  
b) concentrația soluției finale după adăugarea NaOH știind că a doua reacție a fost totală.

Petre Cristian,  
Școala nr 37 Constanța

6. Să se calculeze compoziția procentuală a elementelor pentru amestecul echimolecular format din KOH și Cu(OH)<sub>2</sub>.

Dan Ciprian,  
Școala nr. 37 Constanța

## SUBIECTE DATE LA OLIMPIADA DE CHIMIE

*Etapa județeană  
februarie 2005*

### Clasa a VIII a -

**Subiectul I** .....30 p.

Fiecare întrebare are trei răspunsuri notate cu literele a, b, c. Pot fi corecte toate cele trei răspunsuri, două, unul sau nici unul.

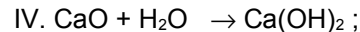
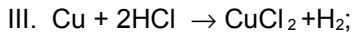
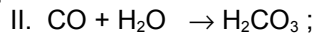
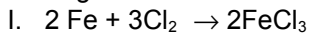
1. Prin reacția a 92 g de Na cu 180 g de apă se degajă:

a) 2 moli H<sub>2</sub>; b) 4 g H<sub>2</sub>; c) 44,8 L H<sub>2</sub>

2. Prin dizolvarea a 0,1 moli hidracid HX în 72,9 g apă rezultă o soluție a cărei masă este egală cu masa molară a hidracidului. Hidracidul este:

a) HF; b) HCl; c) HBr.

3. Alege varianta care conține reacțiile posibile:



a) IV, V, VI; b) I, IV, VI; c) I, III, V.

4. O cantitate de dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{MgCO}_3$ ) se calcinează obținându-se trei oxizi în raport molar 1:3:2. Numărul de molecule de oxid acid care se obțin din 6,7 g dolomit este:

a)  $0,45 \cdot 10^{23}$  molecule; b)  $0,75 \cdot 10^{22}$  molecule; c)  $4,5 \cdot 10^{22}$  molecule.

5. Soluția rezultată în urma reacției a 4,55 g zinc cu 73 g soluție de HCl de concentrație procentuală 10% conține, în procente de masă:

a) 12,3 % ZnCl<sub>2</sub>; b) 12,65 % ZnCl<sub>2</sub>; c) 84,87 % H<sub>2</sub>O.

6. Se reduce cu hidrogen 16 g amestec de CuO și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rezultând 4,5 g H<sub>2</sub>O. Compoziția amestecului de oxizi a fost:

a) 50 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 % CuO (% molare); b)  $m \text{Fe}_2\text{O}_3 : m \text{CuO} = 1 : 1$ ;

c) 66,66% CuO, 33,33% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% de masă).

7. Soluția apoasă a substanței anorganice ionice A formează un precipitat alb la tratarea cu clorură de bariu. La adăugarea de soluție de NaOH la filtratul rezultat se formează un precipitat albastru, solubil în amoniac cu formarea unui complex albastru intens. Substanța A este:

c) FeSO<sub>4</sub>

d) CuCl<sub>2</sub>

e) CuSO<sub>4</sub>

8. În urma reacției dintre sodiu și clor, plecând de la mase egale ale celor doi reactanți, rezultă că:

a) sodiul reacționează în proporție de 64,79%;

b) masa de sare obținută este cu 17,6% mai mică decât masele de reactanți luate în lucru;

c) clorul reacționează total.

9. Masa de KOH pur care trebuie adăugată la 800 mL de soluție de KOH de concentrație 20% ( $\rho = 1,19 \text{ g/mL}$ ) pentru a obține o soluție de concentrație 50% ( $\rho = 1,515 \text{ g/mL}$ ) este :

- a) 282 g ; b) 135 g ; c) 256 g.

10. În reacția fierului cu apa :

- a) se formează hidroxid de fier (II)  
b) coeficienții reactanților sunt 3 și respectiv 4;  
c) este necesară o încălzire a apei.

**Subiectul II. .... 25 p.**

Amestecul a doi oxizi metalici aflați în raport molar 2:1, conține 43,956% oxigen. Metalul din primul oxid formează ioni  $M^{2+}$ .

a) Identifică cele două metale, știind că metalul din compoziția celui de-al doilea oxid se află în aceeași perioadă și în grupă vecină cu celălalt metal.

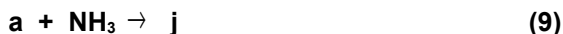
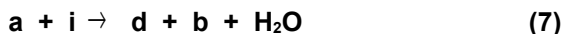
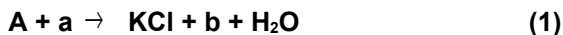
b) Calculează cantitatea de oxigen (în grame și moli) necesară pentru a obține 18,2 g amestec de oxizi, în raportul molar 2:1, pornind de la metalele corespunzătoare.

**Subiectul III..... 35 p.**

1. În 400 g soluție de  $H_2SO_4$  se introduc 25,6 g de cupru, care reacționează integral. După încetarea reacției se adaugă o masă de apă de 10 ori mai mare decât cea rezultată din reacție, astfel încât masa totală a apei din vas cântărește 250 g. Calculează:

- a) concentrația inițială a soluției de  $H_2SO_4$  ;  
b) compoziția procentuală de masă a soluției finale.

2. Se dă schema de reacții:



Știind că A este un compus oxigenat al clorului cu compoziția procentuală de masă: 31,83% K, 28,98% Cl, 39,18% O, iar c este un element situat în grupa a II-a principală, perioada a 4-a, se cere să se determine substanțele ce corespund literelor „a...j” și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

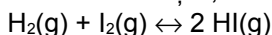
Mase atomice: H-1; C-12; O-16; N-14;F-19; K-39; Na-23; Cl-35,5; S-32; Br- 80; Zn-65,Cu-64, Fe-56.

**Clasa a X a**

**Subiectul I** .....30 p.

Fiecare întrebare are trei răspunsuri notate cu literele a, b, c. Pot fi corecte toate cele trei răspunsuri, două, unul sau nici unul.

**1.** Pentru reacția ;



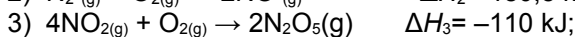
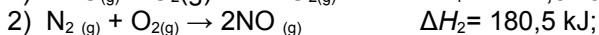
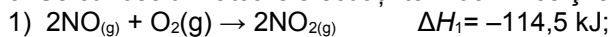
se cunoaște  $K_c = 55$  la  $425^\circ\text{C}$ . Valoarea  $K_p$  la aceeași temperatură este:

- a) 5 atm;
- b) 55;
- c) 7,42.

**2.**  $10 \text{ cm}^3$  soluție HCl cu concentrația 0,365% și densitatea de 1,01 g/mL se diluează până la  $100 \text{ cm}^3$  cu apă distilată. Sunt adevărate afirmațiile:

- a) soluția inițială are  $\text{pH} = 1$ ;
- b) soluția obținută prin diluție are  $\text{pH} = 2$ ;
- c) volumul de soluție de KOH 0,2M necesar pentru a modifica  $\text{pH}$ -ul soluției la valoarea 7, este 5 mL.

**3.** Se cunosc următoarele ecuații termochimice și efectele lor termice la  $25^\circ\text{C}$ :



Căldurile de formare ale  $\text{NO}(\text{g})$ ,  $\text{NO}_2(\text{g})$  și respectiv  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ , sunt:

- a) 90,25 kJ/mol; 33 kJ/mol; 11 kJ/mol;
- b) -90,25 kJ/mol; -7,887 kcal/mol; -11 kJ/mol;
- c) 21,57 kcal/mol; 7,887 kcal/mol; 11 kJ/mol;

**4.** Transformarea de fază  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - 44 \text{ kJ}$  are loc într-un sistem închis. Notând : "D" deplasarea echilibrului spre dreapta, "S" spre stânga, iar "N" menținerea echilibrului neschimbat, echilibrul se deplasează:

- d) spre D, la creșterea temperaturii;
- e) spre D, la scăderea presiunii;
- f) spre D, la introducerea unei cantități suplimentare de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

**5.** Sunt corecte afirmațiile:

- a) în cazul unei reacții care are loc fără variația numărului de moli, valorile căldurilor la volum constant și la presiune constantă nu au aceeași valoare;
- b) entalpia unui proces este o funcție de stare, depinzând doar de starea inițială și finală a sistemului;
- c) legea lui Hess exprimă conservarea energiei.

**6.** În reacția de sinteză a acidului iodhidric se folosește câte un mol din fiecare reactant; la  $930^\circ\text{C}$   $K_c = 50$ . Volumul recipientului în care are loc sinteza acidului iodhidric este:

- a) 1 L;
- b) 10 L;
- c) nu influențează.



7. Soluția obținută prin dizolvarea în 100 g apă a 10 g  $\text{NaHCO}_3$  are următoarele caracteristici:

- are  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$ ;
- are  $c\% = 9,09\%$ ;
- înroșește fenolftaleina.

8. La 100 g soluție care conține 0,365g de HCl se adaugă 0,78 g potasiu. Volumul de gaz (c.n.) care se degajă și pH-ul soluției finale ( $\rho = 1,0076 \text{ g/cm}^3$ ) sunt:

- $22,4 \text{ cm}^3$  ; pH = 13;
- $448 \text{ cm}^3$  ; pH = 7;
- $224 \text{ cm}^3$  ; pH = 7.

9. Cantitatea de apă care trebuie adăugată la 100 mL soluție de acid cu concentrația 0,1 M și  $K_a = 2 \cdot 10^{-2}$  pentru ca gradul său de disociere să crească cu 10%, față de gradul de disociere inițial, este:

- 28 mL ;
- 56 mL ;
- 100 mL .

10. Clorura de sulfură,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , la încălzire se descompune în dioxid de sulf și clor, iar  $K_c = 0,045 \text{ mol/L}$ , la  $t = 375^\circ\text{C}$ . Știind că se introduc 6,75 g de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  în recipientul de 1 L și se încălzește la temperatura de  $375^\circ\text{C}$ , afirmațiile adevărate sunt:

- fracția de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  disociat este egală cu 0,60;
- concentrația molară la echilibru pentru  $\text{SO}_2$  este 0,03 mol/L ;
- echilibrul se deplasează în sens invers descompunerii la adăugare de clor.

**Subiectul II** .....30 p.

Se dau ecuațiile următoarelor echilibre și constantele lor de echilibru  $K_{p1}$  și  $K_{p2}$ , la  $1122^\circ\text{C}$  :



1. Determină constanta de echilibru a reacției :  $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$  la aceeași temperatură.

2. Echilibrul 3 este adus în condiții standard, iar  $K'_{p3} = 1,03 \cdot 10^{-5}$ , iar analiza amestecului aflat la echilibru arată prezența 0,16% CO (procente molare). Calculează raportul molar inițial  $\text{CO}_2$  :  $\text{H}_2$ .

3. Studiază, prin calcul, influența introducerii azotului în sistemul care conține  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2$ , dacă procentul volumetric al azotului în amestecul inițial este de 30% și calculează fracțiile molare ale componentelor sistemului după introducerea azotului.

**Subiectul III** .....30 p.

Calculează:

a) pH-ul unei soluții care conține acid cianhidric, HCN de concentrație  $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  ( $K_a = 6,2 \cdot 10^{-9}$ )

<sup>10)</sup> și acid azotos  $\text{HNO}_2$  de concentrație  $5,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  ( $K_a = 4,0 \cdot 10^{-4}$ ).

b) concentrația la echilibru a ionilor cianură,  $\text{CN}^-$ , prezenți în această soluție.

c) explică cum se influențează reciproc cele două echilibre de ionizare ale acizilor.

Se dau:  $1 \text{ cal} = 4,1855 \text{ J}$

Mase atomice: H–1; C–12; O–16; N–14; K–39; Na–23; Cl–35,5; S–32.

## METODICA PREDĂRII CHIMIEI LA ZI

### Substanțe compuse

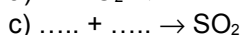
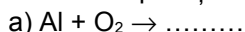
#### Fișă de lucru

1. Identificați și transcrieți în tabelul de mai jos formulele chimice corespunzătoare substanțelor chimice studiate. Finalizați activitatea cu scrierea formulelor chimice generale ale substanțelor compuse.

HNO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Fe(OH)<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, HCl, Cu(OH)<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

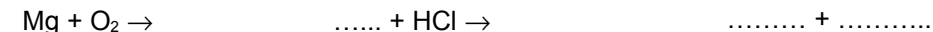
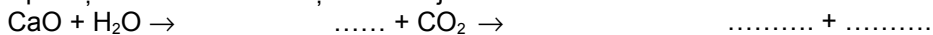
OXIZI	BAZE	ACIZI	SĂRURI

2. Completați ecuațiile reacțiilor; ce reprezintă ele?



3. Notați două ecuații chimice care să corespundă metodelor de obținere pentru CuO.

4. Completați schemele de reacție de mai jos:



Ce proprietăți chimice ale oxizilor s-au pus în evidență?

5. Care din oxizii de mai jos reacționează cu HCl?

SO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O.

6. Care din următoarele elemente formează un oxid care colorează turnesolul în albastru atunci când reacționează cu apa: P, C, Mg, S.

7. Faceți o clasificare a bazelor identificate la punctul 1. Pentru una din bazele aparținând fiecărei categorii propuneți metode de obținere.

8. Care din substanțele de mai jos reacționează cu NaOH: Ca(OH)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl.

9. Selecționați din substanțele de mai jos perechi de reactanți care să conducă la doi hidracizi și doi oxiacizi: HCl, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, FeS.

10. Care este comportarea HCl față de: Zn, CuO, Ca(OH)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>; dar a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> față de Mg, ZnO, NaOH, BaCl<sub>2</sub>? Generalizați proprietățile chimice ale acizilor.

11. Determinați compoziția procentuală a soluției rezultate prin amestecarea a 200 g sodă caustică de concentrație 40% cu 400 g vitriol de concentrație 19,6%.

Profesor Aurora Făgăraș,  
Șc. gen. nr. 29 Constanța

## SĂ NE RECREEM

### Curiozități din lumea chimie

#### 1. Chibrituri care nu se aprind

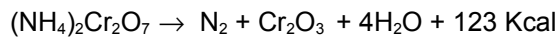
Se scufundă gămăliile chibriturilor dintr-o cutie într-o soluție diluată de silicat de sodiu, apoi sunt lăsate să se usuze 12-24 ore.

Se ofera cutia unui fumător din asistență care dorește să-și aprindă țigara. Fiecare chibrit va da scânteii prin frecare cu cutia. Va face impresia că-și dă toată « silința » să ardă, dar fără rezultat !

#### 2. Vulcanul chimic

I. Pe o plăcuță de azbest se pune o grămăjoară de 10-15 g bicromat de amoniu. Dacă în partea de sus a grămăjoarei se înfige o sârmă de cupru înroșită în foc, se pomește o reacție de descompunere, iar micul vulcan va degaja căldură, va emană vapori de apă și flăcări verzi.

Natural, experiența, ca și următoarea, de altfel, se va efectua în aer liber și cât mai departe de materiale inflamabile. Ecuația reacției de descompunere face de prisos orice explicație:



II. Se iau 100 g pilitură de fier și 50g floare de sulf, care se amestecă cu atâta apă încât să formeze o pastă groasă (de consistența plastilinei). Grămăjoara, căreia i se dă formă conică, asemănătoare unui vulcan, se pune pe o farfurioară și se acoperă cu lut și pietricele, lăsând în vârf un mic orificiu. După circa un sfert de oră prin orificiul din vârful « vulcanului » va ieși o cantitate de vapori de apă, el începând să « erupă », acoperindu-se cu un fum alburii.

Fenomenul care stă la baza experienței este reacția de combinare a fierului cu sulful, când, odată cu formarea sulfurii de fier, se eliberează o cantitate de energie, suficientă pentru a evapora apa, cel puțin parțial.

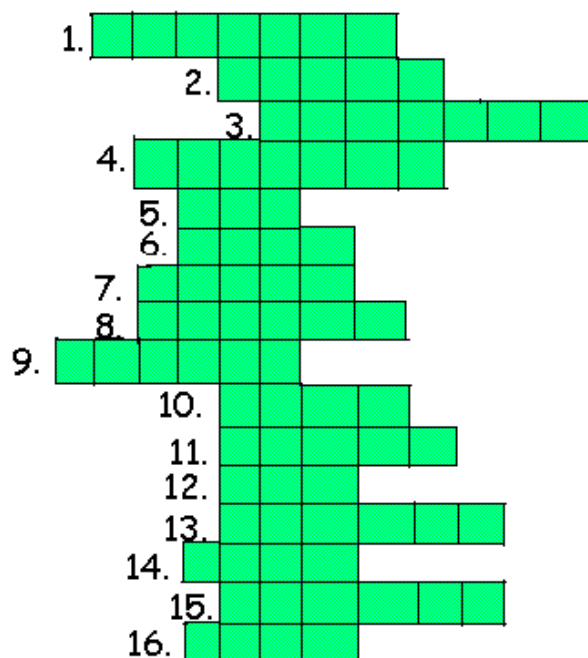
#### 3. Un șarpe in laborator

Se dizolvă în 100 ml apă, 3g ferocianură de potasiu și soluția se pune într-un cilindru de sticlă. În soluția se aruncă un cristal de clorură cuprică, cât un bob de mazăre. Se va observa că el se acoperă cu un fel de crustă (ferocianura cuprică) și, încet, încet, începe să-i crească o coadă, care se ridică spre suprafața lichidului, unde, de obicei, se rupe. Fenomenul se bazează pe faptul că crusta de ferocianură cuprică este semipermeabilă, lăsând să treacă prin ea moleculele mai mici ale apei, dar nu și pe cele mai mari de clorură cuprică. Apa din cilindru intră în tubul ce formează coada șarpelui, umflându-l până când crapă. În acest moment, din tub poate ieși afară puțină clorură cuprică, care cu ionii de ferocianură formează imediat o noua piele de ferocianură cuprică peste cea veche, procesul repetându-se de nenumarate ori.

Pacaliuc Rodica,  
Șc. gen. "Ion Jalea", Constanța

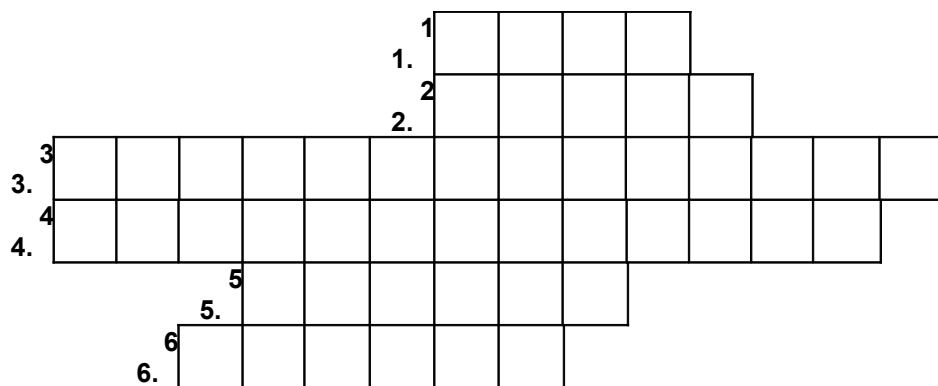
*Rebus*

Descoperiti verticala A-B



1. are simbolul "k"
2. are simbolul "Li"
3. are simbolul "Mg"
4. are simbolul "Rb"
5. are simbolul "B"
6. are simbolul "Cl"
7. are simbolul "F"
8. are simbolul "C"
9. are simbolul "Sn"
10. are simbolul "Cr"
11. are simbolul "He"
12. are simbolul "I"
13. are simbolul "Hg"
14. are simbolul "Fe"
15. are simbolul "Ca"
16. are simbolul "Ne"

Șoroboacă Alina,  
Șc. gen. "Ion Jalea", Constanța



1. Reprezintă o porțiune delimitată din materie.
2. He este simbolul chimic al .....
3. Reprezintă procesul de pătrundere a moleculelor unei substanțe printre moleculele alte substanțe.
4. Reprezintă proprietatea unei substanțe solide de a trece la încălzire direct în stare gazoasă.
5. Ag este simbolul chimic al .....
6. Este partea centrală a atomului.

Stan Giorgiana,  
Școala gen. "Ion Jalea", Constanța