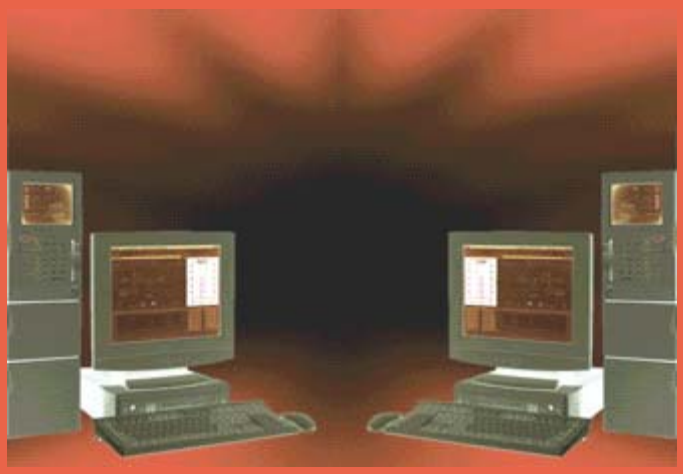
Lorentz JÄNTSCHI

Sorana BOLBOACĂ

Analiză Chimică şi Instrumentală Aplicată



Editura AcademicDirect

http://ph.academicdirect.ro

ISBN 973-86211-6-X

Lorentz JÄNTSCHI este născut la 8 Ianuarie 1973 în Făgăraş, Braşov unde în 1991 a absolvit Liceul Teoretic Radu Negru. Licențiat în *Informatică* (1995), *Chimie și Fizică* (1997), *Doctor în Chimie* (2000), *Master în Ameliorarea Plantelor și Controlul Calității Semințelor și Materialului Săditor* (2002), ocupă poziția de *conferențiar* (2003) la Universitatea Tehnică Cluj-Napoca.

Sorana BOLBOACĂ este născută la 18 Iulie 1973 în Cluj-Napoca, Cluj unde în 1992 a absolvit Liceul Sanitar. Licențiată în *Medicină* (1998), *Master în Informatică Medicală și Biostatistică* (2001), ocupă poziția de *asistent* (2001) la Universitatea de Medicină și Farmacie Iuliu Hațieganu Cluj-Napoca.

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
JÄNTSCHI, LORENTZ
Analiză Chimică şi Instrumentală Aplicată /
Lorentz Jäntschi, Sorana Bolboacă –
Cluj-Napoca: AcademicDirect, 2003
Bibliogr.
ISBN 973-86211-6-X
I. Bolboacă, Sorana
543
CIP nr. 8574/28.10.2003

Editura *AcademicDirect*

http://ph.academicdirect.ro

Toate drepturile asupra lucrării aparțin primului autor.
Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor
este posibilă numai cu acordul prealabil scris al primului autor.

Disponibilă on-line de la 1.11.03.

CUPRINS

1. Introducere 4
2. Prelevarea probelor gazoase 4
3. Prelevarea probelor solide şi lichide. Prepararea soluţiilor 5
4. Studiul de caz în alegerea metodei de analiză dirijată prin utilizarea programului Cheaqs[1] . 9
5. Titrarea acido-bazică 13
6. Determinarea densităţii materialelor 16
7. Analiza de sedimentare 18
8. Determinarea concentraţiei critice micelare a unei substanţe tensioactive 21
9. Determinarea pH-ului cu electrodul de chinhidronă 24
10. Gravimetria şi volumetria cuprului 26
11. Complexare 28
12. Cromatografie 30
13. Metoda cinetică de determinare a izotermelor de desorbţie 34
14. Analiza spectrelor în infraroşu 36
15. Analiza spectrofotometrică a cobaltului 40
16. RMN şi simetria moleculară 42
17. Voltametrie ciclică 49
18. Tensiunea de descompunere şi curba de pasivare 54
19. Electroforeză 57
20. Referinţe 60

[1] Cheaqs – author: Wilko Verweij, cheaqs@tiscali.nl

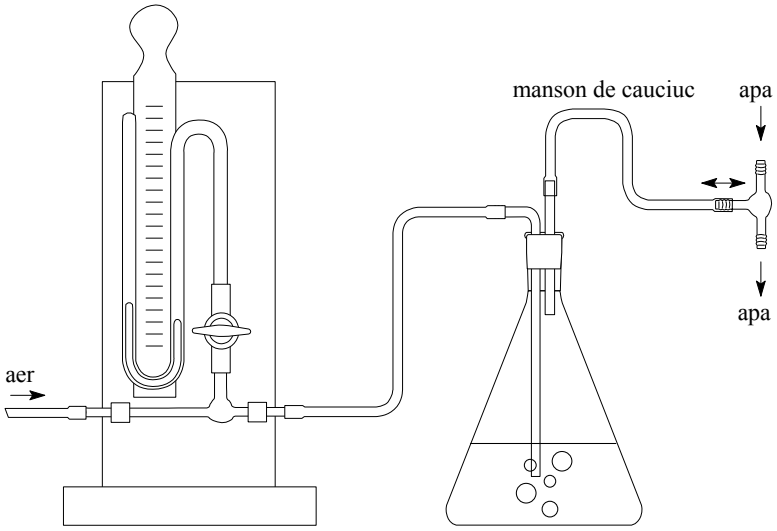
Introducere

Lucrarea *Analiză Chimică şi Instrumentală Aplicată* cuprinde experimente cu caracter didactic din domeniul analizei fizico-chimice a materialelor şi a apelor uzate din industrie. Sunt tratate lucrări practice ca prelevarea probelor solide, lichide şi gazoase. Studiul de caz în alegerea metodei de analiză şi metodologia unei analize premerge lucrările de determinarea densității, dizolvarea probelor şi prepararea soluțiilor, analiza de sedimentare şi concentrația micelară. Determinarea pH-ului, gravimetria, volumetria, complexarea şi adsorbția încheie setul de experimente de analiză chimică în fază lichidă. Analizele electrochimice în fază lichidă sunt reprezentate prin voltametrie, electroforeză şi studiul tensiunii de descompunere şi pasivare. Analizele instrumentale sunt desfăşurate astfel: cromatografie, analiza spectrelor în infraroşu, analiza spectrofotometrică a Cobaltului şi studiul spectrelor de rezonanță magnetică nucleară în corelație cu simetria moleculară.

Lucrarea se adresează îndeosebi studenților Facultății de Ştiința şi Ingineria Materialelor din Universitatea Tehnică Cluj-Napoca, secțiilor de Ştiința Materialelor, Turnarea Metalelor, Deformări Plastice şi Tratamente Termice şi Ingineria şi Protecția Mediului în Industrie, a căror pregătire presupune cunoaşterea metodelor de analiză chimică şi instrumentală.

Prelevarea probelor gazoase

Există 3 metode de bază pentru colectarea gazelor: prin expansiune într-un container ce poate fi ulterior evacuat, prin spălare sau prin înlocuire cu un lichid. În toate cazurile, trebuie să se cunoască volumele vaselor de colectare, temperatura şi presiunea. În mod obişnuit, vasele de colectare sunt confecționate din sticlă şi trebuie prevăzute cu un orificiu de intrare şi unul de ieşire ce pot fi închise şi deschise, în mod convenabil. Pentru a elimina contaminarea probelor, se recomandă spălarea exterioară a containerului cu gazul din care se prelevează proba. Concepția dispozitivului de prelevare a probei trebuie să permită ca acest procedeu să se execute cu uşurință. *Aerul* este un amestec complex de diferite gaze. Compoziția sa reală este dependentă de mediul înconjurător şi de locul de unde se ia proba. În prezent, datorită poluării, multe eforturi sunt îndreptate pentru studiul şi supravegherea calității aerului. Se pot determina din aer prezența diferiților compuşi care dau reacții de culoare specifice, cantitatea de anioni din aer (prin reacția acestora cu o soluție bazică) sau cantitatea de cationi din aer (reacția cu o soluție acidă). Pentru colectarea unei probe de aer este necesar un colector pentru probă, pentru a măsura volumul probei de aer. Se va determina concentrația de anioni din aer, prin titrarea acestora cu o bază (NaOH). Instalația experimentală este reprezentată mai jos:



Instalație pentru colectarea probelor de aer

Algoritmul de lucru

1. Se măsoară temperatura ambiantă T cu termometrul;
2. Se măsoară presiunea ambiantă p cu barometrul;
3. Se adaugă soluția de captare V (20 ml. sol. $CaCl_2$ 0.1M şi 20 ml. sol. NaOH 0.1M) şi se completează cu apă distilată până peste nivelul tubului inferior;
4. Se adaugă un indicator cu domeniul de viraj în apropierea lui pH = 7 (albastru de bromtimol);
5. Se măsoară diametrul tubului de admisie a aerului din vecinătatea manometrului; fie acesta d;
6. Se porneşte trompa de apă astfel încât debitul să fie constant, vizibil şi mic;
7. Se porneşte cronometrul; se cronometrează timpul până la care se observă virajul culorii soluției de captare; fie acesta t.

Interpretarea rezultatelor

1. Din egalarea presiunii dinamice a curentului de aer cu presiunea determinată de denivelarea coloanei de lichid în manometru, rezultă viteza de curgere a aerului prin tub:

$$v = \sqrt{2 \cdot g \cdot h \cdot \frac{\rho_l}{\rho_{aer}}}$$

2. unde g accelerația gravitațională ($g = 9.8065\ ms^{-2}$), h denivelarea coloanei de lichid (m), ρ_l este densitatea lichidului din manometru (apă, $\rho_l = 1000\ kg/m^3$), ρ_{aer} este densitatea aerului în condițiile de temperatură şi presiune din laborator, care se obține din formula:

$$\rho_{aer} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

3. unde p presiunea atmosferică (în N/m^2), M masa molară a aerului ($M = 28.9 \cdot 10^{-3}$ kg/mol), R constanta gazelor (R = 8.31 J/mol·K), T temperatura absolută (K).
4. Volumul de aer care a consumat întreaga cantitate de NaOH este dat de relația:

$$V = v \cdot t \cdot S$$

5. unde v este viteza (vezi relația 1), t timpul de neutralizare (s) iar S (m^2) este secțiunea tubului:

$$S = \pi \cdot d^2/4$$

6. Cantitatea de anioni care a neutralizat soluția rezultă din pasul 3 de la algoritmul de lucru, şi se obține din cantitatea de NaOH neutralizată. Aceasta este:

$$n_{NaOH} = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}\ l \cdot (mol/l) = 2 \cdot 10^{-3}\ mol = 2 \cdot 10^{-3}\ Eg$$

7. Concentrația normală a anionilor din aer este:

$$c_{N,aer} = n_{NaOH}/V$$

8. Se efectuează calculele.

Întrebări şi probleme

1. Care este semnificația unei analize raportate pe baza probei primită ca atare?
2. Analiza unei probe de gaz arată astfel: $m(N_2) = 20g$; $m(O_2) = 4g$; $m(NO) = 2g$; $m(CO_2) = 2g$; $m(CO) = 3g$; Calculați raportul molar al elementelor prezente în probă şi raportul volumelor de gaze.

Prelevarea probelor lichide şi solide, prepararea soluțiilor

Luarea probelor din lichide pure sau omogene este directă şi în mod uzual, se poate folosi orice dispozitiv care nu distruge puritatea sau omogenitatea. Prelevarea probelor din amestecurile lichide eterogene ridică unele probleme mai dificile. Procedeul întrebuințat se selecționează în funcție de amestecul supus analizei, dacă este o *suspensie*, *o emulsie*, *o mixtură de faze lichide nemiscibile* sau *un lichid conținând reziduuri solide*. Când amestecul lichid este instabil (de exemplu o emulsie), dacă conține componenți volatili, sau dacă conține gaze dizolvate, intervin dificultăți suplimentare. În general, părțile *alicote* (alicotă – adjectiv feminin, termen matematic, din francezul aliquote; parte alicotă – parte a unui tot, conținută în el de un anumit număr întreg de ori;

alicuante – adjectiv, feminin, termen matematic, din francezul aliquante; parte alicuantă – parte care nu intră de un număr exact de ori într-un tot) sunt prelevate la întâmplare de la diferite adâncimi şi din toate locurile din proba de lichid. Acestea pot fi analizate în mod separat sau pot fi combinate pentru a da o probă cu compoziţie, în mod static, reprezentativă pentru proba originală. Amestecurile de lichide nemiscibile sunt destul de frecvente în tehnică. Cele mai cunoscute sunt amestecurile de ulei + apă şi benzine + apă. Deversările de produse petroliere accidentale sunt evenimente foarte neplăcute pentru ecosisteme. Pentru aceste amestecuri separarea fazelor, măsurarea raportului de amestecare şi apoi analiza cantitativă a fracţiilor separate sunt metode uzuale în analiza instrumentală a lichidelor. Pe lângă miscibilitate (exprimată în procente de masă în mod uzual) o altă mărime caracterizează amestecurile de lichide: coeficientul de distribuţie, care este definit pentru repartiţia unui compus prezent în amestec între cele două faze, exprimat în raport de mase. În tabelul următor sunt redate câteva valori de miscibilitate şi coeficienţi de distribuţie solvent/apă:

Coeficientul de distribuţie la repartiţia acidului acetic şi miscibilitatea cu apă pentru câţiva solvenţi la 20°C

Solvent	Coeficient de distribuţie	Miscibilitate cu apă (% de masă)
n-Butanol	1.6	>10
Acetat de etil	0.9	10
MBIK	0.7	2.0
Toluen	0.06	0.05
n-Hexan	0.01	0.015

(http://www.cheresources.com/extraction.shtml)

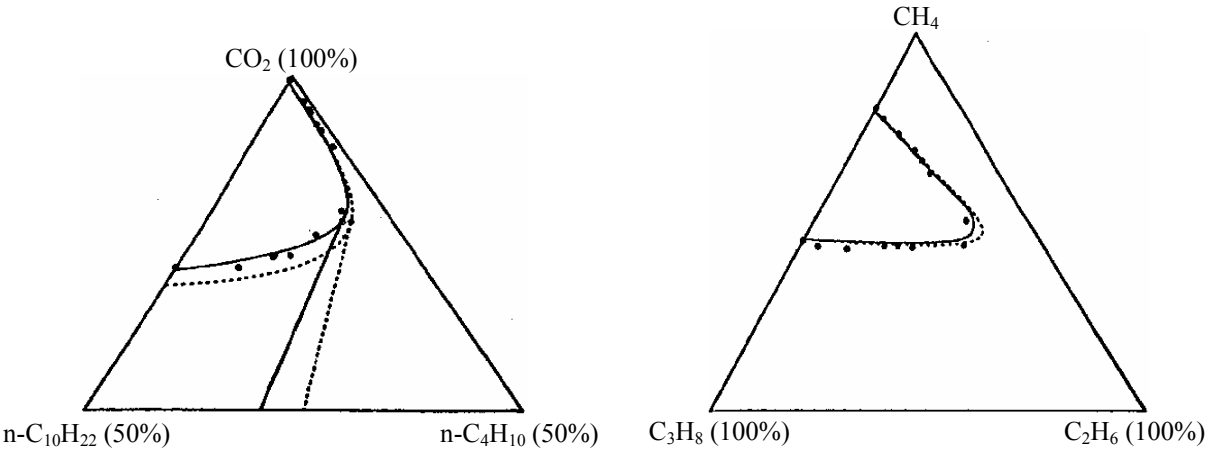
Amestecurile de separat pot avea compoziţii foarte variate. În tabelele următoare sunt redate compoziţiile pentru două tipuri de uleiuri: **Error! Bookmark not defined.**

Compoziţia unui ulei sintetic

Component	Procente molare
Metan	35
Etan	3
Propan	4
n-Butan	6
n-Pentan	4
n-Hexan	3
n-Heptan	5
n-Octan	5
n-Decan	30
n-Tetradecan	5

Compoziţia unui ulei de rezervor

Component	Procente molare
Metan	32.54
Etan	9.09
Propan	7.73
i-Butan	1.36
n-Butan	4.28
i-Pentan	1.67
n-Pentan	2.30
Hexan	38.41
Azot	1.19
Dioxid de carbon	0.63

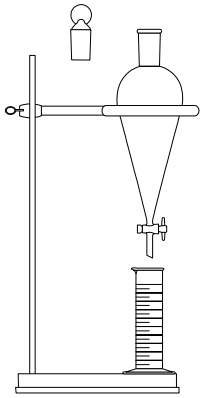


Amestecul ternar CO_2+$C_{10}H_{22}$+C_4H_{10} la T = 71 °C şi p = 102 atm. şi amestecul ternar CH_4+C_2H_6+C_3H_8 la T = 10 °C şi p = 75 atm.

Diagramele de miscibilitate redau regiunile de concentrație la care 2 sau mai multe lichide sunt amestecate complet (complect miscibile). Cele mai cunoscute sunt diagramele de miscibilitate ternare. În acestea, curbele de miscibilitate reprezintă frontierele de la care amestecurile nu mai sunt amestecate complect. În figurile de mai sus sunt redate 2 astfel de diagrame.[1]

Analiza solidelor se poate face direct în fază solidă prin metode de emisie sau absorbție de radiație în arc sau în flacără sau prin trecerea materialului solid sub formă de soluție prin dizolvare cu sau fără schimbarea stării de oxidare a elementelor constituente, urmând ca determinarea compoziției să se facă apoi în fază lichidă prin metode specifice. Dacă solidul este omogen, orice porțiune poate fi selectată ca fiind reprezentativă. Pentru un solid eterogen, trebuie pregătit un plan care să permită prelevarea statistică a tuturor secțiunilor solidului. Luarea probelor se poate face manual sau în mod mecanic, când materialul de analizat are o masă mare. Nu este întotdeauna posibil să se obțină, în mod statistic, o probă reprezentativă. De exemplu, este evident o sarcină dificilă să se determine compoziția suprafeței lunii. *Pornind de la o cantitate limitată de roci şi praf, luarea probelor s-a bazat parțial pe mărimea particulelor şi parțial pe starea lor fizică.* Mărimea particulei este un parametru important la prelevarea probelor dintr-o substanță solidă, deoarece compoziția particulelor de diferite mărimi poate varia. În general, transformarea unei probe mari într-o probă de mărime convenabilă pentru analiză cere mai întâi, *reducerea probei la o mărime de particule uniformă* şi în al doilea rând, *reducerea masei probei*. O mărime de particule uniformă se obține trecând proba prin concasoare, pulverizatoare, mori sau mojare. Poate fi utilizată de asemenea şi sitarea pentru granule, sau pilirea pentru metale. Oricare ar fi procedeul ales, este necesar să se asigure ca prin aceste operațiuni să nu se contamineze proba.

Practic, *se va realiza un amestec de lichide nemiscibile*, după care, cu ajutorul unei pâlnii de separare se vor separa cele două faze. La sistemele de lichide azeotrope bicomponente separarea celor două faze nu este totală la care unul din componenți este apa, iar celălalt este un lichid parțial miscibil cu apa, aşa cum reiese din tabelul 1. Pentru amestecurile considerate se va determina şi miscibilitatea acestora în apă.



Instalație de separare la lichide nemiscibile

De asemenea, se va preleva o probă de la un metal prin metode specifice (aşchiere, mărunțire, pilire) şi se va trece în fază lichidă prin reacție cu un acid. În analiza metalelor, trecerea în fază lichidă a metalului în soluția sa ionică este urmată de analiza cantitativă a cantității de metal din soluție. Pentru aceasta se utilizează soluții cu concentrații cunoscute şi exacte, numite soluții etalon. Cel mai uzual mijloc de determinare a cantității de metal este prin titrare. Prepararea unei soluții etalon de concentrație cunoscută este operațiunea care precede titrarea propriu zisă. Se va lua o probă solidă, se va cântări după care se va dizolva într-un solvent potrivit.

Algoritmul de lucru

1. Se efectuează analiza unui amestec de lichide astfel:
   1.1. Se introduce o cantitate volumetric cunoscută (se foloseşte un cilindru gradat sau o biuretă) din primul lichid (apă) în pâlnia de separare până la aproximativ ¼ din volumul pâlniei; fie V_1 acest volum;

1.2. Se introduce o cantitate volumetric cunoscută (se foloseşte un cilindru gradat sau o biuretă) din al doilea lichid (benzen, benzină, ulei, acetonă) în pâlnia de separare până la aproximativ ¼ din volumul pâlniei; fie V_2 acest volum;
1.3. Se pune dopul la pâlnie;
1.4. Se omogenizează amestecul prin agitare continuă aproximativ 3 minute;
1.5. Se lasă pâlnia pe stativ pentru separarea fazelor aproximativ 10 minute;
1.6. Se scoate dopul de la pâlnie;
1.7. Se recoltează într-un vas prima fază a amestecului bicomponent;
1.8. Se recoltează într-un vas a doua fază a amestecului bicomponent;
1.9. Se măsoară volumul fazei apoase (cu ajutorul unui cilindru gradat sau a unei biurete); fie acesta V_3;
1.10. Se măsoară volumul fazei apoase (cu ajutorul unui cilindru gradat sau a unei biurete); fie acesta V_4;
1.11. Se recuperează al doilea lichid iar faza apoasă (apa) se aruncă la chiuvetă;
1.12. Se exprimă în procente compoziția inițială a amestecului:

$$c_{V1}[\%] = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot 100,\ c_{V2}[\%] = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot 100$$

1.13. Se exprimă în procente compoziția finală a amestecului:

$$c_{V3}[\%] = \frac{V_3}{V_3 + V_4} \cdot 100,\ c_{V4}[\%] = \frac{V_4}{V_3 + V_4} \cdot 100$$

1.14. Se exprimă miscibilitatea în apă a celei de-a doua faze a amestecului:

$$M_{H2O}[\%] = \frac{V_2 - V_4}{V_1} \cdot 100$$

2. Se efectuează analiza unei probe solide astfel:
2.1. Se fixează proba solidă în menghină;
2.2. Se pileşte proba pentru a obține o mostră de aproximativ 10 mg; fie m_1 (în grame) masa acesteia;
2.3. Se cântăreşte mostra cu ajutorul balanței analitice; fie masa ei m;
2.4. Se introduce proba într-o eprubetă şi se tratează cu un volum cunoscut V_5 de acid clorhidric de normalitate cunoscută (30 ml HCl 0.1N);
2.5. Se lasă pe stativ ½ h să reacționeze;
2.6. Se urmăreşte dacă mostra a reacționat cu HCl. Dacă a reacționat complet, se recuperează soluția pentru a fi analizată cantitativ;
2.7. Se titrează soluția cu o soluție volumetrică de NaOH (NaOH 0.1N) până la virajul culorii indicatorului (pH = 7); fie V_6 volumul de NaOH adăugat.
2.8. Volumul de acid necesar pentru a neutraliza acidul este V_5-V_6; se calculează echivalent-gramul metalului cu formula:

$$Eg(Me) = m_1/(V_5-V_6)\cdot 0.1\cdot 36.5$$

2.9. Pentru probe de metale cunoscute se calculează starea de oxidare a ionului metalic în clorura acestuia din masa sa moleculară M(Me) cu formula:

$$N.O.(Me) = Eg(Me)/M(Me)$$

2.10. Acesta poate fi unul dintre metalele situate în fața hidrogenului în seria activităților chimice (care sunt aceste metale?). Dacă proba nu a reacționat, se recuperează acidul iar mostra conține un metal situat după hidrogen în seria activităților chimice (care sunt aceste metale?) şi proba se va trata în mod analog (paşii 2.4-2.9) cu o soluție de oxiacid (H_2SO_4 sau HNO_3).
3. Se va prepara o soluție volumetrică a unei sări metalice solubile şi i se va calcula concentrația obținută astfel:
3.1. Se alege proba solidă; aceasta va fi un sulfat solid al unui metal ($MeSO_4 \cdot nH_2O$, $n \geq 0$);
3.2. Se ia o mostră, de aproximativ 1g;
3.3. Se cântăreşte mostra; fie masa acesteia m_2;

3.4. Se introduce într-un balon cotat; se notează volumul balonului; fie acesta V_7;
3.5. Se adaugă apă distilată până la cotă;
3.6. Se dizolvă proba prin agitare, până la dizolvarea completă;
3.7. Ţinând seama de specia metalică (Me = Cu sau Me = Mg) şi folosind formulele de mai jos se calculează concentraţia molară a ionilor de metal din soluţie, $\nu_{Me^{2+}}$:

$$M(MeSO_4 \cdot nH_2O) = M(Me) + 96 + 18 \cdot n;\ \nu_{Me^{2+}} = m/M(MeSO_4 \cdot nH_2O);\ [Me^{2+}] = \nu_{Me^{2+}}/V.$$

4. Se centralizează rezultatele.

Întrebări şi probleme

1. Să se explice de ce materialele eterogene necesită un procedeu statistic pentru luarea probelor, în timp ce pentru materialele omogene nu este nevoie.
2. Să se sugereze un procedeu adecvat pentru obţinerea unei probe reprezentative dintr-o suspensie de MgO în apă.
3. Să se explice de ce se preferă reducerea unei probe eterogene solide la o mărime uniformă de particule.
4. Care este semnificaţia unei analize raportate pe baza probei primită ca atare.
5. Să se propună un procedeu pentru dizolvarea fiecăreia din următoarele substanţe: $Fe(NO_3)_3$, Na_2CO_3, $CaCO_3$, $BaSO_4$, silicat de sodiu, minereu de fier, Zn, Alamă (Cu-Zn-Pb-Sn).
6. Se prepară un solvent organic ce conţine 4g ester benzilic (M = 392.6 g/mol, ρ = 1.036 g/cm^3), 5g 2-brom-propenă-(1) (M = 120.98 g/mol, ρ = 1.396 g/cm^3), 6g 1,2-dibrom-benzen (M = 235.92 g/mol, ρ = 1.965 g/cm^3). Calculaţi compoziţia procentuală în procente de volum a solventului.
7. La analiza cantitativă a unei soluţii feroase (Fe^{2+}) se consumă pentru trecerea la ionul feric (Fe^{3+}) 10ml de soluţie de Ce^{4+} 0.1M care trece în Ce^{3+}. Care este cantitatea de fier prezentă în probă?

Studiul de caz în alegerea metodei de analiză dirijată prin utilizarea programului CHEAQS

CHEAQS (Wilko Verweij, cheaqs@tiscali.nl) este un program cu o interfaţă prietenoasă folosit pentru calcularea echilibrului chimic în sistemele apoase. Programul rulează sunt Windows. Utilizarea este destul de simplă, practic folosind butoanele Home, Back şi Next. Programul dispune şi de un meniu Help. Termenii chimici apar subliniaţi si respectiv sunt explicaţi. CHEAQS permite calcularea caracteristicilor chimice pentru un set de concentraţii şi dispune de o bază de date cu multe complexe de echilibru redox, echilibre gaz-soluţie, saturaţii ale solidelor şi exemple de absorbţie. CHEAQS este un program interactiv, care permite: editarea datelor de studiu (număr de zecimale, M-mM-g/L-mg/L, etc.); rezultate extinse care pot include şi referinţe ale constantelor de echilibru; permite inclusiv vizualizarea definiţiilor fiecărei reacţii de echilibru precum şi vizualizarea grafică; titrarea probelor; schimbarea proprietăţilor de echilibru; raportarea rezultatelor.

Baza de date cu care operează şi care poate fi folosită este formată din:

1. 52 cationi: H^+, Li^+, Be^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Rb^+, Sr^{2+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, Pd^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Cs^+, Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}, Hf^{4+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, $U(VI)O_2^{2+}$;
2. 32 liganţi: OH^-, $H_2BO_3^-$, CO_3^{2-}, NH_3^0, NO_2^-, NO_3^-, F^-, $H_2SiO_4^{2-}$, PO_4^{3-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, $H_2AsO_3^-$, AsO_4^{3-}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, Br^-, MoO_4^{2-}, I^-, WO_4^{2-}, CN^-, CH_3COO^-, $C_6H_4O_2^{2-}$, $C_6H_4OCOO^{2-}$, $C_6H_4(COO)_2^{2-}$, $N(CH_2COO)_3^{3-}$, $(CH_2COO)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO)(CH_2CH_2OH)^{3-}$, $(CH_2COO)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO)_2^{4-}$;
3. 1745 complecşi;
4. 266 solide;
5. 81 echilibre de absorbţie;

6. 16 echilibre redox: Fe, Co, Cu, Sn, Cr, Mn, Pb, N, S, As şi Se;
7. 4 gaze: CO_2, NH_3, H_2S, SO_2;

Algoritmul de lucru şi interpretarea rezultatelor

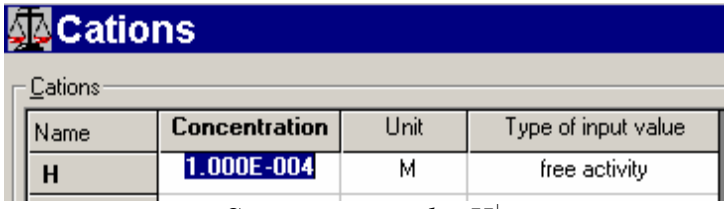
Problema 1

1. Fe(III) precipită într-o soluție 1 μM la un ph egal cu 4 (fără intervenția liganților)?

Soluție

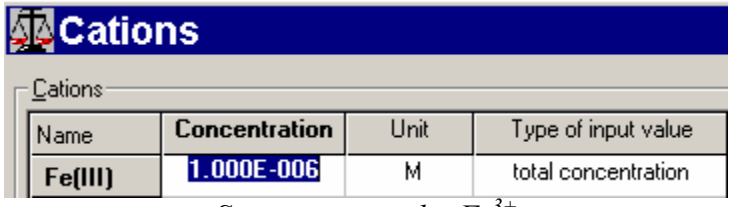
2. Pentru a găsi un răspuns la problema dată vom rula programul folosind următoarele setări după alegerea opțiunii *Input* din meniul *Edit*:

2.1. Activitatea liberă a H este de 1E-4:



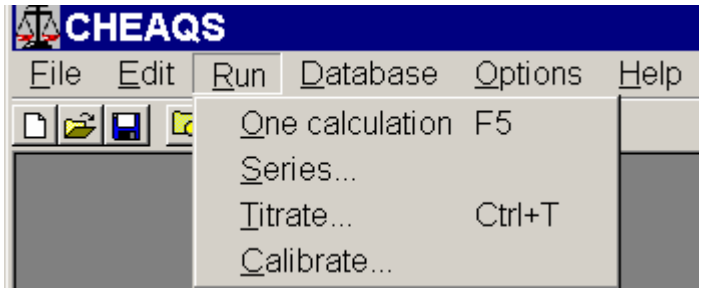
Setarea cationului H^+

2.2. Concentrația totală a Fe(III) este de 1E-6:



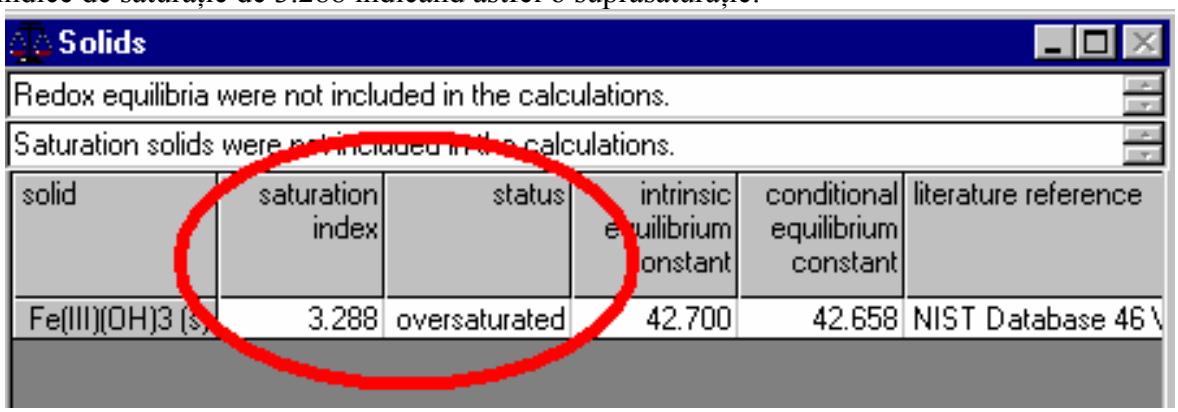
Setarea cationului Fe^{3+}

3. Validarăm datelor introduse cu *OK for all* şi rulăm programul de calculare prin alegerea opțiunii *One calculation* din meniul *Run*:



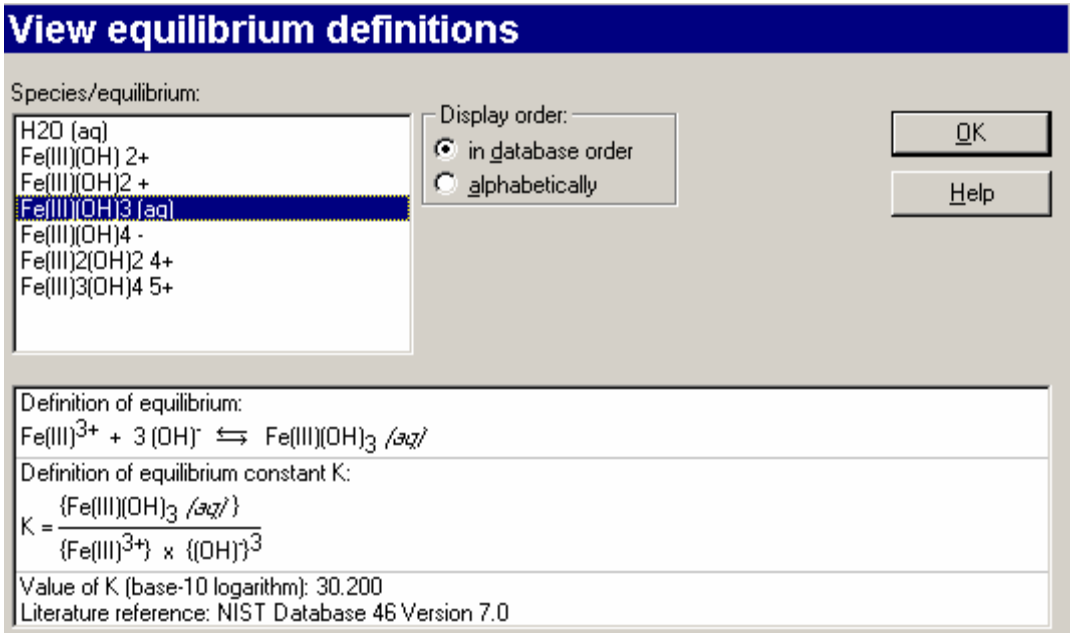
Calcularea echilibrului

4. Pentru a verifica indicele de saturație vom deschide fereastra *Solids*. Programul a calculat un indice de saturație de 3.288 indicând astfel o suprasaturație:



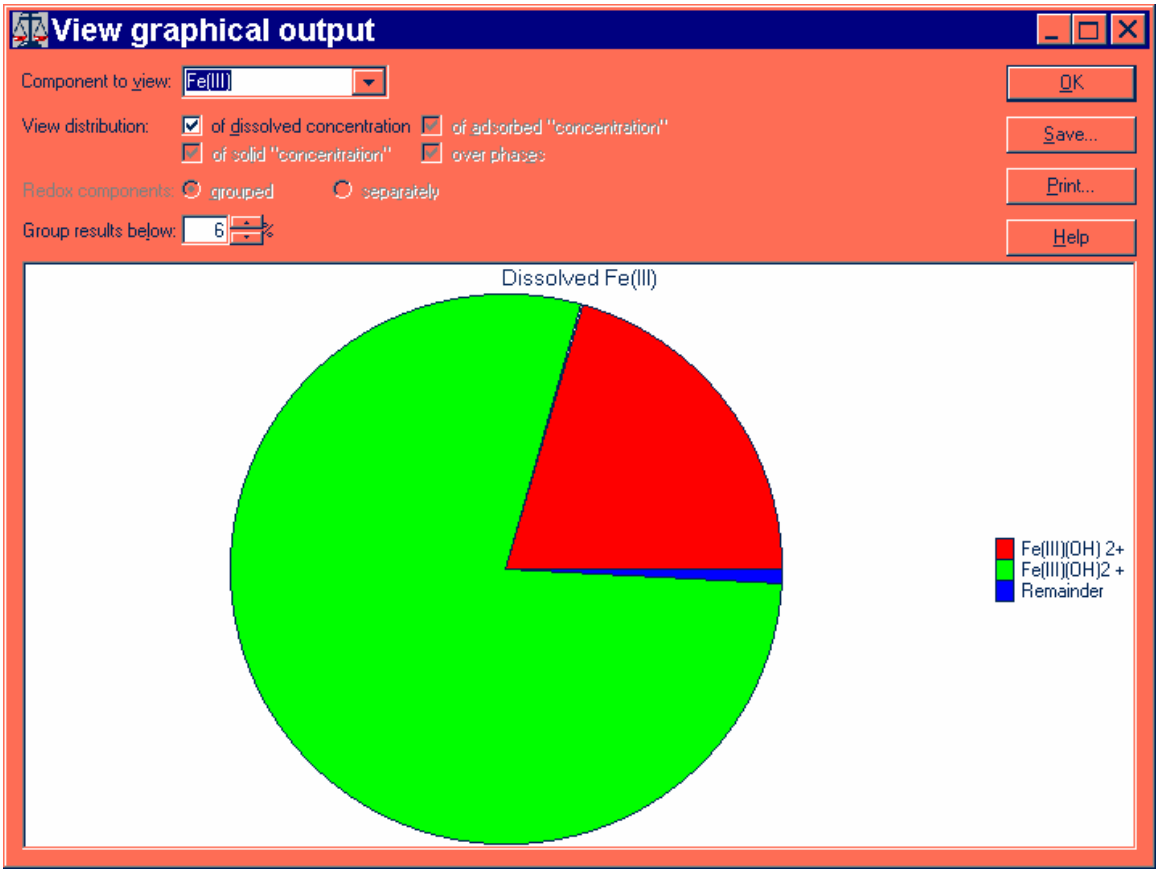
Fereastra rezultat pentru starea solidă

5. Vizualizarea definiției de echilibru se poate realiza prin alegerea opțiunii *View equilibrium definitions* din meniul View:



Definiția de echilibru pentru problema 1

6. Programul ne pune la dispoziție reprezentarea grafică a rezultatelor oferind inclusiv posibilitatea de salvare a acestora:



Reprezentarea grafică a rezultatelor

Problema 2

7. Dorim să aflăm concentrația de fier precipitat sub condiția de echilibru din problema 1

Soluție

8. Vom folosi astfel aceleaşi setări ca şi în cazul problemei 1 dar cu includerea saturației solidelor;
9. După rularea programului vom deschide fereastra *Cations* şi ne vom uita la specificația Fe(III);
10. Programul a calculat astfel că Fe(III) solid rămas este de 99.95% din totalul de Fe(III):

Cations

	concentration	% of dissolved concentration	% of total concentration	activity	equ c
Speciation of: Fe(III)					
free Fe(III) 3+	2.102E-013 M	0.04%	0.00%	1.954E-013 M	
Fe(III)(OH) 2+	1.312E-011 M	2.55%	0.00%	1.270E-011 M	
Fe(III)(OH)2 +	5.017E-010 M	97.37%	0.05%	4.977E-010 M	
Fe(III)(OH)3 (s)	9.995E-007 M		99.95%	1 (by def.)	
Dissolved species	5.153E-010 M	100.00%	0.05%		
Solid species	9.995E-007 M		99.95%		
Total concentration	1.000E-006 M		100.00%		

Fereastra de rezultate pentru cationi

Problema 3

11. 1 µM de NTA (anionul acidului nitrilo-triacetic) este suficient pentru a menţine fierul în soluţie?

Soluţie

12. Pentru a răspunde la această întrebare va trebui să adăugăm 1 µM NTA în fereastra *Ligants* şi să rulăm din nou programul:

Ligands

Ligands

Name	Concentration	Unit	Type of input value
(H2AsO3)	0.000E+000	uM	total concentration
(AsO4)	0.000E+000	uM	total concentration
(SeO3)	0.000E+000	uM	total concentration
(SeO4)	0.000E+000	uM	total concentration
Br	0.000E+000	uM	total concentration
(MoO4)	0.000E+000	uM	total concentration
I	0.000E+000	uM	total concentration
(WO4)	0.000E+000	uM	total concentration
(CN)	0.000E+000	uM	total concentration
(acetate)	0.000E+000	uM	total concentration
(catechol)	0.000E+000	uM	total concentration
(salicylate)	0.000E+000	uM	total concentration
(phthalate)	0.000E+000	uM	total concentration
(NTA)	1.000E+006	uM	total concentration
(HEDTA)	0.000E+000	uM	total concentration

OK
OK for all
Cancel
Help

Fereastra de intrare pentru liganţi

13. Rezultate: complexul Fe(III)NTA este în proporţie de 6.66% (figura următoare) din totalul de Fe(III) (5.24% din Fe(III)NTA(*aq.*) şi 1.42% din Fe(III)NTA(OH);
14. 93% din fier este încă sub formă solidă sub condiţia de echilibru:

Cations

	concentration	% of dissolved concentration	% of total concentration	activity	equ c
Fe(III)(OH)2 +	5.018E-010 M	0.75%	0.05%	4.977E-010 M	
Fe(III)(NTA) (aq)	5.236E-008 M	78.00%	5.24%	5.236E-008 M	
Fe(III)(NTA)(OH) -	1.421E-008 M	21.17%	1.42%	1.409E-008 M	
Fe(III)(OH)3 (s)	9.329E-007 M		93.29%	1 (by def.)	
Dissolved species	6.713E-008 M	100.00%	[illegible]		
Solid species	9.329E-007 M		93.29%		
Total concentration	1.000E-006 M		100.00%		

Fereastra de rezultate Cations cu specificațiile pentru Fe(III)

Probleme propuse

1. Reluați experimentul din problemele de mai sus pentru o soluție de Fe(III) 3 μM. Prezentați şi interpretați rezultatele obținute.
2. Cu(II) precipită într-o soluție 1 μM la un pH egal cu 7? Care este concentrați de Cu liber sub condiția de echilibru?
3. Al precipită într-o soluție 5 μM la un pH egal cu 7?

Titrarea acido-bazică

Metodele analitice de determinare cantitativă şi calitativă a ionilor în soluții sunt foarte uşor de automatizat. Lucrarea aceasta implementează simularea procesului de titrare acido-bazică. Un program PHP calculează toate iterațiile care sunt implicate în rezolvarea ecuației de gradul 3 pentru găsirea pH-ului în soluția unui acid cu o sare şi respectiv a unei baze cu o sare. Programul se încarcă de la adresa: http://academicdirect.ro/virtual_library/molecular_dynamics/titrations/v1.1/.

Programul permite exprimarea valorii pH-ului în orice punct al procesului de titrare şi permite observarea punctului de echivalență al titrării.

Procesul titrării este un proces recurent care poate fi monitorizat prin măsurarea continuă a unei proprietăți ordinare ca masă, intensitatea curentului, tensiune sau volum[2-4] sau a unei proprietăți complexe ca adsorbția şi căldura de reacție[5-7]care necesită o evaluare complexă. O cale directă de a face o determinare cantitativă este de a traversa o soluție de acid peste o soluție de bază, cunoscută sub numele de neutralizare. În acest caz, evoluția reacției poate fi urmărită prin intermediul pH-ului, care se poate determina continuu, când un volum cunoscut de titrant este adăugat. În mod uzual, un acid tare sau o bază tare este în rol de titrant, dar în procesele biochimice cea mai mare parte a acizilor şi bazelor sunt slabe. Acesta este motivul pentru care am ales pentru modelarea titrării un acid slab şi o bază slabă. Curba obținută din trasarea dependenței pH-ului de volumul de titrant adăugat se numeşte curba de titrare. Din aceasta rezultă un set întreg de alte informații. De exemplu, foarte important pentru realizarea determinărilor cantitative este cunoaşterea volumului de titrant necesar pentru neutralizare (adică atingerea punctului de pH=pOH=7 la 25ºC).

Modelul reacției de titrare porneşte de la scrierea ecuației reacției chimice a titrării unui acid slab HA cu o bază slabă BOH:

$$HA + BOH \rightleftharpoons AB + H_2O$$

Dacă reacția se desfăşoară în apă, trebuie să considerăm influența asupra pH-ului din disocierea moleculelor de apă:

$$HOH \rightleftharpoons HO^- + H^+$$

Procesele de disociere ale acidului, bazei şi sării sunt exprimate de relaţiile:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-,\ BOH \rightleftharpoons B^+ + HO^-,\ AB \rightleftharpoons A^- + B^+$$

Titrarea începe cu adăugarea unei mici cantităţi de bază în acid. În acest moment sunt prezente în soluţie speciile: H^+, HO^-, HA şi A^-. Din ecuaţia de disociere a acidului şi apei rezultă:

$$[H^+]\cdot[A^-] = K_a\cdot[HA],\ [H^+]\cdot[HO^-] = K_w$$

unde [·] este operatorul de concentraţie molară ($[H^+]$ este concentraţia molară), K_a este constanta de aciditate iar K_w este constanta de disociere a apei la temperatura considerată. Dacă se aplică bilanţul de masă pentru acid şi sare, rezultă că C_a, concentraţia analitică a acidului şi respectiv C_s, concentraţia analitică a sării sunt date de:

$$C_a = [HA] + [H^+] - [HO^-],\ C_s = [A^-] - [H^+] + [HO^-]$$

După substituţiile corespunzătoare în ecuaţiile de mai sus, se obţine o ecuaţie de gradul 3 a pH-ului (ecuaţia Brönsted), $[H^+] = x$:

$$x^3 + (K_a+C_s)*x^2 - (K_w+C_x*K_a)*x - K_w*K_a = 0$$

Ecuaţia de mai sus admite o soluţie unică în intervalul (0,1) pentru valori reale ale parametrilor. Ţinând seama că:

$$C_s = C_b*V_x/(V_a+V_x),\ C_x = (C_a*V_a-C_b*V_x)/(V_a+V_x)$$

unde C_b este concentraţia analitică a bazei, V_x este volumul de bază adăugat, C_x concentraţia analitică a acidului după adăugare iar V_a este volumul iniţial de acid. Substituind în ecuaţia Brönsted, aceasta poate fi rezolvată numeric.

La punctul de echivalenţă, se porneşte modelul de la acelaşi punct iniţial şi se consideră toate echilibrele menţionate. La hidroliză mică, $C_s = [A^-] = [B^+]$ aşa că $[H^+] = x$:

$$x = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a \cdot (K_b + C_s)}{K_b \cdot (K_a + C_s)}}$$

După punctul de titrare, prin deduceri similare se obţine că $[H^+] = x$:

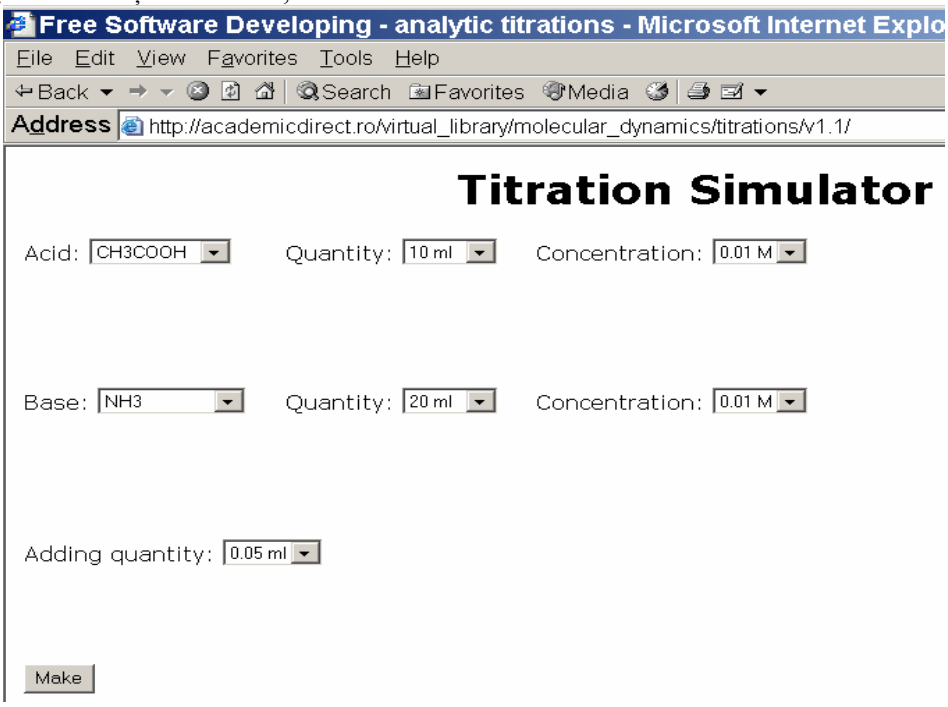
$$x^3+(K_w/K_b+C_x)*x^2-(K_w+C_s*K_w/K_b)*x-K_w^2/K_b = 0$$

unde expresiile lui C_x şi C_s sunt:

$$C_x = (C_b*V_x-C_a*V_a)/(V_a+V_x),\ C_s = C_a*V_a/(V_a+V_x)$$

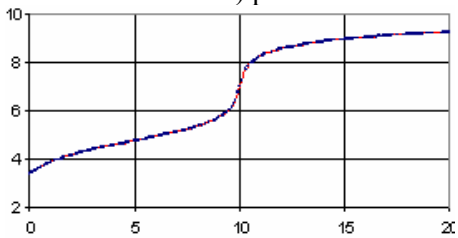
Algoritmul de lucru

1. Se consideră cazul amoniacului, NH_3 ($k_b = 1.79\cdot10^{-5}$) în soluţie şi se titrează cu acidul acetic, CH_3COOH ($k_a = 1.76\cdot10^{-5}$). O remarcă este că NH_3 este un exemplu tipic de bază slabă iar acidul acetic un exemplu tipic de acid slab;
2. Se foloseşte interfaţa HTTP prezentată mai jos de unde se aleg acidul, baza, volumul adăugat, volumele soluţiilor şi concentraţiile acestora;



http://academicdirect.ro/virtual_lybrary/molecular_dynamics/titration/v1.1/

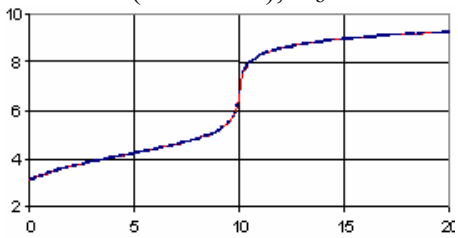
3. Se selectează opţiunile dorite şi se apasă butonul de transmitere a informaţiilor către server (Make);
4. Programul *titration.php* va prelua prin metoda POST aceste date şi va calcula iterativ pentru fiecare cantitate adăugată de titrant (divizând titrantul într-un număr de 200 de volume) şi va calcula coeficienţii ecuaţiilor;
5. Valorile rezultate pentru pH sunt trimise înapoi către navigatorul client sub formă de tabel;
6. Acestea se exportă (de exemplu în Microsoft Excel) pentru a se realiza graficul de titrare:



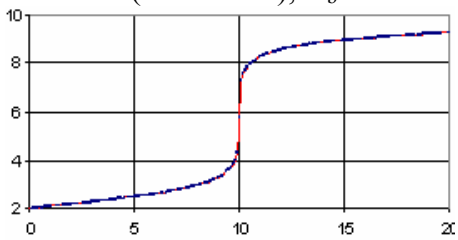
pH = pH(V_x) pentru $K_a = 1.76\cdot10^{-5}$ (HAc), $K_b = 1.79\cdot10^{-5}$ (NH_3)

7. Se vor repeta paşii 1-6 pentru obţinerea următoarelor grafice de variaţie:

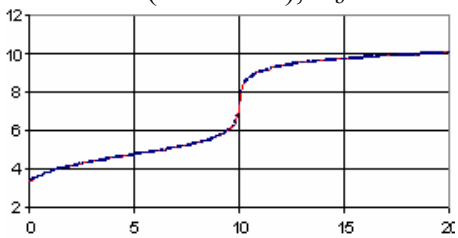
7.1. pH = pH(V_x) pentru $K_a = 6.3\cdot10^{-5}$ (ArCOOH), $K_b = 1.79\cdot10^{-5}$ (NH_3)



7.2. pH = pH(V_x) pentru $K_a = 4.2\cdot10^{-1}$ (Picric acid), $K_b = 1.79\cdot10^{-5}$ (NH_3)

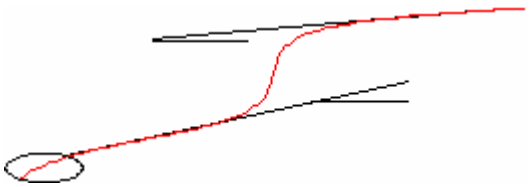


7.3. pH = pH(V_x) pentru $K_a = 1.76\cdot10^{-5}$ (AcCOOH), $K_b = 1.1\cdot10^{-4}$ (AgOH)



Probleme propuse

1. Să se discute aspectul curbei de titrare:



Analiza curbei de titrare

2. Să se modeleze titrarea unei polibaze cu un acid slab
3. Să se modeleze titrarea unui poliacid cu o bază slabă
4. Să se titreze acidul acetic cu hidroxidul de argint

Determinarea densităţii materialelor

Materialele solide granulare sunt deseori utilizate în industria chimică ca materiale prime, produse sau catalizatori. Caracteristicile tehnice de bază pentru materialele solide care determină în mare măsură proprietăţile şi calitatea acestora sunt: dispersia (compoziţia granulometrică), densitatea (reală, aparentă şi în grămadă sau în vrac), suprafaţa specifică, structura porilor.

Dacă aceste caracteristici nu sunt cunoscute este imposibil să se determine parametrii unui proces, să se atingă randamentul scontat sau să se asigure calitatea necesară a produselor.

Densitatea materialelor este un parametru fizic important, fiind în strânsă interdependenţă cu principalii parametri mecanici ai materialelor (solide). Ea se defineşte ca fiind masa unităţii de volum:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (g/cm}^3\text{, kg/m}^3\text{)}$$

În cazul materialelor solide, se pot exprima mai multe densităţi, în funcţie de natura volumului la care se raportează masa materialului. În funcţie de structura lor, toate materialele solide pot fi împărţite în două categorii: materiale compacte şi materiale poroase. Majoritatea materialelor, naturale sau artificiale, sunt poroase. Practic, pot fi considerate ca materiale perfect compacte următoarele: metalele, sticla şi unele materiale din polimeri. La materialele compacte se poate exprima un singur fel de densitate – *densitatea reală* (sau densitatea absolută), deoarece volumul materialului compact reprezintă volumul real (absolut) al solidului. La materialele poroase se poate exprima densitatea reală, definită ca masa raportată la volumul real al materialului şi *densitatea aparentă*, definită ca masa raportată la volumul aparent al materialului:

$$\rho_{reala} = \frac{m}{V_{real}}; \quad \rho_{aparenta} = \frac{m}{V_{aparent}}$$

Volumul real reprezintă volumul ocupat numai de substanţa solidă din material (fără pori). Volumul aparent reprezintă volumul sub care apare corpul, deci cu pori cu tot. Acesta, evident este mai mare decât volumul real deci există relaţiile: $V_a > V$ şi $\rho_a < \rho$. Unele materiale apar sub formă de granule sau pulberi (nisip, pietriş, ciment, ipsos, etc.). Volumul acestor materiale se determină de obicei în vrac şi se numeşte volum în grămadă. *Densitatea în vrac* (grămadă) se defineşte ca fiind masa unităţii de volum a unui material solid granular, luând în considerare şi volumul total al spaţiilor libere (respectiv golurile de aer dintre granule).

Volumul în grămadă este compus din volumul aparent al granulelor de materiale şi volumul golurilor de aer dintre granule: $V_g = V_a + V_{gol}$. Volumul interspaţiilor (golurilor) dintre granule depinde de starea de tasare a materialului, luându-se în considerare situaţiile externe la tasarea materialului şi anume volumul în grămadă în stare afânată (V_{ga}) şi volumul în grămadă în stare îndesată (V_{gi}). La materialele granulare, se pot exprima *densitatea în grămadă în stare afânată* (ρ_{ga}) şi *densitatea în grămadă în stare îndesată* (ρ_{gi}):

$$\rho_{ga} = \frac{m}{V_{ga}}; \quad \rho_{gi} = \frac{m}{V_{gi}}$$

Compactitatea este gradul de umplere al unui corp cu material solid. Ea se exprimă ca raportul dintre volumul real şi volumul aparent al materialului:

$$C = \frac{V_r}{V_a}; \quad V_r = \frac{m}{\rho_r}; \quad V_a = \frac{m}{\rho_a}; \quad C = \frac{\rho_a}{\rho_r}$$

Porozitatea este dată de totalitatea volumului porilor conţinuţi într-un material. Aceasta reprezintă porozitatea totală. Ea este dată de raportul între volumul total de pori şi volumul aparent al materialului.

$$P = \frac{V_p}{V_a}; \quad V_p = V_a - V_r; \quad P = \frac{V_a - V_r}{V_a} = 1 - \frac{V_r}{V_a} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} = 1 - C; \quad P + C = 1$$

Deci, cunoscând densitatea reală şi aparentă a unui material, se pot calcula atât compactitatea cât şi porozitatea acestuia. Se mai defineşte *porozitatea aparentă* ca totalitatea

volumului porilor deschişi (aparenți) ai materialului. Aceasta poate fi determinată practic prin determinarea absorbției de apă a materialului (prin saturare cu apă):

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\frac{m}{V_1}}{\frac{m}{V_2}} = \frac{V_2}{V_1}$$

Se vor folosi pentru determinări piese metalice din pulbere sinterizată, de diferite forme geometrice regulate, silice, cilindri gradați, pahar Berzelius, exsicator de vid, cleşte metalic, baie de parafină, riglă metalică, pâlnie, nisip, diferite pulberi fin măcinate şi piston din sticlă.

Algoritmul de lucru

1. Se determină *densitatea reală* pentru *materiale compacte cu forme geometrice regulate* (ex.: o bilă de rulment):
   1.1. se cântăreşte obiectul;
   1.2. se măsoară obiectul (cu rigla, şubler sau micrometru);
   1.3. se calculează volumul;
   1.4. se exprimă densitatea (relația 1);
2. Se determină *densitatea reală* pentru *materiale compacte cu forme geometrice neregulate* (ex.: o piatră):
   2.1. se cântăreşte obiectul;
   2.2. se foloseşte un cilindru gradat cu apă;
   2.3. se notează volumul de apă V_1;
   2.4. se scufundă obiectul;
   2.5. se notează noul volum V_2 al obiectului + apă;
   2.6. se calculează volumul obiectului (V_2-V_1);
   2.7. se exprimă densitatea (relația 1);
3. Se determină *densitatea aparentă* pentru *materiale poroase cu forme geometrice regulate* (ex.: o piesă metalică din pulbere sinterizată):
   3.1. se cântăreşte proba;
   3.2. se măsoară dimensiunile corpului;
   3.3. se calculează volumul;
   3.4. se exprimă densitatea aparentă (relația 2);
4. Se determină *densitatea aparentă* pentru *materiale poroase cu forme geometrice neregulate* prin *măsurarea volumului de lichid dezlocuit* de material (ex.: o aşchie de lemn cu alcool):
   4.1. se cântăreşte materialul;
   4.2. se introduce într-un pahar cu alcool;
   4.3. paharul se introduce într-un exicator de vid, se porneşte apa de la trompa de vid, iar după 30 minute se scoate;
   4.4. se recântăreşte materialul;
   4.5. se foloseşte un cilindru gradat cu alcool pentru a determina volumul dezlocuit de material;
   4.6. se exprimă densitatea reală şi densitatea aparentă;
5. Se determină *densitatea aparentă* pentru *materiale poroase cu forme geometrice neregulate* prin *metoda parafinării* (ex.: un dop de plută):
   5.1. se cântăreşte proba perfect uscată (m_1);
   5.2. se prinde proba cu un cleşte şi se cufundă într-o baie de parafină topită timp de 1-2 secunde;
   5.3. se prinde cu cleştele din alt loc; se cufundă din nou în parafină (se urmăreşte acoperirea perfectă cu parafină);
   5.4. pelicula de parafină obținută după răcirea probei va împiedica pătrunderea lichidelor în pori;
   5.5. se cântăreşte proba parafinată (m_2);
   5.6. se calculează masa peliculei de parafină (m_2-m_1);

5.7. folosind densitatea parafinei (ρ_p = 0,9g/cm^3) se calculează volumul peliculei de parafină (V_p);
5.8. se determină volumul aparent al probei ca la pasul 4; se calculează densitatea aparentă;
5.9. se calculează compactitatea şi porozitatea (relațiile 5 şi 6);

6. Se determină *densitatea în stare afânată* (ex.: nisip, pulberi, grâu):
   6.1. se cântăreşte un cilindru gradat;
   6.2. se introduce în cilindru până la o înălțime cunoscută (ex.: 10 cm) granule din probă fără a se tasa;
   6.3. se nivelează cu o riglă metalică;
   6.4. se cântăreşte şi prin diferență cu masa vasului gol se obține masa de probă;
   6.5. se calculează densitatea în stare afânată (relația 4);
7. Se determină *densitatea în stare îndesată* (ex.: nisip, pulberi, grâu):
   7.1. se cântăreşte un cilindru gradat;
   7.2. se introduce în cilindru până la o înălțime cunoscută (ex.: 10 cm) granule din probă în 3 reprize; după fiecare repriză materialul se compactează prin baterea vasului de masă, prin vibrare şi prin îndesare cu un piston de sticlă;
   7.3. se nivelează cu o riglă metalică;
   7.4. se cântăreşte şi prin diferență cu masa vasului gol se obține masa de probă;
   7.5. se calculează densitatea în stare îndesată (relația 4).

Interpretarea rezultatelor

Se exprimă datele în unități S. I. (kg/m^3) şi se introduc într-un tabel de forma:

Nr	Material	$\rho_{reală}$	$\rho_{aparentă}$	$\rho_{afânată}$	$\rho_{îndesată}$	Observații

Întrebări

1. Care sunt caracteristicile de bază a materialelor solide care determină proprietățile şi calitate a acestora?
2. Ce se înțelege prin densitate în vrac a unui material solid?
3. Care este diferența între densitatea în vrac afânat şi densitatea în vrac compact a unui material solid?
4. Cum se determină porozitatea unui material?

Analiza de sedimentare

Analiza de sedimentare serveşte la determinarea dimensiunilor particulelor dintr-o emulsie sau suspensie, ca şi la stabilirea distribuției particulelor de diferite dimensiuni într-un sistem poli-dispers. Metoda urmăreşte viteza de depunere în câmp gravitațional a particulelor fazei disperse, prin măsurarea timpului de depunere, a înălțimii stratului de suspensie din care are loc depunerea, a greutății sedimentului depus. Asupra unei particule considerate sferice care se depune acționează forța gravitațională F şi forța de rezistență vâscoasă a mediului, F_s, care i se opune, ea fiind dată de legea lui Stokes:

$$F = \frac{4\pi r^3}{3}(\rho_2 - \rho_1)g\,,\ F_s = 6\pi r\eta v$$

unde r - raza particulei, ρ_1 - densitatea mediului de dispersie, ρ_2 - densitatea fazei disperse, g - accelerația gravitațională, η - coeficientul de vâscozitate al mediului, şi v - viteza particulei.

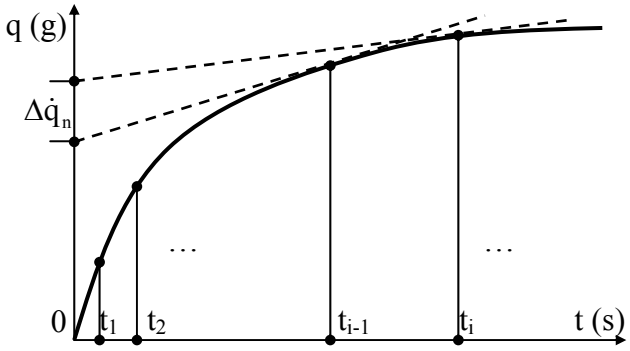
La început $F > F_s$ şi mişcarea particulei este accelerată; datorită creşterii vitezei, F_s creşte până ce egalează forța gravitațională, după care mişcarea particulei devine uniformă, cu viteza constantă dedusă din relațiile de mai sus:

$$v = \frac{2}{9}\frac{\rho_2 - \rho_1}{\eta} g r^2$$

Dacă timpul de depunere a unei particule este t, iar înălțimea de la care se depune este H, viteza se poate aproxima prin H/t, astfel încât putem scrie (C este constantă pentru un sistem dat, este numită constantă de sedimentare):

$$r = \sqrt{\frac{H}{Ct}}\ ,\ C = \frac{2}{9}\frac{\rho_2 - \rho_1}{\eta} g$$

Într-un sistem poli-dispers, măsurând viteza de sedimentare a fiecărei fracțiuni, se pot calcula razele diferitelor fracțiuni. În metoda gravimetrică, se măsoară viteza de depunere a sedimentului pe talerul unei balanțe hidrostatice. Notând greutatea sedimentului (q) în funcție de timp (t) se obține o curbă de sedimentare q = q(t), de forma:

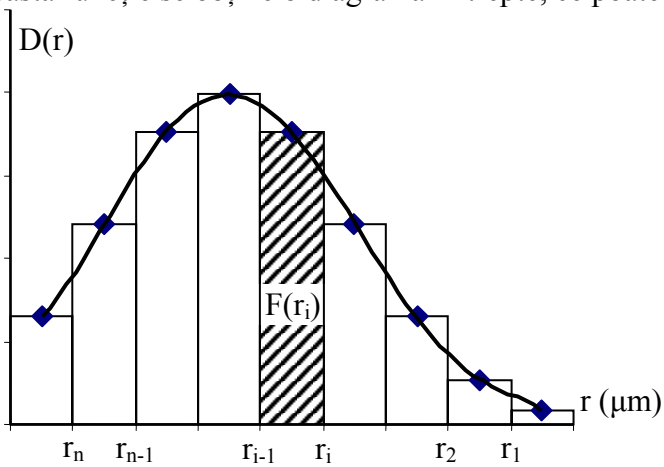


Curba de sedimentare

În porțiunea inițială, graficul este liniar (depunerea fracțiunii de particule cu rază maximă), apoi panta scade până la un palier orizontal, la sfârşitul sedimentării. Greutatea fracțiunilor se obține ducând tangente în diferite puncte (la timpul t_0, t_1, ..., t_n) la curba de sedimentare; fie intersecțiile lor cu axa ordonatelor: q_1, q_2, ..., q_n. Fracțiunea care sedimentează în intervalul de timp Δt_i (între t_{i-1} şi t_i) va avea razele particulelor în intervalul Δr_i (între r_{i-1} şi r_i), razele calculate din relația de mai sus şi greutatea $\Delta q_i = q_i - q_{i-1}$, dată de segmentul de pe axa ordonatelor limitat de cele două tangente duse în punctele corespunzătoare lui t_{i-1} şi t_i. Numărul tangentelor se alege în funcție de numărul de fracțiuni în care dorim să împărțim sistemul. De obicei valorile q se exprimă în procente din greutatea totală a sedimentului. Pentru a obține curba diferențială de repartiție se raportează greutatea fiecărei fracțiuni la intervalul de raze al particulelor sale:

$$F(r)_i = \frac{(\Delta q)_i}{(\Delta r)_i}$$

Reprezentând grafic această funcție se obține o diagramă în trepte, ce poate avea forma:



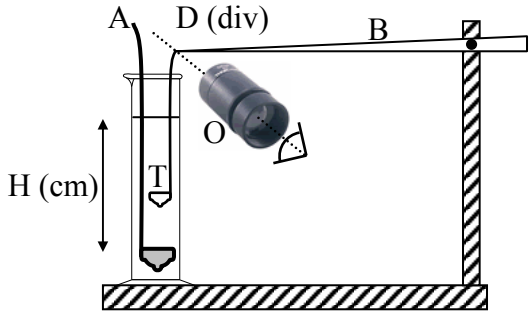
Curba de distribuție a fracțiunilor

Unind mijloacele laturilor superioare ale dreptunghiurilor, rezultă curba diferențială de repartiție, ea poate avea un maxim, ce corespunde fracțiunii predominante din sistem, sau mai multe maxime. F(r) este funcția de repartiție în greutate; din aceasta se pot obține şi alte funcții de repartiție şi anume: în număr relativ de particule din diferite fracțiuni, N(r) şi în suprafață relativă a particulelor din diferite fracțiuni, S(r). Ele se pot calcula ținând seama că masa relativă a fractiunii

cu particule având raze în intervalul Δr este $F(r)\cdot\Delta r$, iar numărul de particule din aceeaşi fracţiune este $N(r)\cdot\Delta r$:

$$F(r)\Delta r = \frac{4\pi r^3}{3}\rho_2 N(r)\Delta r\,,\ N(r) = \frac{3}{4\pi r^3\rho_2}F(r),\ S(r) = 4\pi r^2 N(r) = \frac{3}{r\rho_2}F(r)$$

Se va folosi o balanţă Figurovski compusă dintr-un balansoar de sticlă sau oţel inoxidabil B, de care se leagă printr-un fir un taler T pe care se va aduna sedimentul (carbonat de calciu sau praf de cretă). Talerul se introduce într-un cilindru cu apă distilată şi suspensia de analizat. Ocularul O permite citirea deplasării D în diviziuni a capătului balansoarului B. Înălţimea H a coloanei de suspensie deasupra talerului (se citeşte cu o riglă gradată) trebuie să fie de 30-60 cm pentru suspensii grosiere ($r \approx 10^{-3}$ cm) şi de 3-4 cm la cele fine ($r \approx 10^{-4}$ cm). Se lucrează cu suspensii diluate (0.5-0.0001%), căci la concentraţii mai mari se produce coagularea ortocinetică, prin care se depun simultan particule de diferite mărimi.



Balanţa Figurovski

Algoritmul de lucru

1. Se amestecă bine suspensia de analizat (carbonat de calciu) cu ajutorul agitatorului A;
2. Se introduce în suspensie talerul T, aşezat într-o poziţie cât mai centrală în cilindru şi se agaţă firul acestuia de cârligul balansoarului B; imaginea reperului se va fixa la început în partea inferioară a scării, căci se va fixa la începutul (imaginea răsturnată) scării de diviziuni;
3. Se porneşte cronometrul şi se notează timpul la care oscilaţiile balansoarului încetează;
4. Se notează poziţia reperului citită la micrometrul ocular O;
5. Se va citi diviziunea de pe ocular la intervale de 20-30 s până când balansoarul B nu se mai deplasează la citiri repetate timp de 15 min;
6. Se măsoară înălţimea H cu o riglă gradată.

Interpretarea rezultatelor

1. Greutatea fracţiunilor se va da în procente din greutatea totală a fazei disperse.
2. Numărul total de diviziuni (citite la micrometru ocular) cu care s-a deplasat reperul în cursul determinării fiind proporţional cu greutatea întregului sediment, care se ia egală cu 100;
3. Se calculează greutatea procentuală (q%) a sedimentului depus până la fiecare moment t. Datele se înscriu într-un tabel (Timpul(s)/Diviziuni din ocular/q(%)) şi pe baza lor se trasează curba de sedimentare $q = q(t)$;
4. Pe curbă se iau cel puţin 6 puncte, mai ales în regiunea de curbură maximă; primul se plasează la sfârşitul porţiunii liniare iniţiale, iar ultimul acolo unde începe palierul orizontal. Prin puncte se duc tangente la curbă, intersecţiile lor cu axa ordonatelor dând segmentele Δq_1, Δq_2, ..., Δq_n egale cu greutăţile procentuale ale diferitelor fracţiuni;
5. Se calculează constanta C folosind valorile ρ şi η pentru mediul de dispersie (apa) luate din tabele, pentru temperatura de lucru. Densitatea fazei disperse este 2.7 g/cm^3 ($CaCO_3$ precipitat) şi 2.4 g/cm^3 (Cretă);
6. Se calculează apoi razele particulelor r_0, r_1, ..., r_n care se înscriu într-un tabel (Timp(s)/r(cm)/q(%)/Δr(cm)/Δq(%)/F(r);
7. Pentru aceste valori se calculează F(r) (ecuaţia 6) şi se reprezintă curba diferenţială de repartiţie.

8. De asemenea se vor trasa curbele N(r) şi S(r), trăgându-se concluzii cu privire la sistemul dispers analizat.

Vâscozitatea apei la diferite temperaturi (10^{-3} kg·m^{-1}·s^{-1})

0ºC	20ºC	100ºC
1.786	1.002	0.283

Întrebări

1. Ce este curba de sedimentare?
2. Cum se obţine şi ce reprezintă curba diferenţială de repartiţie?
3. Cum se calculează razele fracţiunilor sedimentate?
4. Ce este raza cea mai probabilă?
5. Ce concluzie se poate trage dacă curba de repartiţie prezintă două maxime?

Determinarea concentraţiei critice micelare a unei substanţe tensioactive

Substanţele tensioactive (agenţi activi de suprafaţă, surfactanţi) sunt substanţe larg folosite în tehnică şi gospodărie, ca detergenţi, emulgatori (dispersanţi, spumanţi), agenţi de umectare sau de solubilizare. Ele sunt de obicei substanţe organice sintetice, capabile datorită structurii lor să micşoreze tensiunea superficială a lichidelor, de obicei a apei. Acţiunea lor se datorează structurii difile a moleculei, care conţine o catenă de hidrocarbură hidrofobă (lipofilă) şi o grupă funcţională, ionizată sau polară, hidrofilă. Lauril – sulfatul de sodiu (dodecil – sulfatul de sodiu) este o astfel de combinaţie, având formula:

$$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-O-SO_3^-Na^+$$

El se obţine prin esterificarea alcoolului lauric:

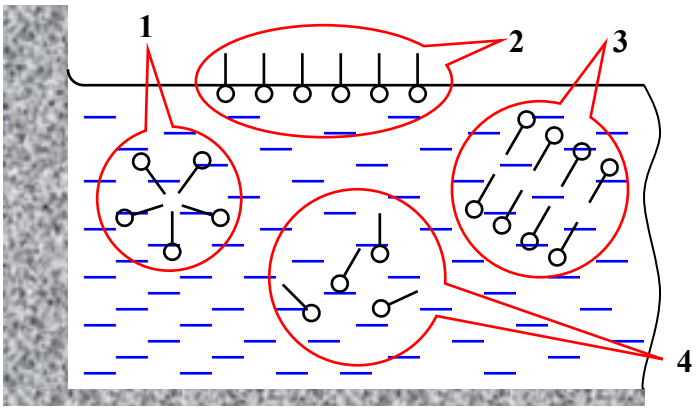
$$CH_3-(CH_2)_{11}-OH$$

cu acid sulfuric şi reacţia sulfatului acid de lauril astfel obţinut cu NaOH. Substanţele tensioactive se pot caracteriza prin valoarea H.L.B. calculată după formula:

$$\text{H.L.B.} = \sum a + nb + 7$$

unde $\sum a$ este numărul de grup al părţii hidrofile a moleculei, b numărul de grup al radicalilor $-CH_2-$ sau $-CH_3-$ iar n este numărul atomilor de carbon din moleculă. Substanţele cu valoare HLB mai mică decât 10 caracterizează substanţe cu caracter predominant lipofil, mai uşor solubile în lichide nepolare (uleiuri), iar valori peste 10 indică un caracter hidrofil al substanţei, care va fi mai uşor solubilă în apă. Numărul de grup pentru $-O-SO_3^-Na^+$ este 38.7 iar b are valoarea –0.475, astfel că HLB este 40 pentru laurisulfat de sodiu (LSS), o valoare foarte ridicată, indicând un puternic caracter hidrofil al substanţei. Pe măsură ce creşte concentraţia soluţiei unei substanţe tensioactive, moleculele (ionii) substanţei, care la început se concentrează la interfaţa soluţie/aer, încep să se orienteze şi în catenele de hidrocarbură şi suprafaţa exterioară din grupele hidrofile ionizate. La concentraţii mai mari predomină micele lamelare. Micelele seamănă prin structură, dimensiuni şi proprietăţi cu particulele coloidale, astfel de sisteme fiind numite uneori coloizi de asociaţie. Grupele hidrofile sunt reprezentate prin sfere iar lanţurile hidrocarbonate liofobe sunt reprezentate prin bastonaşe. Aceste bastonaşe sunt mobile.

Concentraţia la care începe formarea micelelor este numită *concentraţie critică micelară*, CCM. Formarea micelelor poate fi pusă în evidenţă prin urmărirea unor proprietăţi fizice ale soluţiilor, care au o variaţie caracteristică la CCM. CCM este mai mică atunci când radicalul lipofil este mai lung, căci atunci cresc în intensitate forţele Van der Waals care cauzează asocierea moleculelor în micele. Ea poate fi apreciată din formule de tipul: lg(CCM) = B – nA, unde B şi A sunt constante; pentru alchilsulfaţi A = 0.275 şi B = 1.26. Cunoaşterea CCM este importantă în practică, deoarece eficienţa soluţiilor de substanţe tensioactive începe când concentraţia lor depăşeşte CCM. Emulsiile cele mai stabile se obţin în preajma CCM.

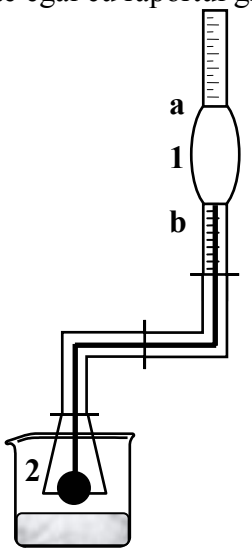


Asociaţii micelare (1- micele sferice, 2- micele peliculare, 3- micele lamelare, 4- sistem coloidal sub concentraţia micelară critică CMC)

Se va măsura tensiunea superficială a unor soluţii apoase de LSS, urmărind variaţia acestei mărimi cu concentraţia. Concentraţia critică micelară corespunde minimului acestei curbe. Pentru măsurarea tensiunii superficiale se va folosi *metoda stalagmometrică*. Stalagmometrul este un tub de sticlă îndoit de două ori în unghi drept, care are pe porţiunea mai lungă o umflătură sferică 1, cu capacitatea de câţiva ml, şi care este prevăzut la capătul inferior 2, şlefuit plan, cu o mică deschidere. Când lichidul se scurge din stalagmometru prin deschiderea 2, se formează o picătură, care se măreşte treptat şi care de desprinde numai când greutatea ei depăşeşte tensiunea superficială. Această tensiune este aproximativ proporţională cu greutatea picăturilor. Pentru două lichide diferite, studiate la acelaşi stalagmometru, se poate deci scrie :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{G_1}{G_2}$$

adică raportul tensiunilor superficiale este egal cu raportul greutăţilor picăturilor.



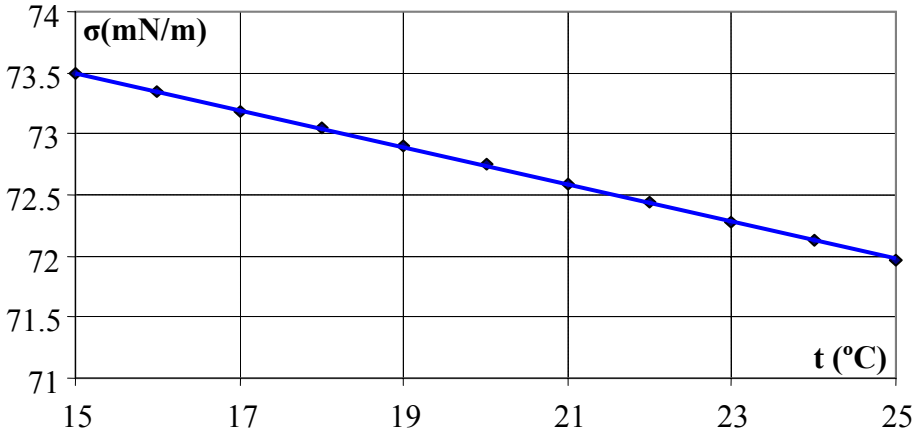
Stalagmometru

Notând cu V volumul cuprins între reperele a şi b şi ρ_1, respectiv ρ_2 densităţile celor două lichide, iar cu n_1 şi n_2 – numărul de picături de lichid din volumul V (g fiind acceleraţia gravitaţională, putem scrie:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{V\rho_1 g}{n_1}; \frac{V\rho_2 g}{n_2} = \frac{\rho_1 n_2}{\rho_2 n_1}; \sigma_2 = \sigma_1 \frac{\rho_2 n_1}{\rho_1 n_2}$$

de unde se poate calcula tensiunea superficială a unuia dintre aceste lichide, dacă se cunoaşte cea a celuilalt. De obicei se măsoară tensiunea superficială relativă, luându-se ca etalon (în special pentru soluţii apoase) cu 1 fiind notată apa.

Tensiunea superficială a apei pentru câteva temperaturi apropiate de cea a camerei este redată în graficul de mai jos. Pentru cazul în care între reperele a şi b volumul de lichid scurs nu cuprinde un număr întreg de picături, există gradaţii care permit aprecierea fracţiunilor de picătură.



Dependența tensiunii superficiale a apei de temperatură

Algoritmul de lucru

1. Se prepară o soluție (S1) de LSS 0.01 M prin dizolvarea cantității calculate de substanță (cântărită la balanța analitică) în 100 ml apă;
2. Folosind soluția (S1) de la pasul 1 se prepară soluțiile S2-S5 folosind rețeta din următorul tabel:

Amestec	S2	S3	S4	S5
Soluție S1 (ml)	8	6	4	2
Apă distilată (ml)	2	4	6	8

3. Se calculează concentrațiile soluțiilor S2-S5;
4. Se consideră şi „soluția” S6, o probă de apă distilată;
5. Pentru fiecare soluție de la S6 la S1 (începând cu S6) se repetă paşii:
   5.1. Se clăteşte stalagmometrul cu soluție;
   5.2. Se introduce soluția în stalagmometru până la partea superioară a acestuia;
   5.3. Se aşteaptă ca nivelul superior să ajungă în dreptul reperului a al stalagmometrului;
   5.4. Se numără picăturile care cad la scurgerea volumului cuprins între reperele a şi b;

Interpretarea rezultatelor

1. Rezultatele experimentale se prelucrează şi se trec într-un tabel de forma:

c (mol/l)	n (picături)	σ (mN/m)	CCM_{exp} (mol/l)	CCM_{teor} (mol/l)

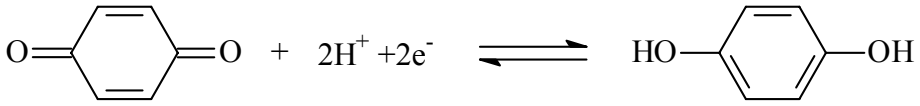
2. Se reprezintă grafic curba σ = f(c) şi se determină CCM. Se compară valoarea obținută cu cea calculată din formulă.

Întrebări

1. Cum se clasifică coloizii?
2. Cum se prepară coloizii?
3. Care este originea stabilității coloizilor?
4. Cum se formează micelele coloidale?
5. Dați exemplu de o proprietate de soluție care este afectată de coloizii prezenți în aceasta.

Determinarea pH-ului cu electrodul de chinhidronă

Valoarea pH-ului reprezintă o caracteristică importantă a soluţiilor, fiind o măsură a caracterului lor acid sau bazic. El se defineşte prin relaţia: pH = -lg [H^+]. pH-ul poate fi determinat prin metode colorimetrice (cu ajutorul indicatorilor de pH) sau potenţiometrice. O serie de electrozi pot fi folosiţi la astfel de determinări, întrucât potenţialul lor depinde de pH-ul soluţiei în care sunt introduşi (electrodul de hidrogen, de stibiu, de sticlă, de chinhidronă). Aceasta din urmă prezintă anumite avantaje: este uşor de realizat, are un potenţial reproductibil şi care se stabileşte rapid. Electrodul de chinhidronă constă dintr-o lamă de platină lucioasă (un fir sau o placă), care se scufundă în soluţia de cercetat, la care se adaugă un vârf de spatulă de chinhidronă (obţinută prin amestecare echimoleculară a chinonei şi hidrochinonei). Lama de platină ia foarte repede potenţialul sistemului redox care apare datorită procesului electrochimic:



chinona *hidrochinona*

Acest potenţial este dat de expresia:

$$\varepsilon_{ch} = \varepsilon_o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[C_6H_8O_2]\cdot[H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]} = \varepsilon_o + 0.058\lg[H^+]$$

deoarece $[C_6H_4O_2] = [C_6H_4(OH)_2]$ în chinhidronă.

În expresia (2), ε_o este potenţialul standard al electrodului de chinhidronă, într-o soluţie normală de ioni de hidrogen; acasta depinde de temperatură; între 0 şi 37°C, această variaţie este dată de relaţia:

$$\varepsilon_o = 0.7175 - 0.00074\cdot T \text{ [V]}, \text{ pH} = \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_{ch}}{0.058}$$

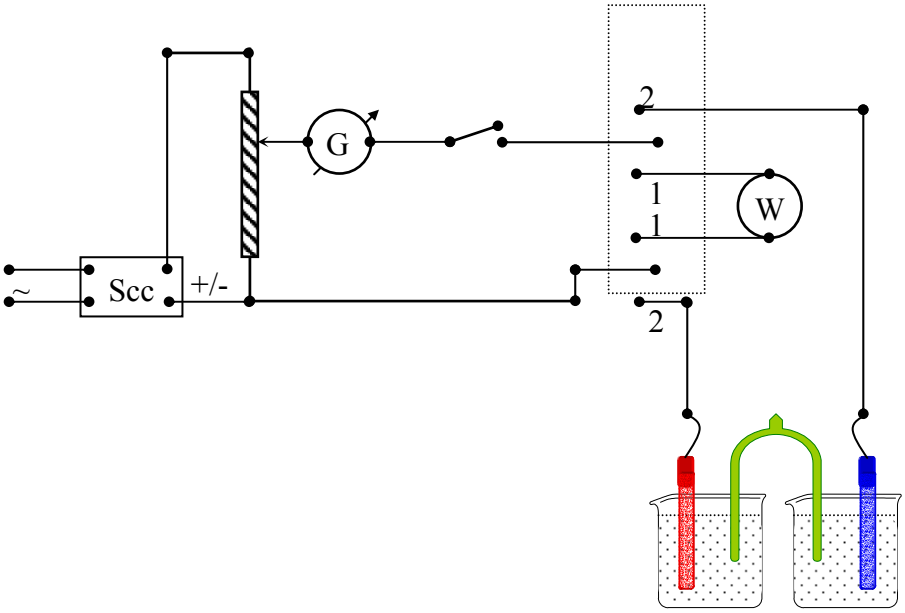
în care T este temperatura de lucru în °C. În vederea determinării potenţialului, electrodul de chinhidronă se asociază cu un electrod de calomel, prin intermediul unui sifon umplut cu soluţie de KCl saturată. În pila astfel formată, electrodul de chinhidronă reprezintă polul pozitiv, iar electrodul de calomel, polul negativ.

Forţa electromotoare a acestei pile este diferenţa celor două potenţiale şi:

$$E = \varepsilon_{ch} - \varepsilon_{cal}, \text{ pH} = \frac{\varepsilon_0 - E - \varepsilon_{cal}}{0.058}$$

Pentru determinări se poate folosi un montaj de măsurare a forţei electromotoare prin metoda compensaţiei (Poggendorf, Du Bois, Raymond), adică în condiţii în care pila studiată nu generează nici un curent. Schema de principiu a instalaţiei de măsură se redă în fig. 1. Pe rezistenţa potenţiometrică AB, care poate fi un fir calibrat de lungime L (de ex. 1m), întins pe planşeta gradată în mm, se stabileşte o diferenţă de potenţial constantă şi bine determinată, cu ajutorul unei surse auxiliare cu tensiune la borne V. Pila a cărei forţe electromotoare E_X dorim să o determinăm se leagă în opoziţie, împreună cu un instrument de zero (galvanometru sau electrometru capilar). Prin deplasarea cursorului C de-a lungul firului calibrat, se va găsi o poziţie C_X pentru care prin galvanometrul G nu trece curent. În acest moment, forţa electromotoare a pilei de studiat este compensată de căderea de potenţial de pe porţiunea de fir $AC_X = L_X$; rezistenţa firului fiind proporţională cu lungimea sa. Tensiunea exterioară provine de la un acumulator sau un redresor şi nu este riguros constantă. De aceea, firul potenţiometric se calibrează cu ajutorul unui element etalon, de obicei pila Weston. Introducând în circuit această pilă în locul lui E_X, în momentul compensării:

$$E_X = V\frac{L_X}{L}, \; E_W = V\frac{L_W}{L}, \; \frac{E_X}{E_W} = \frac{L_X}{L_W}$$



Montajul experimental pentru măsurarea forței electromotoare

Algoritmul de lucru

1. Se poziționează comutatorul 1-2 pe poziția 1;
2. Se calibrează cu ajutorul unei pile Weston firul potenționetric (se mişcă cursorul pe firul potențiometric astfel încât acul miliampermetrului legat la puntea Weston să indice 0);
3. Se citeşte valoarea poziției cursorului pe firul potențiometric (L_W);
4. În paharul cu electrodul de Pt se introduce soluția de CH_3COONa la care se adaugă un vârf de spatulă de chinhidronă;
5. Se poziționează comutatorul 1-2 pe poziția 2;
6. Se mişcă cursorul pe firul potențiometric astfel încât acul miliampermetrului să indice 0;
7. Se citeşte valoarea poziției cursorului pe firul potențiometric (L_1);
8. Se înlocuieşte soluția de CH_3COONa cu soluție de H_2SO_4 la care se adaugă un vârf de spatulă de chinhidronă;
9. Se citeşte valoarea poziției cursorului pe firul potențiometric (L_2);

Interpretarea rezultatelor

1. Din valorile L şi L_W măsurate se calculează forța electromotoare a pilei: electrod de chinhidronă - electrod de calomel, E:

$$E = E_W \frac{L}{L_W}$$

2. Se calculează de aici potențialul electrodului de chinhidronă, ε_{ch} şi pH-ul soluției, pe baza valorii pH obținute, se va indica ce caracter are soluția cercetată;
3. La 20°C, electrodul saturat de calomel are potențialul ε_{cal} = 0,2488 V, iar forța electromotoare a elementului etalon Weston este E_W = 1.0183 V.
4. Datele experimentale şi rezultatele calculelor se introduc într-un tabel de forma:

Soluția	L_W (cm)	L (cm)	E (V)	ε_{ch} (V)	pH	Caracterul soluției

5. Se va evalua eroarea în determinarea pH-ului.

Întrebări de control

1. Cum se defineşte pH-ul?
2. Prin ce valori ale pH-ului, $[H^+]$ şi $[OH^-]$ se caracterizează soluțiile acide, bazice şi neutre?
3. Ce este un electrod şi cum se calculează potențialul de electrod?
4. Din ce este format electrodul de chinhidronă?
5. Cum depinde potențialul electrodului de chinhidronă de pH?

6. Ce montaj se foloseşte pentru determinarea potenţialului electrdului de chinhidronă?
7. Care este principiul metodei compensaţiei?

Gravimetria şi volumetria cuprului

Gravimetria este o metodă chimică de determinare a cantităţii dintr-un anumit element sau compus bazată pe reacţia stoechiometrică a acestuia cu un reactiv de precipitare. În tabelul 1 sunt date câteva exemple de condiţii de precipitare anorganice tipice:

Tabelul 1. Câteva condiţii de precipitare anorganice

Element	Precipitant	Precipitat	Agent spălare	T (°C) calcinare	Forma calcinată
Ag	HCl	AgCl	HNO_3	150	AgCl
Al	NH_3	$Al(OH)_3$	NH_4Cl	1200	Al_2O_3
Ba	H_2SO_4	$BaSO_4$	H_2O	800	$BaSO_4$
Bi	KCl	BiOCl	H_2O	110	BiOCl
Br, Cl, I	$AgNO_3$	AgBr, Cl, I	HNO_3	110	AgBr, Cl, I
Ca	$(NH_4)_2C_2O_4$	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	H_2O	950	CaO
F	$Pb(NO_3)_2$+HCl	PbClF	Alcool	130	PbClF
Fe	NH_3	$Fe(OH)_3$	NH_3	1000	Fe_2O_3
Hg	H_2S	HgS	H_2O	<100	HgS
K	H_2PtCl_6	K_2PtCl_6	Alcool	<270	K_2PtCl_6
K	$HClO_4$	$KClO_4$	Ac-Et	<650	$KClO_4$
Mg	$NH_4H_2PO_4$	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	NH_4NO_3	1050	$Mg_2P_2O_7$
P	$MgSO_4$+ $(NH_4)_2SO_4$	$MgNH_4PO_4$	NH_4NO_3	1050	$Mg_2P_2O_7$
Pb	H_2SO_4	$PbSO_4$	H_2O	600	$PbSO_4$
S	$BaCl_2$	$BaSO_4$	H_2O	800	$BaSO_4$
Sn	HNO_3	$SnO_2 \cdot nH_2O$	H_2O	1100	SnO_2
M. Trnaz., Zr, Hf, ...	$(NH_4)_2HPO_4$ $H_2C_2O_4$	$MHPO_4$ $M_x(C_2O_4)_y$	NH_4NO_3 H_2O	1000 1000	$M_2P_2O_7$ MO_2; M_2O_3

În tabelul 2 sunt redaţi câţiva precipitanţi organici tipici:

Tabelul 2. Precipitanţi organici

Element	Mediu	Precipitant	Precipitat	T (°C) calcinare	Forma calcinată
Al, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Hf, Fe, In, Hg, Mo, Ni, Nb, Pd, Ag, Ta, Ti, Th, W, U, Zn, Zr	pH=4.5	8-Hidroxichinolină	$ML_{4,3,2}$	130 >1000	$ML_{4,3,2}$ M_xO_y
Al, Be, Bi, Cd, Cu, Ga, Hf, Fe, In, Mg, Mn, Hg, Nb, Pd, Se, Ta, Ti, Th, U, Zn, Zr, Met. rare	NH_3				
Ni		Dimetilglioximă	ML_2	150	ML_2
Pd	Acid				
Co		1-Nitrozo-2-naftol	ML_2	900	M_xO_y
Fe, Hg, Nb, Ta, W, Zr	Puternic Acid	Cupferon	ML_3	>1000	
Sb, Bi, Ga, Fe, Mo,	Slab				

Pd, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr, Met. rare	acid				
Al	Neutru				
Zn, Co, Pb		Acid antranilic	ML_2		
Cu, Cd, Ni	HAc			<225	ML_2
Cu	NH_3	Benzoxidioximă	ML	<1000	ML
Cs, K, Rb, Ag, Tl	A-B	TF-Borat de Na		<250	
$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-	Acide	Clorură de TFA		<225	

Iodometria este o metodă de determinare gravimetrică comună pentru mai multe metale (Ag, Bi, Cu, Hg, Pb) şi se bazează pe solubilitatea redusă a acestora. În tabelul 3 sunt redate valorile produselor de solubilitate:

Tabelul 3. Produsele de solubilitate pentru câteva ioduri

Substanța	AgI	BiI_3	CuI	Hg_2I_2	PbI_2
P_s	$8.3\cdot10^{-17}$	$8.1\cdot10^{-19}$	$1.4\cdot10^{-12}$	$4.7\cdot10^{-29}$	$6.7\cdot10^{-9}$

Solubilitatea acestor precipitate este influențată de echilibrul $I_2/2I^-$; echilibrul se poate deplasa în sensul formării de I_2 prin adăugarea de KI. Aceasta formează şi un complex cu I_2 conform reacției: $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$. Prezența acestui complex duce la mărirea solubilității precipitatelor de ioduri metalice. Potențialul normal redox al sistemului iod-iodură ($I_2/2I^-$) este ε_0 = +0.62V şi nu depinde de pH. Toate sistemele redox cu potențial mai pozitiv vor elibera iod elementar (de culoare galbenă) din soluțiile de iodură, iar cele cu potențial mai negativ vor reduce iodul la ioni I^-. Prin determinare cantității de iod elementar apărut sau dispărut din soluție, se poate determina cantitatea de oxidant sau reducător care a participat la reacția cu sistemul $I_2/2I^-$. Iodul elementar, greu solubil în apă, este menținut în soluție cu ajutorul unui exces de iodură de potasiu, KI, cu care formează un complex. Titrarea care se bazează pe reacția iod-iodură se numeşte *titrare iodometrică.* Punctul de echivalență (sfârşitul titrării) în titrarea iodometrică se pune în evidență prin adăugarea unei soluții de *amidon* cu care iodul elementar formează un compus de adiție (*clatrat*) puternic colorat în albastru. Reacția cu amidonul este foarte sensibilă. Amidonul se adaugă numai spre sfârşitul titrării, când concentrația iodului este scăzută şi soluția a ajuns la culoarea galben deschis, deoarece la concentrații mai mari de iod, amidonul poate precipita incluzând o cantitate de iod, ceea ce face ca virajul culorii să nu mai fie suficient de net.

Se va determina cantitatea de cupru aflată în soluție prin metoda iodometrică. Ionii de Cu^{2+} din soluție se tratează cu KI, când se formează iodura de cupru greu solubilă, conform reacției:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI + I_2$$

Cu ajutorul unei biurete se efectuează titrarea iodului elementar rezultat în urma reacției (volumetrie), conform reacției:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Se filtrează precipitatul de CuI din ecuația (2) şi se cântăreşte (gravimetrie)şi se compară cele două valori obținute şi se calculează eroarea de determinare.

Algoritmul de lucru

1. Se cântăreşte o probă ce conține ioni de cupru (aproximativ 1 g sulfat de cupru sau echivalentul);
2. Se dizolvă proba într-o cantitate corespunzătoare de apă (25 ml);
3. Se prepară o soluție de KI de concentrație 0.2 M (3.3 g KI în 100 ml H_2O);
4. La soluția de Cu^{2+} se adaugă o cantitate de soluție de KI volumetric suficientă pentru a forma precipitatul de CuI şi a elibera iodul; să se calculeze această cantitate pe baza reacției stoechiometrice (2);
5. Se prepară soluția de $Na_2S_2O_3$ de normalitate şi titru cunoscute (0.1 N);
6. Se titrează iodul din amestecul de reacție (2) cu $Na_2S_2O_3$; coloraţie galben deschis; se adaugă ~1 cm^3 soluție de amidon, obținându-se o coloraţie albastră; se continuă titrare până la decolorarea completă a soluției; se notează volumul de titrant; se calculează cantitatea de titrat;
7. Se filtrează soluția obținută (la trompa de apă);

8. Se usucă precipitatul (în etuvă);
9. Se cântăreşte precipitatul uscat rezultat şi se cântăreşte o hârtie de filtru identică cu cea folosită la filtrare; se obține astfel masa de precipitat (CuI); fie aceasta m_{CuI}.

Interpretarea rezultatelor

1. Fie V_1 volumul de titrant $Na_2S_2O_3$ de concentrație molară C_{M1}. Cantitatea de iod (în moli) titrată este $n_{I2} = V_1 \cdot C_{M1}/2$;
2. Cantitatea de cupru (în moli) care a reacționat conform reacției (2) pentru a forma iodul elementar este $n_{Cu2+} = V_1 \cdot C_M$;
3. Cantitatea de cupru din iodura de cupru se obține din $n_{Cu} = m_{CuI}/M_{CuI}$, M_{CuI} – masa molară;
4. Se dă masa molară a tiosulfatului de sodiu ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), $M_{Na2S2O3 \cdot 5H2O}$ = 398 g/mol.

Probleme

1. Se tratează 100 ml soluție de $CuCl_2$ cu hidrogen sulfurat şi se obțin, după filtrare şi uscare 5.5 g CuS. Care a fost concentrația soluției în g $CuCl_2$/l? (R: 78.4 g $CuCl_2$/l).
2. Se dă o soluție 20% H_2SO_4 cu d = 1.2 g/cm^3. Câți ml din această soluție sunt necesari pentru a prepara 100 ml soluție 0.1 N? (R = 2.04 ml).

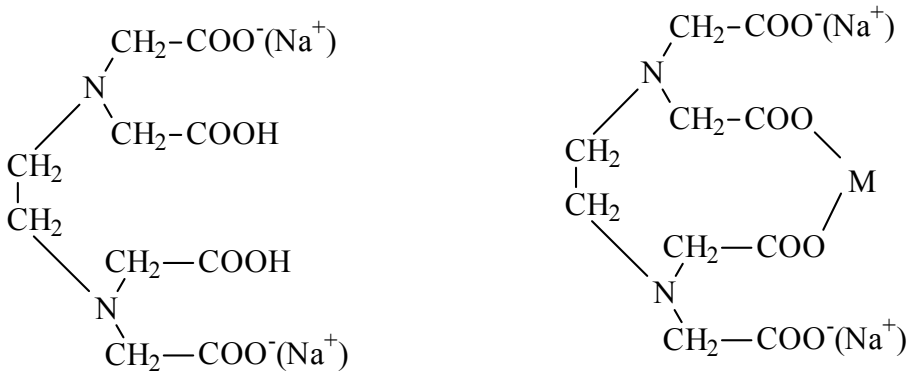
Complexare

Complexometria (sau *chelatometria*) se bazează pe formarea unor complecşi ai metalelor cu acizi policarboxilici sau poliamine şi este o metodă perfecționată după 1940. În timpul adăugării titrantului în soluția de probă se formează un complex stoechiometric solubil şi nedisociat. Tehnicile prin care se realizează această operație sunt tipice pentru procedeele de titrare volumetrică. Metoda generală are 3 puncte principale: alegerea unui agent de chelatizare adecvat, alegerea condițiilor experimentale care conferă o titrare optimă (controlul pH-ului şi prezența liganzilor competitivi) şi alegerea unei metode adecvate pentru detectarea punctului de echivalență. Titrările de complexare îmbină avantajele şi dezavantajele pe care le au metodele de titrare în general şi formarea complecşilor: produsul reacției (un complex) este nedisociat, complexul nu dă erori de coprecipitare (ca la titrările de precipitare), selectivitate: agentul de complexare coordinează numai anumiți ioni metalici, stoechiometria nu este la fel de bine definită ca la titrările de precipitare, neutralizare sau redox, dacă agentul de complexare este un solvent organic, trebuie să se dea atenție solubilității sale. Dintre aceştia cel mai utilizat este *acidul etilendiaminotetraacetic* EDTA, notată simbolic H_4Y (mai precis sarea disodică a acestui acid, care este solubilă în apă), notată H_2YNa_2, cu formula structurală în fig. 1a. În tabelul următor sunt prezentați logaritmii constantelor de solubilitate pentru complecşii cu EDTA ai unor ioni metalici:

Solubilități ale complecşilor cu EDTA (exprimate în unități pKa)

Grupa 1		Grupa 2		Grupa 3	
Mg	8.69	Mn	13.58	Hg	21.8
Ca	10.7	Fe	14.33	Bi	23
Sr	8.63	Met. rare	15.3-19.8	Co	36
Ba	7.76	Co	16.21	Cr	23
		Ni	18.56	Fe	25.1
		Cu	18.79	Ga	20.27
		Zn	16.5	In	24.95
		Cd	16.59	Sc	23.1
		Al	16.13	Sn	22
		Pb	18.3	Ti	17.7
		TiO	17.3	Tl	23.2
		V	12.7	V	25.9
		VO	18.77		

Această combinaţie este cunoscută şi sub numele de *Complexon III.* Ea are proprietatea de a forma complecşi stabili, numiţi *complexonaţi,* cu un mare număr de metale (Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Fe, etc). cu structura:



H_2YNa_2 (sarea disodică a EDTA) şi $MYNa_2$

Aceşti complecşi care închid cicluri, în acest caz de 5 atomi da carbon, se numesc complecşi *chelatici* şi sunt foarte stabili. Combinaţiile însă nu sunt colorate. Complexonul III se foloseşte foarte mult în chimia analitică, pentru determinarea volumetrică a multor metale, prin *titrare complexometrică.* Pentru indicarea punctului de echivalenţă în titrarea complexometrică, se utilizează *indicatori complexometrici*. Aceştia sunt substanţe organice care formează cu ionii metalici complecşi colorați, ceva mai puţin stabili decât cei ai metalelor respective cu Complexonul III. Culoarea complexului pe care îl formează metalul cu indicatorul este diferită de culoarea indicatorului în stare liberă, în soluţie. Înainte de titrare, soluția are culoarea complexului metalului cu indicatorul. În timpul titrării cu soluția de EDTA, acesta scoate ionii metalici din complexul cu indicatorul, formând *complexonatul* respectiv, care este mai stabil. La sfârşitul titrării, adică la punctul de echivalenţă, întreaga cantitate de metal existentă în probă este legată sub formă de complexonat (incolor), iar în soluţie va apărea culoarea indicatorului liber. Cei mai utilizaţi indicatori complexometrici sunt Eriocromul Negru T şi Murexidul. Întrucât EDTA este un acid, stabilitatea complecşilor săi depinde de pH. Astfel, în soluții puternic acide, complexul are tendinţă de descompunere, cu eliberarea ionului metalic şi reformarea acidului EDTA. De aceea titrările complexometrice se efectuează în mediu bazic (în prezenţa unei soluții tampon bazice).

Practic se va determina cuprul divalent (Cu^{2+}) din soluţie prin titrare cu EDTA în prezenţă de *Murexid* ca indicator. pH-ul soluţiei trebuie să fie menţinut la valoarea 8, prin adăugarea unei soluții tampon corespunzătoare. În aceste condiţii, virajul la punctul de echivalenţă va fi de la culoarea *galben-verzui la violet.* Se folosesc 2 flacoane conice de 100 cm^3, o soluţie de Cu^{2+} pentru analiză, o pipetă de 10 cm^3, o soluţie tampon (cu pH = 8), o biuretă, o soluţie de NH_4OH 1:1, o soluţie de EDTA 0.1N şi murexid (cristale, 1:300 în NaCl).

Algoritmul de lucru

1. Se iau cu o pipetă 4 probe de câte 10 cm^3 din soluția de analizat (Cu^{2+}) şi se introduc în două flacoane Erlenmeyer (conice);
2. Se diluează cu apă distilată la ~ 50 cm^3;
3. Se adaugă un vârf de spatulă de Murexid, apoi 5 cm^3 soluţie tampon cu pH = 8 şi 5 cm^3 soluţie de NH_4OH 1:1;
4. Se va obţine o colorație galben-verzuie; se titrează cu soluţie de EDTA 0.1N până la virajul culorii în violet.

Interpretarea rezultatelor

1. Cantitatea de cupru din probă se calculează ţinând cont de faptul că un mol de Cu (63.54 g) reacţionează cu un mol de EDTA (332.21 g): $m_{Cu} = V \cdot F \cdot 332.21 \cdot 10^{-4} \cdot 63.5/332.21$ g;
2. Se consideră F = 1 (factorul soluţiei de EDTA). Se exprimă rezultatele în unităţi S.I.

Probleme

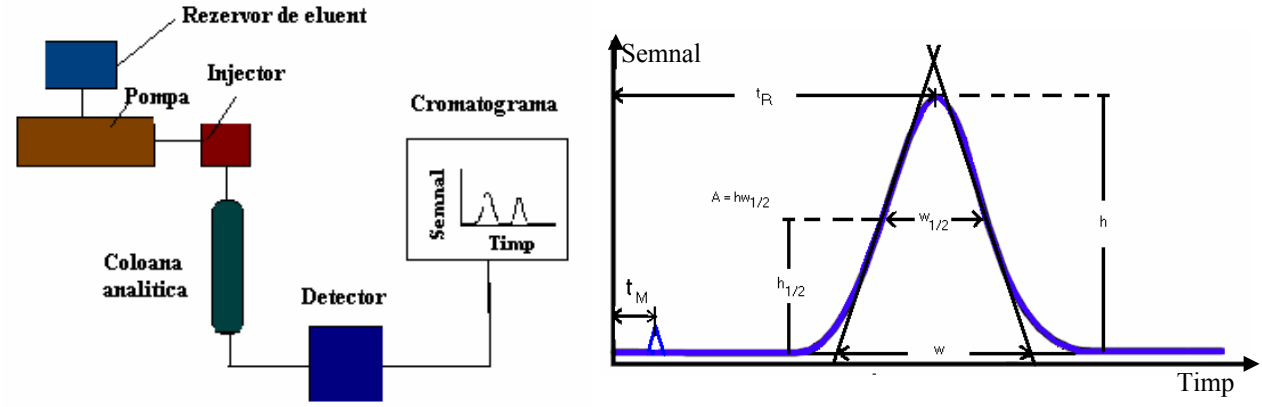
1. Se titrează o soluție de sulfat de cupru (50 ml) cu EDTA 0,1 N, folosindu-se la titrare 4,5 ml soluție de EDTA. Care este concentrația de Cu^{2+} şi de $CuSO_4$ în această soluție (exprimată în g/l) ? (R: 0.571 g/l Cu; 1.434 g/l $CuSO_4$).
2. Se dizolvă 150 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 0.5 l apă. Care este concentrația procentuală a soluției, dacă d = 1? Cu ce volum de soluție de EDTA 0.1 N vor reacționa 10.0 ml din această soluție? (R: $c_{[\%]}$ = 23% ; V = 144.3 ml EDTA).

Cromatografie

Separarea diferitelor substanțe dintr-un amestec constituie una dintre cele mai importante probleme ale chimiei analitice. Metoda cromatografică se bazează pe repetarea echilibrului de repartiție a componentelor unui amestec între o fază mobilă şi una staționară. Datorită diferențelor în repartiție are loc deplasarea, cu viteză diferită, a componentelor purtate de faza mobilă de-a lungul fazei staționare. În funcție de natura fazelor se disting următoarele tipuri de cromatografie:

Faza mobilă	Faza staționară	Denumirea tipului de cromatografie
Lichid	Lichid	Lichid-lichid (LL)
Lichid	Solid	Lichid-solid (LS)
Gaz	Solid	Gaz-solid (GS)
Gaz	Lichid	Gaz-lichid (GL)

În general, metodele de separare cromatografice se împart în două categorii: în prima intră cele care se bazează pe interacțiunea diferită a componenților cu faza staționară (repartiție, adsorbție, schimb ionic şi afinitate), iar în a doua cele care se bazează pe mărimea diferită a componenților (excluziunea sterică). Schema de principiu a unui cromatograf (LL sau LS) este reprezentată mai jos. El se compune din: sursă de eluent, dispozitiv de introducere al probei, coloană şi un detector la care se adaugă următoarele anexe: sursa de eluent, dispozitiv de măsurare şi reglare a debitului, dispozitiv de introducere a probei, instrument de înregistrare a semnalului furnizat de detector. *Principiul cromatografiei* este următorul: eluentul trece prin dispozitivul de introducere a probei, preia proba de analizat şi o introduce în coloana cromatografică. Coloana cromatografică este sediul procesului de separare. Din cauza interacțiunii moleculelor cu faza staționară, componentele din amestecul de analizat rămân în urma eluentului, în funcție de diferențele care există între constantele echilibrului de repartiție între cele două faze.



Cromatografie de lichide şi picul cromatografic

Componentele amestecului separat vor ieşi din coloană la timpuri diferite, după care sunt introduse de eluent în detector. Acesta transformă diferența unei proprietăți fizice între component şi eluent, într-un semnal electric, proporțional cu concentrația componentului din eluent. Înregistrarea grafică a semnalului detectorului în funcție de timp se numeşte *cromatogramă* (fig. 2). Timpul t_R la care apare maximul unui pic, măsurat din momentul introducerii probei se numeşte timp de reținere sau retenție şi este o caracteristică calitativă a componentului respectiv. Înălțimea picului h sau aria lui, A, sunt caracteristici cantitative, proporționale cu cantitatea componentului

din probă. Se notează cu t_M (timp mort) timpul în care eluentul şi componentele care nu interacţionează cu faza staţionară parcurg distanţa până la detector. Astfel putem exprima viteza zonei componentului (v) şi a eluentului (u) prin următoarele ecuaţii: $v = L/t_R$, $u = L/t_M$, unde L este lungimea coloanei. *Coeficientul de partiţie K* reprezintă raportul dintre concentraţia molară (c_S) a substanţei în faza staţionară şi concentraţia substanţei în faza mobilă (c_M): $K = c_S/c_M$. Fracţiunea din timpul de reţinere în care o moleculă se găseşte în faza mobilă se notează cu R şi reprezintă probabilitatea ca molecula să se găsească în faza mobilă, respectiv fracţiunea din totalul moleculelor care se află în faza mobilă. 1 - R reprezintă restul moleculelor care se găsesc în faza staţionară. La echilibru reiese că:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{c_m V_M}{c_S V_S}, \; R = \frac{V_M}{V_M + KV_S} = \frac{1}{1 + K\frac{V_S}{V_M}} = \frac{1}{1+k}, \; R = v/u = t_M/t_R, \; v = \frac{u}{1 + K\frac{V_S}{V_M}}$$

unde V_M şi V_S reprezintă volumul fazei mobile, respectiv staţionare iar $k = KV_S/V_M$ reprezintă raportul dintre cantitatea totală de substanţă aflată în fază staţionară şi cantitatea totală de substanţă aflată în faza mobilă şi se numeşte *factor de capacitate*. Pentru o specie oarecare A aflată în amestec, factorul de capacitate k_A va fi:

$$k_A = \frac{K_A V_S}{V_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M}, \; \alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{K_B}{K_A} = \frac{t_{R(B)} - t_M}{t_{R(A)} - t_M}$$

Factorul de capacitate k este o funcţie de parametri de solubilitate, în cazul cromatografiei de separaţie lichid-lichid. Practic, în vederea obţinerii unei rezoluţii maxime pe unitatea de timp, trebuie ca valoarea lui k să fie cuprinsă între 2 şi 5. Factorul de separare α pentru o anumită coloană de separare este un parametru utilizat pentru descrierea diferenţelor ce apar între vitezele de migrare a componenţilor. Se defineşte ca fiind raportul dintre factorii de capacitate k_A şi k_B, ai componentului B (care trece mai greu prin coloană) şi A (componentul care se eluează mai repede) aflaţi în amestec. Una dintre cele mai importante caracteristici ale unui sistem cromatografic este eficienţa sau numărul de talere teoretice. Cu cât o coloană va avea mai multe talere pe unitatea de lungime cu atât eficacitatea ei de separare va fi mai bună. Numărul de talere N poate fi definit din cromatograma unui singur pic astfel:

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_t}\right)^2 = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2 = 5{,}54\left(\frac{t_R}{W_{1/2}}\right)^2$$

unde: t_R este timpul de retenţie, σ_t^2 este dispersia aceleiaşi benzi în unităţi de timp, iar W este valoarea segmentului pe abscisă rezultat din intersecţia celor două tangente prin punctele de inflexiune ale picului. N este un număr adimensional. Aceeaşi valoare a lui N poate fi obţinută din volumul de retenţie V_R şi dispersia σ_V^2 exprimată în unităţi de volum. Numărul de talere N este o măsură a eficienţei întregului suport al coloanei. O altă măsură a eficienţei coloanei, folosită curent în cromatografie este dată de înălţimea unui taler H (înălţimea echivalentă a unui taler teoretic):

$$N = \left(\frac{V_R}{\sigma_V}\right)^2 = \left(\frac{L}{\sigma}\right)^2, \; H = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L}, \; H = \frac{LW^2}{16t_R^2}, \; R = \frac{2t_{R(B)} - 2t_{R(A)}}{W_A + W_B}$$

unde L este lungimea coloanei cu umplutură. Pentru caracterizarea separabilităţii a doi componenţi s-a introdus noţiunea de rezoluţie, notată R_S. În expresia rezoluţiei s-a căutat să se lege mărimile care caracterizează proprietăţile termodinamice ale fazelor şi componenţilor precum şi mărimile care caracterizează dinamica proceselor din coloană. Rezoluţia este o noţiune mai cuprinzătoare, conţinând şi mărimile care caracterizează eficacitatea coloanei precum şi selectivitatea ei.

Pentru simularea unei cromatografii de lichide se va folosi produsul software *Chemland* produs de o echipă formată din programatori, designeri şi animatori de la Universitatea Massachusetts din Armhest, U.S.A. (http://soulcatcher.chem.umass.edu). Pe lângă programul de simulare propriu zis, pachetul software conţine şi un tutorial bine documentat şi ilustrat cu desene şi animaţii. Simularea unor experimente reale de laborator, care se bazează pe probe, faze mobile şi faze staţionare reale, poate fi utilizat pe lângă calitatea de material de învăţare, formare priceperi şi

deprinderi şi ca şi o bază de date cu informaţii reale despre cromatografia de lichide care poate fi utilizată oricând ca preambul la experiment. Pe întreg parcursul pachetului software, se pot observa cuvinte rezervate colorate în verde deschis. Apăsând aceste cuvinte, se vor afişa definiţii sau informaţii adiţionale despre subiectul în discuţie. Acestea se închid apoi prin simpla apăsare asupra lor. Acţionând asupra textului albastru se va produce o legătură către informaţii adiţionale, animaţii şi simulări. Textul albastru se transformă în roşu după acţionare. Pentru întoarcerea la textul original, se acţionează asupra texului colorat în roşu.

Algoritmul de lucru

1. Se utilizează programul pentru formarea deprinderilor de simulare astfel:
   1.1. Se lansează programul în execuţie (*Start/Programs/LC*);
   1.2. Se intră în meniul aplicaţiei (click pe fereastra Chemland);
   1.3. Se intră în *secţiunea 2* (se apasă tasta mouse-ului cu cursorul pus pe butonul din dreapta jos al ferestrei**),** unde apare o descriere generală a cromatografiei şi este simulată o coloană de separare în care se introduce un amestec format din doi componenţi A şi B în diferite concentraţii molare;
   1.4. Se rulează programul de simulare, injectând amestecul lichid în coloană (*click pe butonul Elute)* şi se obţine în final, răspunsul = f(timp) sub formă de picuri, separând cei doi compuşi existenţi în amestec; se obţine o cromatogramă; modificând concentraţia componenţilor A şi B se obţine o altă cromatogramă.
   1.5. Se accesează *secţiunea 8* (butonul din dreapta jos al ferestrei**)** unde se va simula un experiment al căror rezultate se notează pas cu pas în caiet;
   1.6. Se selectează categoria de compuşi (componenţi ai acizilor nucleici, aminoacizi sau tyrosine şi tyronine);
   1.7. Se selectează doi componenţi aflaţi în amestec (de exemplu, din categoria aminoacizilor se selectează lizina şi glicina);
   1.8. Se selectează apoi faza mobilă (*mobile phase*), tipul coloanei (*column type*), debitul (*flow rate*), temperatura de lucru şi tipul de detecţie (*detection*); este necesar de precizat că nu toate opţiunile apar la fiecare amestec în parte;
   1.9. Se rulează modulul de simulare (*click pe butonul Elute*);
   1.10. Modificând parametrii mai înainte enumeraţi, pentru acelaşi amestec ales, se observă că cromatograma se modifică odată cu schimbările făcute;
   1.11. Se notează concluziile referitoare la modelul ales (valorile lui K şi α);
   1.12. Se rulează modulul de simulare pentru altă categorie de compuşi (*compound categories*), repetând paşii 1.9-1.11;
   1.13. În final se compară datele experimentale obţinute alegând valorile optime pentru dimensiunile coloanei, tipul de coloană (*column type*), faza mobilă (*mobile phase*), debitul (*flow rate*), temperatura folosită, detecţie (*detection*), astfel încât să rezulte un factor de separare α cel mai bun.
2. Pentru *separarea unor componenţi necunoscuţi* dintr-un amestec se accesează *secţiunea 9* a programului (butonul din dreapta jos al ferestrei) şi se procedează astfel:
   2.1. Se alege un compus din lista de compuşi cunoscuţi;
   2.2. Se selectează faza mobilă (mobile phase) (de exemplu: apa) şi condiţiile experimentale: tipul de coloană (Sephadex 625, medium particule size, L = 35cm, D = 2.5cm), debitul (25mL/h - flow-rate), temperatura (room temperature), detecţie (U.V. absorption detection);
   2.3. Se rulează modulul de simulare (click pe butonul Elute) şi se notează răspunsul în timp al fiecărei substanţe cunoscute, pentru ca ulterior, aceste valori să poată fi comparate cu răspunsurile substanţelor aflate în amestecurile necunoscute şi pentru a identifica componenţii respectivi;
   2.4. Se modifică faza mobilă şi se notează rezultatele simulărilor acu aceasta;
   2.5. În continuare, se alege de la amestecul 1 din lista de compuşi necunoscuţi aflaţi în amestec (1 – 9);

2.6. Se alege faza mobilă (ex: apa) şi condiţiile experimentale de lucru;
2.7. Se rulează programul de simulare (*click pe butonul Elute*);
2.8. Se identifică componenţii din amestecul 1, conform cromatogramei obţinute şi listei de răspunsuri în funcţie de timp a componenţilor cunoscuţi, listă care a fost alcătuită anterior;
2.9. Se repetă succesiunea de paşi 2.1-2.8 pentru celelalte 8 amestecuri necunoscute, iar datele obţinute se trec într-un tabel.

Rezultate cromatografice (exemplu de simulare)

Substanţe cunoscute	Faza mobilă	Răspuns
Hidrochinonă	H_2O	22.1 min.
Fenol	H_2O	23.7 min.
o-Nitrofenol	H_2O	22.9 min.
Catechol	H_2O	24.1 min.
o-Clorofenol	H_2O	26.6 min.
Acid clorogenic	H_2O	23.3 min.
Guaiacol	H_2O	24.5 min.
Acid vanilic	H_2O	21.7 min.

Rezultate cromatografice pentru cromatografia de amestecuri

Amestec	Faza mobilă	Răspuns	K	Substanţe identificate
1	H_2O	24.2 + 26.4 min.	2	.....
2	H_2O	22.1 + 24.1 min.	1	Hidrochinonă+Catechol
3	H_2O	21.7 + 26.6 min.	3.2	A. vanilic+o-Clorofenol
4	H_2O	22.1 + 24.5 min.	2.2	Hidrochinonă+Guaiacol
5	H_2O	23 min.	1.4	.....
6	H_2O	21.7 + 23.2 min.	1.6	A. vanilic+.....
7	H_2O	23.9 min.	2	.....
8	H_2O	22.1 + 23.7 min.	1	Hidrochinonă+Fenol
9	H_2O	21.7 + 22.7 min.	1.4	A. vanilic + ...

Interpretarea rezultatelor

1. Datele obţinute se trec în tabele similare cu cele prezentate mai sus. Se urmăreşte corectitudinea înregistrărilor în tabel cu ajutorul schematizării din tabelul următor:

Recapitularea noţiunilor de cromatografie

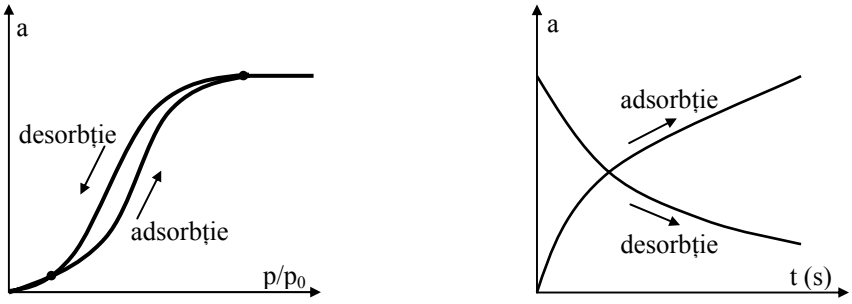
Nume	Simbol	Sursa
Timp de migrare a speciilor nereţinute, faza mobilă	t_M	cromatogramă
Timp de retenţie a speciilor A şi B	$t_{R(A)}$ şi $t_{R(B)}$	cromatogramă
Ajustarea timpului de retenţie	$t_{R(A)}'$, $t_{R(B)}'$	$t_{R(A)}' = t_{R(A)} - t_M$ $t_{R(B)}' = t_{R(B)} - t_M$
Lărgimea picurilor	W_A, W_B	cromatogramă
Lungimea coloanei	L	măsurare directă
Debit	F	măsurare directă
Volumul fazei staţionare	V_S	pregătirea coloanei
Concentraţia în fază mobilă, respectiv în fază staţionară	c_M, c_S	pregătirea analizei

Întrebări

1. Cum se obţine o cromatogramă?
2. Cum se realizează cromatografia lichid-lichid şi care este aparatura necesară pentru separarea cromatografică a unui amestec de substanţe?
3. Ce este rezoluţia?
4. Ce se înţelege prin factor de separare?
5. Enumeraţi cele mai importanţi paşi care trebuie parcurşi spre a obţine o cromatogramă.

Metoda cinetică de determinare a izotermelor de desorbție

În procesul de formare a materialelor, particulele se aranjează în diferite moduri, de unde rezultă o mare varietate de structuri poroase ce caracterizează textura fiecărui solid. Parametri texturali ce definesc o structură poroasă a unui material solid sunt: volumul de pori, porozitatea, suprafața specifică, forma şi distribuția mărimii porilor după rază. Mijloacele de investigare ale texturii materialelor solide sunt adsorbția şi desorbția fizică a gazelor şi vaporilor. Pentru trasarea izotermelor de adsorbție – desorbție se folosesc gaze (N_2, Ar, Kr, O_2, CO_2, CH_4) la temperatura de fierbere şi vapori (butan, butanol, etanol, metanol, benzen, tetraclorură de carbon) care la temperatura de lucru au presiuni de vapori mari şi reacționează cu solidul studiat. Izoterma de desorbție este reprezentarea lui a = f(x) unde a este cantitatea de substanță adsorbită pe gram de adsorbant, iar $x = p/p_0$, adică presiunea relativă a vaporilor, p reprezentând presiunea vaporilor în echilibru cu substanța adsorbită şi p_0 fiind tensiunea de vapori a substanței lichide.



Izoterme de adsorbție/desorbție (a coeficient de adsorbție)

Coordonatele unui punct de pe izotermă sunt: cantitatea de substanță adsorbită respectiv desorbită a (în g/g) care se determină direct şi presiunea relativă a vaporilor p/p_0, care se determină din legea lui Fick. Metoda cinetică constă în determinarea valorilor a şi x cu ajutorul balanței analitice. Avem un strat subțire de adsorbant într-o fiolă cu capac găurit şi introducem lichidul de adsorbit (benzen, etanol, metanol, butan, tetraclorură de carbon) până la îmbibarea adsorbantului. Tensiunea de vapori a lichidului în interiorul fiolei fiind p_0 iar în exterior fiind nulă, apare o difuzie a vaporilor cu o viteză controlată de legea lui Fick:

$$-\frac{dm_0}{dt} = -\dot{m}_0 = D'p_0$$

unde $\dot{m}_0$ este viteza constantă de scădere a greutății vasului cât timp mai este lichid deasupra adsorbantului, întrucât p_0 este constant la temperatură constantă. După aceea se evaporă lichidul din capilarele adsorbantului. Cantitatea de substanță ce părăseşte fiola în unitatea de timp e proporțională cu diferența de presiune:

$$-\frac{dm}{dt} = -\dot{m} = D'p\,,\ x = \frac{p}{p_0} = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = \frac{\Delta t_0}{\Delta m_0}\cdot\frac{\Delta m}{\Delta t}$$

unde p este presiunea parțială de echilibru. Ecuația poate servi făcând măsurătorile de lichid Δm şi Δm_0 la timpi egali $\Delta t = \Delta t_0$, sau, mai convenabil, determinând timpii Δt şi Δt_0 la mase egale $\Delta m = \Delta m_0$:

$$x = \frac{\Delta m}{\Delta m_0}\text{, la } \Delta t = \Delta t_0,\ x = \frac{\Delta t_0}{\Delta t}\text{, la } \Delta m = \Delta m_0$$

S-a presupus că temperatura este constantă tot timpul determinărilor, ceea ce nu este întru totul valabil, evaporarea fiind un proces endoterm. Dar după un timp, căldura pierdută prin evaporare este acoperită de cea primită de la mediu şi se stabileşte o temperatură staționară.

Se folosesc următoarele instrumente: fiolă de cântărit (cutie metalică cu capac perforat), balanță analitică, cronometru, adsorbant (cărbune activat granule cu diametrul mai mic de 1mm uscat în etuvă la temperatura de 150ºC timp de 5 minute), cristalizor (sau o sticlă Petri) cu 100 g cărbune activ introdus în cutia balanței pentru a menține atmosfera liberă de vaporii substanței adsorbite, eter etilic, benzen sau metanol.

Balanța analitică automată

Algoritmul de lucru

1. Se cântăreşte fiola; se notează valoarea masei, m_1 (g); $m_c = m_1$;
2. Se adaugă în fiolă aproximativ 0,5g – 1g adsorbant;
3. Se cântăreşte din nou fiola; se notează valoarea masei, m_2 (g); $m_a = m_2 - m_1$;
4. Se adaugă cu o pipetă eter, benzen sau metanol până la înecarea materialului poros (cărbune);
5. Lăsând fiola pe talerul balanței se citeşte timpul Δt în care masa scade cu 2mg, din 10 în 10 miligrame;
6. Într-o rubrică a tabelului se trece anticipat masa descrescătoare cu câte 10mg iar în cealaltă, timpul Δt în care masa scade cu 2mg (de exemplu de la 3,451g la 3,449g pentru masa de 3,45g);
7. Se notează datele într-un tabel de forma:

nr.	$m_c+m_a+m_m$ (g)	Δt (s)	Δt_0 (s) ($\frac{\sum \Delta t}{n}$)	m_m (g)	a (g/g) (m_m/m_a)	x ($\Delta t_0/\Delta t$)	y x/a·(1-x)

8. Se calculează viteza de consum $\dot{m}$ după formula $\dot{m} = 2mg/t$.

Interpretarea rezultatelor

1. *Valoarea lui Δt_0* se calculează ca o medie a determinărilor Δt pentru perioada în care mai există suprafață lichidă care acoperă adsorbantul, adică în care Δt este relativ constant, neavând o tendință de scădere. Dacă nu s-a stabilit temperatura staționară, ceea ce se manifestă prin scăderea valorilor Δt de la începutul determinării, se face media aritmetică fără a le lua pe acestea în considerare;
2. *Coeficientul de adsorbție*:

$$a = \frac{m_m}{m_a} \text{ (g/g)}$$

se calculează conform ecuației şi valorile lui x şi a, se trec în tabel şi se trasează izoterma de desorbție: a = f(x);

3. *Calculul suprafeței specifice* se face conform ecuației lui BET a adsorbției în straturi polimoleculare:

$$\frac{x}{(1-x)a} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c}x$$

unde a_m este capacitatea adsorbită în stratul monomolecular presupus acoperit, iar c este o constantă dependentă de căldura de adsorbție. Notând:

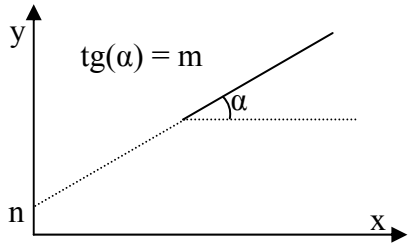
$$y = \frac{x}{(1-x)a}, \; n = \frac{1}{a_m c}, \; m = \frac{c-1}{a_m c}$$

ecuația se poate scrie altfel şi se calculează c, a_m, şi a_m' (valoarea lui a_m exprimată în moli):

$$y = mx + n\,,\ c = \frac{m+n}{n}\,,\ a_m = \frac{1}{m+n}\,,\ a'_m = \frac{a_m}{M}$$

unde M este masa moleculară a substanţei ce se evaporă;

4. Datele calculate se vor trece în tabel;
5. Se trasează graficul y = f(x), panta dreptei fiind m iar ordonata la origine fiind n. Astfel se poate calcula a_m;



Dependenţa liniară y = f(x)

6. Presupunând că suprafaţa ocupată de o moleculă de metanol este s = 28,5Å^2, atunci suprafaţa unui mol de metanol va fi $S_M = s \cdot N_A = 28.5 \cdot 10^{-20} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 171.65 \cdot 10^3$ cm^2/mol= 17.165m^2/mol;
7. După ce s-a determinat valoarea lui a_m, se calculează a_m' cunoscând masa moleculară M şi suprafaţa specifică S după ecuaţia:

$$S = \frac{a_m \cdot N_A \cdot s}{M} = a'_m \cdot S_M \ (m^2/g) \qquad (9)$$

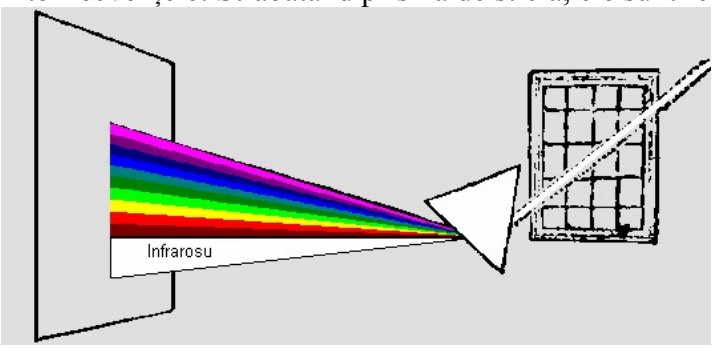
8. Dacă se utilizează benzen, s = 49Å^2, $S_M = 295.13 \cdot 10^7$ cm^2 = $295.13 \cdot 10^3$ m^2.

Întrebări

1. Ce este o izotermă de desorbţie?
2. Ce legi şi care sunt expresiile lor guvernează fenomenul de desorbţie?
3. Cum se poate măsura viteza de desorbţie?
4. Care este ecuaţia de calcul a suprafeţei specifice a cărbunelui şi cum depinde aceasta de suprafaţa utilă?
5. Enunţaţi parametrii texturali ce definesc o structură poroasă a unui material solid.

Analiza spectrelor în infraroşu

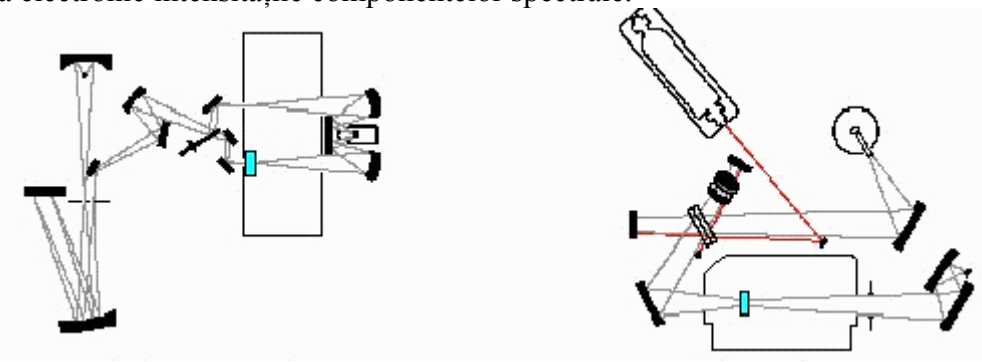
Dacă un fascicul de lumină solară este trecut printr-o prismă de sticlă, el este descompus în radiaţii componente monocromatice, formând un spectru continuu. Formarea spectrului se datorează faptului că lumina albă este compusă din radiaţii de culori diferite, fiecare de anumite lungimi de undă, λ, respectiv anumite frecvenţe υ. Străbătând prisma de sticlă, ele sunt refractate în mod diferit.



Descompunerea luminii solare printr-o prismă de sticlă

O moleculă poate suferi, prin absorbţia unui foton şi în funcţie de energia acestuia, trei feluri de schimbări sau variaţii ale energiei ei: o variaţie a energiei de rotaţie, o variaţie a energiei de vibraţie şi o variaţie a energiei electronice. Fiecare moleculă posedă deci niveluri energetice de rotaţie, de vibraţie şi electronice proprii, caracterizate prin numere cuantice. Fiecare tranziţie între

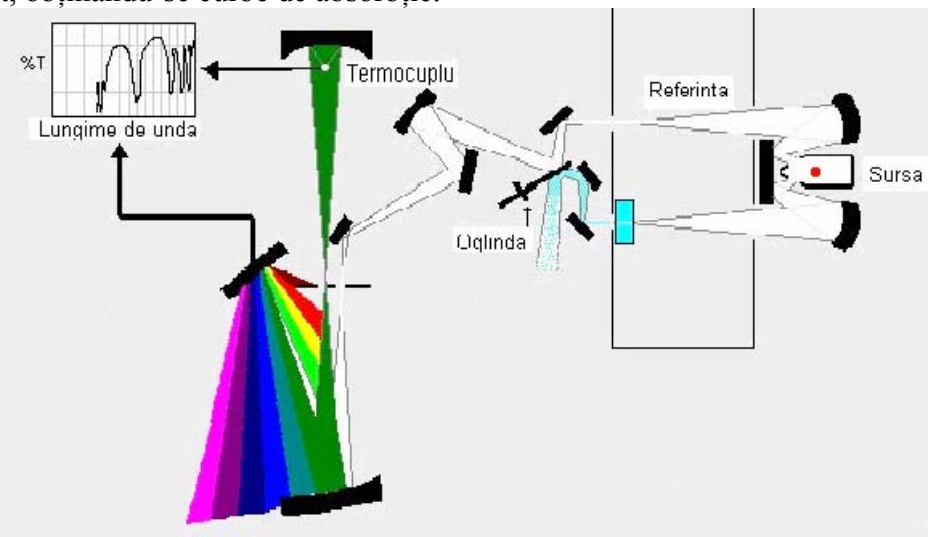
două niveluri energetice, diferite prin numerele lor cuantice, determină apariţia unei *linii*, în spectrul de absorbţie al moleculei. Liniile spectrale se contopesc apărând în spectru *benzi de absorbţie*. O tranziţie de vibraţie nu poate fi realizată niciodată singură, ci este totdeauna însoţită de tranziţii de rotaţie, manifestându-se fiecare printr-o linie spectrală. Din cauza numărului lor mare şi a apropierii lor în spectru ele se contopesc sub forma benzilor caracteristice ale spectrelor în infraroşu, aceste spectre fiind *spectre de vibraţie – rotaţie*. Aparatele cu care se studiază spectrele sunt de diferite tipuri: *spectroscopul* are o scară gradată cu ajutorul căreia se pot identifica şi măsura diferite lungimi de undă ale radiaţiilor luminoase, *spectrograful* înregistrează fotografic; *spectrofotometrul* înregistrează electronic intensităţile componentelor spectrale.



Aparate pentru studierea spectrelor

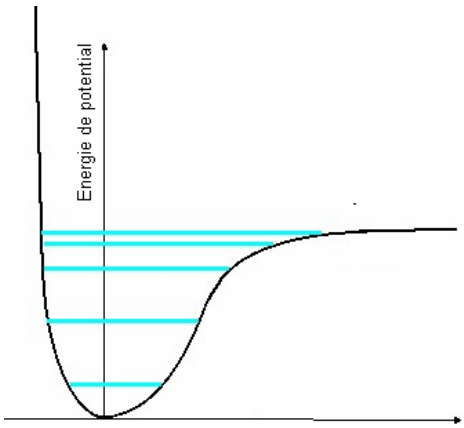
Spectrofotometrele sunt de diferite tipuri dar se compun, în principiu, din următoarele dispozitive esenţiale: o sursă luminoasă, un monocromator, un recipient cu pereţi transparenţi, numită celulă de absorbţie, un detector şi un dispozitiv pentru măsurat şi înregistrat efectele detectate. Pentru determinarea spectrelor în infraroşu servesc drept surse luminoase, vergelele de oxizi greu fuzibili (Zr, Th, Ce) sau de carbură de siliciu, încălzite, prin trecerea unui curent electric, la cca. 1500°C. Ferestrele celulelor de absorbţie trebuie confecţionate din materiale transparente pentru radiaţiile din regiunea spectrală respectivă, în cazul infraroşului, se utilizează clorură de sodiu sau alte săruri. Spectrele în infraroşu se determină la soluţii ale substanţelor în solvenţi transparenţi pentru radiaţiile respective sau la gaze aflate la presiune normală. se utilizează amestecuri de substanţe cu KBr, presate sub formă de pastile (KBr este transparentă pentru infraroşu). Monocromatorul are scopul de a separa radiaţiile emise de sursa luminoasă în fascicule de raze monocromatice, pe care le dirijează apoi succesiv, printr-o fantă, asupra celulei de absorbţie.

Detectorul are rolul de a transforma radiaţia transmisă, neabsorbită în altă formă de energie. În spectroscopia în infraroşu servesc drept detectoare termoelemente. Curentul produs de detector este înregistrat, obţinându-se curbe de absorbţie.



Schema unui spectrofotometru

În molecule biatomice, ca HCl, HBr, etc., este posibilă o vibraţie de un singur fel, aceea prin care atomii se apropie şi se îndepărtează unul de altul, oscilând în jurul unei poziţii de echilibru.



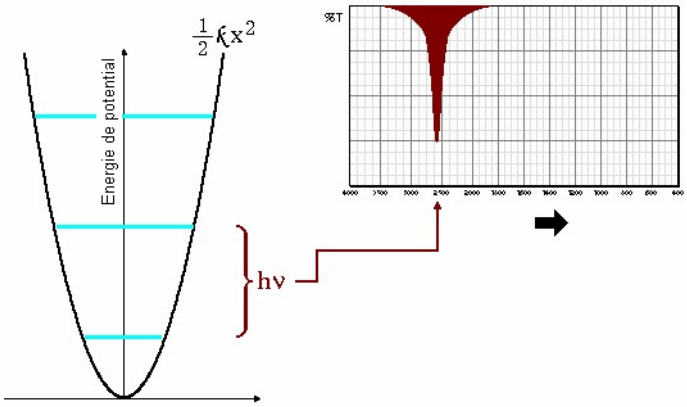
Curba de energie potențială a moleculei de H_2

O asemenea oscilație este prezentată printr-o curbă de energie potențială în funcție de distanța interatomică. La scurtarea legăturii interatomice, energia creşte mult mai repede cu scăderea distanței (din cauza respingerii dintre electronii straturilor interioare ale atomilor) decât la alungirea legăturii. Orice deplasare a atomilor față de distanța de energie minimă, măreşte energia potențială a moleculei şi determină apariția unei forțe elastice de revenire (P) care tinde să readucă atomii în poziția de echilibru sau poziția de energie minimă, întocmai ca într-un pendul mecanic. După legea oscilatorului armonic, P este proporțională cu deplasarea x (cm) a atomilor, de la poziția de echilibru: P = k·x. Ecuația corespunde unui oscilator armonic, reprezentat printr-o curbă simetrică şi anume o parabolă. Într-un astfel de sistem nivelurile de energie sunt situate, conform ecuației 4 la distanțe egale. *Frecvența de vibrație fundamentală* υ, a unui asemenea oscilator armonic, rezultă din expresia următoare:

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

unde k este *constanta de forță* şi reprezintă forța de revenire raportată la unitatea de lungime a deplasării; m este masa redusă a celor doi atomi de mase m_1 şi m_2:

$$m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$



Curba oscilatorului armonic

Se observă că υ este cu atât mai mică cu cât masa atomilor este mai mare şi cu atât mai mare cu cât constanta de forță k a legăturii chimice este mai mare. Energia totală de vibrație a moleculelor este data de:

$$E = \frac{1}{2}kx^2_{max}$$

Spre deosebire de vibrațiile sistemelor macroscopice, vibrațiile atomilor în molecule sunt cuantificate. Energia de vibrație a unui oscilator molecular armonic nu poate adopta decât anumite valori proprii, ce satisfac relația: $E_n = (n + ½)\ h\upsilon$, n = 0, 1, 2, 3, …, unde h este constanta lui

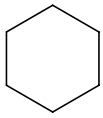
Planck, $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J·s ; n sunt numerele cuantice de vibrație. Vibrația fundamentală corespunde tranziției de la nivelul de energie n = 0 la nivelul n = 1. Tranzițiile de vibrație ale moleculelor uzuale corespund unor energii variind între cca. 1 şi 10 kcal/mol. Interpretarea riguroasă a spectrelor IR este posibilă la structuri simple, considerând molecula ca o împreunare de mai mulți oscilatori compuşi fiecare din doi atomi legați covalent între ei. Moleculele biatomice compuse din doi atomi identici, ca H_2, O_2, N_2, etc., nu prezintă frecvențe în spectrul de infraroşu, deoarece vibrațiile atomilor în aceste molecule nu produc o variație a momentului electric (care în cazul acestor molecule este zero). Molecula CCl_4 are forma unui tetraedru în care atomii de Cl ocupă colțurile, iar atomul de C, centrul. Deşi fiecare dintre legăturile C - Cl sunt polare, molecula CCl_4 nu are moment electric, cele patru momente ale legăturilor compensându-se din cauza simetriei. Totuşi molecula CCl_4 absoarbe în infraroşu pentru că în cursul anumitor vibrații suma variațiilor momentelor de legătură pe întreaga moleculă este diferită de zero. Pe baza anumitor considerații mecanice se prevede că o moleculă compusă din n atomi, poate efectua 3n - 6 vibrații (sau 3n - 5, adică o frecvență în plus, dacă molecula este liniară). Fiecare din aceste vibrații are o frecvență proprie şi deci poate fi excitată de radiații infraroşii de o frecvență determinată. Fiecărei frecvențe observate i se atribuie în spectru o anumită vibrație a moleculei. Există vibrații de întindere, simetrică şi antisimetrică şi vibrații de deformație. Spectroscopia în infraroşu serveşte curent pentru identificarea substanțelor şi verificarea purității lor. Fiecare substanță posedă un spectru caracteristic deosebit de al oricărei alte substanțe, cu ajutorul căreia poate fi uşor recunoscută. Prin măsurarea intensității unei benzi din spectrul unei substanțe se poate determina concentrația ei în amestecuri cu alte substanțe. Prin compararea spectrelor unui număr mare de substanțe s-a stabilit că fiecare tip de legătură se manifestă prin una sau mai multe benzi, ce nu sunt decât puțin influențate de ceilalți atomi sau celelalte legături din moleculă. Spectrele în infraroşu pot deci servi pentru a recunoaşte prezența anumitor atomi şi a naturii legăturilor dintre ei într-o moleculă.

Pentru simularea unei spectrograme se va folosi produsul software *IR Tutor* produs de o echipă condusă de Charles B. Abrams şi formată din programatori, designeri şi animatori de la Universitatea Columbia în colaborare cu firma Perkin Elmer. Pachetul software conține un tutorial bine documentat şi ilustrat cu desene şi animații. Simularea unor spectrograme pentru diferite substanțe, poate fi utilizat pe lângă calitatea de material de învățare, formare priceperi şi deprinderi şi ca şi o bază de date cu informații reale despre spectrofotometrie care poate fi utilizată oricând ca preambul la experiment. Se lansează în execuție în execuție programul (*IRTutor.exe*). Partea introductivă a acestui program (*Introduction*) conține un rezumat al principiilor spectroscopiei. Teoria (*Theory of IR Spectroscopy*) descrie cum lumina este absorbită de molecule. Interpretarea (*Interpretation of Spectra*) este esența acestui program de simulare. Sunt prezentate 13 spectre IR, care sunt apoi analizate în detaliu. Orice buton se accesează prin click stânga. Săgeata dreaptă va accesa următoarea fereastră informativă iar săgeata stânga va accesa anterioara fereastră informativă.

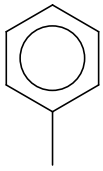
Algoritmul de lucru

1. Se intră în meniul aplicației;
2. Se studiază noțiunile introductive acordându-se atenție simulărilor grafice;
3. Se studiază noțiunile introductive acordându-se atenție modelărilor moleculare şi influenței acestora asupra datelor spectrale;
4. Se accesează din meniul aplicației opțiunea *Spectral Interpretation*;
5. Se accesează pe rând fiecare dintre spectrele moleculelor, reprezentate mai jos:

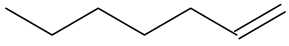
- Hexan:



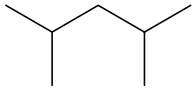
- Toluen:



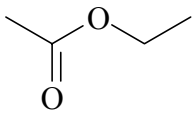
- Hexena:



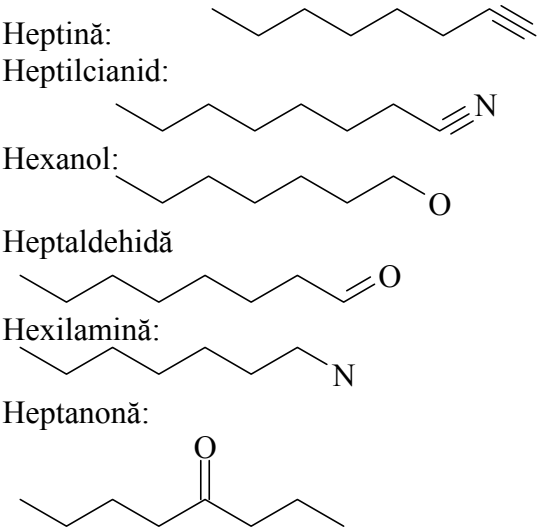
- Dimetilbutan:



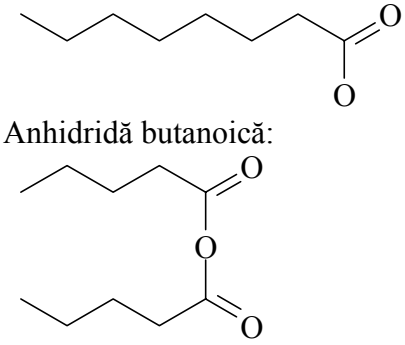
- acetat de etil:



- Heptină:
- Heptilcianid:
- Hexanol:
- Heptaldehidă
- Hexilamină:
- Heptanonă:



- Acid heptanoic:
- Anhidridă butanoică:



şi pentru fiecare moleculă se execută:

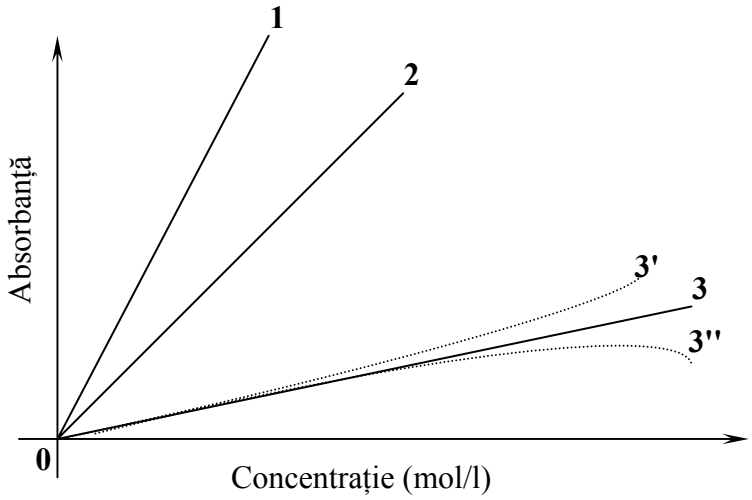
5.1. Se examinează spectrul;
5.2. Se notează valorile lungimilor de undă la care apar semnale în spectru (abscisa) şi intensităţile acestor semnale (ordonata);
5.3. Se trece la următoarea fereastră informativă şi se notează condiţiile de lucru;
5.4. Se parcurge tutorialul pentru fiecare grup de picuri în parte şi se urmăreşte semnificaţia acestora;
5.5. Se notează concluzia privitoare la interpretarea spectrului, şi anume apariţia semnalelor corespunzătoare fiecărei grupări în spectru.

Întrebări

1. Care sunt factorii care produc apariţia picurilor în spectru?
2. Câte tipuri de spectre IR cunoaşteţi?
3. Pe ce se bazează obţinerea unui spectru de emisie?
4. Pe ce se bazează obţinerea unui spectru de absorbţie?
5. Care sunt părţile funcţionale ale unui spectrofotometru?
6. Care este semnificaţia unui pic?

Analiza spectrofotometrică a cobaltului

Analiza spectrofotometrică constă în măsurarea intensităţii radiaţiei absorbite/transmise la traversarea unei soluţii de către un fascicul de lumină monocromatică. În prezenta lucrare se urmăreşte absorbţia şi transmitanţa unui fascicul de lumină cu lungime de undă variabilă pentru soluţii de sulfat de cupru cu diferite concentraţii. Absorbţia luminii monocromatice de către soluţii urmează legea Boguert-Lambert-Beer: $I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot c}$ unde I_t - intensitatea luminii transmise (emergente), I_0 - intensitatea luminii incidente (asociată cu valoarea maximă a intensităţii transmise, corespunzătoare apei distilate), ε - coeficient de extincţie (absortivitate) independent de concentraţie, b - grosimea stratului de soluţie, c - concentraţia componentului care absoarbe radiaţia (pentru soluţii cu un singur dizolvat reprezintă concentraţia soluţiei). Dacă se consideră concentraţia şi grosimea unitară c = 1, b = 1, atunci ε_0 dat de relaţia $\varepsilon_0 = \lg(I_0/I_t)$ se numeşte coeficient de absorbanţă şi reprezintă o mărime ce depinde doar de natura substanţei dizolvate, de lungimea de undă a luminii şi de temperatură. Valoarea lui ε caracterizează sensibilitatea determinării: cu cât ε este mai mare, cu atât sensibilitatea este mai mare; se numeşte transmitanţă raportul I_t/I_0 şi se notează cu T; mărimea -lg(T) se noteză cu A şi se numeşte absorbanţă; absorbanţa este proporţională cu concentraţia soluţiei. Reprezentând grafic absorbanţa în funcţie de concentraţia soluţiei, se obţine o reprezentare de forma:



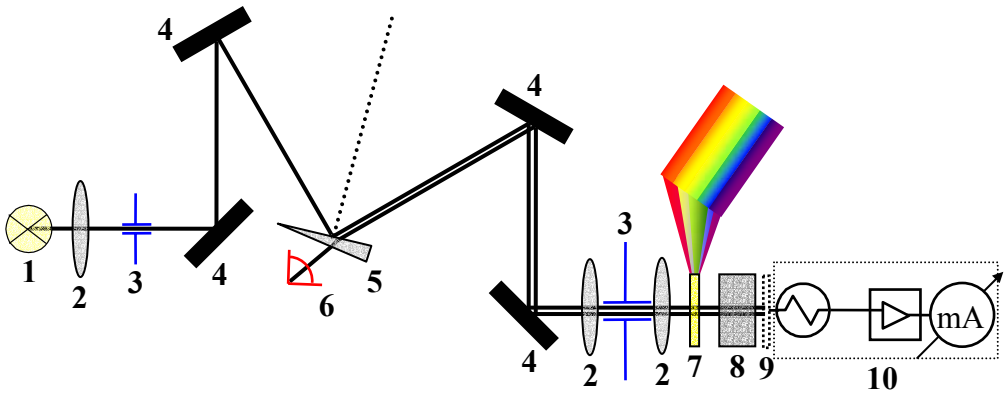
Dependența adsorbanței unui mediu omogen de concentrație

Coeficientul molar de extincție ε se poate obține din panta dreptei în graficul Absorbanță = Absorbanță (concentrație) $E = -\lg(T) = \lg(I_0/I_t)$; $E = \varepsilon \cdot b \cdot c$. Abaterile de la linearitate pot fi cauzate de fenomene concurente cu fenomenul observat de natură chimică (reacții de descompunere), fizică (evaporare), instrumentală (instabilitatea cromatică).

Un exemplu de abatere este ilustrat în figura de mai sus prin curbele 3' şi 3". Se foloseşte un spectrofotometru de absorbție. Pentru etalonarea spectrofotometrului se foloseşte o soluție de sulfat dublu de cobalt şi amoniu: $Co(NH_4)_2(SO_4)_2$ sau azotat de cobalt $Co(NO_3)_2$.

Pentru etalonarea spectrofotometrului în cazul determinării cu sulfat de Co se prepară o soluție 0.2M dizolvându-se 5.831 g în apă şi aducându-se la cotă într-un balon cotat de 100 ml. Din această soluție se prepară prin diluare soluții 0.04M, 0.08M, 0.12M, 0.16M în baloane de 25ml.

Schema bloc a spectrofotometrului este redată în figura următoare în care 1 – sursa de radiație cromatică; 2 – lentile; 3 – fante (de intrare şi ieşire); 4 – oglinzi; 5 – prismă (rețea de difracție); 6 – ocular; 7 – sistem monocromator; 8 – proba; 9 – oglindă rabatabilă; 10 – sistem de detecție şi măsură.



Schema Bloc a Spectrofotometrului (vezi legenda)

Algoritmul de lucru

1. Se conectează aparatul la rețea;
2. Se alege lungimea de undă prin răsucirea butonului ce comandă lungimea de undă λ la valoarea 425 nm;
3. Se alege deschiderea fantei; se recomandă deschiderea cea mai mică;
4. Se reglează punctul "0" transmitanță (1 extincție) prin deplasarea comutatorului în poziția "0"; în acest caz se obturează complet fasciculul luminos; se reglează punctul "0" folosind butonul "0" de calibrare;

5. Se reglează punctul de "100" transmitanță (0 extincție) folosind proba martor cu apă distilată; menționăm în cazul soluțiilor cu mai mulți ioni, se foloseşte o probă martor care să conțină toți ionii soluției de analizat, mai puțin cei ai Co; se roteşte butonul "1" de reglare până când acul se deplasează la valoarea "100" transmitanță (0 extincție);
6. Se consideră soluția cu concentrația de 0.2M. Se introduce în cuva spectrofotometrului cu ajutorul unei pipete de 2ml şi se introduce în spectrofotometru; se notează valoarea absorbanței;
7. Se repetă paşii 1-6 pentru valorile lungimii de undă λ de la pasul 2 următoare: 440nm, 455 nm, 470 nm, 480 nm, 490 nm, 500 nm, 510 nm, 520 nm, 530 nm, 550 nm, 565 nm, 580 nm;
8. Se reprezintă grafic în coordonate Extincție = f(λ); se stabileşte maximul curbei; din desen se extrage valoarea corespunzătoare a lungimii de undă;
9. Se fixează lungimea de undă λ la aparat la valoarea găsită pentru maxim;
10. Se reglează din nou punctul de "0" şi "100" (paşii 4 şi 5);
11. Pentru fiecare din soluțiile 0.04 M, 0.08 M, 0.12 M, 0.16 M, 0.2 M se citeşte valoarea extincției pentru lungimea de undă fixată;
12. Se reprezintă grafic Extincție = Extincție(concentrație);
13. Se interpolează liniar; aceasta constituie dreapta de etalonare a spectrofotometrului pentru ionii de cobalt;
14. Folosind dreapta de etalonare determinați concentrația unei probe necunoscute.

Întrebări

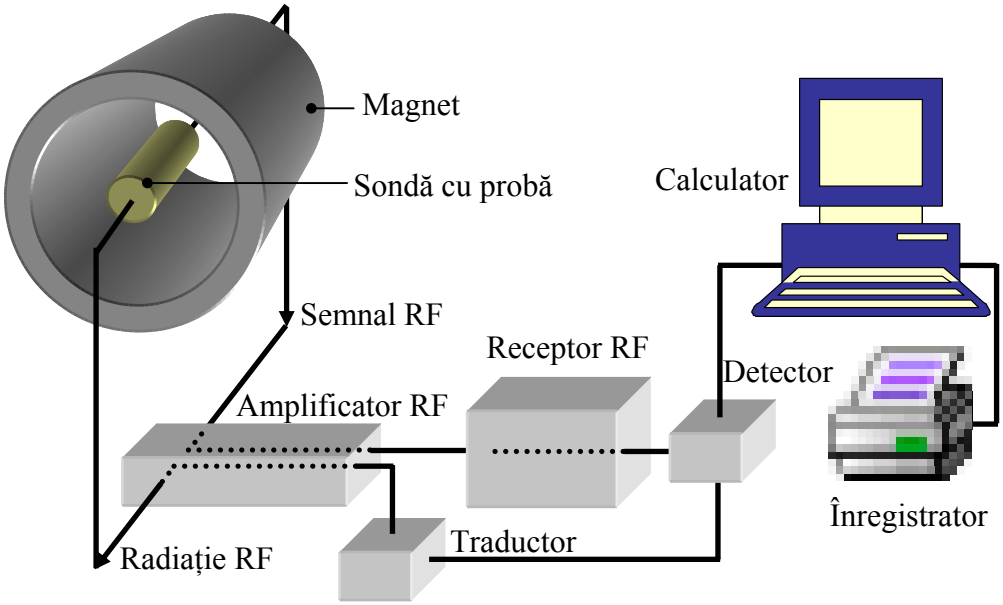
1. Care este rolul sursei de lumină (becul B)?
2. Ce reprezintă lumina monocromatică?
3. Ce rol are monocromatorul?
4. Ce măsoară detectorul D?
5. Ce semnifică punctul de "0"?
6. Ce valoare are extincția la punctul de "100" transmitanță?

RMN şi simetria moleculară

Sinteza organică permite obținerea de molecule cu structură complicată, însă de cele mai multe ori ceea ce se obține este un amestec de compuşi sau este un compus a cărei structură trebuie validată de o metodă de analiză. Pe de altă parte analizele materialelor plastice, ceramice şi analizele de mediu presupun identificarea structurii compuşilor prezenți în probă. De obicei, validarea sau stabilirea structurii compuşilor organici şi la o mare parte a compuşilor anorganici se face cu ajutorul *spectroscopiei*. Sunt mai multe tipuri de spectroscopie: de rezonanță magnetică nucleară (RMN), de infraroşu (IR), de ultraviolet (UV), de masă (MS), de rezonanță electronică (RES).

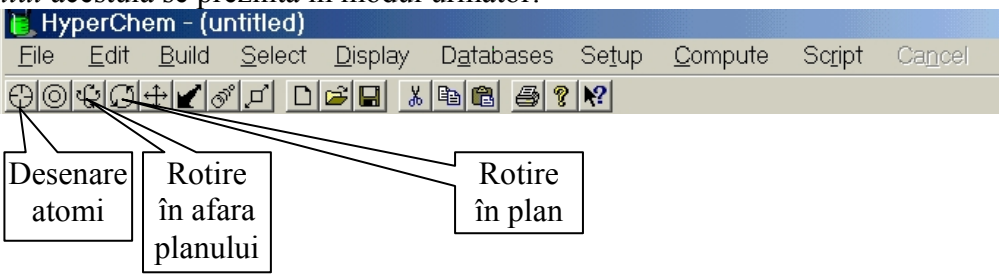
Spectroscopia de rezonanță magnetică se bazează de absorbția urmată de emisia de energie sub formă de radiație electromagnetică de lungime de undă cunoscută a nucleului atomilor probei. Frecvent se folosesc magneți supraconductori care operează la temperatura heliului lichid (4 K). Aceştia asigură câmpuri magnetice intense, care asigură câteva avantaje: simplifică forma spectrelor şi permite interpretarea lor mai uşoară (vezi *Structura fină*), viteza de preluare a energiei este mai mare într-un câmp mai intens datorită a doi factori: la câmpuri mari este mai mare diferența mai mare de populație între stările de spin (proporțională cu B), energia fiecărui foton absorbit este mai mare (proporțională cu B).

Se consideră structurile moleculare pentru o clasă de hidrocarburi saturate (metan, etan, n-propan, i-propan), o clasă de alcooli (metanol, etanol, 1-propanol şi i-propanol) şi o clasă de amine (CH_3-NH_2, CH_3-CH_2-NH_2, CH_3-CH_2-CH_2-NH_2 şi CH_3-$CH(NH_2)$-CH_3). Se vor modela cu ajutorul programului HyperChem produs de firma HyperCube (http://www.hyper.com). Se optimizează geometria acestor structuri folosind modulele de mecanică cuantică ale programului. Se salvează în fişiere independente moleculele şi se vor nota ordinele de simetrie.

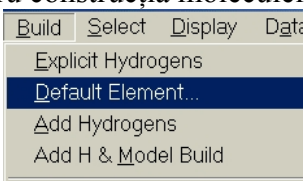


Schema bloc a unui spectrometru RMN

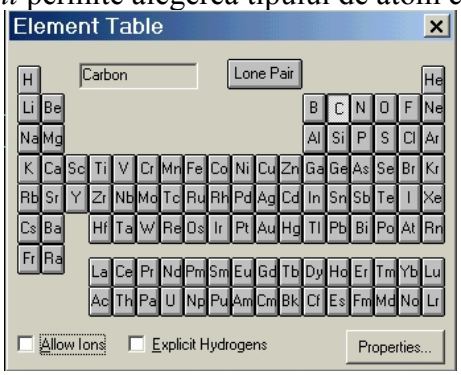
Programul *HyperChem* se porneşte pe scurtătura:
Meniul acestuia se prezintă în modul următor:



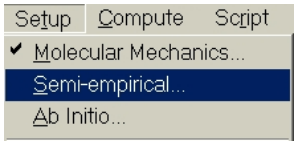
Meniul *Build* este folosit pentru construcția moleculelor:



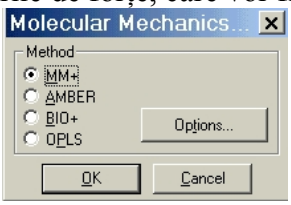
Opțiunea *Default Element* permite alegerea tipului de atom curent în desenare:



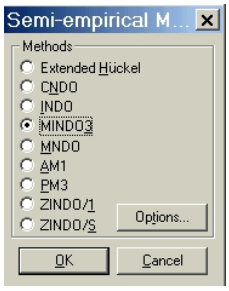
Setup (vezi figura) permite setarea metodei de calculare pentru comenzile din meniul *Compute*:



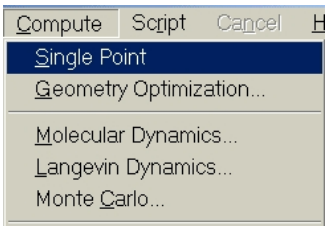
Molecular Mechanics tratează atomii ca particule Newtoniene în interacţiune alături de energia de potenţial. Energia de potenţial depinde de lungimea legăturilor, unghiul de torsiune dintre legături, şi interacţiunile intermoleculare (Van der Waals, electrostatice, punţi de hidrogen). Forţele sunt dependente de poziţia spaţială a atomilor. Fiecare dintre metodele mecanicii moleculare (câmpurile de forţă) au un set extins de reguli pentru determinate de tipul atomilor. Utilizând ferestrele de dialog se pot alege câmpurile de forţe, care vor fi utilizate la calcul.



MM+ este cea mai generală metodă de calcul a mecanicii moleculare, funcţională în principal pentru moleculele organice ca extensie a modelului MM2. *Amber* este o metodă de mecanică moleculară bazată pe un câmp de forţă şi calcule chimice. Este concepută în principal pentru proteine şi acizi nucleici. *Bio+* este o metodă de mecanică moleculară bazată pe un câmp de forţă şi calcule chimice, concepută în principal pentru proteine care corespund modelului CHARMM şi pot fi atribuiţi parametrii CHARMM. *OPLS* este concepută pentru proteine şi acizi nucleici, este similară cu AMBER-ul dar nu este o metodă cu acurateţe ridicată pentru interacţiunile intermoleculare. *Semi-empirical Methods* se bazează pe rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger folosind metode numerice aproximative şi descriind proprietăţile electronilor, atomilor şi moleculelor. Calculează doar electrovalenţa utilizând parametrii derivaţi din experimente şi bazându-se pe funcţiile orbitalilor electronici:

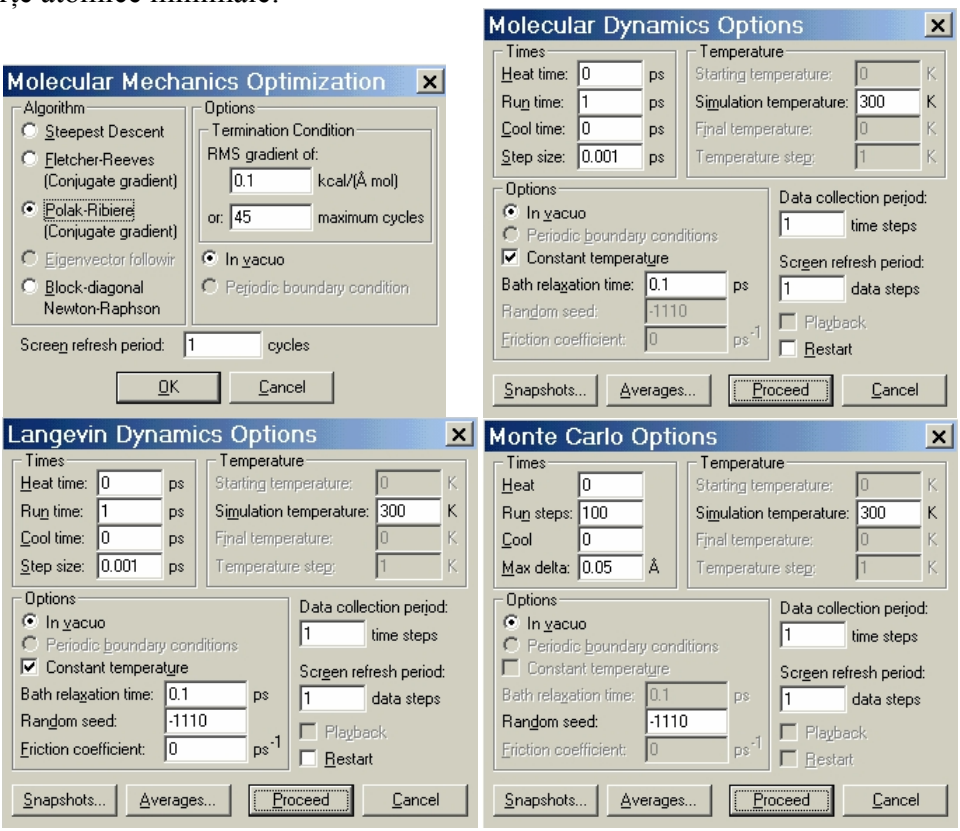


Extended Hükel este o metodă simplă şi aproximativă pentru cuantumul semiempiric al calculelor mecanicii cuantice. Metoda E. H. utilizată de programul HC se bazează pe calcule cuantice într-un singur punct şi nu face optimizări de geometrie moleculară şi nici de dinamică moleculară. *CNDO* şi *INDO* sunt metode specifice utilizate pentru calcularea proprietăţilor în aproximaţia de stare staţionară şi deschide şi respectiv închide sistemul optimizând geometria şi energia totală a particulelor. *MINDO3* este utilizată pentru molecule organice, cationi şi polinitrocompuşi. *MNDO* este folosită pentru molecule organice care conţin elemente din perioada 1 şi 2 a sistemului elementelor dar nu şi metale tranziţionale. *AM1* este folosită pentru molecule care conţin elemente din perioada 1 şi 2 a sistemului elementelor dar nu şi metale tranziţionale. *PM3* a fost parametrizată pentru mai multe categorii de elemente dar nu pentru cele tranziţionale. *ZINDO/1* şi *ZINDO/S* calculează energia moleculelor ce conţin metale tranziţionale. *Ab Initio* este caracterizat de introducerea arbitrară a unui set de sisteme de referinţă arbitrare pentru extinderea orbitalilor moleculari şi apoi calculul explicit al tuturor integralelor se bazează pe acest set de sisteme de referinţă. Alegerea setului de bază poate schimba multiplicitatea de spin, limita de convergenţă şi interacţiune. Metodele de calcul se găsesc grupate în meniul *Compute*:

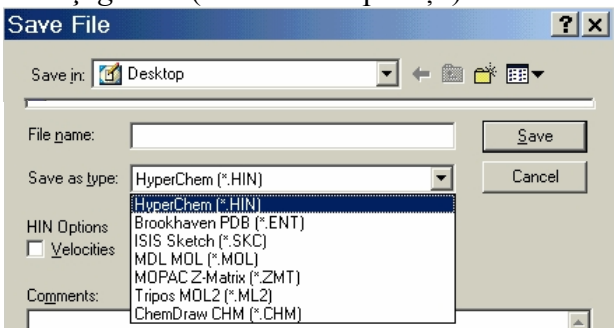


Metoda *Single Point* determină energia totală a sistemului molecular. Pentru aceasta foloseşte modulul de calcul MM+:

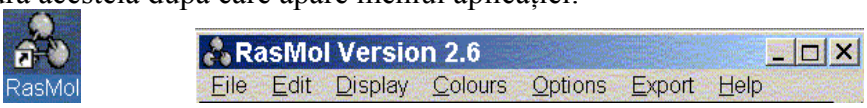
Geometry Optimization calculează structura moleculei şi alege acea structură cu energie minimă şi forţe atomice minimale:



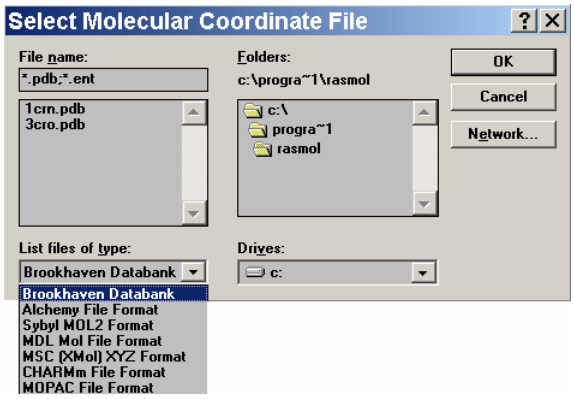
Molecular Dynamics simulează mişcarea moleculară şi se pot observa de aici proprietăţile la echilibru şi cinetica moleculei. *Langevin Dynamics* calculează modul de mişcare a atomilor pentru toţi atomii moleculei într-un interval de timp de ordinul picosecundelor. *Monte Carlo* înglobrează mediile atomilor selectaţi sau a tuturor atomilor din moleculă şi efectuează calculele conform modelelor de mecanică moleculară, semiempirice şi ab initio. Se salvează fişierele într-un format recunoscut de aplicaţii *RasMol* şi *gNMR* (vezi aceste aplicaţii):



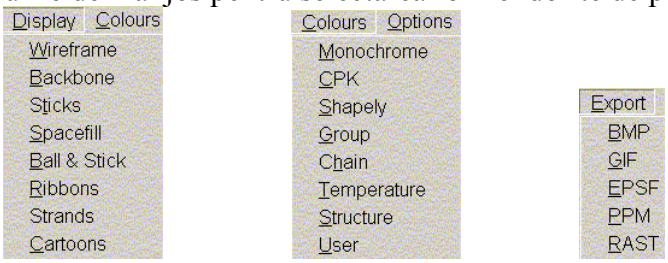
Se va folosi programul RasMol pentru vizualizarea spaţială a geometriei (http://www.umass.edu/microbio/rasmol/) creat de un grup de cercetători din domeniul microbiologiei din Morrill IV North, Univ Massachusetts, Amherst, USA. Se încarcă aplicaţia folosind scurtătura acesteia după care apare meniul aplicaţiei:



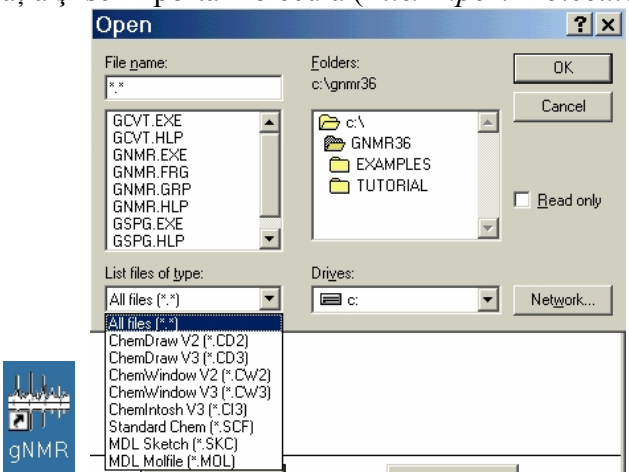
Cu ajutorul meniului *File* se deschid fişierele create cu *HyperChem*:



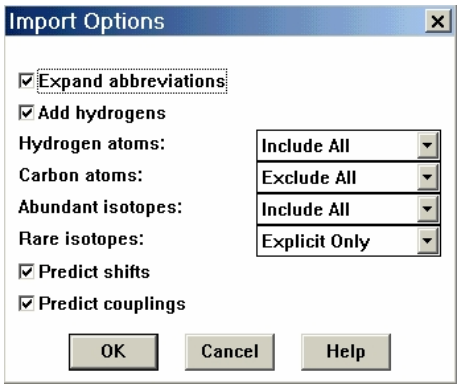
Se folosesc meniurile de mai jos pentru selectarea formei dorite de prezentare şi export:



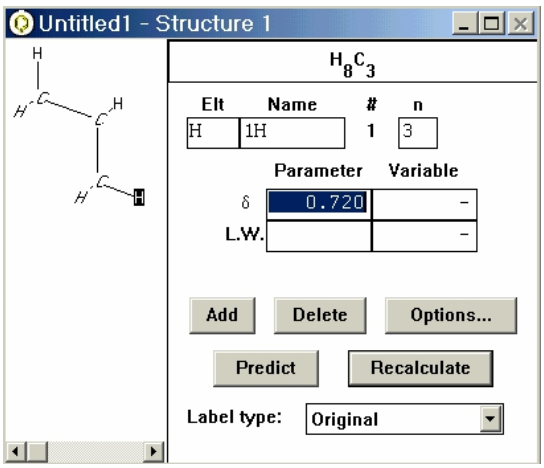
Se vor importa moleculele optimizate geometric în programul gNMR (http://www.adeptscience.co.uk/products/lab/gnmr/) creat de un grup de cercetători din Anglia, Germania şi Danemarca, care simulează spectrele RMN de unde se vor nota deplasările semnalelor (în ppm). Se încarcă aplicaţia şi se importă molecula (*File/Import Molecule*):



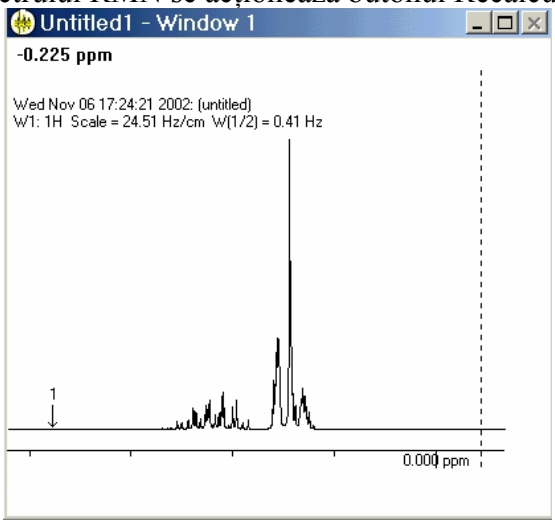
În urma importării se activează o fereastră de forma:



Se pot modifica opţiunile de simulare de pe această fereastră de dialog, funcţie de specificul simulării. Se acceptă apoi opţiunile (*Ok*). Molecula se importă şi va fi vizualizată în forma:



Pentru generarea spectrului RMN se acționează butonul Recalculate. Se obține spectrul:



Se corelează spectrul cu structura şi se efectuează identificarea picurilor pe baza considerentelor prezentate în secțiunea de interpretare a rezultatelor.

Algoritmul de lucru

1. Se încarcă aplicația *HyperChem*;
2. Se desenează molecula de CH_4 (simbolizată printr-un singur atom de carbon în modul de vizualizare fără atomii de hidrogen;
3. Se optimizează modelul şi se adaugă atomii de hidrogen (*Add H & Model build*);
4. Se construieşte geometria cu unul din modelele de mecanică cuantică (*Setup* şi *Compute*);
5. Se porneşte modelarea şi se aşteaptă până când algoritmul găseşte soluția (optimul geometric) pe modelul considerat;
6. Se notează energia de legătură şi simetria moleculară;
7. Se salvează molecula într-un fişier compatibil cu celelalte aplicații (de exemplu *MDL* MOL);
8. Se încarcă aplicația *RasMol*;
9. Se importă molecula de CH_4;
10. Se alege convenabil modul de vizualizare;
11. Se roteşte spațial molecula astfel încât să fie pusă în evidență clasa de simetrie; programul permite vizualizarea spațială a moleculei;
12. Se încarcă aplicația *gNMR*;
13. Se importă molecula de CH_4 în gNMR;
14. Se generează spectrul;
15. Se notează deplasările chimice;
16. Se efectuează corelația cu structura asociindu-se fiecărui pic semnificația (vezi *Aparatura Experimentală*);
17. Se repetă paşii 2-16 pentru celelalte molecule.

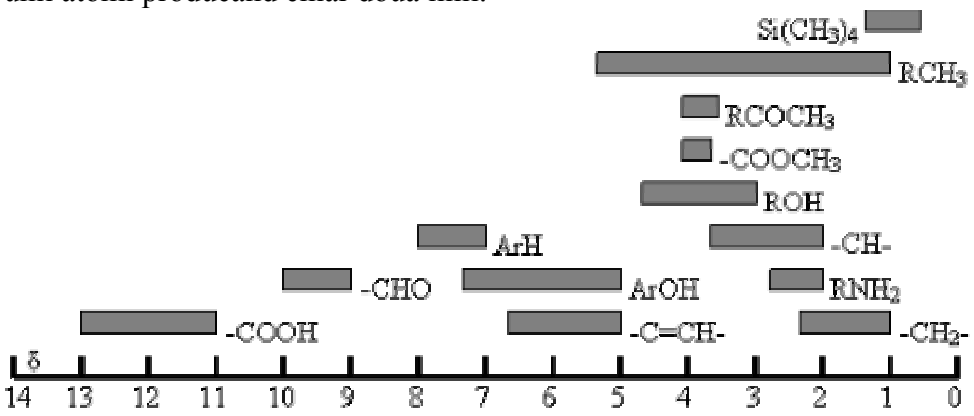
Interpretarea rezultatelor

1. Electronii atomilor prezintă un spin electronic. Acesta interacţionează la rândul lui cu câmpul B aplicat pentru a da *momentul unghiular electronic*, notat δB. Acest câmp suplimentar, manifestat *local* pe fiecare nucleu se exprimă prin: $\delta B = -\sigma \cdot B$, unde σ se numeşte *constantă de ecranare* pentru nucleul studiat. De obicei σ este pozitiv, dar poate fi şi negativ. Ceea ce se manifestă asupra nucleului B_{loc} este diferenţa dintre câmpul aplicat şi câmpul magnetic suplimentar: $B_{loc} = B + \delta B = (1-\sigma)B$;
2. În prezenţa câmpului B_{loc} frecvenţa Larmor corespunzătoare este: $\nu_L = (1-\sigma)\cdot \frac{\gamma \cdot B}{2\pi}$ ceea ce face ca frecvenţa Larmor ν_L să fie diferită pentru acelaşi tip de nuclee situate în înconjurări diferite (după cum se ştie distribuţia sarcinii electronice a atomului considerat depinde puternic de electronegativităţile elementelor şi grupărilor direct învecinate. Aceste frecvenţe de rezonanţă diferite se exprimă uzual prin mărimea numită *deplasare chimică*;
3. Se defineşte deplasarea chimică ca diferenţa dintre frecvenţa de rezonanţă a nucleului studiat şi un standard de referinţă. Standardul de referinţă pentru protoni ^1H este rezonanţa protonilor din tetrametilsilan, $Si(CH_3)_4$, notat TMS. Motivul acestei alegeri este că TMS *se dizolvă fără reacţie* în multe lichide.[8-10] Pentru alte nuclee se folosesc alte standarde de referinţă.[11-14] Pentru ^{13}C se foloseşte ca standard frecvenţa de rezonanţă a ^{13}C din TMS,[15] iar pentru ^{31}P frecvenţa de rezonanţă a ^{31}P din H_3PO_4 85% soluţie apoasă.[16] Diferenţa între frecvenţa de rezonanţă a standardului şi frecvenţa de rezonanţa a unui anumit nucleu creşte cu intensitatea B a câmpului magnetic aplicat;
4. *Deplasările chimice* sunt redate pe o scară relativă adimensională, numită scara δ, definită astfel:

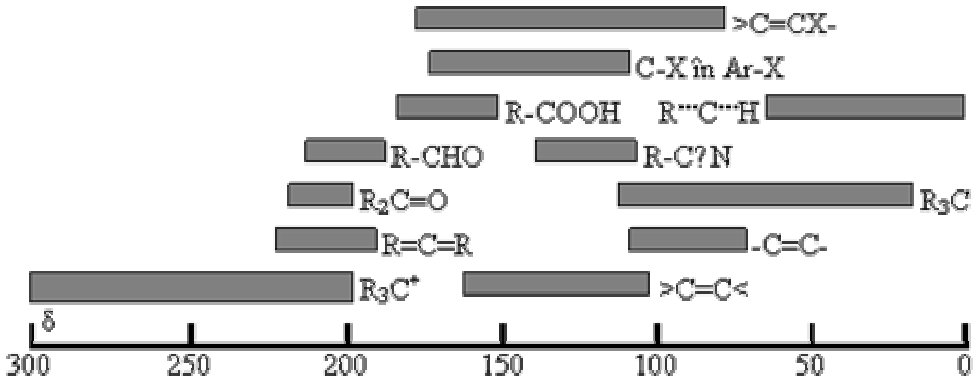
$$\delta = \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0} \cdot 10^6$$

unde ν^0 este frecvenţa de rezonanţă a standardului;

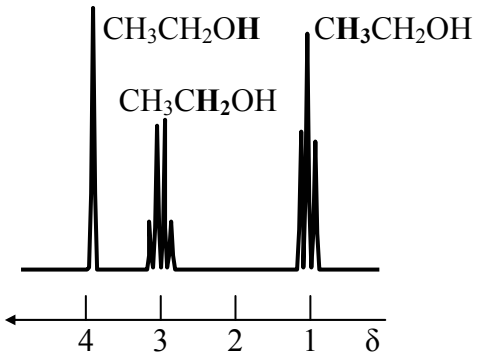
5. Din perspectivă experimentală este important de ştiut la ce deplasare relativă faţă de referinţă va rezona un nucleu cu o deplasare chimică δ cunoscută. Cum frecvenţa de rezonanţă nu depinde numai de imediata vecinătate a atomului, domeniul tuturor valorilor posibile de deplasare chimică ale unui nucleu dintr-o grupare formează un interval de deplasări chimice posibile;
6. În figura următoare sunt redate aceste intervale de deplasare chimică posibilă ale nucleului de hidrogen ^1H pentru câteva grupări, iar în mai jos sunt redate intervalele de deplasare chimică posibilă ale nucleului de carbon ^{13}C pentru câteva grupări frecvent întâlnite;
7. Un exemplu de spectru este redat pentru etanol. Existenţa deplasării chimice justifică apariţia semnalelor în spectru. Atomii de hidrogen, având diferite ecranări electronice pentru diferite poziţii în moleculă, furnizează semnale diferite. Nici protonii aceleiaşi grupări nu sunt scutiţi de discriminare, după cum se vede din spectru. În acest caz fiecare atom dă cel puţin o linie în spectru, unii atomi producând chiar două linii.



Domeniul de deplasări chimice δ ale ^1H în diferite grupări funcţionale



Domeniul de deplasări chimice ale ^{13}C în diferite grupări funcționale



Spectrul ^{1}H-RMN al etanolului

8. Atomii îngroşați sunt cei care produc liniile în spectru. Integrarea numerică a spectrului permite determinarea cantitativă a grupărilor în moleculă. Din acest punct până la identificarea structurii moleculare nu mai este decât o problemă de reconstrucție grupare cu grupare a ansamblului molecular.[17]

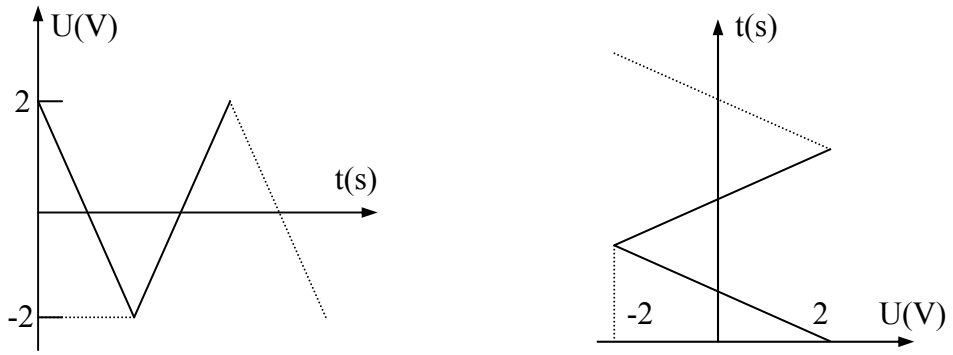
Întrebări

1. Care este scopul modelării moleculare?
2. Pe ce instrumente se bazează modelarea moleculară?
3. Care sunt paşii unei modelări moleculare?
4. Ce se obține în urma unei modelări moleculare?
5. Care este diferența între diferiții algoritmi de modelare moleculară?
6. Ce structuri se pretează la modelare moleculară?
7. Care este utilitatea programului *RasMol*?
8. Ce informații se pot obține cu programul *gNMR*?
9. Cum se pot exploata informațiile furnizate de programul *gNMR*?
10. Ce avantaje şi dezavantaje oferă simularea în contrapartidă cu analiza propriu zisă?

Voltametrie ciclică

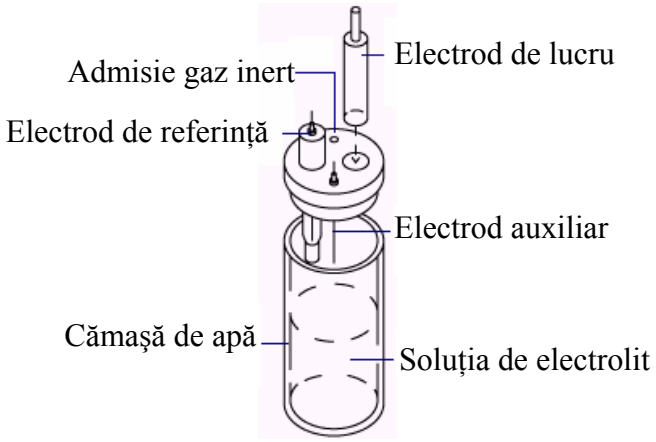
Într-un experiment de voltametrie ciclică, tensiunea aplicată la bornele circuitului variază între două potențiale, unul maxim pozitiv şi altul maxim negativ, cu un gradient de variație constantă. O variație tipică de acest tip este reprezentată în figura următoare.

Aşa cum se poate obseva şi din figură, este posibil ca variația potențialului între valorile extreme ale acestuia să se facă în mai mult de un ciclu (două sau mai multe cicluri). Acest lucru est util atunci când se aplică acest procedeu de voltametrie ciclică pentru a determina prezența speciilor chimice în reacții ireversibile. Celulele electrochimice folosite în voltametria ciclică (CV) au trei electrozi: electrodul de lucru, electrodul de referință şi electrodul auxiliar. Speciile electroactive reacționează la suprafața electrodului de lucru.



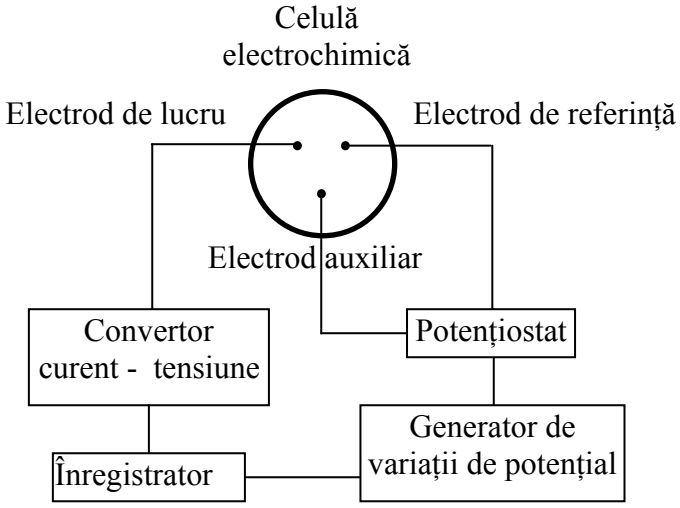
Potențialul în funcție de timp într-o voltametrie ciclică

O seamă de electrozi pot fi folosiți pentru CV. De exemplu, un electrochimist va folosi un electrod de platină sau un electrod sticlos de carbon într-o soluție apoasă. Electrozii cu film de mercur nu sunt utilizați prea mult, datorită inconvenientului că foarte uşor se oxidează mercurul. Cei mai frecvent utilizați electrozi sunt electrodul standard de calomel şi electrodul de Ag/AgCl. Firul de platină este cel mai utilizat electrod auxiliar. Electrodul auxiliar furnizează suficient curent pentru electroliză.



Schema unei instalații de voltametrie ciclică

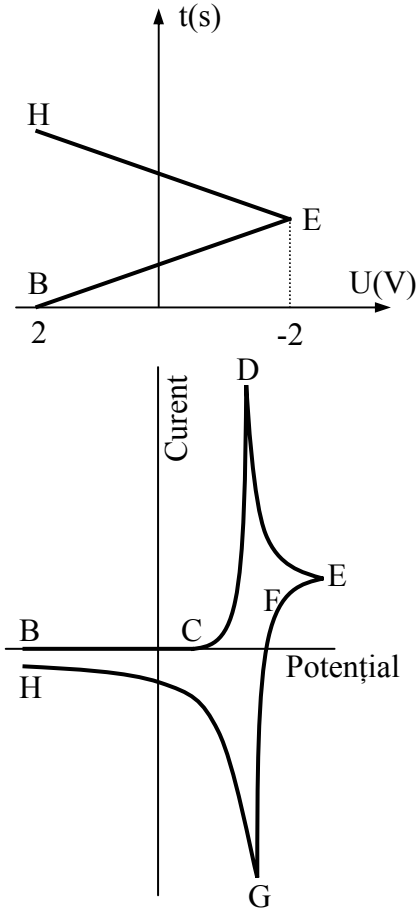
Un experiment de voltametrie ciclică necesită o soluție liberă de oxigen dacă potențialul folosit coboară sub potențialul de reducere al oxigenului. Aceasta se realizează prin barbotarea unui gaz inert în interiorul soluției cu câteva minute înainte de efectuarea experimentului. Uneori este de asemenea necesar ca să se regleze temperatura celulei de sticlă prin circulația unui flux de apă prin cămaşa exterioară vasului cu soluția de analizat. Câteva CV-uri necesită mai puțin de 3 ml de soluție de electrolit.



Schema circuitului exterior în voltametria ciclică

Un generator de oscilații produce semnalul de potențial aplicat. Semnalul intră în potențiostat, care aplică tensiunea între electrodul de lucru şi electrodul de referință. Potențiostatul previne ca curenții mari să treacă prin electrodul de referință. Aceasta este foarte important, deoarece curenții mari produc o diferență între valoarea măsurată şi valoarea reală a electrodului de lucru. Electrozii auxiliar şi de referință sunt conectați la potențiostat în timp ce electrodul de lucru este conectat la convertorul de tensiune. Convertorul de tensiune converteşte curentul măsurat ce trece prin electrodul de lucru transformându-l în tensiune, ce poate fi înregistrată. Schema unui astfel de circuit exterior celulei de voltametrie ciclică este reprezentat în figura de mai sus.

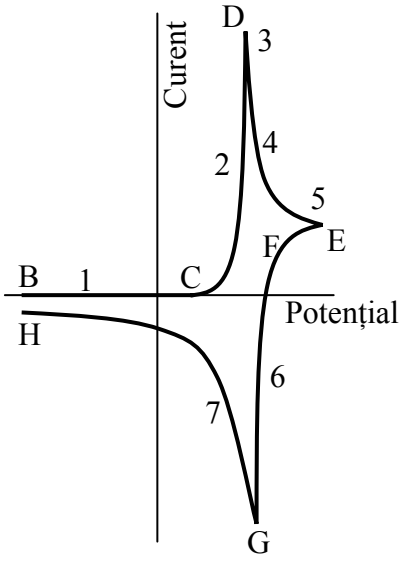
Reprezentarea unei voltamograme ciclice pentru o reacție reversibilă de forma $A + e^- \rightleftharpoons A^-$ este:



Forma unei voltamograme ciclice

Din punctul de potențial inițial B în punctul C, este un curent nul de răspuns, deoarece tensiunea aplicată nu este suficient de negativă pentru a reduce reactantul A. Curentul creşte rapid după punctul C, punct în care începe reducerea lui A. Picul curentului atinge apoi valoarea sa maximă în punctul D, cunoscut sub numele de pic catodic. Curentul descreşte între D şi E deoarece transportul speciilor electroactive către electrodul de difuziune de către fenomenul de difuzie a golit de specii chimice de reactant A vecinătatea electrodului. După ce aplicarea potențialului îşi atinge valoarea maximă negativă, încă se mai reduc molecule de reactant. Punctele de pe graficul tensiunii aplicate corespund cu punctele de pe graficul voltamogramei ciclice. Difuzia este procesul de transfer al materiei de la un potențial chimic ridicat la un potențial chimic scăzut datorită forței cunoscută sub numele de entropie. Deplasarea (difuzia) moleculelor în soluție este cauzată de coliziunea speciilor reduse cu moleculele de solvent. Un gradient de concentrație apare atunci când concentrația speciilor variază cu distanța. Dacă un potențial se aplică la suprafața electrodului pentru a face ca sarcina electrodului să fie negativă, atunci orice specie oxidată de interes (A) poate fi redusă pentru a forma (A^-) dacă aceasta intră în contact cu suprafața electrodului, conform reacției. Totdeauna va fi o concentrație ridicată a speciei reduse în vecinătatea suprafeței electrodului. Odată cu scurgerea timpului, concentrația speciei reduse de pe suprafața electrodului

creşte. În figura următoare, cu numere de la 1 la 7 sunt marcate traseele curent – tensiune într-o voltametrie ciclică.



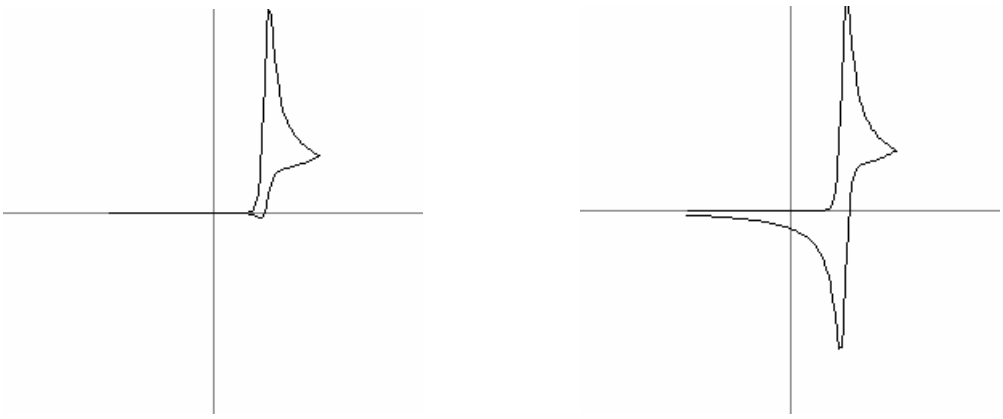
Trasee curent - tensiune în diagrama unei CV

Acestea au următoarele semnificații: (1): concentrația speciei A este maximă datorită faptului că tensiunea nu este suficient de negativă pentru a se produce reacția de reducere. Produsul A^- este la concentrație 0; (2): pe acest palier reducerea are loc deoarece tensiunea este suficient de negativă pentru a produce reducerea speciei A la A^-; de reținut că concentrația speciei A descreşte în vecinătatea suprafeței electrodului deoarece este A este convertit în A^-; produsul A^- este generat la suprafața electrodului şi concentrația sa rămâne mică departe de electrod; (3): specia A descreşte în concentrație către suprafața electrodului; de aceea, viitoare reduceri necesită difuzia lui A din masa de soluție către suprafața electrodului; (4): specia A este deja consumată în vecinătatea suprafeței electrodului; zona lipsită de A creşte în grosime cât timp potențialul electrodului este suficient de negativ pentru a converti A la A^-; (5): în acest punct nu mai este curent anodic; tensiunea nu este destul de mare pentru a cauza oxidarea speciei A^-; curentul catodic provine de la difuzia lui A către electrod din masa de soluție şi reducerea sa; (6): de notat că concentrația speciei A creşte la suprafața electrodului şi apoi descreşte din nou înainte ca să ajungă înapoi la valoarea sa maximă din masa de soluție; reacția de oxidare converteşte pe A^- înapoi la A, deoarece conversia lui A^- la A abia a început, doar o porțiune din zona sărăcită în A îşi măreşte concentrația; (7): este porțiunea pe care concentrațiile speciilor A şi A^- încep să revină la valorile inițiale; acest fapt se petrece deoarece moleculele de produs sunt convertite înapoi în molecule de reactant la potențiale pozitive mult mai mari decât potențialele inițiale pentru această reacție.

O reacție electrochimică poate fi ireversibilă la diferite viteze de variație a potențialului aplicat. Dacă viteza este mare, ea poate intra în competiție cu o reacție chimică omogenă şi astfel să se prevină consumarea speciei A^- pentru formarea de B:

$$A + e^- \rightleftharpoons A^- \xrightarrow{k_{omogen}} B$$

În figura următoare este prezentată o voltamogramă ciclică pentru o astfel de reacție, la o viteză de variație mică (0.1V/s) iar alăturat este prezentată aceeaşi reacție supusă voltametriei ciclice la o viteză mare (3.6V/s). Din alura curbelor se poate observa la viteza mare inhibarea procesului secundar nedorit A → B cu constanta de viteză de reacție $k_{omogen} = 1$. Sunt situații în care procesul cinetic controlat de potențialul aplicat la electrozi poate fi influențat şi de alți factori.

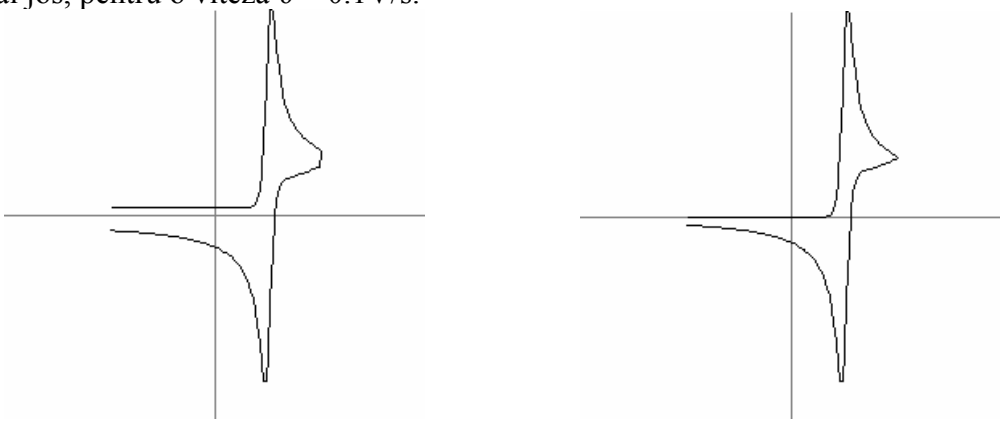


CV la diferite viteze de variație a potențialului pentru (2) şi (3)

Relația care leagă curentul de sarcini de curentul de lucru şi viteza de variație a potențialului aplicat este dată de relația:

$$\frac{i_c}{i} \approx \frac{\sqrt{\upsilon}}{10^5 \cdot c}$$

unde i_c este curentul de sarcini la descărcarea pe electrod, i curentul de lucru, $\upsilon = \Delta V/\Delta t$ viteza de variație a potențialului iar c concentrația speciei care se descarcă la electrod. Când concentrația substanței de analizat este mică, un parametru foarte important de luat în considerare este contribuția curentului de fond. Acest fond este compus dintr-un curent faradaic provocat de impuritățile din soluție şi un curent nonfaradaic. Acesta din urmă nu poate fi eliminat din experiment şi rezultă din curentul de sarcini stabilit între electrolit şi electrod. În fig. 6 a fost reprezentată această influență. Curentul faradaic produs de impuritățile din soluție este ilustrat calitativ mai jos, pentru o viteză $\upsilon = 0.1$V/s.



Influența impurităților asupra unei CV: (a) cu, (b) fără impurități

Pentru simularea unei voltamograme ciclice se va folosi un program software conceput în 1998 de un grup de cercetători de la Universitatea Carolinei de Nord (pentru partea de algoritmică) şi de la Universitatea din Massachusetts (pentru partea de implementare în Visual Basic). Programul conține rutine pentru simularea reacțiilor chimice reversibile de tipurile:

$$A \rightleftharpoons A^+, \quad A \rightleftharpoons A^- \rightleftharpoons A^{2-}$$

şi a reacțiilor chimice ireversibile de tipurile:

$$A \rightleftharpoons A^- \longrightarrow B^-, \quad B^+ \rightleftharpoons B \longleftarrow A \rightleftharpoons A^+,$$

$$A \rightleftharpoons A^- \rightleftharpoons A^{2-} \longrightarrow B^{2-} \rightleftharpoons B^-,$$

$$\begin{array}{ccccccc} A & \rightleftharpoons & A^- & \rightleftharpoons & A^{2-} & \longrightarrow & C^{2-} \\ & & \downarrow & & & & \\ & & B^- & & & & \end{array}$$

Algoritmul de lucru

1. Se lansează programul în execuţie (*Start/Programs/CyclicVoltSim*);
2. Se accesează rutinele de simulare (*Enter Cyclic VoltSim*);
3. Pentru fiecare model (ecuaţiile 4-9) se execută:
   3.1. Se alege modelul (*click pe icon-ul reacţiei*); se repetă:
      3.1.1. Se aleg parametrii de semnal (*fereastra de dialog implicită*);
      3.1.2. Se aleg parametrii celulei (*click pe icon-ul signal options*);
      3.1.3. Se rulează experimentul (*click pe icon-ul Run Experiment*);
      3.1.4. Se notează influenţa parametrilor asupra CV;
   3.2. Se notează concluziile referitoare la modelul ales;
4. Se notează concluziile generale asupra simulării voltametriei ciclice.

Întrebări

1. Din ce sunt compuse celulele electrochimice folosite în CV?
2. Care este forma unei voltamograme ciclice?
3. Precizaţi dacă curentul de fond, respectiv impurităţile din soluţie influenţează aspectul unei voltamograme.

Tensiunea de descompunere şi curba de pasivare

Fenomenul electrolizei se poate aplica pentru a determina tensiunea electrică la care procesul de depunere electrolitică de pe suprafaţa unui metal este inhibat de procesul de oxidare a metalului de către oxigenul din apă, fenomen care face ca metalul să se acopere cu o peliculă de oxid metalic care este un izolator electric, astfel scăzând suprafaţa de electrodepunere, şi odată cu aceasta intensitatea curentului între electrozi, adică numărul de ioni de metal transportaţi prin soluţie către electrod. Aceasta este *tensiunea de pasivare* şi este punctul de maxim de pe graficul de dependenţă intensitate-tensiune. De asemenea, din aceeaşi dependenţă se obţine şi *tensiunea de descompunere*, care este tensiunea ipotetică corespunzătoare dependenţei liniare curent-tensiune de electroliză pentru intensitate nulă a curentului aplicat, şi care se obţine prin extrapolarea porţiunii liniare a acestei dependenţe până la curent nul. Dacă ε_d este tensiunea de descompunere, iar R – rezistenţa celulei, punând intensitatea curentului de electroliză egală cu zero:

$$I = \frac{U - \varepsilon_d}{R} = 0$$

găsim:

$$U = \varepsilon_d + R \cdot I = \varepsilon_d ,$$

deoarece R·I = 0. Această mărime este egală cu diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi ce iau naştere în urma separării produşilor de electroliză. De exemplu, la electroliza unei soluţii de $Me_2(SO_4)_n$ între electrozi de platină (inerţi), când la polul negativ se depune metalul, iar la cel pozitiv se degajă oxigen:

$$\varepsilon_d = \varepsilon_{Me/Me^{n+}} - \varepsilon_{OH^-/O_2}$$

Potenţialul fiecărui electrod în parte este dat de formula lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{zF} \ln c$$

unde ε este potenţialul electrodului în condiţiile de mediu şi temperatură din laborator (V), ε este potenţialul standard al electrodului (condiţii normale de presiune şi temperatură, V), R este constanta universală a gazelor perfecte (R = 8.31 J/mol·K), T este temperatura de lucru (K), F este numărul lui Faraday (F = 96500 C), z este numărul de electroni schimbaţi în procesul de reducere a unui ion, c este concentraţia ionului care se reduce (mol/l).

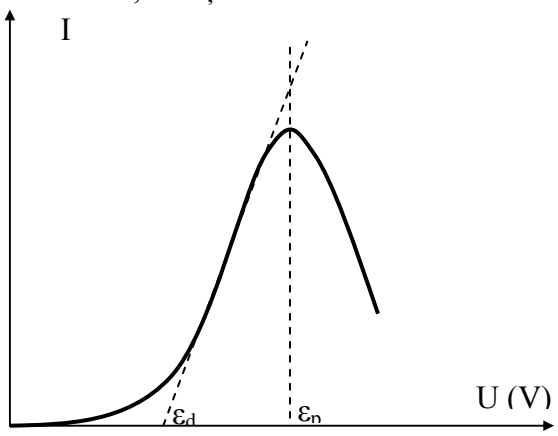
Pentru oxigen, potenţialul electrodului de gaz, la care se produce reacţia:

$$\tfrac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2\ HO^-$$

va fi dat de expresia:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[OH^-]^2}{p_{O_2}^{1/2}} = \varepsilon_0 - \frac{RT}{F}\ln\frac{[OH^-]}{p_{O_2}^{1/4}}$$

unde p_{O_2} este presiunea parțială a oxigenului. Tensiunea de descompunere se poate determina din graficul tensiune – curent, obținut reprezentând pe abscisă tensiunea aplicată, iar pe ordonată – intensitatea curentului ce trece prin celula de electroliză. Tensiunea de descompunere va fi acea tensiune la care intensitatea curentului începe să crească brusc (unde legea lui Ohm devine aplicabilă şi pentru soluția de electrolit). În realitate, intensitatea curentului nu este egală cu zero nici sub tensiunea de descompunere: la aplicarea unei tensiuni oricât de mici, acul ampermetrului deviază, dar în curând revine până aproape de zero. Nu revine chiar la zero, căci urmele de produşi care se separă prin electroliză pot să reacționeze din nou cu mediul sau să dispară prin difuziune, iar pentru completarea lor apare un curent foarte slab, numit curent rezidual. Curba reprezentativă va fi de forma celei din figura 1, iar ε_d se determină prin extrapolarea părții liniare AB pentru I = 0, adică până la intersecția prelungirii acestei drepte cu axa absciselor. În realitate, electroliza nu începe la valoarea teoretică a tensiunii de descompunere, ci la o tensiune mai ridicată. Surplusul de tensiune se datorează încălzirii prin efect Joule, pierderilor la contacte şi fenomenelor de polarizare, inclusiv supratensiunii – în special la separarea substanțelor gazoase. Tensiunea de descompunere este caracteristică fiecărui electrolit. Într-un amestec de mai mulți electroliți, se va descompune mai întâi cel cu tensiunea de descompunere mai redusă. La fiecare electrod se va descărca acel ion care atinge mai iute potențialul de descărcare. În soluții apoase, unde sunt prezenți întotdeauna ionii H^+ şi OH^-, aceştia se pot descărca adesea înaintea ionilor electrolitului dizolvat. La unele metale, mai ales din grupa fierului (fier, cobalt, nichel) şi aliaje ale lor (de ex. fier–crom), la creşterea tensiunii apare fenomenul de pasivare, ca o rezistență la dizolvarea anodică, curentul reducându-se brusc la valori foarte mici, pentru o anumită tensiune, numită tensiune de pasivare, ε_p. Alături de această pasivare electrochimică, se poate produce o pasivare chimică în prezența unor oxidanți (de ex. fierul se pasivează în acid sulfuric concentrat). Pe fenomenul de pasivare se bazează elaborarea unor aliaje antiacide, rezistente la coroziune, funcționarea unor redresori electrolitici.

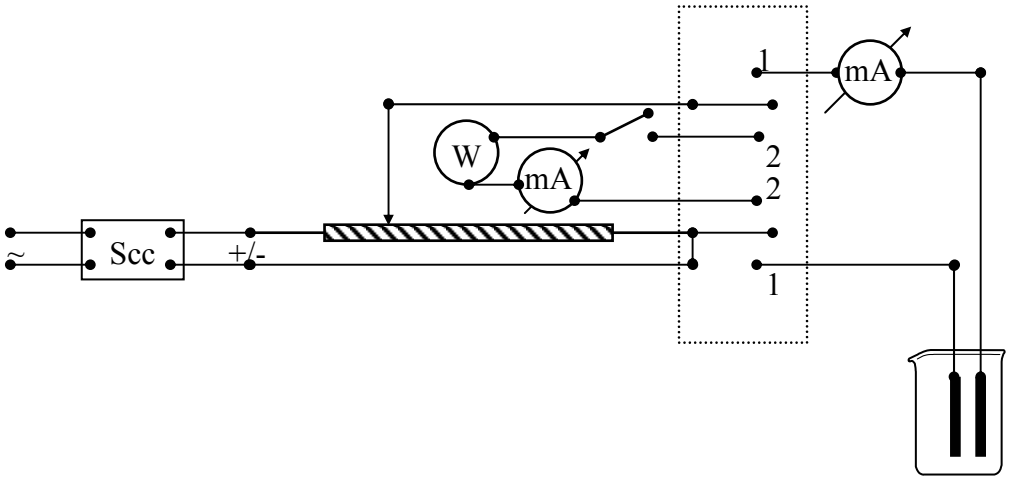


Forma unei curbe Intensitate – Tensiune la pasivarea unui conductor

Se va studia electroliza soluției apoase de acid sulfuric între electrozi de fier, urmărindu-se variația curentului de electroliză în funcție de tensiunea aplicată. Tensiunea variabilă necesară se realizează cu ajutorul unui fir potențiometric de 1m, fixat pe o planşetă gradată în mm, la capetele căruia se aplică o diferență de potențial de 3.0-3.5V cu ajutorul unui redresor. Intensitatea se citeşte cu ajutorul unui miliampermetru cu mai multe scări.

Celula de electroliză este formată dintr-un pahar, în care se introduc electrozii din sârmă de fier, parțial izolată. Celula de electroliză este pusă în legătură cu firul potențiometric prin intermediul unui comutator dublu. În poziția 2 a acestui comutator, firul potențiometric este pus în legătură cu un circuit care conține un element etalon Weston (W), un galvanometru şi un întrerupător, circuit care serveşte la calibrarea căderii de potențial de-a lungul firului.

Miliampermetru



Montajul experimental la pasivarea Fe

Algoritmul de lucru

1. Se alcătuieşte montajul din fig. 3; se verifică conexiunile;
2. Se introduc electrozii în vasul de electroliză;
3. Se introduce în vasul de electroliză o soluție de H_2SO_4 1N;
4. Se efectuează experimentul:
   4.1. Se fixează cursorul mobil al planşetei cu fir la diviziunea 5cm;
   4.2. Se închide circuitul cu ajutorul întrerupătorului;
   4.3. Se introduce celula de electroliză în circuit, manevrând comutatorul în poziția 1; pentru a evita polarizarea de concentrație, soluția se agită din când în când;
   4.4. Se cronometrează 2 minute;
   4.5. Se citeşte intensitatea la miliampermetru;
5. Se mută cursorul cu 5 cm (la diviziunile 10, 15, 20, … cm); pentru fiecare nouă diviziune se repetă paşii 4.2-4.5 pentru timpul de la pasul 4.4 de 5 minute; dacă valorile de curent indicate cresc semnificativ cursorul se deplasează numai cu câte 2 cm, sau chiar 1 cm, pentru a surprinde cât mai exact tensiunea de pasivare.
6. Se trece comutatorul pe poziția 2;
7. Se determină cu ajutorul elementului Weston căderea de potențial pe fiecare cm de fir prin metoda compensației;
8. Se calculează pe baza căderilor de potențial de la pasul 7 tensiunile ce corespund lungimilor de fir întrebuințate ;
9. Se trasează graficul experimental I = f(U);
10. Se citesc din grafic potențialul de pasivare (ε_p) şi potențialul de descompunere (ε_d).

Interpretarea rezultatelor

1. Din lungimea de fir L_W, la care se face compensarea elementului Weston se calculează tensiunile aplicate pentru fiecare lungime de fir L:

$$U = E_W \frac{L}{L_W}; \quad E_W = 1{,}0183 \text{ V}.$$

2. Rezultatele se introduc în tabel (Nr./L(cm)/LW(cm)/I(mA)/U(V)/ε_d(V)/ε_p(V)) unde L = 5, 10, 15, 20, 25;
3. Se va calcula eroarea absolută şi relativă în determinarea valorilor V.

Întrebări

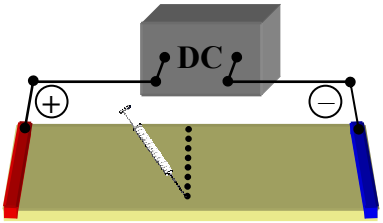
1. Ce este tensiunea de descompunere?
2. Cum variază curentul de electroliză în funcţie de tensiunea aplicată?
3. Care sunt reacţiile la catod şi anod pentru electroliza soluţiei apoase de acid sulfuric cu electrozi de fier? Dar la electroliza soluţiei apoase de azotat de argint cu electrozi inerţi?
4. În ce constă fenomenul de pasivare?
5. Cum se calculează un potenţial de electrod?
6. De ce depinde ordinea de descărcare a ionilor la electroliză?

Electroforeză

Musculiţa vinului (*drosophila melanogaster*) s-a utilizat în studii genetice de aproximativ 8 ani încoace. Unul din motive este că este uşor de recoltat păstrat şi înmulţit. Se poate păstra într-un amestec de pastă de cartofi şi zahăr introduse într-o cutie de plastic. În acest mediu, musculiţele cresc şi se dezvoltă. Se poate folosi cu succes ca mediu de cultură fructele alterate şi zdrobite, borhotul de vin sau alte reziduuri alimentare. Populaţia astfel obţinută sau crescută este un model excelent pentru dezvoltarea teoriei genetice şi de asemenea pentru testări. Datele obţinute se pot folosi cu succes în practică. Se examinează musculiţele din cultură pe baza principiilor genetice. Scopul acestei lucrări practice este determinarea amprentei genetice a populaţiei de cultură, mai exact, determinarea amprentei de aminoacizi pe care aceasta o posedă. Din aceasta se pot obţine informaţii preţioase, cum ar fi diferenţele de polimorfism ale diferitor populaţii. Electroforeza, devenită metodă analitică după 1960, a fost prima metodă practică pentru analiza variaţiei genetice şi biochimice la scară largă. Principiul electroforezei este de selectare a enzimei ţintă prin migrare de-a lungul unei matrice de gel sub influenţa unui câmp electric. Viteza de migrare depinde de sarcina specifică (sarcina netă / masa netă) a proteinei, care la rândul ei depinde de sarcina aminoacizilor prezenţi pe suprafaţa proteinei. La un anumit pH trei aminoacizi migrează către polul pozitiv (lizina, arginina, histidina) iar alţi doi aminoacizi (acidul aspartic şi acidul glutamic) migrează către polul negativ. În timp, toate secvenţele de cod ale proteinelor sunt supuse mutaţiilor genetice. Substituţiile de bază în mutaţii sunt tolerate dacă ele nu cauzează o schimbare în secvenţa de aminoacid din codul redundant al proteinei sau substituţia aminoacidului este făcută fără a cauza schimbări semnificative ale funcţiilor proteinei. Totodată şi suprafaţa proteinei se schimbă în urma mutaţiei, iar această schimbare poate fi detectată prin schimbări ce au loc în vitezele de migrare ale proteinelor, dacă se urmăreşte acest proces repetând electroforeza pe populaţia test în timp. Se estimează că 30% din substituţiile de bază în mutaţii se observă prin schimbări vizibile în electroforeză. Schimbările în codul proteinelor diferă de la o grupare activă la alta, şi acest lucru se observă la electroforeză prin schimbarea mobilităţii proteinei. În gelul de electroforeză se introduc enzime, care au ca rol selectarea din masa proteică a probei a proteinelor care sunt mai active biologic, astfel încât purificarea probei nu mai este necesară ca metodă premergătoare analizei prin electroforeză. Proteinele migrează şi se fixează în locaţiile permise de enzima din gel. Proteinele plasmatice pot fi separate prin electroforeză datorită încărcării electrice diferite. La pH = 8.5 (>pH_i) proteinele plasmatice (cu excepţia γ-globulinelor) se comportă ca anioni. Ca urmare vor migra către anod, cu viteze care depind exclusiv de mărimea sarcinii, mărimea şi forma moleculei. Fracţiunea γ-

globulinelor fiind neutră, migrează puţin spre catod, datorită electroendosmozei. În mod curent, proteinele plasmatice se separă în 5 benzi: albuminele (banda cea mai apropiată de anod) α_1-globulinele, α_2-globulinele, β-globulinele şi γ-globulinele. În vederea determinării cantitative a fracţiunilor separate electroforetic este necesară parcurgerea etapelor de fixare şi colorare. În acest fel se obţine *proteinograma*. Prin integrarea proteinogramei se obţine o *densitogramă*. Prin compararea densitogramei cu o densitogramă standard (obţinută cu ser normal) se poate confirma sau infirma diagnosticul prezumtiv al unor boli, cum ar fi sindromul nefrotic, inflamaţia acută sau cronică, ciroza, deficienţa de α_1-antitripsină etc.

Se vor analiza două probe ce provin din două culturi diferite. Se vor folosi două enzime: β-esteraza şi PGM (E.C. 2.7.5.1). Aceste enzime sunt active biologic la un pH = 8.5 în mediu de triglicină (TG). Se prepară gelul imersând enzima în TG. Se întinde gelul pe o folie de plastic transparent.



Electroforeza

Pentru electroforeza pe hârtie de ser, pe lângă camera de electroforeză şi redresor (fig. 1) mai sunt necesare şi benzi de hârtie de filtru Whatman (25 cm × 2 cm), soluţie de tampon concentrată (66 g 5,5'-dietilbarbiturat de sodiu (medinal), 35.1 g acetat de sodiu hidratat cu 3 molecule de apă, 0.2 g mertiolat de sodiu, care se dizolvă într-un balon cotat de 1000 ml cu apă distilată şi se corectează pH-ul la pH = 9 cu acid acetic glacial), soluţie de tampon de lucru (obţinută prin dizolvarea 1/10 a soluţiei tampon concentrate cu apă distilată), soluţie de colorare (10 g amidoshwartz 10B, 900 ml alcool metilic, 100 ml acid acetic glacial) şi soluţie de spălare (100 ml acid acetic glacial, 400 ml metanol, 500 ml apă distilată) şi soluţie de eluare (4 g hidroxid de sodiu, 1000 ml apă distilată).

Algoritmul de lucru

1. Se prepară gelul de β-esterază în mediu de TG la pH = 8; fie acesta G1;
2. Se prepară gelul de PGM în mediu de TG la pH = 8; fie acesta G2;
3. Prelevaţi 10 probe din 2 populaţii diferite (în stadii diferite de dezvoltare);
4. În 10 eprubete cu dop se pun câte 2 ml de apă distilată şi se aşează pe un strat de gheaţă;
5. Se introduce câte o musculiţă în fiecare eprubetă şi se striveşte (se macină) cu ajutorul unei vergele metalice până când întreg ţesutul este pulverizat;
6. Se aşează din nou tuburile pe gheaţă;
7. Se etichetează tuburile după conţinut pentru a evita confuzia;
8. Se aşează pe gelul G1 câte 1 ml din fiecare probă începând cu tubul nr. 1 până la tubul nr. 10 şi se aşează încă o probă de 1 ml din proba nr. 1 la capătul şirului (pentru a servi la comparaţii la sfârşit);
9. Se conectează sursa şi se reglează un curent de 2-3 mA; se cronometrează 20 min.;
10. Se deconectează curentul;
11. Se imersează gelul G1 într-un vas cu apă de robinet;
12. Se scoate vasul cu gel de sub stratul de apă;
13. Se aşează pe gelul G2 câte 1 ml din fiecare probă începând cu tubul nr. 1 până la tubul nr. 10 şi se aşează încă o probă de 1 ml din proba nr. 1 la capătul şirului (pentru a servi la comparaţii la sfârşit);
14. Se conectează sursa şi se reglează un curent de 2-3 mA; se cronometrează 20 min.;
15. Se deconectează curentul;
16. Se imersează gelul G2 într-un vas cu soluţie de acid acetic 7%;
17. Se scoate vasul cu gel de sub stratul de soluţie.

18. Se foloseşte o lampă UV pentru a citi deplasările pentru fiecare probă de pe gelul G1; se notează aceste deplasări într-un tabel de forma:

Deplasări în câmp electric ale aminoacizilor esenţiali

Gelul	Proba	Deplasări faţă de punctul iniţial (mm)		
G1/G2	P1/P1			
	P2/P2			
	P3/P3			
	P4/P4			
	P5/P5			
	P6/P6			
	P7/P7			
	P8/P8			
	P9/P9			
	P10/P10			
	P11/P11			

19. Se foloseşte o lampă UV pentru a citi deplasările pentru fiecare probă de pe gelul G2; se notează aceste deplasări în acelaşi tabel;
20. Se interpretează rezultatele.

Etapele separării în electroforeza pe hârtie

1. Se fixează benzile de hârtie în camera cromatografică;
2. Se impregnează fiecare bandă cu tamponul de electroforeză şi se fixează orizontal (prin adeziune de rame) astfel ca cel puţin 1 cm din cele două capete să fie în soluţia tampon;
3. Se efectuează preelectroforeza pentru echilibrarea sistemului:
   3.1. Se conectează redresorul la sursa de tensiune, se fixează amperajul la 0.2 mA/cm de lăţime;
   3.2. Se lasă în funcţiune timp de 30 min.;
   3.3. Se întrerupe curentul electric;
4. Se aplică proba:
   4.1. Se aplică 5-10 µl ser sub forma unei benzi;
   4.2. Se aşteaptă 10 min.;
5. Se efectuează migrarea electroforetică:
   5.1. Se stabileşte legătura la sursa de curent;
   5.2. Pentru migrare rapidă (4-5 ore) se reglează tensiunea la borne de 320-350 V şi amperajul la 0.3-0.5 mA/ cm de lăţime de bandă;
   5.3. Se deconectează sursa de tensiune.
6. Se efectuează determinările:
   6.1. Se scot benzile de hârtie din camera cromatografică;
   6.2. Se pun în etuvă la 100ºC timp de 10-15 min. pentru uscare;
   6.3. Se introduc în soluţia de colorare timp de 15 min.;
   6.4. Se îndepărtează excesul de colorant prin trecerea proteinogramei prin 3 băi de spălare (până la decolorarea benzii);
   6.5. Se tamponează cu hârtie de filtru uscată;
   6.6. Se introduc în etuvă la 80ºC timp de 10-15 min.;
   6.7. Se pregătesc 5 eprubete;
   6.8. Se decupează fiecare bandă începând cu banda corespunzătoare albuminei;
   6.9. Se mărunţeşte fiecare bandă şi se introduce în eprubeta corespunzătoare;
   6.10. Se pipetează în fiecare eprubetă câte 5 ml soluţie de eluare;
   6.11. Se agită energic;
   6.12. Pentru o bună eluare se lasă 30 min.;
   6.13. Se citeşte extincţia fiecărei fracţiuni faţă de apă distilată la λ = 590 nm folosind un spectrofotometru;

6.14. Se calculează ponderea fiecărei fracțiuni în amestec prin raportarea extincției sale la suma extincțiilor (5 fracțiuni): $c_i[\%] = 100 \cdot E_i/\Sigma E_j$.

Interpretarea rezultatelor

1. Pe baza observațiilor experimentale folosind noțiuni de biologie genetică se identifică homozigoții şi heterozigoții (homozigoții sunt rezultați din încrucişări repetate ale aceluiaşi genotip şi nu prezintă perechi de gene în timp ce heterozigoții datorați prin încrucişări de genotipuri diferite prezintă perechi de gene ce au ca efect perechi de amprente genetice pe gelul supus electroforezei);
2. Prin comparația între probe este posibilă determinarea numărului de alelele prezente în fiecare dintre populații; se determină astfel frecvența genelor (alelelor) şi frecvența genotipurilor (un genotip se deosebeşte de alt genotip prin prezența unei alele şi absența alteia).

Întrebări

1. Care este principiul metodei de electroforeză?
2. Ce se observă la aplicarea diferenței de potențial pentru o probă conținând aminoacizi esențiali?
3. Ce se poate determina cu ajutorul electroforezei?
4. Cum se interpretează o electroforezogramă?
5. Este necesară repetarea experimentului pe aceeaşi populație pentru a obține un rezultat concludent? De ce (explicați)?

Referințe

[1] SPE19809, Predicting Retrograde Phenomena and Miscibility Using Equation of State, G. A. Mansoori, J. L. Savidge, 1989, Society of Petroleum Engineers, USA.

[2] Martin Todd M., Gupta Ram B., and Roberts Christopher B. (2000), Measurements and Modeling of Cloud Point Behavior for Poly(propylene glycol) in Ethane and in Ethane + Cosolvent Mixtures at High Pressure, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 185-194, 39, 1.

[3] M. Lelia, P. Miguel, L. Carlos, R. Félix M., and S. U. José (2000), Viscosity Measurements for the Binary Mixtures of 1,2-Dichloroethane or 1,2-Dibromoethane with Isomeric Butanols, *Journal of Chemical & Engineering Data*, p. 86-91, 45, 1.

[4] Dunstan Dave E., Stokes Jason (2000), Diffusing Probe Measurements of Polystyrene Latex Particles in Polyelectrolyte Solutions: Deviations from Stokes-Einstein Behavior, *Macromolecules*, p. 193-198, Volume 33, Issue 1, January 11.

[5] Roncin Jean-Yves, Launay Françoise, Bredohl Harald, Dubois Iwan (1999), The Vacuum Ultraviolet Absorption Bands of the Pink Afterglow Spectrum of Molecular Nitrogen Revisited at High Resolution, *American Society, JMSP*, p. 243-249, 194, 2.

[6] Cedeño Fidel Oscar, Prieto María M., and Xiberta Jorge (2000), Measurements and Estimate of Heat Capacity for Some Pure Fatty Acids and Their Binary and Ternary Mixtures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, p. 64-69, 45, 1.

[7] Dai Wenbin, Kojima Kazuo, and Ochi Kenji (2000), Measurement and Correlation of Excess Molar Enthalpies of Carbon Dioxide + 2-Butanol and 2-Propanol Systems at the Temperatures 303.15 K and 308.15 K and at Pressures from 7.0 to 8.5 MPa, *Journal of Chemical & Engineering Data*, p. 6-10, Volume 45, Issue 1, January 13.

[8] Gerritz Samuel W., Andrea M. Sefler, *2,5-Dimethylfuran (DMFu): An Internal Standard for the "Traceless" Quantitation of Unknown Samples via 1H NMR*, Journal of Combinatorial Chemistry, p. 39-41, Volume 2, Issue 1, January 11, 2000.

[9] Shapiro Yury E., *^{1}H NMR Self-Diffusion Study of Morphology and Structure of Polyvinyl Alcohol Cryogels*; American Society, JCIS, p. 453-465, Volume 212, Issue 2.

[10] Wild J. M.; *Artifacts Introduced by Zero Order Phase Correction in Proton NMR Spectroscopy and a Method of Elimination by Phase Filtering*, American Society, JMRE, p. 430-436, Volume 137, Issue 2.

[11] Shao Chaoying, Miyazaki Yoshinobu, Matsuoka Shiro, Yoshimura Kazuhisa, Sakashita Hirofumi, *Complexation of Borate with Cross-Linked Polysaccharide Anion Exchanger: ^{11}B NMR and Adsorption Properties Studies*, Macromolecules, p. 19-25., Volume 33, Issue 1, January 11, 2000.

[12] Sham Simon, Wu Gang, *Solid-State ^{25}Mg NMR Study of Inner-Sphere Mg^{2+} Binding Complexes*, Inorganic Chemistry, p. 4-5, Volume 39, Issue 1, January 10, 2000.

[13] Drew Mark, Orton Edward, Krolikowski Paul, Salvino Joseph M., Kumar N. Vasant, *A Method for Quantitation of Solid-Phase Synthesis Using ^{19}F NMR Spectroscopy*; Journal of Combinatorial Chemistry, p. 8-9, Volume 2, Issue 1, January 11, 2000.

[14] Gaare Kristin, *Effects of La Exchange on NaY and NaX Zeolites As Characterized by ^{29}Si NMR*, The Journal of Physical Chemistry B, p. 48-54, Volume 101, Issue 1, January 2, 1997.

[15] Orendt Anita M., Facelli Julio C., Bai Shi, Rai Amarjit, Gossett Michele, Scott Lawrence T., Boerio-Goates Juliana, Pugmire Ronald J., Grant David M., *Carbon-13 Shift Tensors in Polycyclic Aromatic Compounds. 8. A Low-Temperature NMR Study of Coronene and Corannulene*, The Journal of Physical Chemistry A, p. 149-155, Volume 104, Issue 1, January 13, 2000.

[16] Osegovic John P., Drago Russell S., *Measurement of the Global Acidity of Solid Acids by ^{31}P MAS NMR of Chemisorbed Triethylphosphine Oxide*, The Journal of Physical Chemistry B, p. 147-154, Volume 104, Issue 1, January 13, 2000.

[17] Pfrommer Bernd G., Mauri Francesco, and Louie Steven G., *NMR Chemical Shifts of Ice and Liquid Water: The Effects of Condensation*, Journal of the American Chemical Society, p. 123-129, Volume 122, Issue 1, January 12, 2000.