

Lorentz JÄNTSCHI
Sorana BOLBOACĂ

Analiză
Chimică și Instrumentală
Aplicată



Editura AcademicDirect
<http://ph.academicdirect.ro>

ISBN 973-86211-6-X

Lorentz JÄNTSCHI este născut la 8 Ianuarie 1973 în Făgăraș, Brașov 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 și 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 și lichide. Prepararea soluțiilor.....	5
4. Studiul de caz în alegerea metodei de analiză dirijată prin utilizarea programului Cheaqs ¹ .	9
5. Titrarea acido-bazică.....	13
6. Determinarea densității materialelor	16
7. Analiza de sedimentare	18
8. Determinarea concentrației critice micelare a unei substanțe tensioactive.....	21
9. Determinarea pH-ului cu electrodul de chinhidronă.....	24
10. Gravimetria și volumetria cuprului	26
11. Complexare	28
12. Cromatografie	30
13. Metoda cinetică de determinare a izotermelor de desorbție	34
14. Analiza spectrelor în infraroșu	36
15. Analiza spectrofotometrică a cobaltului	40
16. RMN și simetria moleculară	42
17. Voltametrie ciclică	49
18. Tensiunea de descompunere și curba de pasivare.....	54
19. Electroforeză	57
20. Referințe.....	60

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

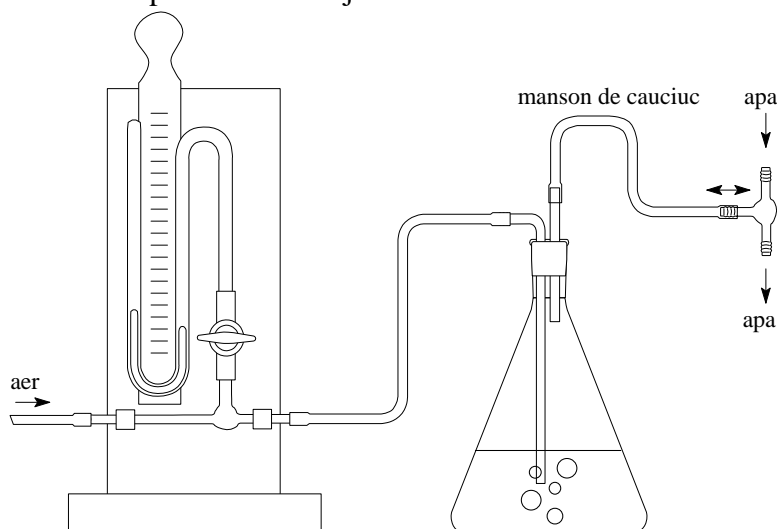
Introducere

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

Lucrarea se adresează îndeosebi studenților Facultății de Știința și Ingineria Materialelor din Universitatea Tehnică Cluj-Napoca, secțiilor de Știința Materialelor, Turnarea Metalelor, Deformări Plastice și Tratamente Termice și Ingineria și Protecția Mediului în Industrie, a căror pregătire presupune cunoașterea metodelor de analiză chimică și 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 și presiunea. În mod obișnuit, vasele de colectare sunt confecționate din sticlă și trebuie prevăzute cu un orificiu de intrare și unul de ieșire ce pot fi închise și 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 ușurință. *Aerul* este un amestec complex de diferite gaze. Compoziția sa reală este dependentă de mediul înconjurător și de locul de unde se ia proba. În prezent, datorită poluării, multe eforturi sunt îndreptate pentru studiul și supravegherea calității aerului. Se pot determina din aer prezența diferiților compuși 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 și 20 ml. sol. NaOH 0.1M) și se completează cu apă distilată până peste nivelul tubului inferior;
4. Se adaugă un indicator cu domeniul de viraj în apropierea lui $\text{pH} = 7$ (albastru de bromtimol);
5. Se măsoară diametrul tubului de admisie a aerului din vecinătatea manometrului; fie acesta d ;
6. Se pornește trompa de apă astfel încât debitul să fie constant, vizibil și mic;
7. Se pornește 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:

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

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

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

3. unde p presiunea atmosferică (în N/m^2), M masa molară a aerului ($M = 28.9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$), R constanta gazelor ($R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), 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, și se obține din cantitatea de NaOH neutralizată. Aceasta este:

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

7. Concentrația normală a anionilor din aer este:

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

8. Se efectuează calculele.

Întrebări și probleme

1. Care este semnificația unei analize raportate pe baza probei primită ca atare?
2. Analiza unei probe de gaz arată astfel: $m(\text{N}_2) = 20\text{g}$; $m(\text{O}_2) = 4\text{g}$; $m(\text{NO}) = 2\text{g}$; $m(\text{CO}_2) = 2\text{g}$; $m(\text{CO}) = 3\text{g}$; Calculați raportul molar al elementelor prezente în probă și raportul volumelor de gaze.

Prelevarea probelor lichide și solide, prepararea soluțiilor

*Luarea probelor din lichide pure sau omogene este directă și 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. Procedul întrebuintat 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 *alicate* (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 și din toate locurile din proba de lichid. Acestea pot fi analizate în mod separat sau pot fi combinate pentru a da o probă cu compoziție, 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 și benzine + apă. Deversările de produse petroliere accidentale sunt evenimente foarte neplăcute pentru ecosisteme. Pentru aceste amestecuri separarea fazelor, măsurarea raportului de amestecare și apoi analiza cantitativă a fracțiilor 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 distribuție, care este definit pentru repartiția unui compus prezent în amestec între cele două faze, exprimat în raport de mase. În tabelul următor sunt redată câteva valori de miscibilitate și coeficienți de distribuție solvent/apă:

Coeficientul de distribuție la repartiția acidului acetic și miscibilitatea cu apă pentru câțiva solvenți la 20°C

Solvent	Coeficient de distribuție	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>)

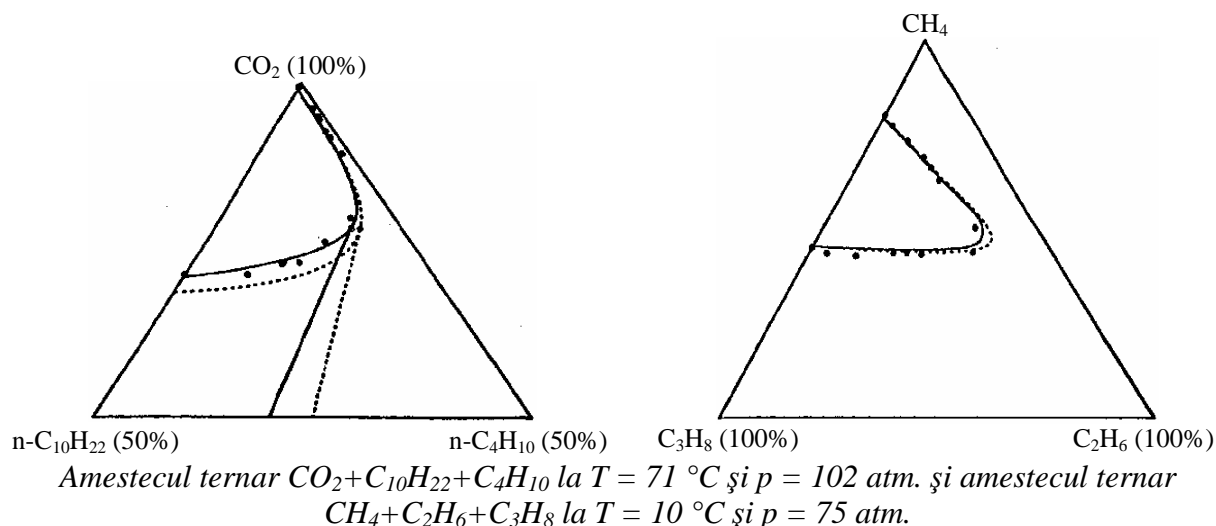
Amestecurile de separat pot avea compoziții foarte variate. În tabelele următoare sunt redată compozițiile pentru două tipuri de uleiuri: Error! Bookmark not defined.

Compoziția 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

Compoziția unui ulei de rezervor

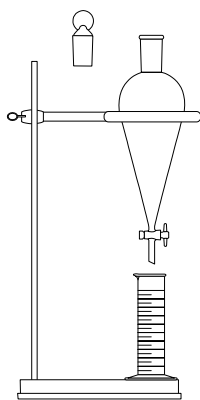
Component	Procente molare
Metan	32.54
Etan	9.09
Propan	7.73
i-Butan	1.36
n-Butan	4.28
i-Pentan	1.67
n-Pentan	2.30
Hexan	38.41
Azot	1.19
Dioxid de carbon	0.63



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 complet. În figurile de mai sus sunt redată 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 constitutive, 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 și praf, luarea probelor s-a bazat parțial pe mărimea particulelor și 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* și în al doilea rând, *reducerea masei probei*. O mărime de particule uniformă se obține trecând proba prin concasoare, pulverizatoare, mori sau mojar. Poate fi utilizată de asemenea și 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, așa cum reiese din tabelul 1. Pentru amestecurile considerate se va determina și miscibilitatea acestora în apă.



Instalație de separare la lichide nemiscibile

De asemenea, se va preleva o probă de la un metal prin metode specifice (așchiere, mărunțire, pilire) și 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 și 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 folosește un cilindru gradat sau o biuretă) din primul lichid (apă) în pâlnia de separare până la aproximativ $\frac{1}{4}$ din volumul pâlniei; fie V_1 acest volum;

- 1.2. Se introduce o cantitate volumetric cunoscută (se folosește un cilindru gradat sau o biuretă) din al doilea lichid (benzen, benzină, ulei, acetona) în pâlnia de separare până la aproximativ $\frac{1}{4}$ 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:

$$M_{H_2O}[\%] = \frac{V_2 - V_4}{V_1} \cdot 100$$

2. Se efectuează analiza unei probe solide astfel:

- 2.1. Se fixează proba solidă în menghină;
- 2.2. Se pilește proba pentru a obține o mostră de aproximativ 10 mg; fie m_1 (în grame) masa acesteia;
- 2.3. Se cântărește mostra cu ajutorul balanței analitice; fie masa ei m ;
- 2.4. Se introduce proba într-o eprubetă și 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 $\frac{1}{2}$ h să reacționeze;
- 2.6. Se urmărește 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?) și proba se va trata în mod analog (pașii 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 și 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 cântărește 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. Ținând seama de specia metalică ($Me = Cu$ sau $Me = Mg$) și folosind formulele de mai jos se calculează concentrația molară a ionilor de metal din soluție, $v_{Me^{2+}}$:

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

4. Se centralizează rezultatele.

Întrebări și 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 obținerea 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 semnificația unei analize raportate pe baza probei primită ca atare.
5. Să se propună un procedeu pentru dizolvarea fiecăreia din următoarele substanțe: $Fe(NO_3)_3$, 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 conține 4g ester benzilic ($M = 392.6$ g/mol, $\rho = 1.036$ g/cm³), 5g 2-brom-propenă-(1) ($M = 120.98$ g/mol, $\rho = 1.396$ g/cm³), 6g 1,2-dibrom-benzen ($M = 235.92$ g/mol, $\rho = 1.965$ g/cm³). Calculați compoziția procentuală în procente de volum a solventului.
7. La analiza cantitativă a unei soluții feroase (Fe^{2+}) se consumă pentru trecerea la ionul feric (Fe^{3+}) 10ml de soluție 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 interfață prietenoasă folosit pentru calcularea echilibrului chimic în sistemele apoase. Programul rulează sunt Windows. Utilizarea este destul de simplă, practic folosind butoanele Home, Back și Next. Programul dispune și de un meniu Help. Termenii chimici apar subliniați și respectiv sunt explicați. CHEAQS permite calcularea caracteristicilor chimice pentru un set de concentrații și dispune de o bază de date cu multe complexe de echilibru redox, echilibre gaz-soluție, saturații ale solidelor și exemple de absorbție. 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 și referințe ale constantelor de echilibru; permite inclusiv vizualizarea definițiilor fiecărei reacții de echilibru precum și vizualizarea grafică; titrarea probelor; schimbarea proprietăților de echilibru; raportarea rezultatelor.

Baza de date cu care operează și 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 liganți: 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 complecși;
4. 266 solide;
5. 81 echilibre de absorbție;

- 16 echilibre redox: Fe, Co, Cu, Sn, Cr, Mn, Pb, N, S, As și Se;
- 4 gaze: CO₂, NH₃, H₂S, SO₂;

Algoritmul de lucru și interpretarea rezultatelor

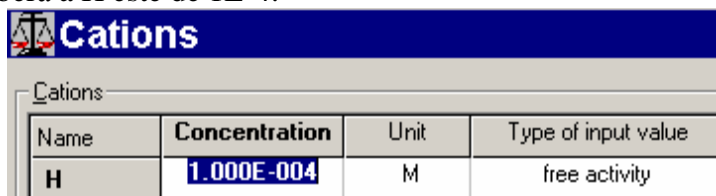
Problema 1

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*:

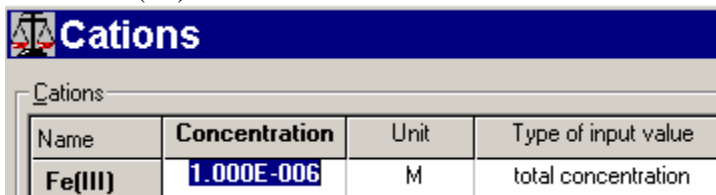
- 2.1. Activitatea liberă a H este de 1E-4:



Name	Concentration	Unit	Type of input value
H	1.000E-004	M	free activity

Setarea cationului H⁺

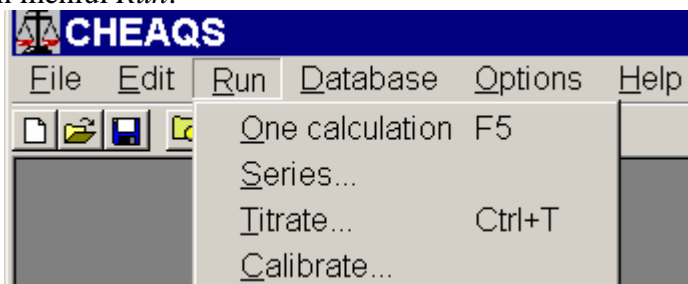
- 2.2. Concentrația totală a Fe(III) este de 1E-6:



Name	Concentration	Unit	Type of input value
Fe(III)	1.000E-006	M	total concentration

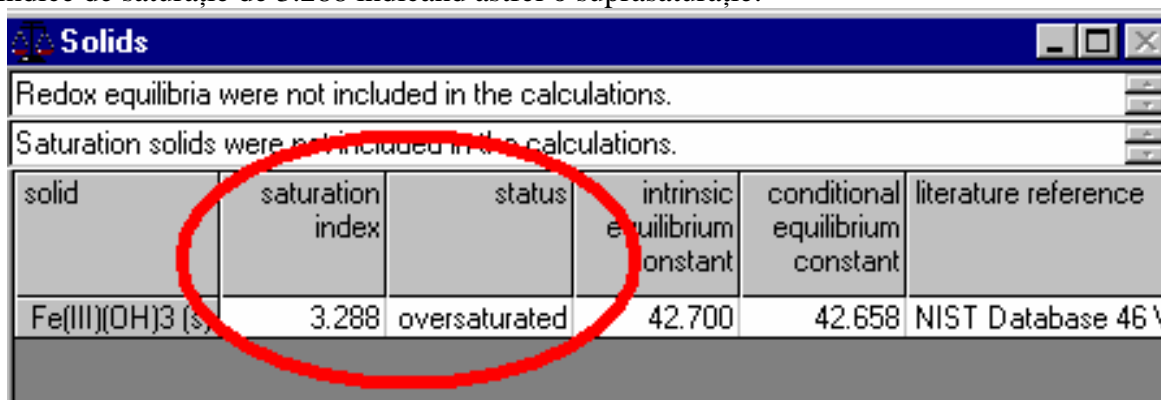
Setarea cationului Fe³⁺

3. Validăm datelor introduse cu *OK for all* și 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:



solid	saturation index	status	intrinsic equilibrium constant	conditional equilibrium constant	literature reference
Fe(III)(OH) ₃ (s)	3.288	oversaturated	42.700	42.658	NIST Database 46 \

Fereastra rezultat pentru starea solidă

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

View equilibrium definitions

Species/equilibrium:

- H2O (aq)
- Fe(III)(OH) 2+
- Fe(III)(OH)2 +
- Fe(III)(OH)3 (aq)**
- Fe(III)(OH)4 -
- Fe(III)2(OH)2 4+
- Fe(III)3(OH)4 5+

Display order:

- in database order
- alphabetically

OK

Help

Definition of equilibrium:

$$\text{Fe(III)}^{3+} + 3 \text{(OH)}^- \rightleftharpoons \text{Fe(III)(OH)}_3 \text{ (aq)}$$

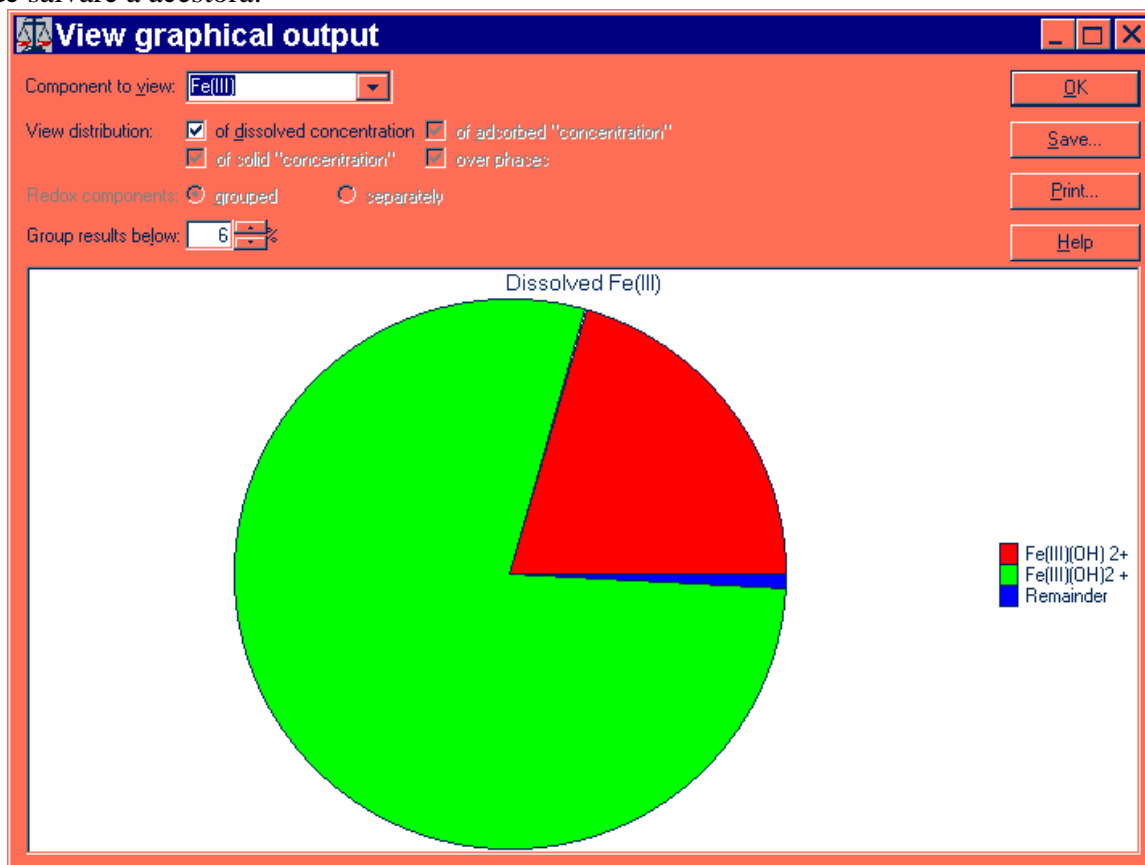
Definition of equilibrium constant K:

$$K = \frac{\{\text{Fe(III)(OH)}_3 \text{ (aq)}\}}{\{\text{Fe(III)}^{3+}\} \times \{\text{(OH)}^-\}^3}$$

Value of K (base-10 logarithm): 30.200
 Literature reference: NIST Database 46 Version 7.0

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 aceleași setări ca și în cazul problemei 1 dar cu includerea saturației solidelor;
 9. După rularea programului vom deschide fereastra *Cations* și 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):

	concentration	% of dissolved concentration	% of total concentration	activity	equilibrium
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 menține fierul în soluție?

Soluție

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

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

Fereastra de intrare pentru liganți

13. Rezultate: complexul Fe(III)NTA este în proporție de 6.66% (figura următoare) din totalul de Fe(III) (5.24% din Fe(III)NTA(aq.) și 1.42% din Fe(III)NTA(OH));

14. 93% din fier este încă sub formă solidă sub condiția de echilibru:

	concentration	% of dissolved concentration	% of total concentration	activity	equilibrium constant
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%	6.71%		
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 și interpretați rezultatele obținute.
2. Cu(II) precipită într-o soluție 1 μM la un pH egal cu 7? Care este concentrația de Cu liber sub condiția de echilibru?
3. Al precipită într-o soluție 5 μM la un pH egal cu 7?

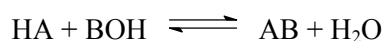
Titrarea acido-bazică

Metodele analitice de determinare cantitativă și calitativă a ionilor în soluții sunt foarte ușor 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 și respectiv a unei baze cu o sare. Programul se încarcă de la adresa: http://academicdirect.ro/virtual_library/molecular_dynamics/titrations/v1.1/.

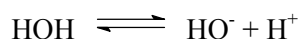
Programul permite exprimarea valorii pH-ului în orice punct al procesului de titrare și permite observarea punctului de echivalență al titrării.

Procesul titrării este un proces recurent care poate fi monitorizat prin măsurarea continuă a unei proprietăți ordinare ca masă, intensitatea curentului, tensiune sau volum²⁻⁴ sau a unei proprietăți complexe ca adsorbția și căldura de reacție⁵⁻⁷ 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 și bazelor sunt slabe. Acesta este motivul pentru care am ales pentru modelarea titrării un acid slab și o bază slabă. Curba obținută din trasarea dependenței pH-ului de volumul de titrant adăugat se numește curba de titrare. Din aceasta rezultă un set întreg de alte informații. De exemplu, foarte important pentru realizarea determinărilor cantitative este cunoașterea volumului de titrant necesar pentru neutralizare (adică atingerea punctului de pH=pOH=7 la 25°C).

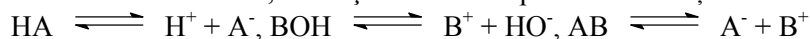
Modelul reacției de titrare pornește de la scrierea ecuației reacției chimice a titrării unui acid slab HA cu o bază slabă BOH:



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



Procesele de disociere ale acidului, bazei și sării sunt exprimate de relațiile:



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

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

unde $[\cdot]$ este operatorul de concentrație molară ($[\text{H}^+]$ este concentrația molară), K_a este constanta de aciditate iar K_w este constanta de disociere a apei la temperatura considerată. Dacă se aplică bilanțul de masă pentru acid și sare, rezultă că C_a , concentrația analitică a acidului și respectiv C_s , concentrația analitică a sării sunt date de:

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

După substituțiile corespunzătoare în ecuațiile de mai sus, se obține o ecuație de gradul 3 a pH-ului (ecuația Brønsted), $[\text{H}^+] = x$:

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

Ecuația de mai sus admite o soluție unică în intervalul (0,1) pentru valori reale ale parametrilor. Ținând seama că:

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

unde C_b este concentrația analitică a bazei, V_x este volumul de bază adăugat, C_x concentrația analitică a acidului după adăugare iar V_a este volumul inițial de acid. Substituind în ecuația Brønsted, aceasta poate fi rezolvată numeric.

La punctul de echivalență, se pornește modelul de la același punct inițial și se consideră toate echilibrele menționate. La hidroliză mică, $C_s = [\text{A}^-] = [\text{B}^+]$ așa că $[\text{H}^+] = x$:

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

După punctul de titrare, prin deduceri similare se obține că $[\text{H}^+] = x$:

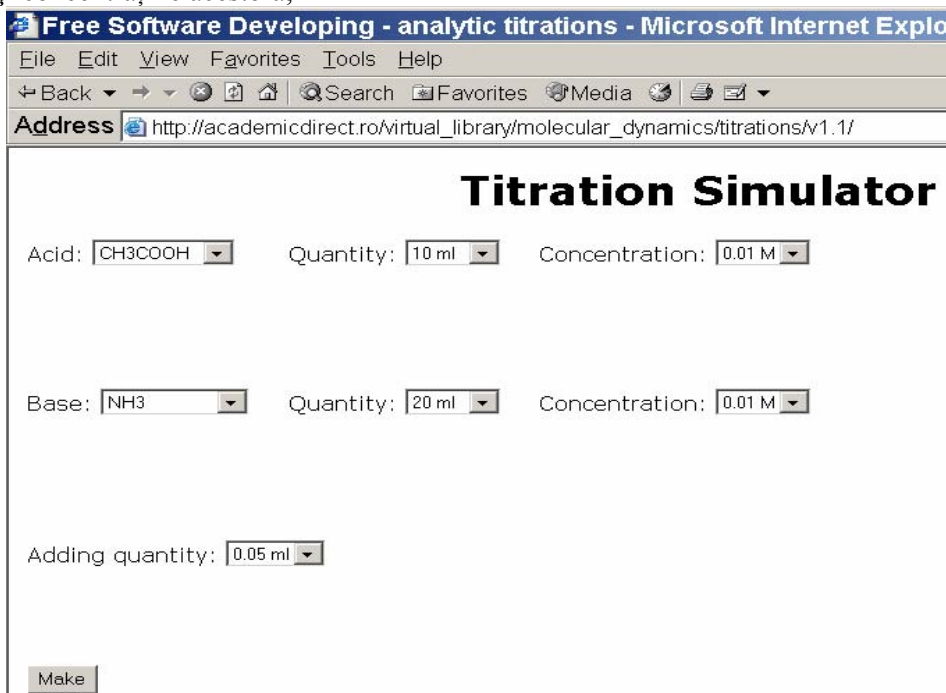
$$x^3 + (K_w/K_b + C_x) \cdot x^2 - (K_w + C_s \cdot K_w/K_b) \cdot x - K_w^2/K_b = 0$$

unde expresiile lui C_x și C_s sunt:

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

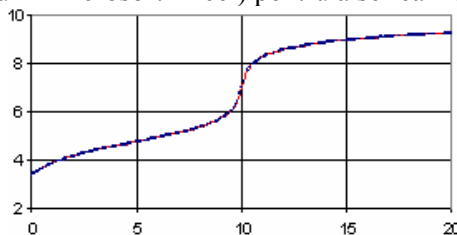
Algoritm de lucru

- Se consideră cazul amoniacului, NH_3 ($k_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$) în soluție și se titrează cu acidul acetic, CH_3COOH ($k_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$). O remarcă este că NH_3 este un exemplu tipic de bază slabă iar acidul acetic un exemplu tipic de acid slab;
- Se folosește interfața HTTP prezentată mai jos de unde se alege acidul, baza, volumul adăugat, volumele soluțiilor și concentrațiile acestora;



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

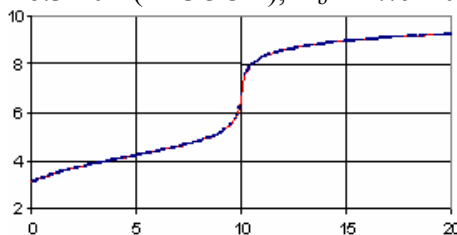
- Se selectează opțiunile dorite și se apasă butonul de transmitere a informațiilor către server (Make);
- Programul *titration.php* va prelua prin metoda POST aceste date și va calcula iterativ pentru fiecare cantitate adăugată de titrant (divizând titrantul într-un număr de 200 de volume) și va calcula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



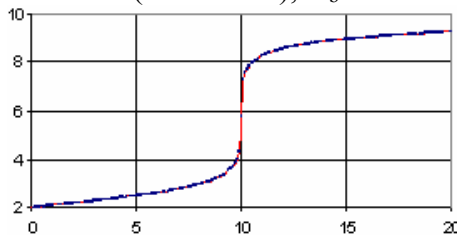
$$pH = pH(V_x) \text{ pentru } K_a = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ (HAc)}, K_b = 1.79 \cdot 10^{-5} \text{ (NH}_3\text{)}$$

- Se vor repeta pașii 1-6 pentru obținerea următoarelor grafice de variație:

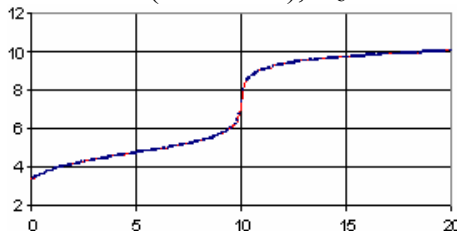
7.1. $pH = pH(V_x)$ pentru $K_a = 6.3 \cdot 10^{-5}$ (ArCOOH), $K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$ (NH₃)



7.2. $pH = pH(V_x)$ pentru $K_a = 4.2 \cdot 10^{-1}$ (Picric acid), $K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$ (NH₃)

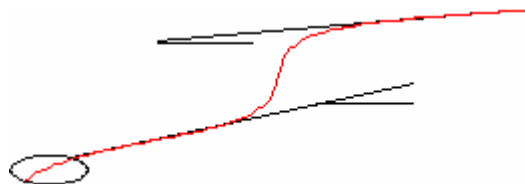


7.3. $pH = pH(V_x)$ pentru $K_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$ (AcCOOH), $K_b = 1.1 \cdot 10^{-4}$ (AgOH)



Probleme propuse

- Să se discute aspectul curbei de titrare:



Analiza curbei de titrare

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

Determinarea densității 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 proprietățile și calitatea acestora sunt: dispersia (compoziția granulometrică), densitatea (reală, aparentă și în grămadă sau în vrac), suprafața 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 interdependență cu principalii parametri mecanici ai materialelor (solide). Ea se definește ca fiind masa unității de volum:

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

În cazul materialelor solide, se pot exprima mai multe densități, în funcție de natura volumului la care se raportează masa materialului. În funcție de structura lor, toate materialele solide pot fi împărțite în două categorii: materiale compacte și materiale poroase. Majoritatea materialelor, naturale sau artificiale, sunt poroase. Practic, pot fi considerate ca materiale perfect compacte următoarele: metalele, sticla și 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 și *densitatea aparentă*, definită ca masa raportată la volumul aparent al materialului:

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

Volumul real reprezintă volumul ocupat numai de substanța 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 relațiile: $V_a > V$ și $\rho_a < \rho$. Unele materiale apar sub formă de granule sau pulberi (nisip, pietriș, ciment, ipsis, etc.). Volumul acestor materiale se determină de obicei în vrac și se numește volum în grămadă. *Densitatea în vrac* (grămadă) se definește ca fiind masa unității de volum a unui material solid granular, luând în considerare și volumul total al spațiilor libere (respectiv golurile de aer dintre granule).

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

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

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

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

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

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

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

volumului porilor deschiși (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, clește metalic, baie de parafină, riglă metalică, pâlnie, nisip, diferite pulberi fin măcinate și 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 cântărește obiectul;
 - 1.2. se măsoară obiectul (cu rigla, șubler 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 cântărește obiectul;
 - 2.2. se folosește 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 cântărește 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 așchie de lemn cu alcool):
 - 4.1. se cântărește materialul;
 - 4.2. se introduce într-un pahar cu alcool;
 - 4.3. paharul se introduce într-un exicator de vid, se pornește apa de la trompa de vid, iar după 30 minute se scoate;
 - 4.4. se recântărește materialul;
 - 4.5. se folosește un cilindru gradat cu alcool pentru a determina volumul dezlocuit de material;
 - 4.6. se exprimă densitatea reală și 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 cântărește proba perfect uscată (m_1);
 - 5.2. se prinde proba cu un clește și se cufundă într-o baie de parafină topită timp de 1-2 secunde;
 - 5.3. se prinde cu cleștele din alt loc; se cufundă din nou în parafină (se urmărește acoperirea perfectă cu parafină);
 - 5.4. pelicula de parafină obținută după răcirea probei va împiedica pătrunderea lichidelor în pori;
 - 5.5. se cântărește proba parafinată (m_2);
 - 5.6. se calculează masa peliculei de parafină ($m_2 - m_1$);

- 5.7. folosind densitatea parafinei ($\rho_p = 0,9\text{g/cm}^3$) 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 și porozitatea (relațiile 5 și 6);
6. Se determină *densitatea în stare afânată* (ex.: nisip, pulberi, grâu):
- 6.1. se cântărește 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 cântărește și 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 cântărește 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 vibrație și prin îndesare cu un piston de sticlă;
- 7.3. se nivelează cu o riglă metalică;
- 7.4. se cântărește și 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) și se introduc într-un tabel de forma:

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

Întrebări

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

Analiza de sedimentare

Analiza de sedimentare servește la determinarea dimensiunilor particulelor dintr-o emulsie sau suspensie, ca și la stabilirea distribuției particulelor de diferite dimensiuni într-un sistem poli-dispers. Metoda urmărește 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 greutatei sedimentului depus. Asupra unei particule considerate sferice care se depune acționează forța gravitațională F și forța de rezistență vâscoasă a mediului, F_s , care i se opune, ea fiind dată de legea lui Stokes:

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

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

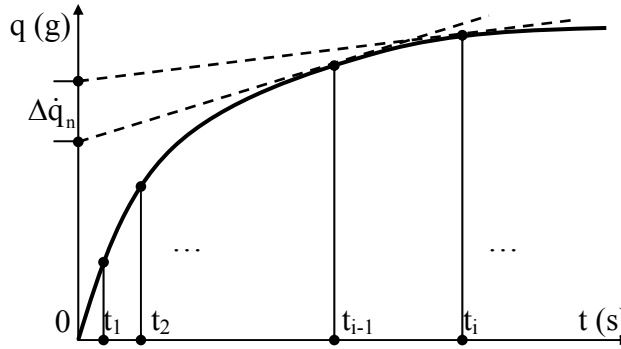
La început $F > F_s$ și mișcarea particulei este accelerată; datorită creșterii vitezei, F_s crește până ce egalează forța gravitațională, după care mișcarea particulei devine uniformă, cu viteza constantă dedusă din relațiile de mai sus:

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

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):

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

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 hidrostactice. Notând greutatea sedimentului (q) în funcție de timp (t) se obține o curbă de sedimentare $q = q(t)$, de forma:

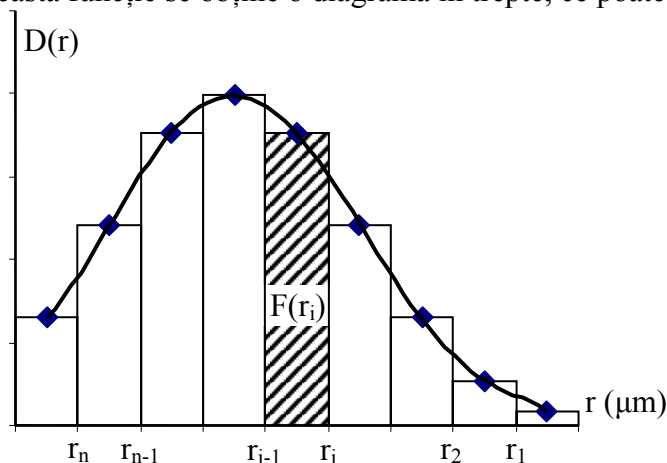


Curba de sedimentare

În porțiunea inițială, graficul este liniar (depunerea fracțiunii de particule cu rază maximă), apoi panta scade până la un palier orizontal, la sfârșitul sedimentării. Greutatea fracțiunilor se obține ducând tangente în diferite puncte (la timpul t_0, t_1, \dots, t_n) la curba de sedimentare; fie intersecțiile lor cu axa ordonatelor: q_1, q_2, \dots, q_n . Frațiunea care sedimentează în intervalul de timp Δt_i (între t_{i-1} și t_i) va avea razele particulelor în intervalul Δr_i (între r_{i-1} și r_i), razele calculate din relația de mai sus și 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} și 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:



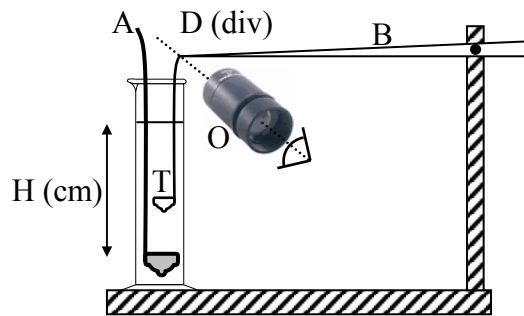
Curba de distribuție a fracțiunilor

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 și alte funcții de repartiție și anume: în număr relativ de particule din diferite fracțiuni, $N(r)$ și în suprafață relativă a particulelor din diferite fracțiuni, $S(r)$. Ele se pot calcula ținând seama că masa relativă a fracțiunii

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

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

Se va folosi o balanță Figurovski compusă dintr-un balansoar de sticlă sau oțel 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 și suspensia de analizat. Ocularul O permite citirea deplasării D în diviziuni a capătului balansoarului B. Înălțimea H a coloanei de suspensie deasupra talerului (se citește cu o riglă gradată) trebuie să fie de 30-60 cm pentru suspensii grosiere ($r \approx 10^{-3}$ cm) și de 3-4 cm la cele fine ($r \approx 10^{-4}$ cm). Se lucrează cu suspensii diluate (0.5-0.0001%), căci la concentrații mai mari se produce coagularea ortocinetică, prin care se depun simultan particule de diferite mărimi.



Balanța 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, așezat într-o poziție cât mai centrală în cilindru și se agață 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 pornește cronometrul și se notează timpul la care oscilațiile balansoarului încetează;
4. Se notează poziția 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 înălțimea H cu o riglă gradată.

Interpretarea rezultatelor

1. Greutatea fracțiunilor 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 proporțional 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/ $q(\%)$) și pe baza lor se trasează curba de sedimentare $q = q(t)$;
4. Pe curbă se iau cel puțin 6 puncte, mai ales în regiunea de curbură maximă; primul se plasează la sfârșitul porțiunii liniare inițiale, iar ultimul acolo unde începe palierul orizontal. Prin puncte se duc tangente la curbă, intersecțiile lor cu axa ordonatelor dând segmentele $\Delta q_1, \Delta q_2, \dots, \Delta q_n$ egale cu greutatea procentuale ale diferitelor fracțiuni;
5. Se calculează constanta C folosind valorile ρ și 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) și 2.4 g/cm^3 (Cretă);
6. Se calculează apoi razele particulelor r_0, r_1, \dots, r_n care se înscriu într-un tabel (Timp(s)/ $r(\text{cm})/q(\%)/\Delta r(\text{cm})/\Delta q(\%)/F(r)$);
7. Pentru aceste valori se calculează $F(r)$ (ecuația 6) și se reprezintă curba diferențială de repartiție.

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

Vâscozitatea apei la diferite temperaturi ($10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

0°C	20°C	100°C
1.786	1.002	0.283

Întrebări

1. Ce este curba de sedimentare?
2. Cum se obține și ce reprezintă curba diferențială de repartiție?
3. Cum se calculează razele fracțiunilor sedimentate?
4. Ce este raza cea mai probabilă?
5. Ce concluzie se poate trage dacă curba de repartiție prezintă două maxime?

Determinarea concentrației critice micelare a unei substanțe tensioactive

Substanțele tensioactive (agenți activi de suprafață, surfactanți) sunt substanțe larg folosite în tehnică și gospodărie, ca detergenți, emulgatori (dispersanți, spumanti), agenți de umectare sau de solubilizare. Ele sunt de obicei substanțe organice sintetice, capabile datorită structurii lor să micșoreze tensiunea superficială a lichidelor, de obicei a apei. Acțiunea lor se datorează structurii difile a moleculei, care conține o catenă de hidrocarbură hidrofobă (lipofilă) și o grupă funcțională, ionizată sau polară, hidrofilă. Lauril – sulfatul de sodiu (dodecil – sulfatul de sodiu) este o astfel de combinație, având formula:



El se obține prin esterificarea alcoolului lauric:

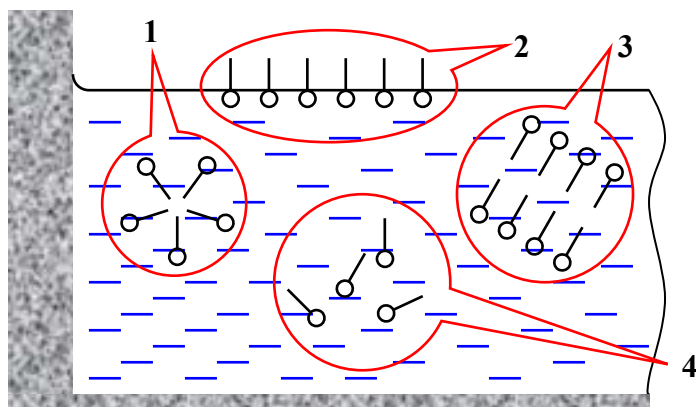


cu acid sulfuric și reacția sulfatului acid de lauril astfel obținut cu NaOH. Substanțele tensioactive se pot caracteriza prin valoarea H.L.B. calculată după formula:

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

unde $\sum a$ este numărul de grup al părții hidrofile a moleculei, b numărul de grup al radicalilor $-\text{CH}_2-$ sau $-\text{CH}_3-$ iar n este numărul atomilor de carbon din moleculă. Substanțele cu valoare HLB mai mică decât 10 caracterizează substanțe cu caracter predominant lipofil, mai ușor solubile în lichide nepolare (uleiuri), iar valori peste 10 indică un caracter hidrofil al substanței, care va fi mai ușor solubilă în apă. Numărul de grup pentru $-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 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 substanței. Pe măsură ce crește concentrația soluției unei substanțe tensioactive, moleculele (ionii) substanței, care la început se concentrează la interfața soluție/aer, încep să se orienteze și în catenele de hidrocarbură și suprafața exterioară din grupele hidrofile ionizate. La concentrații mai mari predomină miclele lamelare. Miclele seamănă prin structură, dimensiuni și proprietăți cu particulele coloidale, astfel de sisteme fiind numite uneori coloizi de asociație. Grupele hidrofile sunt reprezentate prin sfere iar lanțurile hidrocarbonate liofobe sunt reprezentate prin bastonașe. Aceste bastonașe sunt mobile.

Concentrația la care începe formarea miclelor este numită *concentrație critică micelară*, CCM. Formarea miclelor poate fi pusă în evidență prin urmărirea unor proprietăți fizice ale soluțiilor, care au o variație caracteristică la CCM. CCM este mai mică atunci când radicalul lipofil este mai lung, căci atunci cresc în intensitate forțele Van der Waals care cauzează asocierea moleculelor în micle. Ea poate fi apreciată din formule de tipul: $\lg(\text{CCM}) = B - nA$, unde B și A sunt constante; pentru alchilsulfati $A = 0.275$ și $B = 1.26$. Cunoașterea CCM este importantă în practică, deoarece eficiența soluțiilor de substanțe tensioactive începe când concentrația lor depășește CCM. Emulsiile cele mai stabile se obțin în preajma CCM.

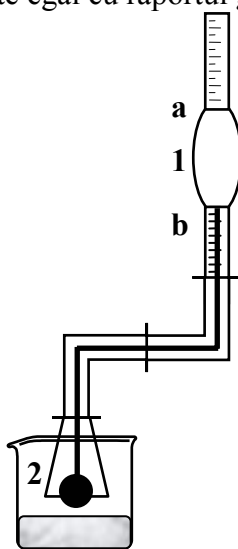


Asociații micelare (1- micelle sferice, 2- micelle peliculare, 3- micelle lamelare, 4- sistem coloidal sub concentrația micelară critică CMC)

Se va măsura tensiunea superficială a unor soluții apoase de LSS, urmărind variația acestei mărimi cu concentrația. Concentrația 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 porțiunea mai lungă o umflătură sferică 1, cu capacitatea de câțiva ml, și care este prevăzut la capătul inferior 2, șlefuit plan, cu o mică deschidere. Când lichidul se scurge din stalagmometru prin deschiderea 2, se formează o picătură, care se mărește treptat și care se desprinde numai când greutatea ei depășește tensiunea superficială. Această tensiune este aproximativ proporțională cu greutatea picăturilor. Pentru două lichide diferite, studiate la același stalagmometru, se poate deci scrie :

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

adică raportul tensiunilor superficiale este egal cu raportul greutăților picăturilor.



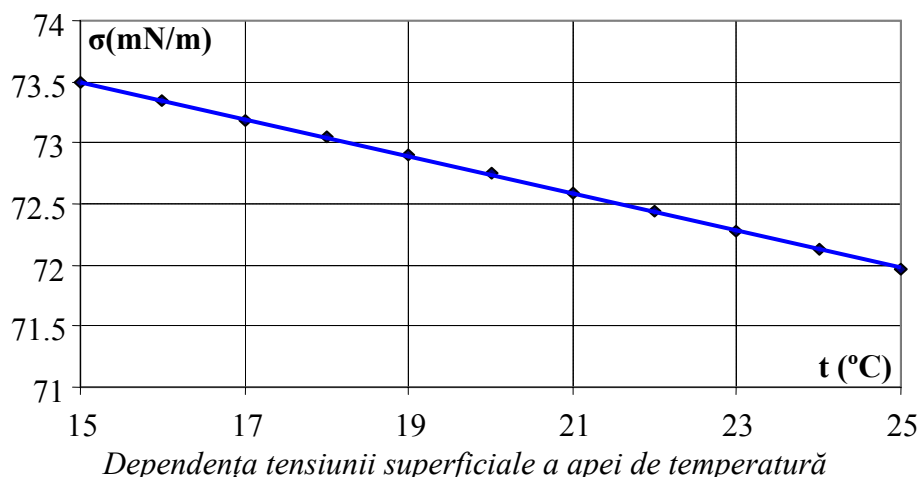
Stalagmometru

Notând cu V volumul cuprins între reperele a și b și ρ_1 , respectiv ρ_2 densitățile celor două lichide, iar cu n_1 și n_2 – numărul de picături de lichid din volumul V (g fiind accelerația gravitațională, putem scrie:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{V\rho_1g}{n_1} ; \frac{V\rho_2g}{n_2} = \frac{\rho_1n_2}{\rho_2n_1} ; \sigma_2 = \sigma_1 \frac{\rho_2n_1}{\rho_1n_2}$$

de unde se poate calcula tensiunea superficială a unuia dintre aceste lichide, dacă se cunoaște cea a celuilalt. De obicei se măsoară tensiunea superficială relativă, luându-se ca etalon (în special pentru soluții 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 și b volumul de lichid scurs nu cuprinde un număr întreg de picături, există gradații care permit aprecierea fracțiunilor de picătură.



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 și „soluția” S6, o probă de apă distilată;
5. Pentru fiecare soluție de la S6 la S1 (începând cu S6) se repetă pașii:
 - 5.1. Se clătește stalagmometrul cu soluție;
 - 5.2. Se introduce soluția în stalagmometru până la partea superioară a acestuia;
 - 5.3. Se așteaptă 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 și b;

Interpretarea rezultatelor

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

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

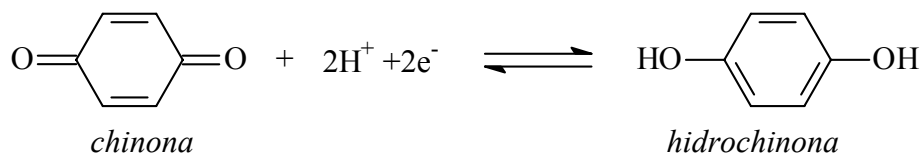
2. Se reprezintă grafic curba $\sigma = f(c)$ și se determină CCM. Se compară valoarea obținută cu cea calculată din formulă.

Întrebări

1. Cum se clasifică coloizii?
2. Cum se prepară coloizii?
3. Care este originea stabilității coloizilor?
4. Cum se formează micellele 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 soluțiilor, fiind o măsură a caracterului lor acid sau bazic. El se definește prin relația: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. pH-ul poate fi determinat prin metode colorimetrice (cu ajutorul indicatorilor de pH) sau potențiometrice. O serie de electrozi pot fi folosiți la astfel de determinări, întrucât potențialul lor depinde de pH-ul soluției în care sunt introduși (electrodul de hidrogen, de stibiu, de sticlă, de chinhidronă). Aceasta din urmă prezintă anumite avantaje: este ușor de realizat, are un potențial reproductibil și care se stabilește rapid. Electrodul de chinhidronă constă dintr-o lamă de platină lucioasă (un fir sau o placă), care se scufundă în soluția de cercetat, la care se adaugă un vârf de spatulă de chinhidronă (obținută prin amestecare echimoleculară a chinonei și hidrochinonei). Lama de platină ia foarte repede potențialul sistemului redox care apare datorită procesului electrochimic:



Acest potențial este dat de expresia:

$$\varepsilon_{\text{ch}} = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} = \varepsilon_0 + 0.058 \lg [\text{H}^+]$$

deoarece $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$ în chinhidronă.

În expresia (2), ε_0 este potențialul standard al electrodului de chinhidronă, într-o soluție normală de ioni de hidrogen; acesta depinde de temperatură; între 0 și 37°C, această variație este dată de relația:

$$\varepsilon_0 = 0.7175 - 0.00074 \cdot T \text{ [V]}, \quad \text{pH} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{ch}}}{0.058}$$

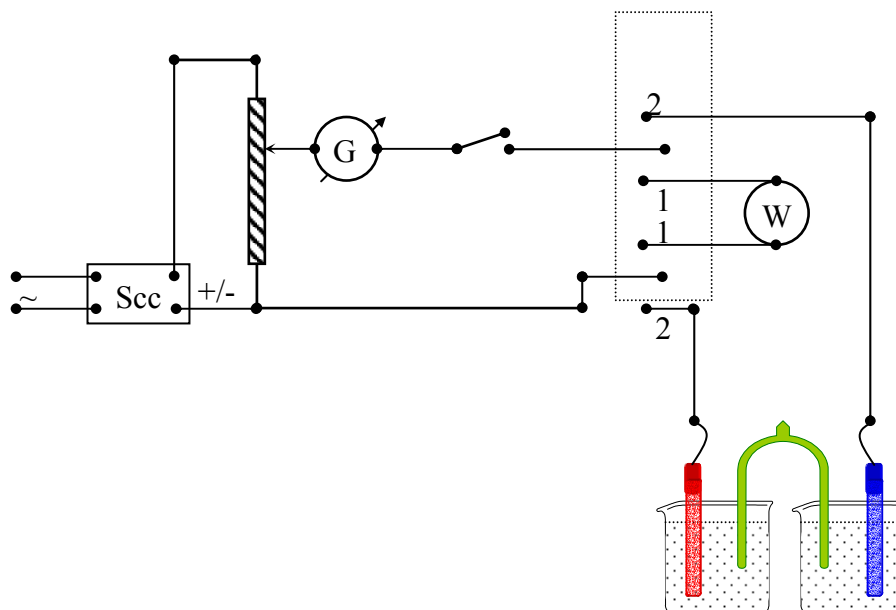
în care T este temperatura de lucru în °C. În vederea determinării potențialului, electrodul de chinhidronă se asociază cu un electrod de calomel, prin intermediul unui sifon umplut cu soluție de KCl saturată. În pila astfel formată, electrodul de chinhidronă reprezintă polul pozitiv, iar electrodul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

Forța electromotoare a acestei pile este diferența celor două potențiale și:

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

Pentru determinări se poate folosi un montaj de măsurare a forței electromotoare prin metoda compensației (Poggendorf, Du Bois, Raymond), adică în condiții în care pila studiată nu generează nici un curent. Schema de principiu a instalației de măsură se redă în fig. 1. Pe rezistența potențiometrică AB, care poate fi un fir calibrat de lungime L (de ex. 1m), întins pe planșeta gradată în mm, se stabilește o diferență de potențial constantă și bine determinată, cu ajutorul unei surse auxiliare cu tensiune la borne V. Pila a cărei forțe electromotoare E_X dorim să o determinăm se leagă în opoziție, împreună cu un instrument de zero (galvanometru sau electrometru capilar). Prin deplasarea cursorului C de-a lungul firului calibrat, se va găsi o poziție C_X pentru care prin galvanometrul G nu trece curent. În acest moment, forța electromotoare a pilei de studiat este compensată de căderea de potențial de pe porțiunea de fir $AC_X = L_X$; rezistența firului fiind proporțională cu lungimea sa. Tensiunea exterioară provine de la un acumulator sau un redresor și nu este riguros constantă. De aceea, firul potențiometric se calibrează cu ajutorul unui element etalon, de obicei pila Weston. Introducând în circuit această pilă în locul lui E_X , în momentul compensării:

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



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 potențometric (se mișcă cursorul pe firul potențometric astfel încât acul miliampermetrului legat la puntea Weston să indice 0);
3. Se citește valoarea poziției cursorului pe firul potențometric (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 mișcă cursorul pe firul potențometric astfel încât acul miliampermetrului să indice 0;
7. Se citește valoarea poziției cursorului pe firul potențometric (L_1);
8. Se înlocuiește soluția de CH_3COONa cu soluție de H_2SO_4 la care se adaugă un vârf de spatulă de chinhidronă;
9. Se citește valoarea poziției cursorului pe firul potențometric (L_2);

Interpretarea rezultatelor

1. Din valorile L și 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} și 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 $\varepsilon_{\text{cal}} = 0,2488 \text{ V}$, iar forța electromotoare a elementului etalon Weston este $E_w = 1.0183 \text{ V}$.
4. Datele experimentale și 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 definește pH-ul?
2. Prin ce valori ale pH-ului, $[\text{H}^+]$ și $[\text{OH}^-]$ se caracterizează soluțiile acide, bazice și neutre?
3. Ce este un electrod și 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 folosește pentru determinarea potențialului electrodului de chinhidronă?
 7. Care este principiul metodei compensației?

Gravimetria și volumetria cuprului

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

Tabelul 1. Câteva condiții 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 ₄ Cl	1200	Al ₂ O ₃
Ba	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	H ₂ O	800	BaSO ₄
Bi	KCl	BiOCl	H ₂ O	110	BiOCl
Br, Cl, I	AgNO ₃	AgBr, Cl, I	HNO ₃	110	AgBr, Cl, I
Ca	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	H ₂ O	950	CaO
F	Pb(NO ₃) ₂ +HCl	PbClF	Alcool	130	PbClF
Fe	NH ₃	Fe(OH) ₃	NH ₃	1000	Fe ₂ O ₃
Hg	H ₂ S	HgS	H ₂ O	<100	HgS
K	H ₂ PtCl ₆	K ₂ PtCl ₆	Alcool	<270	K ₂ PtCl ₆
K	HClO ₄	KClO ₄	Ac-Et	<650	KClO ₄
Mg	NH ₄ H ₂ PO ₄	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	NH ₄ NO ₃	1050	Mg ₂ P ₂ O ₇
P	MgSO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄	MgNH ₄ PO ₄	NH ₄ NO ₃	1050	Mg ₂ P ₂ O ₇
Pb	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	H ₂ O	600	PbSO ₄
S	BaCl ₂	BaSO ₄	H ₂ O	800	BaSO ₄
Sn	HNO ₃	SnO ₂ ·nH ₂ O	H ₂ O	1100	SnO ₂
M. Trnaz., Zr, Hf, ...	(NH ₄) ₂ HPO ₄ H ₂ C ₂ O ₄	MHPO ₄ M _x (C ₂ O ₄) _y	NH ₄ NO ₃ H ₂ O	1000 1000	M ₂ P ₂ O ₇ MO ₂ ; M ₂ O ₃

În tabelul 2 sunt redați câțiva precipitanți organici tipici:

Tabelul 2. Precipitanți 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	ML _{4,3,2} M _x O _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			>1000	
Ni	Acid	Dimetilglioximă	ML ₂	150	ML ₂
Pd		1-Nitrozo-2-naftol	ML ₂	900	M _x O _y
Co					
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					
Cu, Cd, Ni	HAc	Acid antranilic	ML ₂	<225	ML ₂
Cu	NH ₃	Benzoxidioximă	ML	<1000	ML
Cs, K, Rb, Ag, Tl	A-B	TF-Borat de Na		<250	
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₄ ⁻	Acide	Clorură de TFA		<225	

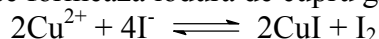
Iodometria este o metodă de determinare gravimetrică comună pentru mai multe metale (Ag, Bi, Cu, Hg, Pb) și se bazează pe solubilitatea redusă a acestora. În tabelul 3 sunt redată valorile produselor de solubilitate:

Tabelul 3. Produsele de solubilitate pentru câteva ioduri

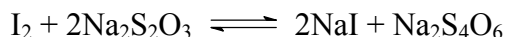
Substanța	AgI	BiI ₃	CuI	Hg ₂ I ₂	PbI ₂
P _s	8.3·10 ⁻¹⁷	8.1·10 ⁻¹⁹	1.4·10 ⁻¹²	4.7·10 ⁻²⁹	6.7·10 ⁻⁹

Solubilitatea acestor precipitate este influențată de echilibrul I₂/2I⁻; echilibrul se poate deplasa în sensul formării de I₂ prin adăugarea de KI. Aceasta formează și un complex cu I₂ conform reacției: KI + I₂ ⇌ KI₃. Prezența acestui complex duce la mărirea solubilității precipitatelor de ioduri metalice. Potențialul normal redox al sistemului iod-iodură (I₂/2I⁻) este ε₀ = +0.62V și 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 I₂/2I⁻. 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 numește *titrare iodometrică*. Punctul de echivalență (sfârșitul 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 sfârșitul titrării, când concentrația iodului este scăzută și 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 Cu²⁺ din soluție se tratează cu KI, când se formează iodura de cupru greu solubilă, conform reacției:



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



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

Algoritmul de lucru

1. Se cântărește 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 H₂O);
4. La soluția de Cu²⁺ se adaugă o cantitate de soluție de KI volumetric suficientă pentru a forma precipitatul de CuI și a elibera iodul; să se calculeze această cantitate pe baza reacției stoechiometrice (2);
5. Se prepară soluția de Na₂S₂O₃ de normalitate și titru cunoscute (0.1 N);
6. Se titrează iodul din amestecul de reacție (2) cu Na₂S₂O₃; colorație galben deschis; se adaugă ~1 cm³ soluție de amidon, obținându-se o colorație 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 cântărește precipitatul uscat rezultat și se cântărește 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 $n_{I_2} = V_1 \cdot C_{M1} / 2$;
2. Cantitatea de cupru (în moli) care a reacționat conform reacției (2) pentru a forma iodul elementar este $n_{Cu^{2+}} = V_1 \cdot C_M$;
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 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), $M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 398$ g/mol.

Probleme

1. Se tratează 100 ml soluție de $CuCl_2$ cu hidrogen sulfurat și se obțin, după filtrare și 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/cm³. Câți ml din această soluție sunt necesari pentru a prepara 100 ml soluție 0.1 N? (R = 2.04 ml).

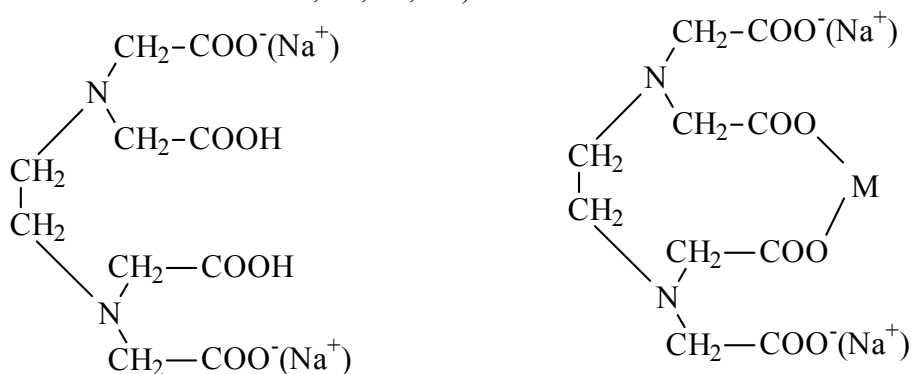
Complexare

Complexometria (sau *chelatomietria*) se bazează pe formarea unor complecși ai metalelor cu acizi policarboxilici sau poliamine și este o metodă perfecționată după 1940. În timpul adăugării titrantului în soluția de probă se formează un complex stoechiometric solubil și 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 chelatare adecvat, alegerea condițiilor experimentale care conferă o titrare optimă (controlul pH-ului și prezența liganzilor competitivi) și alegerea unei metode adecvate pentru detectarea punctului de echivalență. Titrările de complexare îmbină avantajele și dezavantajele pe care le au metodele de titrare în general și formarea complecșilor: produsul reacției (un complex) este nedisociat, complexul nu dă erori de coprecipitare (ca la titrările de precipitare), selectivitate: agentul de complexare coordonează 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 aceștia 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 logaritmiile constantelor de solubilitate pentru complecșii cu EDTA ai unor ioni metalici:

Solubilități ale complecșilor 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 combinație este cunoscută și sub numele de *Complexon III*. Ea are proprietatea de a forma complecși stabili, numiți *complexonați*, cu un mare număr de metale (Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Fe, etc.) cu structura:



H_2YNa_2 (sarea disodică a EDTA) și $MYNa_2$

Acești complecși care închid cicluri, în acest caz de 5 atomi de carbon, se numesc complecși *chelatici* și sunt foarte stabili. Combinațiile însă nu sunt colorate. Complexonul III se folosește foarte mult în chimia analitică, pentru determinarea volumetrică a multor metale, prin *titrare complexometrică*. Pentru indicarea punctului de echivalență în titrarea complexometrică, se utilizează *indicatori complexometrici*. Aceștia sunt substanțe organice care formează cu ionii metalici complecși colorați, ceva mai puțin 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 soluție. 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 sfârșitul titrării, adică la punctul de echivalență, întreaga cantitate de metal existentă în probă este legată sub formă de complexonat (incolor), iar în soluție va apărea culoarea indicatorului liber. Cei mai utilizați indicatori complexometrici sunt Eriocromul Negru T și Murexidul. Întrucât EDTA este un acid, stabilitatea complecșilor săi depinde de pH. Astfel, în soluții puternic acide, complexul are tendință de descompunere, cu eliberarea ionului metalic și reformarea acidului EDTA. De aceea titrările complexometrice se efectuează în mediu bazic (în prezența unei soluții tampon bazice).

Practic se va determina cuprul divalent (Cu^{2+}) din soluție prin titrare cu EDTA în prezență de *Murexid* ca indicator. pH-ul soluției trebuie să fie menținut la valoarea 8, prin adăugarea unei soluții tampon corespunzătoare. În aceste condiții, virajul la punctul de echivalență va fi de la culoarea *galben-verzui la violet*. Se folosesc 2 flacoane conice de 100 cm^3 , o soluție de Cu^{2+} pentru analiză, o pipetă de 10 cm^3 , o soluție tampon (cu $\text{pH} = 8$), o biuretă, o soluție de NH_4OH 1:1, o soluție de EDTA 0.1N și 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+}) și se introduc în două flacoane Erlenmeyer (conice);
2. Se diluează cu apă distilată la $\sim 50\text{ cm}^3$;
3. Se adaugă un vârf de spatulă de Murexid, apoi 5 cm^3 soluție tampon cu $\text{pH} = 8$ și 5 cm^3 soluție de NH_4OH 1:1;
4. Se va obține o colorație galben-verzuie; se titrează cu soluție de EDTA 0.1N până la virajul culorii în violet.

Interpretarea rezultatelor

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

Probleme

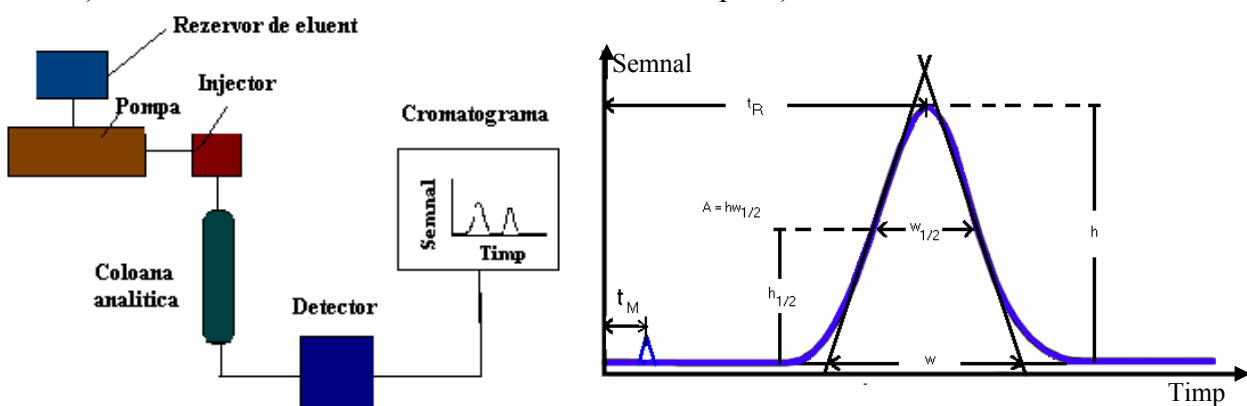
1. Se titrează o soluție de sulfat de cupru (50 ml) cu EDTA 0,1 N, folosindu-se la titrare 4,5 ml soluție de EDTA. Care este concentrația de Cu^{2+} și de CuSO_4 în această soluție (exprimată în g/l) ? (R: 0.571 g/l Cu; 1.434 g/l CuSO_4).
2. Se dizolvă 150 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 și 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 componentelor cu faza staționară (repartiție, adsorbție, schimb ionic și afinitate), iar în a doua cele care se bazează pe mărimea diferită a componentelor (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 și un detector la care se adaugă următoarele anexe: sursa de eluent, dispozitiv de măsurare și 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 și 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 și picul cromatografic

Componentele amestecului separat vor ieși din coloană la timpuri diferite, după care sunt introduse de eluent în detector. Acesta transformă diferența unei proprietăți fizice între component și eluent, într-un semnal electric, proporțional cu concentrația componentului din eluent. Înregistrarea grafică a semnalului detectorului în funcție de timp se numește *cromatogramă* (fig. 2). Timpul t_R la care apare maximumul unui pic, măsurat din momentul introducerii probei se numește timp de reținere sau retenție și 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 și componentele care nu interacționează cu faza staționară parcurg distanța până la detector. Astfel putem exprima viteza zonei componentului (v) și a eluentului (u) prin următoarele ecuații: $v = L/t_R$, $u = L/t_M$, unde L este lungimea coloanei. *Coeficientul de partiție* K reprezintă raportul dintre concentrația molară (c_S) a substanței în faza staționară și concentrația substanței în faza mobilă (c_M): $K = c_S/c_M$. Frațiunea din timpul de reținere în care o moleculă se găsește în faza mobilă se notează cu R și reprezintă probabilitatea ca molecula să se găsească în faza mobilă, respectiv frațiunea din totalul moleculelor care se află în faza mobilă. $1 - R$ reprezintă restul moleculelor care se găsesc în faza staționară. 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 și V_S reprezintă volumul fazei mobile, respectiv staționare iar $k = KV_S/V_M$ reprezintă raportul dintre cantitatea totală de substanță aflată în fază staționară și cantitatea totală de substanță aflată în faza mobilă și se numește *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 funcție de parametri de solubilitate, în cazul cromatografiei de separație lichid-lichid. Practic, în vederea obținerii unei rezoluții maxime pe unitatea de timp, trebuie ca valoarea lui k să fie cuprinsă între 2 și 5. Factorul de separare α pentru o anumită coloană de separare este un parametru utilizat pentru descrierea diferențelor ce apar între vitezele de migrare a componentelor. Se definește ca fiind raportul dintre factorii de capacitate k_A și k_B , ai componentului B (care trece mai greu prin coloană) și A (componentul care se eluează mai repede) aflați în amestec. Una dintre cele mai importante caracteristici ale unui sistem cromatografic este eficiența 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 retenție, σ_t^2 este dispersia aceleiași benzi în unități de timp, iar W este valoarea segmentului pe abscisă rezultat din intersecția celor două tangente prin punctele de inflexiune ale picului. N este un număr adimensional. Aceeași valoare a lui N poate fi obținută din volumul de retenție V_R și dispersia σ_v^2 exprimată în unități de volum. Numărul de talere N este o măsură a eficienței întregului suport al coloanei. O altă măsură a eficienței coloanei, folosită curent în cromatografie este dată de înălțimea unui taler H (înălțimea 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 separabilității a doi componenți s-a introdus noțiunea de rezoluție, notată R_S . În expresia rezoluției s-a căutat să se lege mărimile care caracterizează proprietățile termodinamice ale fazelor și componentelor precum și mărimile care caracterizează dinamica proceselor din coloană. Rezoluția este o noțiune mai cuprinzătoare, conținând și mărimile care caracterizează eficacitatea coloanei precum și selectivitatea ei.

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

deprinderi și ca și o bază de date cu informații 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 afișa definiții sau informații adiționale despre subiectul în discuție. Acestea se închid apoi prin simpla apăsare asupra lor. Acționând asupra textului albastru se va produce o legătură către informații adiționale, animații și simulări. Textul albastru se transformă în roșu după acționare. Pentru întoarcerea la textul original, se acționează asupra textului colorat în roșu.

Algoritmul de lucru

1. Se utilizează programul pentru formarea deprinderilor de simulare astfel:
 - 1.1. Se lansează programul în execuție (*Start/Programs/LC*);
 - 1.2. Se intră în meniul aplicației (click pe fereastra Chemland);
 - 1.3. Se intră în *secțiunea 2* (se apasă tasta mouse-ului cu cursorul pus pe butonul din dreapta jos al ferestrei), unde apare o descriere generală a cromatografiei și este simulată o coloană de separare în care se introduce un amestec format din doi componenți A și B în diferite concentrații molare;
 - 1.4. Se rulează programul de simulare, injectând amestecul lichid în coloană (*click pe butonul Elute*) și se obține în final, răspunsul = $f(\text{timp})$ sub formă de picuri, separând cei doi compuși existenți în amestec; se obține o cromatogramă; modificând concentrația componentelor A și B se obține o altă cromatogramă.
 - 1.5. Se accesează *secțiunea 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 compuși (componenți ai acizilor nucleici, aminoacizi sau tyrosine și tyronine);
 - 1.7. Se selectează doi componenți aflați în amestec (de exemplu, din categoria aminoacizilor se selectează lizina și glicina);
 - 1.8. Se selectează apoi faza mobilă (*mobile phase*), tipul coloanei (*column type*), debitul (*flow rate*), temperatura de lucru și tipul de detecție (*detection*); este necesar de precizat că nu toate opțiunile apar la fiecare amestec în parte;
 - 1.9. Se rulează modulul de simulare (*click pe butonul Elute*);
 - 1.10. Modificând parametrii mai înainte enumerați, pentru același amestec ales, se observă că cromatograma se modifică odată cu schimbările făcute;
 - 1.11. Se notează concluziile referitoare la modelul ales (valorile lui K și α);
 - 1.12. Se rulează modulul de simulare pentru altă categorie de compuși (*compound categories*), repetând pașii 1.9-1.11;
 - 1.13. În final se compară datele experimentale obținute alegând valorile optime pentru dimensiunile coloanei, tipul de coloană (*column type*), faza mobilă (*mobile phase*), debitul (*flow rate*), temperatura folosită, detecție (*detection*), astfel încât să rezulte un factor de separare α cel mai bun.
2. Pentru *separarea unor componenți necunoscuți* dintr-un amestec se accesează *secțiunea 9* a programului (butonul din dreapta jos al ferestrei) și se procedează astfel:
 - 2.1. Se alege un compus din lista de compuși cunoscuți;
 - 2.2. Se selectează faza mobilă (*mobile phase*) (de exemplu: apa) și condițiile experimentale: tipul de coloană (Sephadex 625, medium particule size, $L = 35\text{cm}$, $D = 2.5\text{cm}$), debitul (25mL/h - flow-rate), temperatura (room temperature), detecție (U.V. absorption detection);
 - 2.3. Se rulează modulul de simulare (click pe butonul Elute) și se notează răspunsul în timp al fiecărei substanțe cunoscute, pentru ca ulterior, aceste valori să poată fi comparate cu răspunsurile substanțelor aflate în amestecurile necunoscute și pentru a identifica componenții respectivi;
 - 2.4. Se modifică faza mobilă și se notează rezultatele simulărilor acu aceasta;
 - 2.5. În continuare, se alege de la amestecul 1 din lista de compuși necunoscuți aflați în amestec (1 – 9);

- 2.6. Se alege faza mobilă (ex: apa) și condițiile experimentale de lucru;
- 2.7. Se rulează programul de simulare (*click pe butonul Elute*);
- 2.8. Se identifică componenții din amestecul 1, conform cromatogramei obținute și listei de răspunsuri în funcție de timp a componentilor cunoscuți, listă care a fost alcătuită anterior;
- 2.9. Se repetă succesiunea de pași 2.1-2.8 pentru celelalte 8 amestecuri necunoscute, iar datele obținute se trec într-un tabel.

Rezultate cromatografice (exemplu de simulare)

Substanțe cunoscute	Faza mobilă	Răspuns
Hidrochinonă	H ₂ O	22.1 min.
Fenol	H ₂ O	23.7 min.
o-Nitrofenol	H ₂ O	22.9 min.
Catechol	H ₂ O	24.1 min.
o-Clorofenol	H ₂ O	26.6 min.
Acid clorogenic	H ₂ O	23.3 min.
Guaiacol	H ₂ O	24.5 min.
Acid vanilic	H ₂ O	21.7 min.

Rezultate cromatografice pentru cromatografia de amestecuri

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

Interpretarea rezultatelor

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

Recapitularea noțiunilor de cromatografie

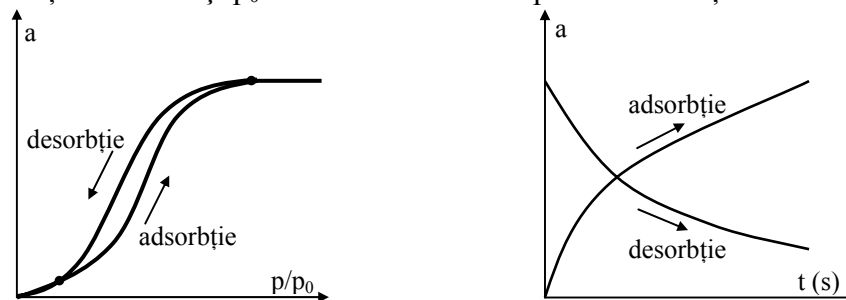
Nume	Simbol	Sursa
Timp de migrare a speciilor nereținute, faza mobilă	t_M	cromatogramă
Timp de retenție a speciilor A și B	$t_{R(A)}$ și $t_{R(B)}$	cromatogramă
Ajustarea timpului de retenție	$t'_{R(A)}$, $t'_{R(B)}$	$t_{R(A)} = t_{R(A)} - t_M$ $t_{R(B)} = t_{R(B)} - t_M$
Lărgimea picurilor	W_A , W_B	cromatogramă
Lungimea coloanei	L	măsurare directă
Debit	F	măsurare directă
Volumul fazei staționare	V_S	pregătirea coloanei
Concentrația în fază mobilă, respectiv în fază staționară	c_M , c_S	pregătirea analizei

Întrebări

1. Cum se obține o cromatogramă?
2. Cum se realizează cromatografia lichid-lichid și care este aparatura necesară pentru separarea cromatografică a unui amestec de substanțe?
3. Ce este rezoluția?
4. Ce se înțelege prin factor de separare?
5. Enumerați cele mai importanți pași care trebuie parcurși spre a obține 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 și distribuția mărimii porilor după rază. Mijloacele de investigare ale texturii materialelor solide sunt adsorbția și desorbția fizică a gazelor și vaporilor. Pentru trasarea izotermelor de adsorbție – desorbție se folosesc gaze (N_2 , Ar, Kr, O_2 , CO_2 , CH_4) la temperatura de fierbere și vapori (butan, butanol, etanol, metanol, benzen, tetraclorură de carbon) care la temperatura de lucru au presiuni de vapori mari și 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 și 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 și presiunea relativă a vaporilor p/p_0 , care se determină din legea lui Fick. Metoda cinetică constă în determinarea valorilor a și x cu ajutorul balanței analitice. Avem un strat subțire de adsorbant într-o fiolă cu capac găurit și 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 părăsește fiola în unitatea de timp e proporțională cu diferența de presiune:

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

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

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

S-a presupus că temperatura este constantă tot timpul determinărilor, ceea ce nu este într-un total valabil, evaporarea fiind un proces endoterm. Dar după un timp, căldura pierdută prin evaporare este acoperită de cea primită de la mediu și se stabilește 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 150°C 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 cântărește fiola; se notează valoarea masei, m_1 (g); $m_c = m_1$;
2. Se adaugă în fiolă aproximativ 0,5g – 1g adsorbant;
3. Se cântărește 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 citește 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) ($\frac{m_m}{m_a}$)	x ($\frac{\Delta t_0}{\Delta t}$)	y ($\frac{x}{a \cdot (1-x)}$)

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

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 și valorile lui x și a , se trec în tabel și 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:

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

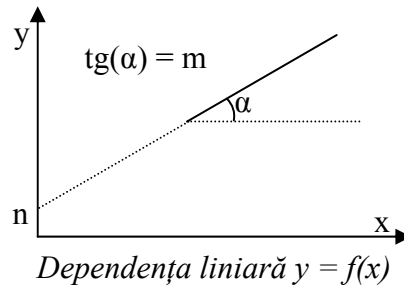
ecuația se poate scrie altfel și se calculează c , a_m , și a_m' (valoarea lui a_m exprimată în moli):

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

unde M este masa moleculară a substanței 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 ;



6. Presupunând că suprafața ocupată de o moleculă de metanol este $s = 28,5 \text{ \AA}^2$, atunci suprafața unui mol de metanol va fi $S_M = s \cdot N_A = 28,5 \cdot 10^{-20} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 171,65 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{mol} = 17,165 \text{ m}^2/\text{mol}$;

7. După ce s-a determinat valoarea lui a_m , se calculează a'_m cunoscând masa moleculară M și suprafața specifică S după ecuația:

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

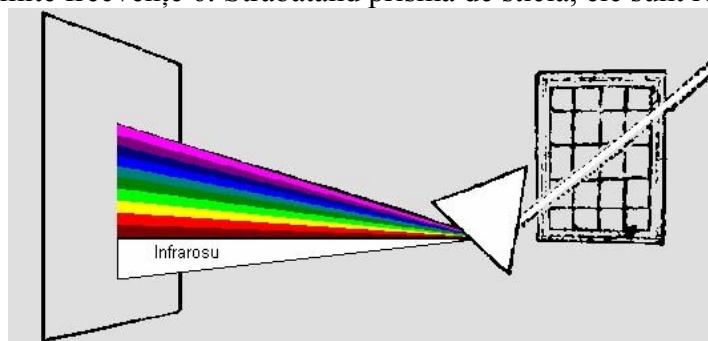
8. Dacă se utilizează benzen, $s = 49 \text{ \AA}^2$, $S_M = 295,13 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 = 295,13 \cdot 10^3 \text{ m}^2$.

Întrebări

1. Ce este o izotermă de desorbție?
2. Ce legi și care sunt expresiile lor guvernează fenomenul de desorbție?
3. Cum se poate măsura viteza de desorbție?
4. Care este ecuația de calcul a suprafeței specifice a cărbunelui și cum depinde aceasta de suprafața utilă?
5. Enunțați parametrii texturali ce definesc o structură poroasă a unui material solid.

Analiza spectrelor în infraroșu

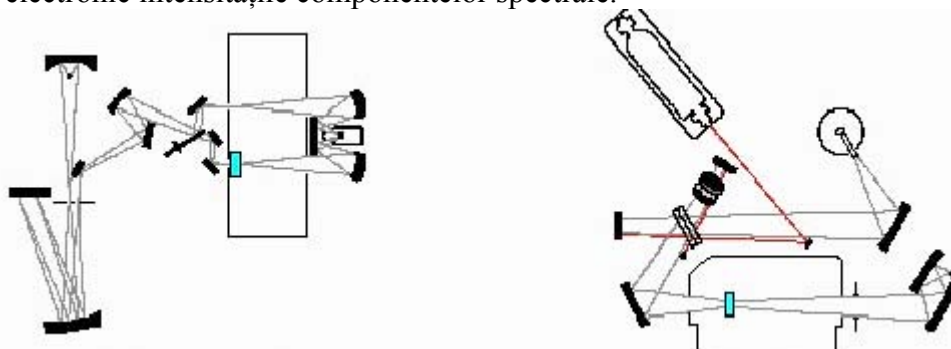
Dacă un fascicul de lumină solară este trecut printr-o prismă de sticlă, el este descompus în radiații componente monocromatice, formând un spectru continuu. Formarea spectrului se datorează faptului că lumina albă este compusă din radiații de culori diferite, fiecare de anumite lungimi de undă, λ ,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



Descompunerea luminii solare printr-o prismă de sticlă

O moleculă poate suferi, prin absorbția unui foton și în funcție de energia acestuia, trei feluri de schimbări sau variații ale energiei ei: o variație a energiei de rotație, o variație a energiei de vibrație și o variație a energiei electronice. Fiecare moleculă posedă deci niveluri energetice de rotație, de vibrație și electronice proprii, caracterizate prin numere cuantice. Fiecare tranziție între

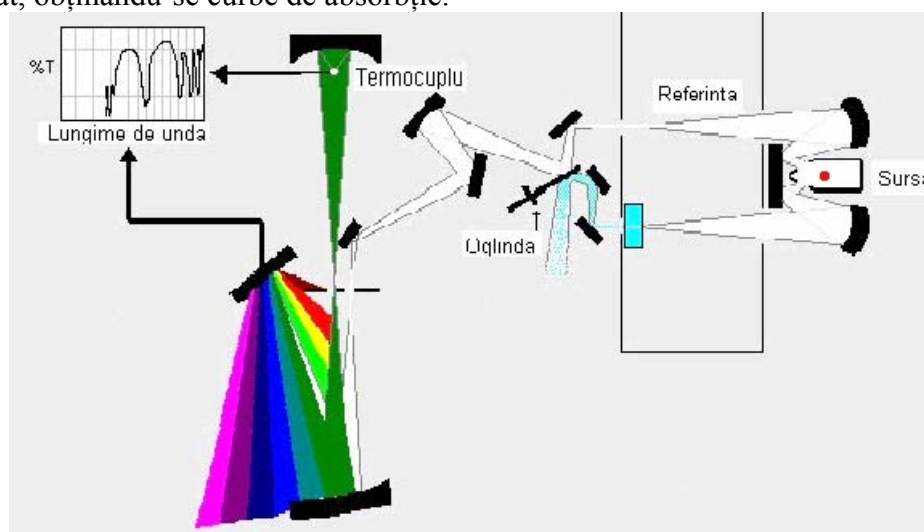
două niveluri energetice, diferite prin numerele lor cuantice, determină apariția unei *linii*, în spectrul de absorbție al moleculei. Liniile spectrale se contopesc apărând în spectru *benzi de absorbție*. O tranziție de vibrație nu poate fi realizată niciodată singură, ci este totdeauna însoțită de tranziții de rotație, manifestându-se fiecare printr-o linie spectrală. Din cauza numărului lor mare și a apropierii lor în spectru ele se contopesc sub forma benzilor caracteristice ale spectrelor în infraroșu, aceste spectre fiind *spectre de vibrație – rotație*. Aparatele cu care se studiază spectrele sunt de diferite tipuri: *spectroscopul* are o scară gradată cu ajutorul căreia se pot identifica și măsura diferite lungimi de undă ale radiațiilor luminoase, *spectrograful* înregistrează fotografic; *spectrofotometrul* înregistrează electronic intensitățile componentelor spectrale.



Aparate pentru studierea spectrelor

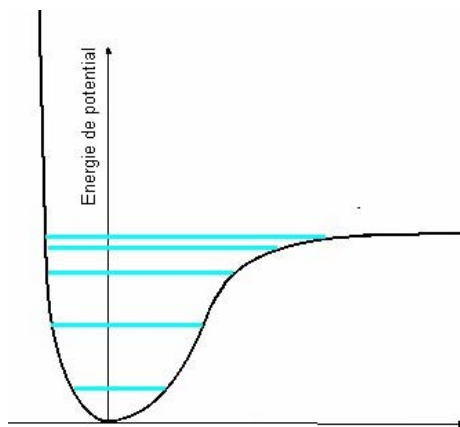
Spectrofotometrele sunt de diferite tipuri dar se compun, în principiu, din următoarele dispozitive esențiale: o sursă luminoasă, un monocromator, un recipient cu pereți transparenți, numită celulă de absorbție, un detector și un dispozitiv pentru măsurat și înregistrat efectele detectate. Pentru determinarea spectrelor în infraroșu 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 absorbție trebuie confecționate din materiale transparente pentru radiațiile din regiunea spectrală respectivă, în cazul infraroșului, se utilizează clorură de sodiu sau alte săruri. Spectrele în infraroșu se determină la soluții ale substanțelor în solvenți transparenți pentru radiațiile respective sau la gaze aflate la presiune normală. se utilizează amestecuri de substanțe cu KBr, presate sub formă de pastile (KBr este transparentă pentru infraroșu). Monocromatorul are scopul de a separa radiațiile emise de sursa luminoasă în fascicule de raze monocromatice, pe care le dirijează apoi succesiv, printr-o fantă, asupra celulei de absorbție.

Detectorul are rolul de a transforma radiația transmisă, neabsorbită în altă formă de energie. În spectroscopia în infraroșu servesc drept detectoare termoelemente. Curentul produs de detector este înregistrat, obținându-se curbe de absorbție.



Schema unui spectrofotometru

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



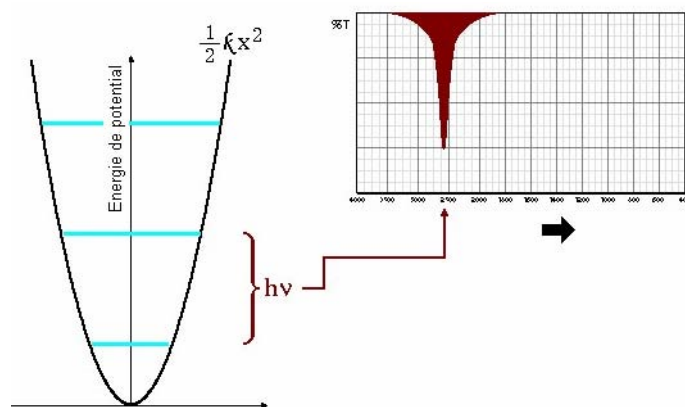
Curba de energie potențială a moleculei de H_2

O asemenea oscilație este prezentată printr-o curbă de energie potențială în funcție de distanța interatomică. La scurtarea legăturii interatomice, energia crește 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, mărește energia potențială a moleculei și 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: $P = k \cdot x$. Ecuația corespunde unui oscilator armonic, reprezentat printr-o curbă simetrică și anume o parabolă. Într-un astfel de sistem nivelurile de energie sunt situate, conform ecuației 4 la distanțe egale. Frecvența de vibrație fundamentală ν , a unui asemenea oscilator armonic, rezultă din expresia următoare:

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

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

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



Curba oscilatorului armonic

Se observă că ν este cu atât mai mică cu cât masa atomilor este mai mare și 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:

$$E = \frac{1}{2} kx_{\max}^2$$

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: $E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, unde h este constanta lui

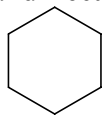
Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s ; n sunt numerele cuantice de vibrație. Vibrația fundamentală corespunde tranziției de la nivelul de energie $n = 0$ la nivelul $n = 1$. Tranzițiile de vibrație ale moleculelor uzuale corespund unor energii variind între cca. 1 și 10 kcal/mol. Interpretarea riguroasă a spectrelor IR este posibilă la structuri simple, considerând molecula ca o împreunare de mai mulți oscilatori compuși 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 infraroșu, 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. Deși fiecare dintre legăturile C - Cl sunt polare, molecula CCl_4 nu are moment electric, cele patru momente ale legăturilor compensându-se din cauza simetriei. Totuși molecula CCl_4 absoarbe în infraroșu 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 și deci poate fi excitată de radiații infraroșii de o frecvență determinată. Fiecărei frecvențe observate i se atribuie în spectru o anumită vibrație a moleculei. Există vibrații de întindere, simetrică și antisimetrică și vibrații de deformație. Spectroscopia în infraroșu servește curent pentru identificarea substanțelor și verificarea purității lor. Fiecare substanță posedă un spectru caracteristic deosebit de al oricărei alte substanțe, cu ajutorul căreia poate fi ușor 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 infraroșu pot deci servi pentru a recunoaște prezența anumitor atomi și 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 și formată din programatori, designeri și animatori de la Universitatea Columbia în colaborare cu firma Perkin Elmer. Pachetul software conține un tutorial bine documentat și ilustrat cu desene și animații. Simularea unor spectrograme pentru diferite substanțe, poate fi utilizat pe lângă calitatea de material de învățare, formare priceperi și deprinderi și ca și 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.

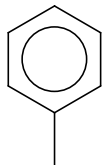
Algoritmul de lucru

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 și 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:

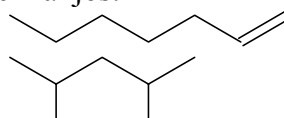
▪ Hexan:



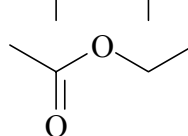
▪ Toluen:



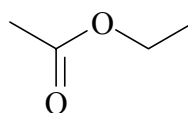
▪ Hexena:

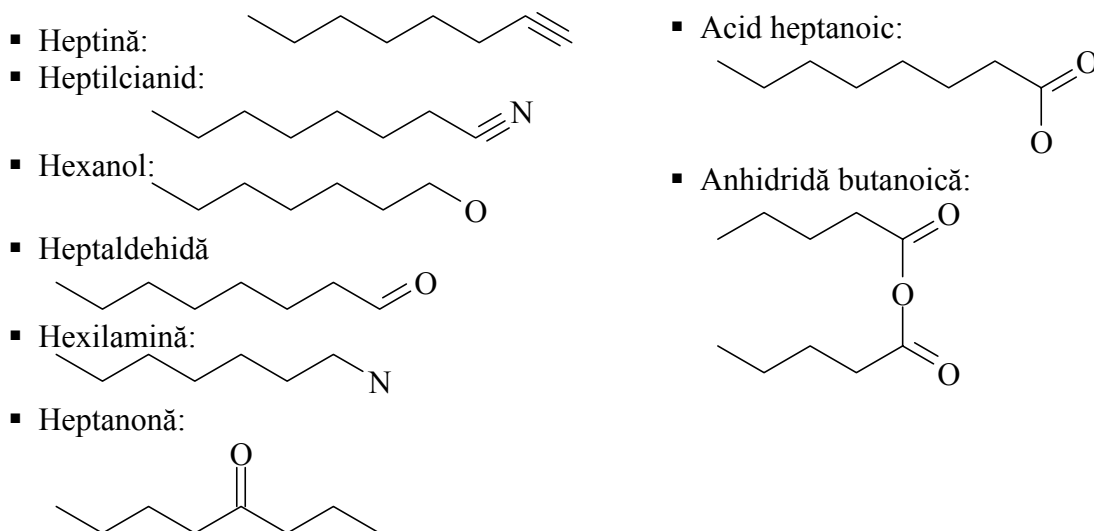


▪ Dimetilbutan:



▪ acetat de etil:





și pentru fiecare moleculă se execută:

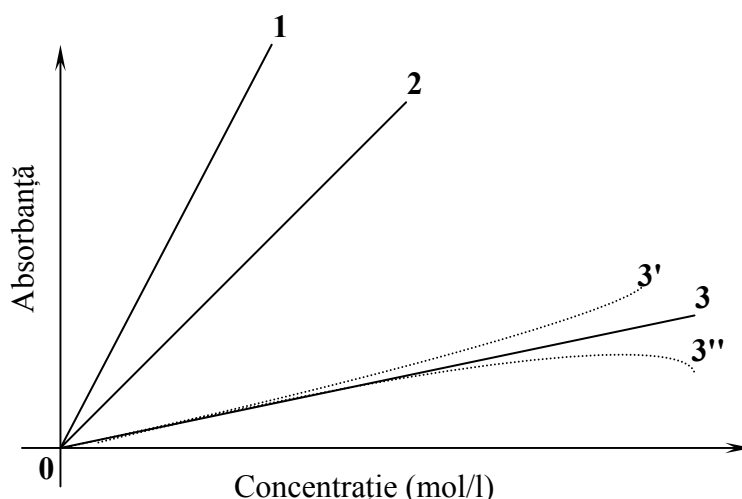
- 5.1. Se examinează spectrul;
- 5.2. Se notează valorile lungimilor de undă la care apar semnale în spectru (abscisa) și intensitățile acestor semnale (ordonata);
- 5.3. Se trece la următoarea fereastră informativă și se notează condițiile de lucru;
- 5.4. Se parcurge tutorialul pentru fiecare grup de picuri în parte și se urmărește semnificația acestora;
- 5.5. Se notează concluzia privitoare la interpretarea spectrului, și anume apariția semnalelor corespunzătoare fiecărei grupări în spectru.

Întrebări

1. Care sunt factorii care produc apariția picurilor în spectru?
2. Câte tipuri de spectre IR cunoașteți?
3. Pe ce se bazează obținerea unui spectru de emisie?
4. Pe ce se bazează obținerea unui spectru de absorbție?
5. Care sunt părțile funcționale ale unui spectrofotometru?
6. Care este semnificația unui pic?

Analiza spectrofotometrică a cobaltului

Analiza spectrofotometrică constă în măsurarea intensității radiației absorbite/transmise la traversarea unei soluții de către un fascicul de lumină monocromatică. În prezenta lucrare se urmărește absorbția și transmitanța unui fascicul de lumină cu lungime de undă variabilă pentru soluții de sulfat de cupru cu diferite concentrații. Absorbția luminii monocromatice de către soluții urmează legea Bognert-Lambert-Beer: $I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot b \cdot c}$ unde I_t - intensitatea luminii transmise (emergente), I_0 - intensitatea luminii incidente (asociată cu valoarea maximă a intensității transmise, corespunzătoare apei distilate), ϵ - coeficient de extincție (absortivitate) independent de concentrație, b - grosimea stratului de soluție, c - concentrația componentului care absoarbe radiația (pentru soluții cu un singur dizolvat reprezintă concentrația soluției). Dacă se consideră concentrația și grosimea unitară $c = 1$, $b = 1$, atunci ϵ_0 dat de relația $\epsilon_0 = \lg(I_0/I_t)$ se numește coeficient de absorbantă și reprezintă o mărime ce depinde doar de natura substanței dizolvate, de lungimea de undă a luminii și de temperatură. Valoarea lui ϵ caracterizează sensibilitatea determinării: cu cât ϵ este mai mare, cu atât sensibilitatea este mai mare; se numește transmitanță raportul I_t/I_0 și se notează cu T ; mărimea $-\lg(T)$ se notează cu A și se numește absorbantă; absorbantă este proporțională cu concentrația soluției. Reprezentând grafic absorbantă în funcție de concentrația soluției, se obține o reprezentare de forma:



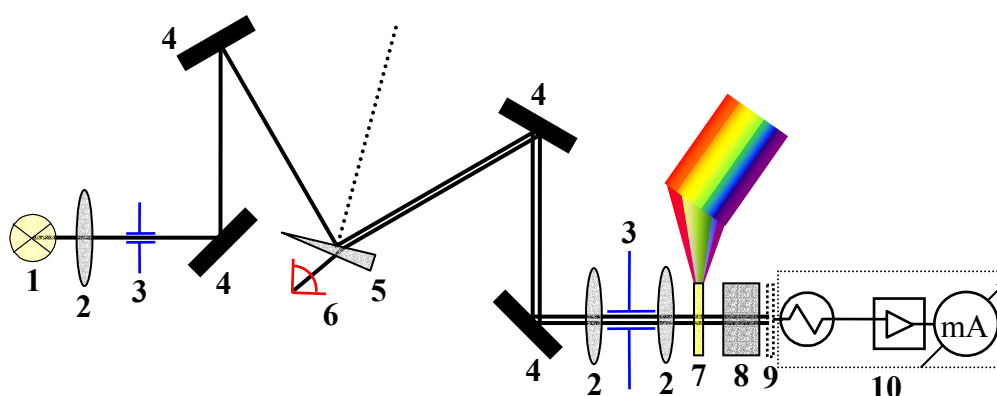
Dependența adsorbantăi unui mediu omogen de concentrație

Coeficientul molar de extincție ϵ se poate obține din panta dreptei în graficul Absorbantă = Absorbantă (concentrație) $E = -\lg(T) = \lg(I_0/I_t)$; $E = \epsilon \cdot b \cdot c$. 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' și 3''. Se folosește un spectrofotometru de absorbție. Pentru etalonarea spectrofotometrului se folosește o soluție de sulfat dublu de cobalt și amoniu: $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ sau azotat de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Pentru etalonarea spectrofotometrului în cazul determinării cu sulfat de Co se prepară o soluție 0.2M dizolvându-se 5.831 g în apă și 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 și ieșire); 4 – oglinzi; 5 – prismă (rețea de difracție); 6 – ocular; 7 – sistem monocromator; 8 – proba; 9 – oglindă rabatabilă; 10 – sistem de detecție și 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" transmittanță (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 folosește o probă martor care să conțină toți ionii soluției de analizat, mai puțin cei ai Co; se rotește 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 și se introduce în spectrofotometru; se notează valoarea absorbției;
7. Se repetă pașii 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 = $f(\lambda)$; se stabilește 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" și "100" (pașii 4 și 5);
11. Pentru fiecare din soluțiile 0.04 M, 0.08 M, 0.12 M, 0.16 M, 0.2 M se citește 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

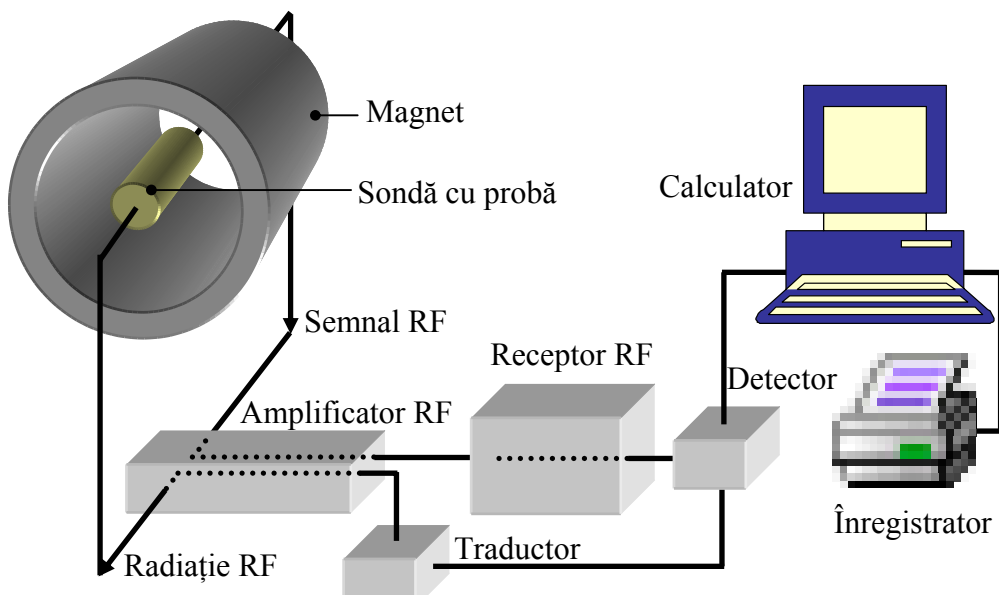
1. Care este rolul sursei de lumină (becul B)?
2. Ce reprezintă lumina monocromatică?
3. Ce rol are monocromatorul?
4. Ce măsoară detectorul D?
5. Ce semnifică punctul de "0"?
6. Ce valoare are extincția la punctul de "100" transmitanță?

RMN și 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 compuși sau este un compus a cărei structură trebuie validată de o metodă de analiză. Pe de altă parte analizele materialelor plastice, ceramice și analizele de mediu presupun identificarea structurii compușilor prezenți în probă. De obicei, validarea sau stabilirea structurii compușilor organici și la o mare parte a compușilor anorganici se face cu ajutorul *spectroscopiei*. Sunt mai multe tipuri de spectroscopie: de rezonanță magnetică nucleară (RMN), de infraroșu (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). Aceștia asigură câmpuri magnetice intense, care asigură câteva avantaje: simplifică forma spectrelor și permite interpretarea lor mai ușoară (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).

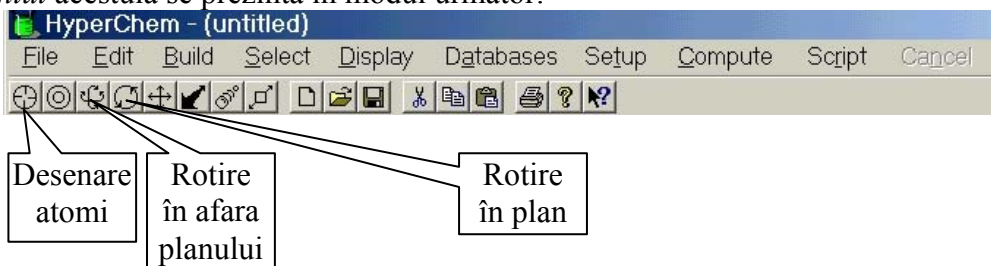
Se consideră structurile moleculare pentru o clasă de hidrocarburi saturate (metan, etan, n-propan, i-propan), o clasă de alcooli (metanol, etanol, 1-propanol și i-propanol) și o clasă de amine ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ și $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_3$). 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 fișiere independente moleculele și se vor nota ordinele de simetrie.



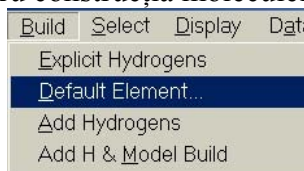
Schema bloc a unui spectrometru RMN



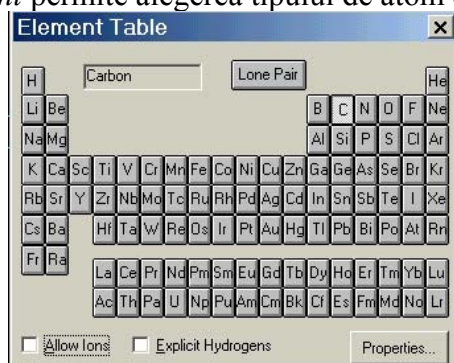
Programul *HyperChem* se pornește pe scurtătura:
 Meniul acestuia se prezintă în modul următor:



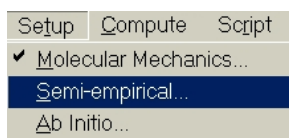
Meniul *Build* este folosit pentru construcția moleculelor:



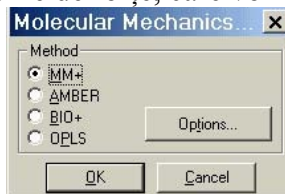
Opțiunea *Default Element* permite alegerea tipului de atom curent în desenare:



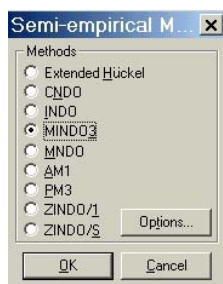
Setup (vezi figura) permite setarea metodei de calculare pentru comenzile din meniul *Compute*:



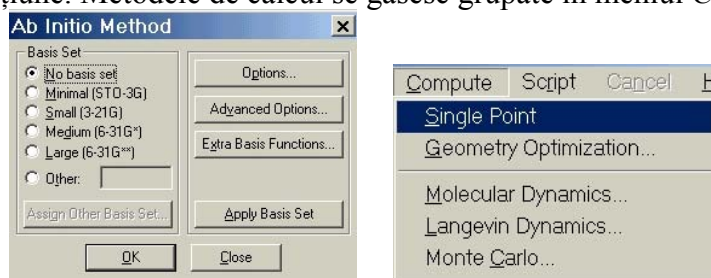
Molecular Mechanics tratează atomii ca particule Newtoniene în interacțiune alături de energia de potențial. Energia de potențial depinde de lungimea legăturilor, unghiul de torsiune dintre legături, și interacțiunile intermoleculare (Van der Waals, electrostatice, punți de hidrogen). Forțele sunt dependente de poziția spațială a atomilor. Fiecare dintre metodele mecanicii moleculare (câmpurile de forță) au un set extins de reguli pentru determinate de tipul atomilor. Utilizând ferestrele de dialog se pot alege câmpurile de forțe, care vor fi utilizate la calcul.




MM+ este cea mai generală metodă de calcul a mecanicii moleculare, funcțională în principal pentru moleculele organice ca extensie a modelului *MM2*. *Amber* este o metodă de mecanică moleculară bazată pe un câmp de forță și calcule chimice. Este concepută în principal pentru proteine și acizi nucleici. *Bio+* este o metodă de mecanică moleculară bazată pe un câmp de forță și calcule chimice, concepută în principal pentru proteine care corespund modelului CHARMM și pot fi atribuiți parametrii CHARMM. *OPLS* este concepută pentru proteine și acizi nucleici, este similară cu AMBER-ul dar nu este o metodă cu acuratețe ridicată pentru interacțiunile intermoleculare. *Semi-empirical Methods* se bazează pe rezolvarea ecuației lui Schrödinger folosind metode numerice aproximative și descriind proprietățile electronilor, atomilor și moleculelor. Calculează doar electrovalența utilizând parametrii derivați din experimente și bazându-se pe funcțiile orbitalilor electronici:

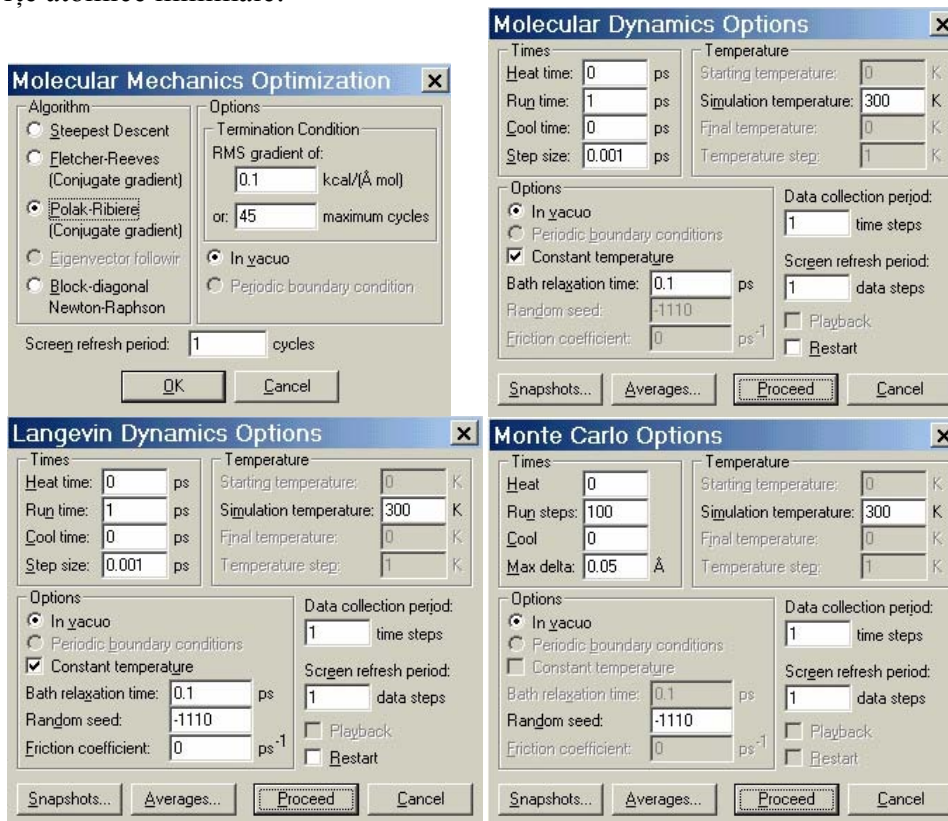


Extended Hückel este o metodă simplă și aproximativă pentru cuantumul semiempiric al calculelor mecanicii cuantice. Metoda E. H. utilizată de programul HC se bazează pe calcule cuantice într-un singur punct și nu face optimizări de geometrie moleculară și nici de dinamică moleculară. *CNDO* și *INDO*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

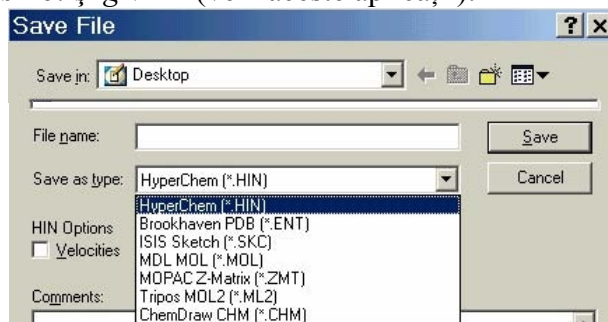


Metoda *Single Point* determină energia totală a sistemului molecular. Pentru aceasta folosește modul de calcul MM+: 

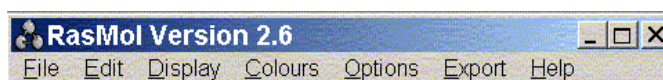
Geometry Optimization calculează structura moleculei și alege cea structură cu energie minimă și forțe atomice minimale:



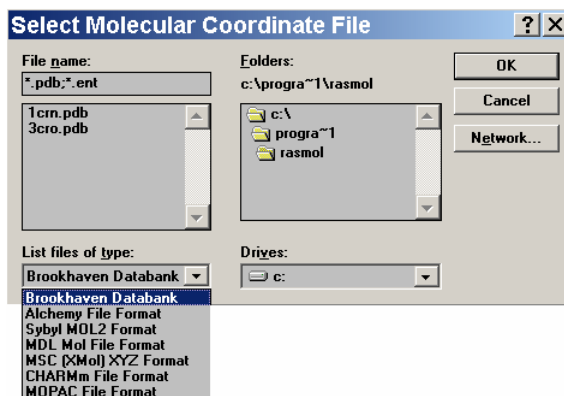
Molecular Dynamics simulează mișcarea moleculară și se pot observa de aici proprietățile la echilibru și cinetica moleculei. *Langevin Dynamics* calculează modul de mișcare a atomilor pentru toți atomii moleculei într-un interval de timp de ordinul picosecundelor. *Monte Carlo* înglobează mediile atomilor selectați sau a tuturor atomilor din moleculă și efectuează calculele conform modelelor de mecanică moleculară, semiempirice și ab initio. Se salvează fișierele într-un format recunoscut de aplicații *RasMol* și *gNMR* (vezi aceste aplicații):



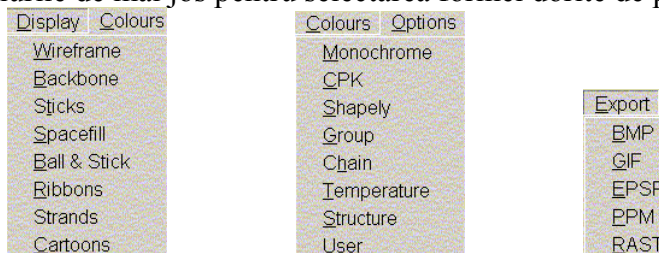
Se va folosi programul *RasMol* pentru vizualizarea spațială a geometriei (<http://www.umass.edu/microbio/rasmol/>) creat de un grup de cercetători din domeniul microbiologiei din Morrill IV North, Univ Massachusetts, Amherst, USA. Se încarcă aplicația folosind scurtătura acesteia după care apare meniul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



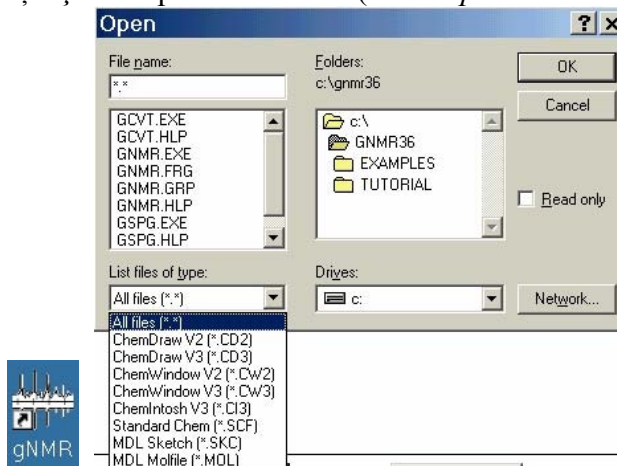
Cu ajutorul meniului *File* se deschid fișierele create cu *HyperChem*:



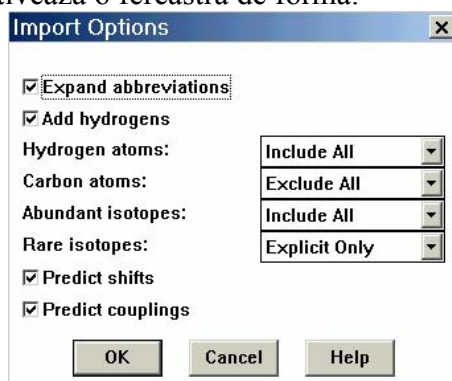
Se folosesc meniurile de mai jos pentru selectarea formei dorite de prezentare și export:



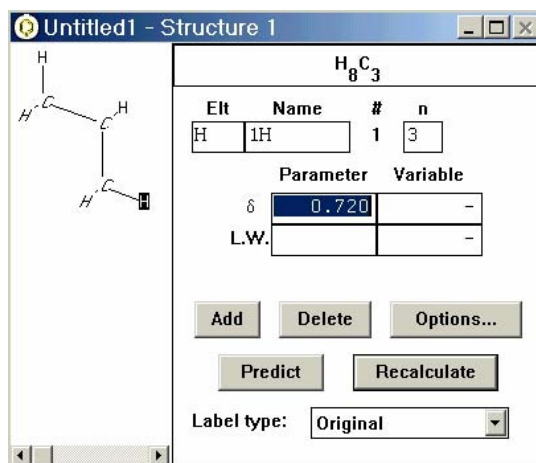
Se vor importa moleculele optimizate geometric în programul gNMR (<http://www.adeptscience.co.uk/products/lab/gnmr/>) creat de un grup de cercetători din Anglia, Germania și Danemarca, care simulează spectrele RMN de unde se vor nota deplasările semnalelor (în ppm). Se încarcă aplicația și se importă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



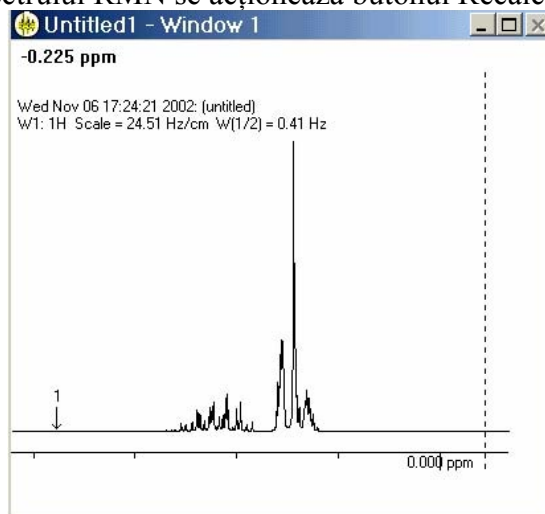
În urma importării se activează o fereastră de forma:



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



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



Se corelează spectrul cu structura și 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 CH₄ (simbolizată printr-un singur atom de carbon în modul de vizualizare fără atomii de hidrogen);
3. Se optimizează modelul și se adaugă atomii de hidrogen (*Add H & Model build*);
4. Se construiește geometria cu unul din modelele de mecanică cuantică (*Setup și Compute*);
5. Se pornește modelarea și se așteaptă până când algoritmul găsește soluția (optimumul geometric) pe modelul considerat;
6. Se notează energia de legătură și simetria moleculară;
7. Se salvează molecula într-un fișier compatibil cu celelalte aplicații (de exemplu *MDL MOL*);
8. Se încarcă aplicația *RasMol*;
9. Se importă molecula de CH₄;
10. Se alege convenabil modul de vizualizare;
11. Se rotește 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 CH₄ 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 pașii 2-16 pentru celelalte molecule.

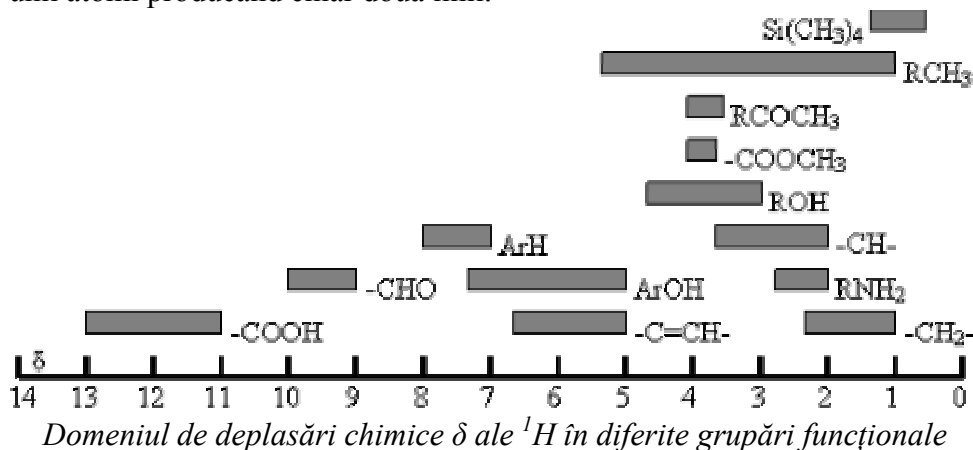
Interpretarea rezultatelor

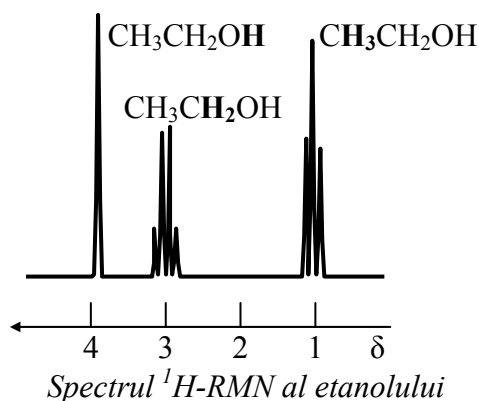
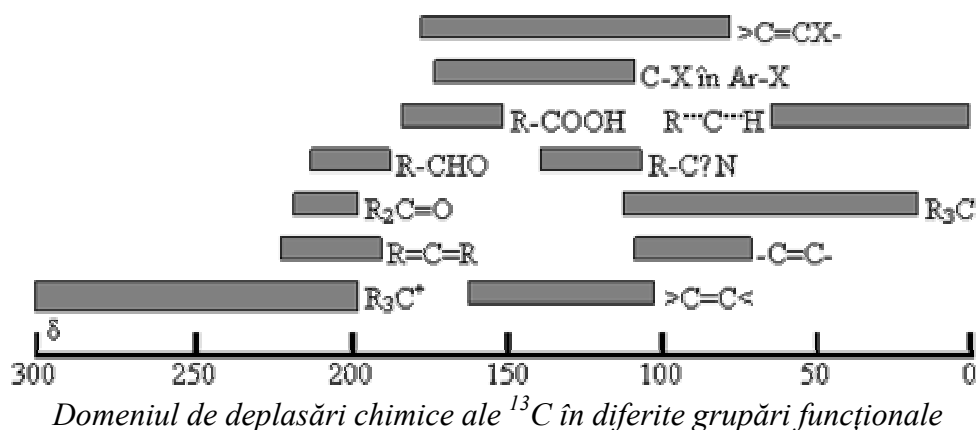
1. Electronii atomilor prezintă un spin electronic. Acesta interacționează la rândul lui cu câmpul B aplicat pentru a da *momentul unghiular electronic*, notat δB . Acest câmp suplimentar, manifestat *local* pe fiecare nucleu se exprimă prin: $\delta B = -\sigma \cdot B$, unde σ se numește *constantă de ecranare* pentru nucleul studiat. De obicei σ este pozitiv, dar poate fi și negativ. Ceea ce se manifestă asupra nucleului B_{loc} este diferența dintre câmpul aplicat și câmpul magnetic suplimentar: $B_{loc} = B + \delta B = (1-\sigma)B$;
2. În prezența câmpului B_{loc} frecvența Larmor corespunzătoare este: $\nu_L = (1-\sigma) \cdot \frac{\gamma \cdot B}{2\pi}$ ceea ce face ca frecvența Larmor ν_L să fie diferită pentru același tip de nuclee situate în înconjurări diferite (după cum se știe distribuția sarcinii electronice a atomului considerat depinde puternic de electronegativitățile elementelor și grupărilor direct învecinate. Aceste frecvențe de rezonanță diferite se exprimă uzual prin mărimea numită *deplasare chimică*;
3. Se definește deplasarea chimică ca diferența dintre frecvența de rezonanță a nucleului studiat și un standard de referință. Standardul de referință pentru protoni 1H este rezonanța protonilor din tetrametilsilan, $Si(CH_3)_4$, notat TMS. Motivul acestei alegeri este că TMS *se dizolvă fără reacție* în multe lichide.⁸⁻¹⁰ Pentru alte nuclee se folosesc alte standarde de referință.¹¹⁻¹⁴ Pentru ^{13}C se folosește ca standard frecvența de rezonanță a ^{13}C din TMS,¹⁵ iar pentru ^{31}P frecvența de rezonanță a ^{31}P din H_3PO_4 85% soluție apoasă.¹⁶ Diferența între frecvența de rezonanță a standardului și frecvența de rezonanță a unui anumit nucleu crește cu intensitatea B a câmpului magnetic aplicat;
4. *Deplasările chimice* sunt redată pe o scară relativă adimensională, numită scara δ , definită astfel:

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

unde ν^0 este frecvența de rezonanță a standardului;

5. Din perspectivă experimentală este important de știut la ce deplasare relativă față de referință va rezona un nucleu cu o deplasare chimică δ cunoscută. Cum frecvența de rezonanță 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 redată aceste intervale de deplasare chimică posibilă ale nucleului de hidrogen 1H pentru câteva grupări, iar în mai jos sunt redată 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. Existența deplasării chimice justifică apariția semnalelor în spectru. Atomii de hidrogen, având diferite ecranări electronice pentru diferite poziții în moleculă, furnizează semnale diferite. Nici protonii aceleiași grupări nu sunt scutiți de discriminare, după cum se vede din spectru. În acest caz fiecare atom dă cel puțin o linie în spectru, unii atomi producând chiar două linii.





8. Atomii îngroșați 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

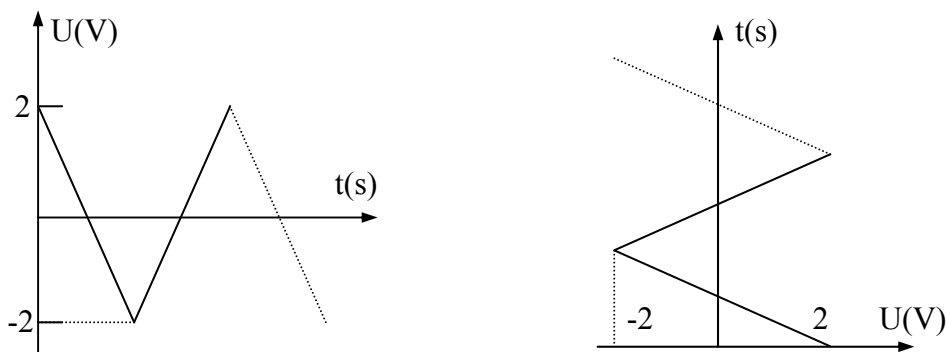
Întrebări

1. Care este scopul modelării moleculare?
2. Pe ce instrumente se bazează modelarea moleculară?
3. Care sunt pașii 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 și dezavantaje oferă simularea în contrapartidă cu analiza propriu zisă?

Voltametrie ciclică

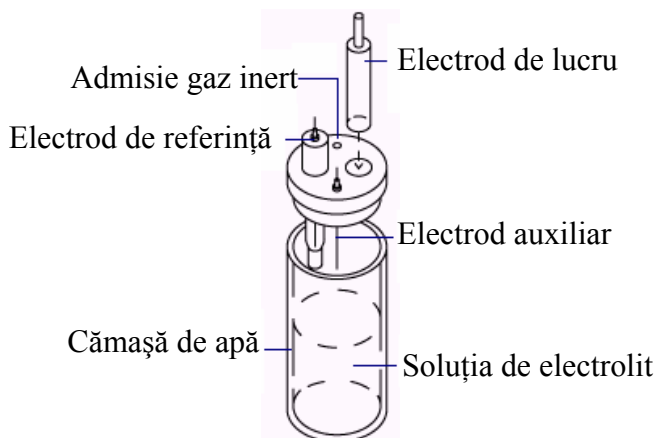
Într-un experiment de voltametrie ciclică, tensiunea aplicată la bornele circuitului variază între două potențiale, unul maxim pozitiv și altul maxim negativ, cu un gradient de variație constantă. O variație tipică de acest tip este reprezentată în figura următoare.

Așa cum se poate observa și 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 este util atunci când se aplică acest procedeu de voltametrie ciclică pentru a determina prezența speciilor chimice în reacții ireversibile. Celulele electrochimice folosite în voltametrica ciclică (CV) au trei electrozi: electrodul de lucru, electrodul de referință și electrodul auxiliar. Speciile electroactive reacționează la suprafața electrodului de lucru.



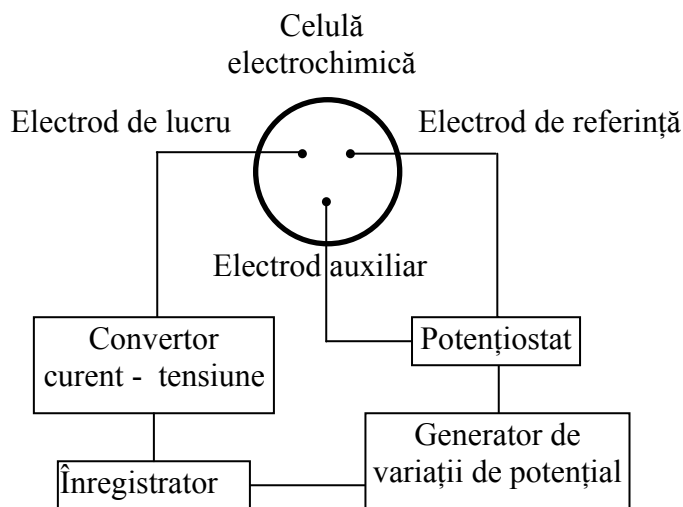
Potențialul în funcție de timp într-o voltametrie ciclică

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 ușor se oxidează mercurul. Cei mai frecvent utilizați electrozi sunt electrodul standard de calomel și 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

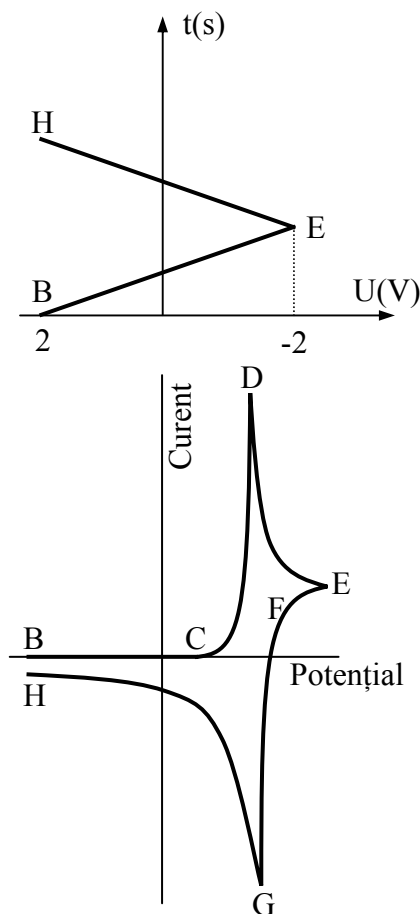
Un experiment de voltametrie ciclică necesită o soluție liberă de oxigen dacă potențialul folosit coboară sub potențialul de reducere al oxigenului. Aceasta se realizează prin barbotarea unui gaz inert în interiorul soluției cu câteva minute înainte de efectuarea experimentului. Uneori este de asemenea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



Schema circuitului exterior în voltametrie ciclică

Un generator de oscilații produce semnalul de potențial aplicat. Semnalul intră în potențostat, care aplică tensiunea între electrodul de lucru și electrodul de referință. Potențostatul previne ca curenții mari să treacă prin electrodul de referință. Aceasta este foarte important, deoarece curenții mari produc o diferență între valoarea măsurată și valoarea reală a electrodului de lucru. Electrozi auxiliari și de referință sunt conectați la potențostat în timp ce electrodul de lucru este conectat la convertorul de tensiune. Convertorul de tensiune convertește 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.

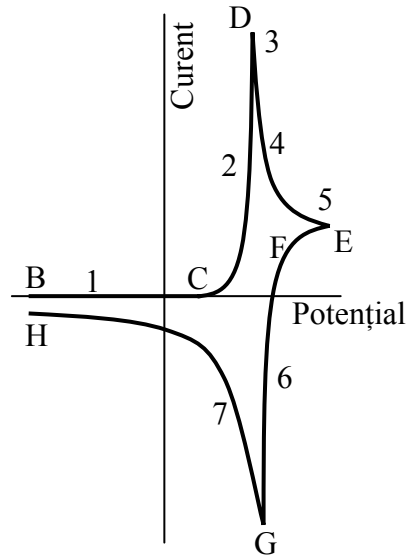
Reprezentarea unei voltamograme ciclice pentru o reacție reversibilă de forma $A + e^- \rightleftharpoons A^-$ este:



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 crește 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 descrește între D și 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 își 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 cunoscute 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

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



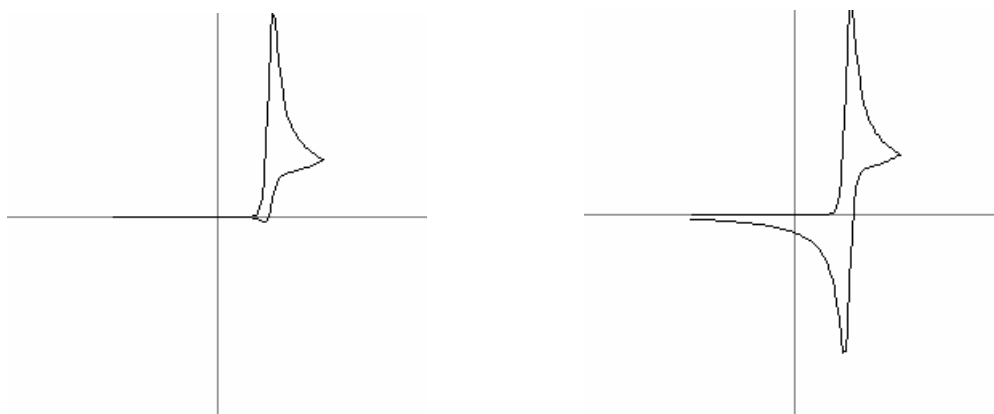
Trasee curent - tensiune în diagrama unei CV

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 scade în vecinătatea suprafeței electrodului deoarece este A este convertit în A^- ; produsul A^- este generat la suprafața electrodului și concentrația sa rămâne mică departe de electrod; (3): specia A scade 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 crește 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 și reducerea sa; (6): de notat că concentrația speciei A crește la suprafața electrodului și apoi scade din nou înainte ca să ajungă înapoi la valoarea sa maximă din masa de soluție; reacția de oxidare convertește pe A^- înapoi la A, deoarece conversia lui A^- la A abia a început, doar o porțiune din zona sărăcită în A își mărește concentrația; (7): este porțiunea pe care concentrațiile speciilor A și A^- încep să revină la valorile inițiale; acest fapt se petrece deoarece moleculele de produs sunt convertite înapoi în molecule de reactant la potențialele 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 și astfel să se prevină consumarea speciei A^- pentru formarea de 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 aceeași reacție supusă voltametriei ciclice la o viteză mare (3.6V/s). Din alura curbilor se poate observa la viteza mare inhibarea procesului secundar nedorit $A \rightarrow B$ cu constanta de viteză de reacție $k_{\text{omogen}} = 1$. Sunt situații în care procesul cinetic controlat de potențialul aplicat la electrozi poate fi influențat și de alți factori.

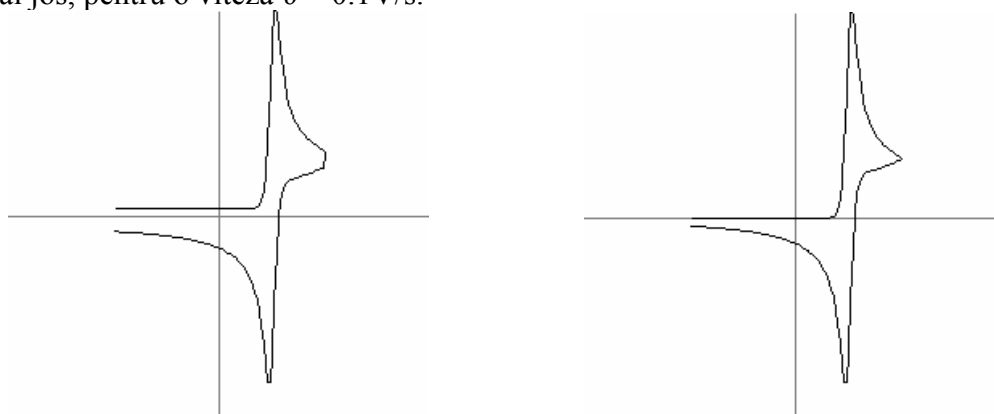


CV la diferite viteze de variație a potențialului pentru (2) și (3)

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

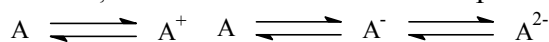
$$\frac{i_c}{i} \approx \frac{\sqrt{v}}{10^5 \cdot c}$$

unde i_c este curentul de sarcini la descărcarea pe electrod, i curentul de lucru, $v = \Delta V/\Delta t$ 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 și un curent nonfaradaic. Acesta din urmă nu poate fi eliminat din experiment și rezultă din curentul de sarcini stabilit între electrolit și electrod. În fig. 6 a fost reprezentată această influență. Curentul faradaic produs de impuritățile din soluție este ilustrat calitativ mai jos, pentru o viteză $v = 0.1V/s$.

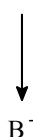
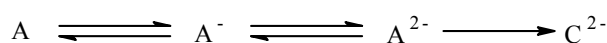
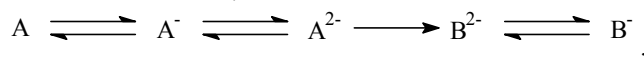
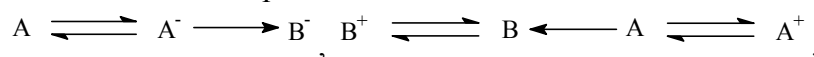


Influența impurităților asupra unei CV: (a) cu, (b) fără impurități

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) și de la Universitatea din Massachusetts (pentru partea de implementare în Visual Basic). Programul conține rutine pentru simularea reacțiilor chimice reversibile de tipurile:



și a reacțiilor chimice ireversibile de tipurile:



Algoritm de lucru

1. Se lansează programul în execuție (*Start/Programs/CyclicVoltSim*);
2. Se accesează rutinele de simulare (*Enter Cyclic VoltSim*);
3. Pentru fiecare model (ecuațiile 4-9) se execută:
 - 3.1. Se alege modelul (*click pe icon-ul reacției*); 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 influența 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. Precizați dacă curentul de fond, respectiv impuritățile din soluție influențează aspectul unei voltamograme.

Tensiunea de descompunere și curba de pasivare

Fenomenul electrolizei se poate aplica pentru a determina tensiunea electrică la care procesul de depunere electrochimică de pe suprafața 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 suprafața de electrodepunere, și odată cu aceasta intensitatea curentului între electrozi, adică numărul de ioni de metal transportați prin soluție către electrod. Aceasta este *tensiunea de pasivare* și este punctul de maxim de pe graficul de dependență intensitate-tensiune. De asemenea, din aceeași dependență se obține și *tensiunea de descompunere*, care este tensiunea ipotetică corespunzătoare dependenței liniare curent-tensiune de electroliză pentru intensitate nulă a curentului aplicat, și care se obține prin extrapolarea porțiunii liniare a acestei dependențe până la curent nul. Dacă ε_d este tensiunea de descompunere, iar R – rezistența 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 $R \cdot I = 0$. Această mărime este egală cu diferența de potențial dintre cei doi electrozi ce iau naștere în urma separării produșilor de electroliză. De exemplu, la electroliza unei soluții de $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_n$ între electrozi de platină (inerți), când la polul negativ se depune metalul, iar la cel pozitiv se degajă oxigen:

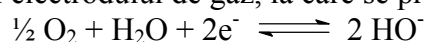
$$\varepsilon_d = \varepsilon_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} - \varepsilon_{\text{OH}^-/\text{O}_2}$$

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

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

unde ε este potențialul electrodului în condițiile de mediu și temperatură din laborator (V), ε_0 este potențialul standard al electrodului (condiții normale de presiune și temperatură, V), R este constanta universală a gazelor perfecte ($R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T este temperatura de lucru (K), F este numărul lui Faraday ($F = 96500 \text{ C}$), z este numărul de electroni schimbați în procesul de reducere a unui ion, c este concentrația ionului care se reduce (mol/l).

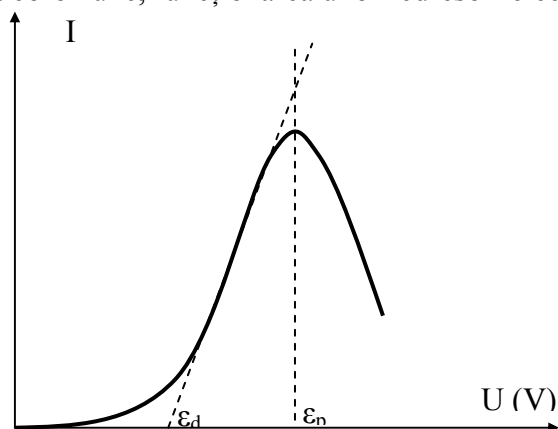
Pentru oxigen, potențialul electrodului de gaz, la care se produce reacția:



va fi dat de expresia:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{OH}^-]^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \varepsilon_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{OH}^-]}{p_{\text{O}_2}^{1/4}}$$

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 și 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 produși 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 și fenomenelor de polarizare, inclusiv supratensiunii – în special la separarea substanțelor gazoase. Tensiunea de descompunere este caracteristică fiecărui electrolit. Într-un amestec de mai mulți electroliti, 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^+ și OH^- , aceștia se pot descărca adesea înaintea ionilor electrolitului dizolvat. La unele metale, mai ales din grupa fierului (fier, cobalt, nichel) și aliaje ale lor (de ex. fier–crom), la creșterea 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.



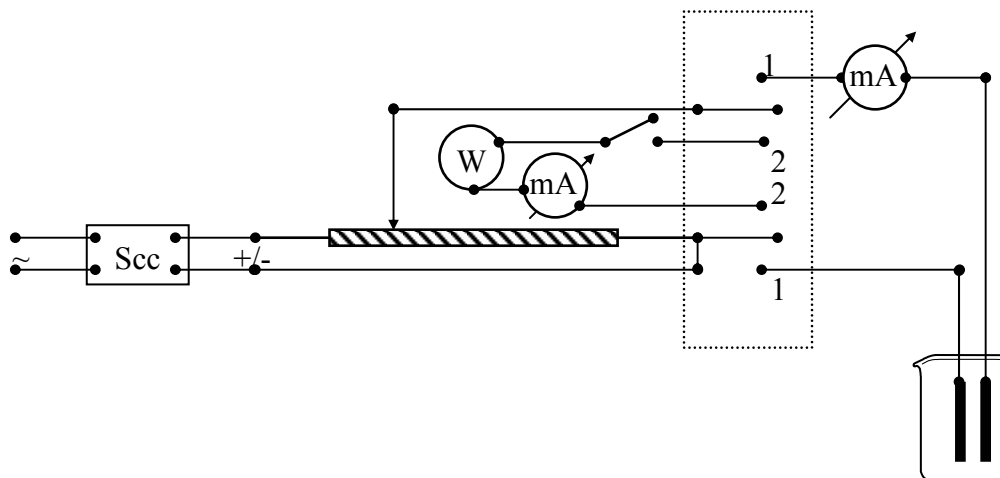
Forma unei curbe Intensitate – Tensiune la pasivarea unui conductor

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 potențiomtric de 1m, fixat pe o planșetă gradată în mm, la capetele căruia se aplică o diferență de potențial de 3.0-3.5V cu ajutorul unui redresor. Intensitatea se citește 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 potențiomtric prin intermediul unui comutator dublu. În poziția 2 a acestui comutator, firul potențiomtric este pus în legătură cu un circuit care conține un element etalon Weston (W), un galvanometru și un întrerupător, circuit care servește la calibrarea căderii de potențial de-a lungul firului.



Miliampermetru



Montajul experimental la pasivarea Fe

Algoritmul de lucru

1. Se alcătuieste 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 planșetei 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 citește intensitatea la miliampermetru;
5. Se mută cursorul cu 5 cm (la diviziunile 10, 15, 20, ... cm); pentru fiecare nouă diviziune se repetă pașii 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) și 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 și relativă în determinarea valorilor V .

Întrebări

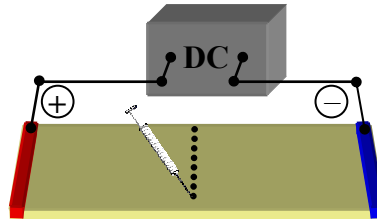
1. Ce este tensiunea de descompunere?
2. Cum variază curentul de electroliză în funcție de tensiunea aplicată?
3. Care sunt reacțiile la catod și anod pentru electroliza soluției apoase de acid sulfuric cu electrozi de fier? Dar la electroliza soluției apoase de azotat de argint cu electrozi inertiți?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

Electroforeză

Musculița vinului (*drosophila melanogaster*) s-a utilizat în studii genetice de aproximativ 8 ani încoace. Unul din motive este că este ușor de recoltat păstrat și înmulțit. Se poate păstra într-un amestec de pastă de cartofi și zahăr introduse într-o cutie de plastic. În acest mediu, musculițele cresc și se dezvoltă. Se poate folosi cu succes ca mediu de cultură fructele alterate și zdrobite, borhotul de vin sau alte reziduuri alimentare. Populația astfel obținută sau crescută este un model excelent pentru dezvoltarea teoriei genetice și de asemenea pentru testări. Datele obținute se pot folosi cu succes în practică. Se examinează musculițele din cultură pe baza principiilor genetice. Scopul acestei lucrări practice este determinarea amprentei genetice a populației de cultură, mai exact, determinarea amprentei de aminoacizi pe care aceasta o posedă. Din aceasta se pot obține informații prețioase, cum ar fi diferențele de polimorfism ale diferitor populații. Electroforeza, devenită metodă analitică după 1960, a fost prima metodă practică pentru analiza variației genetice și biochimice la scară largă. Principiul electroforezei este de selectare a enzimei țintă prin migrare de-a lungul unei matrice de gel sub influența unui câmp electric. Viteza de migrare depinde de sarcina specifică (sarcina netă / masa netă) a proteinei, care la rândul ei depinde de sarcina aminoacizilor prezenți pe suprafața proteinei. La un anumit pH trei aminoacizi migrează către polul pozitiv (lizina, arginina, histidina) iar alți doi aminoacizi (acidul aspartic și acidul glutamic) migrează către polul negativ. În timp, toate secvențele de cod ale proteinelor sunt supuse mutațiilor genetice. Substituțiile de bază în mutații sunt tolerate dacă ele nu cauzează o schimbare în secvența de aminoacid din codul redundant al proteinei sau substituția aminoacidului este făcută fără a cauza schimbări semnificative ale funcțiilor proteinei. Totodată și suprafața proteinei se schimbă în urma mutației, iar această schimbare poate fi detectată prin schimbări ce au loc în vitezele de migrare ale proteinelor, dacă se urmărește acest proces repetând electroforeza pe populația test în timp. Se estimează că 30% din substituțiile de bază în mutații se observă prin schimbări vizibile în electroforeză. Schimbările în codul proteinelor diferă de la o grupare activă la alta, și acest lucru se observă la electroforeză prin schimbarea mobilității 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 și se fixează în locațiile permise de enzima din gel. Proteinele plasmatică pot fi separate prin electroforeză datorită încărcării electrice diferite. La $\text{pH} = 8.5$ ($>\text{pH}_i$) proteinele plasmatică (cu excepția γ -globulinelor) se comportă ca anioni. Ca urmare vor migra către anod, cu viteze care depind exclusiv de mărimea sarcinii, mărimea și forma moleculei. Frațiunea γ -

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

Se vor analiza două probe ce provin din două culturi diferite. Se vor folosi două enzime: β -esteraza și 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 și redresor (fig. 1) mai sunt necesare și benzi de hârtie de filtru Whatman (25 cm \times 2 cm), soluție 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 și se corectează pH-ul la pH = 9 cu acid acetic glacial), soluție de tampon de lucru (obținută prin dizolvarea 1/10 a soluției tampon concentrate cu apă distilată), soluție de colorare (10 g amidoshwartz 10B, 900 ml alcool metilic, 100 ml acid acetic glacial) și soluție de spălare (100 ml acid acetic glacial, 400 ml metanol, 500 ml apă distilată) și soluție 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. Prelevați 10 probe din 2 populații diferite (în stadii diferite de dezvoltare);
4. În 10 eprubete cu dop se pun câte 2 ml de apă distilată și se așează pe un strat de gheață;
5. Se introduce câte o musculiță în fiecare eprubetă și se strivește (se macină) cu ajutorul unei vergele metalice până când întreg țesutul este pulverizat;
6. Se așează din nou tuburile pe gheață;
7. Se etichetează tuburile după conținut pentru a evita confuzia;
8. Se așează pe gelul G1 câte 1 ml din fiecare probă începând cu tubul nr. 1 până la tubul nr. 10 și se așează încă o probă de 1 ml din proba nr. 1 la capătul șirului (pentru a servi la comparații la sfârșit);
9. Se conectează sursa și 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 așează pe gelul G2 câte 1 ml din fiecare probă începând cu tubul nr. 1 până la tubul nr. 10 și se așează încă o probă de 1 ml din proba nr. 1 la capătul șirului (pentru a servi la comparații la sfârșit);
14. Se conectează sursa și 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 soluție de acid acetic 7%;
17. Se scoate vasul cu gel de sub stratul de soluție.

18. Se folosește 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 esențiali

Gelul	Proba	Deplasări față de punctul inițial (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 folosește o lampă UV pentru a citi deplasările pentru fiecare probă de pe gelul G2; se notează aceste deplasări în același tabel;
 20. Se interpretează rezultatele.

Etapile separării în electroforeza pe hârtie

1. Se fixează benzile de hârtie în camera cromatografică;
2. Se impregnează fiecare bandă cu tamponul de electroforeză și se fixează orizontal (prin adeziune de rame) astfel ca cel puțin 1 cm din cele două capete să fie în soluția 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 lățime;
 - 3.2. Se lasă în funcțiune timp de 30 min.;
 - 3.3. Se întrerupe curentul electric;
4. Se aplică proba:
 - 4.1. Se aplică 5-10 μ l ser sub forma unei benzi;
 - 4.2. Se așteaptă 10 min.;
5. Se efectuează migrarea electroforetică:
 - 5.1. Se stabilește legătura la sursa de curent;
 - 5.2. Pentru migrare rapidă (4-5 ore) se reglează tensiunea la borne de 320-350 V și amperajul la 0.3-0.5 mA/cm de lățime 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 100°C timp de 10-15 min. pentru uscare;
 - 6.3. Se introduc în soluția 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 80°C 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 mărunțește fiecare bandă și se introduce în eprubeta corespunzătoare;
 - 6.10. Se pipetează în fiecare eprubetă câte 5 ml soluție de eluare;
 - 6.11. Se agită energic;
 - 6.12. Pentru o bună eluare se lasă 30 min.;
 - 6.13. Se citește extincția fiecărei fracțiuni față de apă distilată la $\lambda = 590$ nm folosind un spectrofotometru;

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

Interpretarea rezultatelor

1. Pe baza observațiilor experimentale folosind noțiuni de biologie genetică se identifică homozigoții și heterozigoții (homozigoții sunt rezultați din încrucișări repetate ale aceluiași genotip și nu prezintă perechi de gene în timp ce heterozigoții datorati prin încrucișări 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) și frecvența genotipurilor (un genotip se deosebește de alt genotip prin prezența unei alele și 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 aceeași 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., *¹H 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: ¹¹B NMR and Adsorption Properties Studies*, *Macromolecules*, p. 19-25., Volume 33, Issue 1, January 11, 2000.
- ¹² Sham Simon, Wu Gang, *Solid-State ²⁵Mg NMR Study of Inner-Sphere Mg²⁺ Binding Complexes*, *Inorganic Chemistry*, p. 4-5, Volume 39, Issue 1, January 10, 2000.
- ¹³ Drew Mark, Orton Edward, Krolkowski Paul, Salvino Joseph M., Kumar N. Vasant, *A Method for Quantitation of Solid-Phase Synthesis Using ¹⁹F 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 ²⁹Si 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 ³¹P 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.