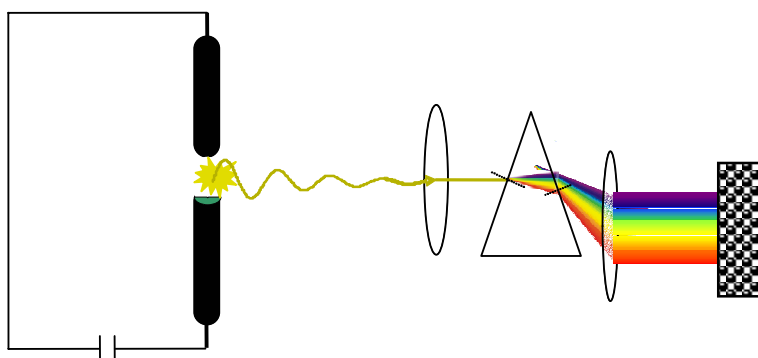


Lorentz JÄNTSCHI

Chimie Fizică.

Analize Chimice și Instrumentale



Editura AcademicDirect

<http://ph.academicdirect.ro>

ISBN 973-86211-7-8

2004

Lorentz JÄNTSCHI

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.

<http://lori.academicdirect.ro>

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

JÄNTSCHI, Lorentz

Chimie Fizică. Analize Chimice și Instrumentale /

Lorentz Jäntschi – Cluj-Napoca: AcademicDirect, 2004

p. 64; A4 (21X29.7)

Bibliogr.

ISBN 973-86211-7-8

544

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

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

Disponibilă on-line de la 8.01.2004

Cuprins

Prefață	7
1. Analize chimice	9
Analiza calitativă și cantitativă, Analiza mediului înconjurător, Procedeele analitice, Alegerea unei metode de analiză, Sensibilitate, precizie și selectivitate, Tipuri de metode analitice, Analiza cantitativă	
2. Metode de separare	21
Clasificarea metodelor de separare, Standarde, Prelevarea probelor, Uscarea, Dizolvarea	
3. Metode chimice	31
Metode de precipitare și gravimetria, Metode de neutralizare și volumetria, Metode de oxido-reducere și volumetria	
4. Cromatografie	39
Cromatografia de gaze, lichide și pe strat subțire, Detecție, Metode de prelucrare a informației cromatografice, Lărgimea benzii în cromatografie, Număr de talere și înălțimea talerului, Rezoluția	
5. Analiză spectrală nucleară	54
Rezonanță magnetică nucleară, Deplasarea chimică, Structura fină, Nuclee echivalente, Interpretarea unui spectru RMN, Tehnici RMN în puls și bidimensionale, RMN în fază solidă, Rezonanța electronică de spin	
6. Analiza spectrală electronică	72
Originea liniilor spectrale, Fotometria, Rotații moleculare, Tranziții de rotație, Forma spectrelor de rotație, Spectre Raman de rotație, Vibrații moleculare, Spectre de rotație – vibrație, Spectre Raman de vibrație, Vibrațiile moleculelor poliatomice, Spectroscopia de emisie. Metode experimentale	
7. Electrodynamică chimică	96
Procese de electrod, Polarografia, Voltametria, Voltametria ciclică	
8. Electrochimie	110
Celule electrochimice, Tipuri de electrozi, Celule galvanice, Potențiale standard, Serii electrochimice, Exprimarea solubilității din date electrochimice, Exprimarea pH-ului din potențial electrochimic	
Anexe	126
Constante universale, Domeniile de frecvență ale radiațiilor și legătura cu substanța, Electronegativitatea elementelor	
Index de figuri și tabele	129
Referințe	135

Prefață

Lucrarea intitulată *Chimie Fizică. Analize Chimice și Instrumentale* se adresează studenților Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, îndeosebi studenților secțiilor de Ingineria Mediului în Industrie, Deformări Plastice și Tratamente Termice și Știința Materialelor, a căror pregătire presupune cunoașterea metodelor de analiză chimică și instrumentală. Lucrarea conține capitole de pregătirea probelor pentru analiză, prelevarea și dizolvarea probelor, metode chimice și electrochimice de analiză, metode instrumentale de rezonanță magnetică, lăsând ca metodele în fază solidă [1] ca microscopia și difractometria să fie detaliate la disciplina de Cristalografie pe care aceștia o frecventează pe parcursul studiilor. Materialul este prezentat într-o manieră modernă, punându-se accent pe tratarea sistemică a conceptelor și mijloacelor specifice chimiei și fizicii. Sunt expuse un număr de 22 tabele în care se clasifică metode și se prezintă date obținute din măsurători și din calcule. Datele de constante universale și clasificare a radiației electromagnetice la care s-a făcut referire pe parcursul lucrării sunt tabelate în secțiunea de anexe. Un accent deosebit s-a pus pe reprezentările grafice. Astfel, lucrarea conține 62 de figuri care redau principii de funcționare, modelează fenomenele studiate, exprimă dependențele funcționale stabilite și algoritmi de lucru. Un index de figuri și tabele este situat la sfârșitul lucrării.

Lucrarea își completează conținutul cu numeroase trimiteri la literatura de specialitate.

Cluj-Napoca,
Ianuarie 2004.

Lorentz JÄNTSCHI

1. Analize Chimice

1.1 Analiza calitativă și cantitativă

În trecut, rezultatele analizelor în medicină erau obținute în mod *calitativ*, de aceea, majoritatea diagnosticilor erau bazate pe simptome și/sau examinările cu raze X, deși era cunoscut faptul că multe boli fiziologice erau însoțite de schimbări chimice în lichidele metabolice [2]. Uneori erau utilizate teste pentru a detecta componenții normali sau anormali în diferite probe recoltate pentru analiză. Aceste teste în procedee prin intermediul cărora a devenit posibilă determinarea *cantitativă* a componenților incluși [3,4]. Pe măsură ce precizia a crescut și au fost stabilite proporțiile normale, a devenit clar că rezultatele de laborator au putut fi folosite în scopul precizării diagnosticilor [5].

În prezent, pentru examinarea medicală generală a unui bolnav sau pentru a diagnostica un ansamblu specific de simptome este nevoie de o serie de analize cantitative ale unor probe recoltate din corpul omenesc. În viitor, astfel de probe se estimează că vor deveni din ce în ce mai numeroase, iar rezultatele analizelor vor putea fi la îndemâna medicului, jucând un rol esențial la stabilirea diagnosticului. În mod curent, peste două miliarde de probe sunt executate anual în laboratoarele clinicilor medicale și acest număr crește mereu. Majoritatea acestor teste includ determinarea glucozei, ureei, proteinelor, sodiului, calciului, $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$, acidului uric și pH-ului [6-13].

1.2 Analiza mediului înconjurător

Știința mediului înconjurător se ocupă cu schimbările chimice, fizice și biologice care au loc în mediul înconjurător prin contaminarea sau modificarea naturii fizice și biologice a aerului, apei, solului, produselor alimentare și deșeurilor [14-16]. Analiza acestora precizează măsura în care aceste transformări au fost provocate de oameni, cum și în ce condiții, aplicarea științei și tehnologiei poate controla și ameliora calitatea mediului înconjurător.

În aer, *metodele analitice* au arătat că aproximativ 15% din praful ce se depune și aproximativ 25% din particulele în suspensie aflate în aer reprezintă poluanți de origine naturală. Procentajul exact variază în funcție de regiunea din care se iau probele [17,18]. Studiul proceselor de ardere a combustibililor ca poluanți ai aerului sunt o preocupare foarte importantă. Automobilul a adăugat o nouă categorie de particule poluante [19-21].

Dezvoltarea *metodelor analitice de separare, identificare și determinare* a furnizat informații prețioase privind prezența în aer a unor particule poluante ca: var, calcar și praf de ciment de la operațiile de ardere în cuptoare, cocs și hidrocarburi policiclice aromatice provenite din cocsificare [22], oxizi de fier de la topirea minereurilor și fluoruri de la procesele metalurgice [23-25]. În tabelul 1.1 sunt prezentați câțiva dintre poluanții organici tipici din apele reziduale industriale:

Tabelul 1.1. Componenti organici în apele reziduale industriale

Domeniul	Componente reziduale în apele uzate
mine, uzine de prepararea minereurilor	humus, praf de cărbune, agenți de flotație
turnătorii	cianuri, fenoli, gudroane, praf de cărbune
prelucrarea fontei și a oțelurilor	agenți de umectare și lubrifianți, cianuri, inhibitori, hidrocarburi, reziduuri de solvenți
prepararea cărbunilor, cocserii	humus, praf de cărbune, cianuri, rodanine, fenoli, hidrocarburi, piridine bazice
producția de cărbune lemn	acizi grași, alcoolii (în special metanol), fenoli
industria petrolieră	emulsii de uleiuri, acizi naftenici, fenoli, sulfonați
pastă de lemn pentru fabricarea hârtiei	metanol, cimol, furfurool, hidrați de carbon solubili, acizi lignosulfonici
viscoză și celuloză	xantogenați, semiceluloze alcaline
industria hârtiei	acizi rezinici, polizaharide, fibre celulozice
industria textilă	agenți de degresare și umectare, agenți de nivelare, apreturi, agenți de încliere, acizi grași, acid nitrolotriacetic (trilon), coloranți
spălătorii	detergenți, celuloză carboximetică, enzime, agenți de înălbire, coloranți, murdării, proteine, sânge, cacao, cafea, etc.
industria pielăriei și tanaților	produși de degradare a proteinelor, săpunuri, agenți de tanare, săpun de calciu emulsionat, păr
rafinării de zahăr	zahăr, acizi vegetali, betaină, pectină
fabrici de amidon	compuși solubili în apă pe bază de proteine, pectine, hidrați de carbon
fabrici de produse lactate	proteine, lactoză, acid lactic, emulsii de grăsimi, agenți de spălare și clătire
fabrici de săpun și grăsimi	glicerină, acizi grași, emulsii de grăsimi
fabrici de conserve	componenti vegetali solubili
fabrici de bere	componenti vegetali solubili, reziduuri de bere, agenți de clătire
fabrici de produse fermentate	acizi grași și aminoacizi, alcoolii, hidrați de carbon
abatoare	sânge, componenti din carne solubili în apă și componenti emulsionați

Au fost puse în evidență și asfalturi, solvenți, monomeri sintetici, cauciucuri butilice, negru de fum. Alți poluanți sunt: pulberea de cenușă de la termocentralele electrice care utilizează cărbune, particule purtate de vânt provenite din zgură sau din diferite procese industriale [26,27]. Acestei liste complexe de poluanți i se pot adăuga poluanți gazoși ai aerului și particulele datorate unei poluări locale sau accidentale. Apa este un sistem la fel de complex ca și aerul atunci când este analizată pentru determinarea componentilor poluanți. Ca și în studiul aerului, *chimia analitică* a jucat un rol important în studiul poluării apei.

Operația de măsurare este fundamentală în analiză. O măsurătoare simplă poate implica proprietăți ca: masă, intensitate de curent, tensiune, volum sau timp [28-32].

Alte proprietăți cum sunt: absorbția sau emisia de energie [33-35] rotația optică [36], indicele de refracție [37], constanta de echilibru [38] constanta vitezei de reacție [39,40] energia de activare [41], căldura de reacție [42,43] necesită evaluări complexe [44]. Oricât de simple sau complexe ar fi aceste măsurători, siguranța, utilitatea, precizia, interpretarea și realizarea lor depind de analist, care trebuie să fie preocupat nu numai de efectuarea analizei, ci și de cum, de ce și unde se utilizează în final rezultatele obținute. Analistul are obligația de a efectua determinări bazate pe procedee sigure, reproductibile și verificate.

1.3 Procedeu analitic

Prima etapă în realizarea unui procedeu analitic o constituie *stabilirea obiectivului* care se urmărește. Numai identificând clar scopul propus, se poate imagina o *cale logică* care să conducă la rezolvarea corectă a problemei [45,46]. Se pot pune mai multe întrebări. De exemplu: Ce fel de probă este: organică sau anorganică? Ce informație se caută? Care este precizia cerută? Este o probă mare sau una mică? Componentii de interes sunt majoritari în probă sau sunt constituenții minori? Ce obstacole există? Câte probe trebuie să fie analizate? Există echipament și personal corespunzător?

O importantă sarcină care-i revine analistului este de a alege o metodă analitică care să conducă la *cea mai bună rezolvare a scopului urmărit* [47]. Există cazuri în care libertatea de alegere este limitată; analizele privind apa sau produsele farmaceutice trebuie să fie efectuate prin procedee aprobate de standardele legale [48].

1.4 Alegerea unei metode de analiză

Odată ce este definit obiectivul analizei, trebuie ca la alegerea metodei de analiză să se precizeze o serie de factori cum sunt: domeniul de concentrație, precizia și sensibilitatea cerute, selectivitatea și rapiditatea. În funcție de cantitatea aproximativă de substanță care trebuie determinată dintr-o probă, metodele analitice se clasifică ca în tabelul 1.2:

Tabelul 1.2. Clasificarea metodelor analitice în funcție de cantitatea de substanță de determinat

Metoda	Mărimea aproximativă
macro	100 mg
Semimicro	10 mg
Micro	1 mg
Ultramicro	1 μ g
Submicro	10 ⁻² μ g

În conformitate cu această clasificare, *metodele chimice* se pretează cel mai bine la determinarea macrocantităților, iar *metodele instrumentale* pentru microcantități.

1.5 Sensibilitate, precizie și selectivitate

Într-o metodă analitică, noțiunea de *sensibilitate* corespunde concentrației minime într-o substanță ce poate fi determinată cu o anumită siguranță. Alegerea unei metode de analiză depinde de sensibilitatea cerută. Cu cât este mai mică proba și cu cât compusul de interes în probă este mai puțin prezent cu atât metoda trebuie să fie mai sensibilă. *Precizia* se referă la corectitudinea rezultatului obținut printr-o metodă analitică. La fel ca și sensibilitatea, precizia variază de la o metodă la alta. Practic, se va alege metoda care furnizează gradul de acuratețe cerut. *Selectivitatea* constituie o proprietate a unei metode de a furniza o precizie mai mare la determinarea unei anumite substanțe dintr-un amestec, comparativ cu alte substanțe coprezente. Cu cât proba este mai complexă, metoda trebuie să fie mai selectivă. Adesea se mai folosește termenul de *specificitate*. Dacă selectivitatea arată o anumită preferință pentru o substanță, noțiunea de specificitate, într-o metodă analitică implică un răspuns specific. În general însă, metodele analitice nu sunt complet specifice față de un anumit component. *Timpul și costul* realizării unei analize sunt corelate cu dotarea laboratoarelor cu echipament adecvat și prezența unui personal calificat. Dacă există mai

multe probe similare, de exemplu în cazul controlului de calitate, devin posibile mijloace de *automatizare*. Adesea, scurtarea timpului în care se execută o analiză se face pe seama preciziei care, în anumite situații, poate fi admisă.

1.6 Tipuri de metode analitice

Metodele analitice se pot clasifica pe tipul și starea fizică a probei, scopul analizei, mărimea probei (tabelul 2) sau după tipul metodei analitice. După acest din urmă criteriu, metodele analitice se împart în metode chimice și metode instrumentale. Metodele chimice se bazează pe diferite operații chimice folosind sticlăria uzuală de laborator formată din aparate simple. În general în aceste metode se măsoară masa sau volumul. Metodele instrumentale implică utilizarea unui echipament complex, bazat pe principii electronice, optice sau termice. În aceste cazuri, se măsoară diferite *proprietăți corelate cu compoziția probei*. Cele mai bune rezultate se obțin prin cuplarea tehnicilor chimice cu cele instrumentale [49]. Fiecare categorie de metode prezintă avantaje și dezavantaje, și alegerea metodei sau complexului de metode trebuie să se facă minimizând interferența dezavantajelor și maximizând influența avantajelor asupra cerințelor concrete ale analizei de efectuat.

Avantajele metodelor instrumentale: determinarea este foarte rapidă; pot fi utilizate probe mici; pot fi cercetate probe complexe; prezintă o sensibilitate ridicată; dau un grad mare de siguranță rezultatelor măsurărilor. *Avantajele metodelor chimice:* procedeele sunt simple și precise; metodele se bazează în general pe măsurători absolute; echipamentul necesar nu este scump. Din prezentarea avantajelor, nu trebuie să se tragă concluzia că metodele instrumentale le-au înlocuit pe cele chimice. În practică, metodele chimice constituie parte integrantă dintr-o metodă instrumentală. Astfel, *în orice analiză există etape ca:* prelevarea probelor; dizolvarea; schimbări în starea de oxidare; îndepărtarea excesului de reactiv; ajustarea pH-ului; adăugarea de agenți de complexare; precipitarea; concentrarea; îndepărtarea impurităților. Unele dintre aceste metode implică utilizarea *metodelor de separare*.

Dezavantajele metodelor chimice: uneori lipsește specificitatea; realizarea unei analize ia de obicei un timp destul de lung; precizia scade odată cu micșorarea cantităților de probă (măsurători absolute); sunt lipsite de flexibilitate; sunt poluante pentru mediul înconjurător. *Dezavantajele metodelor instrumentale:* este necesară o etalonare inițială sau continuă a aparatului; sensibilitatea și precizia depind de aparatura sau metoda chimică de etalonare; precizia finală se află adesea în domeniul $\pm 5\%$; costul inițial și pentru întreținerea echipamentului este ridicat; intervalul de concentrație este limitat (măsurători relative); în mod obișnuit, necesită spațiu destul de mare; implică un personal cu o pregătire specială.

1.7 Analiza cantitativă

Analiza cantitativă este bazată pe măsurarea unei proprietăți care este corelată direct sau indirect, cu cantitatea de constituent ce trebuie determinată dintr-o probă. În mod ideal, nici un constituent, în afară de cel căutat, nu ar trebui să contribuie la măsurătoarea efectuată. Din nefericire, o astfel de selectivitate este rareori întâlnită.

Pentru a proceda la o analiză cantitativă, trebuie urmate o serie de etape:

1. Obținerea unei probe semnificative prin metode statistice;
2. Prepararea probei;
3. Stabilirea procedurii analitice în funcție de:
 - a. Metode:
 - i. chimice;
 - ii. fizice cu sau fără schimbări în substanță;
 - b. Condiții:
 - i. determinate de metoda de analiză aleasă;
 - ii. determinate de substanța cercetată;
 - c. Cerințe:
 - i. rapiditate, exactitate, costuri;

ii. posibilitatea de amortizare;

4. Evaluarea și interpretarea rezultatelor.

Practic, după natura analizei, există 7 tipuri de metode de analiză: (1) gravimetrice; (2) volumetrice; (3) optice; (4) electrice; (5) de separare; (6) termice; (7) de rezonanță. În general, (1) și (2) sunt metode chimice, iar (3-7) sunt instrumentale (bazate pe relații între o proprietate caracteristică și compoziția probei). Adeseori, în analiză se cuplează după sau mai multe dintre aceste procedee de bază. O altă clasificare a metodelor de analiză se poate face după implicarea componentilor în reacții chimice, în metode stoechiometrice și metode nestoechiometrice. Tabelul 1.3 conține unele metode tipice de măsurare și categoria tip stoechiometrică:

Tabelul 1.3. Metode analitice stoechiometrice (S) și nestoechiometrice (N)

1. GRAVIMETRICE – izolarea unui precipitat care poate fi cântărit 1.1 Agenți de precipitare anorganici (S) 1.2 Agenți de precipitare organici (S) 1.3 Electrodepunere (S)
2. TITRIMETRICE – reacția substanței de analizat cu o soluție standard 2.1 Titrări acid-bază (S) 2.2 Titrări de precipitare (S) 2.3 Titrări complexonometrice (S) 2.4 Titrări de oxidare – reducere (S)
3. OPTICE 3.1 ABSORBȚIE DE ENERGIE – atenuarea radiației de către o probă absorbantă 3.1.1 Colorimetrie (N) 3.1.2 Spectrofotometrie în ultraviolet (N) 3.1.3 Spectrofotometrie în infraroșu (N) 3.1.4 Măsurarea reflectanței luminii reflectate de probă (N) 3.2 EMISIE DE ENERGIE – aplicarea unei energii suplimentare (căldură, lumină) și observarea emisiei fononice 3.2.1 Emisia în arc - excitarea în arc electric (N) 3.2.2 Flamfotometria - excitarea în flacără (N) 3.2.3 Fluorescența - excitarea prin fotoni, observarea fotonilor emiși (N) 3.2.4 Fosforescența - excitarea prin fotoni și observarea emisiei întârziate de fotoni (N) 3.2.5 Chemiluminescența - observarea fotonilor eliberați dintr-o reacție chimică (N)
4. ANALIZA GAZELOR 4.1 Volumetria - măsurarea volumului unui gaz (S) 4.2 Manometria - măsurarea presiunii unui gaz (S)
5. ELECTRICE – măsurarea parametrilor electrici în soluții 5.1 Potențiometria - măsurarea potențialului unei celule electrochimice (N) 5.2 Conductometria - măsurarea rezistenței unei soluții (N) 5.3 Coulombmetria - măsurarea cantității de electricitate necesare pentru a provoca o reacție (S) 5.4 Polarografia - caracteristica potențial-intensitate a unei soluții ionice în procese redox (N)
6. DE REZONANȚĂ – interacțiunea radiației electromagnetice cu nucleele în câmp magnetic 6.1 Rezonanța magnetică nucleară (N)
7. TERMICE – măsurători funcție de temperatură 7.1 Măsurători de proprietăți fizice în funcție de temperatură (N)
8. ALTE METODE – specifice 8.1 Fluorescența de raze X - excitarea probei cu raze X și observarea razelor X emise (N) 8.2 Spectrometria de masă - măsurarea numărului de ioni de mase date (N) 8.3 Refractometria - măsurarea indicelui de refracție al probei (N) 8.4 Polarimetria - măsurarea rotației luminii într-o soluție (N) 8.5 Dispersia optică rotativă măsurarea rotației luminii în probă în funcție de lungimea de undă (N) 8.6 Fotometria prin dispersia luminii - măsurarea cantității de lumină dispersată într-o suspensie (N) 8.7 Analize de radioactivitate – formarea de materiale radioactive și numărarea particulelor (N)

Într-un *procedeu analitic stoechiometric*, constituentul ce trebuie determinat intră în reacție cu altă substanță, conform unei ecuații bine definite între reactanți (R_i) și produșii de reacție (P_j):



Măsurând cantitatea oricăruia dintre produșii rezultați (P_j) sau cantitatea unui reactiv utilizat (R_i , $i \geq 2$) și aplicând legea proporțiilor definite se poate apoi calcula cantitatea constituentului de determinat (R_1).

Într-un *procedeu analitic nestoechiometric* nu pot fi scrise reacții exacte, bine definite; în majoritatea cazurilor metodele nestoechiometrice se bazează pe măsurarea proprietăților fizice care se schimbă proporțional cu concentrația constituentului de determinat.

2. Metode de separare

2.1 Clasificarea metodelor de separare

Adeesea este necesar să se îndepărteze impuritățile din probă înainte ca aceasta să fie supusă analizei. Procedeele folosite pentru acest lucru sunt înglobate sub titlul general de metode de separare. Metodele de separare se bazează pe fenomene fizice sau chimice și nu totdeauna sunt asociate doar cu separarea impurităților [50].

Separarea componentelor dintr-un amestec poate avea o importanță atât calitativă cât și cantitativă, separarea poate fi utilă pentru purificare, pentru concentrarea unuia dintre componente sau a tuturor. O clasificare a metodelor de separare este dată în tabelul 2.1.

Multe procese tehnologice industriale se bazează pe o *schemă de separare*. Sub aspect analitic, procedeele de separare sunt deosebit de importante, deoarece procedeele analitice sunt selective și conduc la rezultate corecte numai dacă în prealabil s-au izolat constituenții probei [51].

Tabelul 2.1. Metode de separare

Metoda	Bazele metodei
Precipitare	solubilități diferite
Distilare	Volatilități diferite
Sublimare	presiuni de vapori diferite
Extracție	solubilitatea diferită între două faze
Cristalizare	proprietăți de solubilitate funcție de temperatură
Rafinare zonală	cristalizare la temperatură ridicată
Flotare	diferențe de densitate între substanță și lichid
Ultrafiltrare	mărimea substanței vs dispozitivul de filtrare
Dializă	osmoza – trecerea unui sistem printr-o membrană
Electrodepunere	electroliza la electrozi inerti
Cromatografie	
de absorbție pe coloană	distribuția solutului între o fază solidă și una lichidă pe coloană
de repartiție pe coloană	distribuția solutului între două lichide pe coloană
pe strat subțire	adsorbția sau repartiția pe un strat subțire plan
pe hârtie	repartiția pe o suprafață de hârtie plană
de lichide cu înaltă presiune	cromatografia de lichide pe o coloană sub o presiune ridicată
prin schimb ionic	schimbul de ioni
cu site moleculare	mărimea solutului
penetrația prin gel (filtrare) de gaze	distribuția solutului gazos între un gaz și o fază lichidă sau gazoasă
electroforeza zonală	separarea pe o suprafață plană în prezența unui câmp electric

Metodele de separare aplicate sistemelor chimice au ca scop separarea sau împărțirea unui amestec eterogen sau omogen în unitățile sale individuale, în componente sau chiar în elemente [52].

2.2 Standarde

Este foarte importantă stabilirea de standarde sau de referințe pentru orice fel de măsurătoare. Astfel, standardul de bază în cazul măsurării unor proprietăți fizice este o unitate de măsură foarte precis definită. În chimie, *standardul de bază poate fi o substanță a cărei puritate a fost verificată*. Deoarece standardele de bază nu sunt întotdeauna accesibile, se recurge la comparații cu materialul de referință. Acestea sunt numite *standarde secundare*.

Este de menționat că cuvântul standard se mai folosește în chimie și în alt context. Astfel, sunt stabilite *standarde* pentru conținutul de poluanți admis în aer, de impurități în alimente sau medicamente sau pentru reziduurile de pesticide în produsele agricole. În acest caz, pentru un analist se pune problema de a determina dacă un produs a fost fabricat astfel încât să se încadreze într-un anumit tip de standard.

Standardele chimice au o contribuție majoră în succesul unei metode analitice. Alegerea materialului de referință pentru etalonare dă calitatea măsurătorilor. Trebuie ales încât să îndeplinească următoarele condiții: să fie accesibil și la un preț convenabil; să aibă o puritate cunoscută de cel puțin 99%; să fie stabil în solventul utilizat; să fie stabil și nehigroscopic; să participe la reacții în proporții stoechiometrice; să posede o masă moleculară mare.

Numărul de substanțe ce satisfac toate aceste cerințe este limitat. Totuși, pentru majoritatea metodelor analitice este necesar un etalon chimic standard de bază. De exemplu, *la determinarea titrimetrică (volumetrică) a unei substanțe este necesar un volum măsurat de reactiv de concentrație cunoscută*, cu care produce o reacție chimică până când reactivul ajunge într-o proporție stoechiometrică (punct stoechiometric) cu substanța cercetată.

O substanță care îndeplinește condițiile (a-f) poate fi considerată un *standard primar*. Cu ajutorul acesteia se pot apoi prepara *standarde secundare*, care nu prezintă aceleași calități ca și standardul primar, însă realizează cerințele minimale pentru determinările pe care le efectuăm cu ajutorul lor.

2.3 Prelevarea probelor

Toate procedeele de *analiză cantitativă* includ câteva operațiuni de laborator comune. Acestea sunt: *luarea probelor, uscarea, cântărirea și dizolvarea* [53]. Dizolvarea este singura operațiune care nu este întotdeauna necesară, deoarece există unele *metode instrumentale* prin care măsurarea se face direct pe probă [54]. Orice analist experimentat *execută* aceste operațiuni acordându-le o atenție deosebită, deoarece este știut că o pregătire adecvată pentru măsurare este la fel de importantă ca și măsurarea în sine. O *probă* trebuie să fie reprezentativă pentru toți componenții luându-se în considerare și proporțiile în care aceste componente sunt incluse în materialul de analizat. Dacă materialul este omogen, prelevarea probei nu constituie o problemă. Pentru materialele eterogene se impun măsuri de precauție speciale pentru a obține o probă reprezentativă. O probă de mărime potrivită pentru laborator se poate alege întâmplător sau se poate selecționa după un plan elaborat în mod statistic, care în mod teoretic, oferă fiecărui component din probă o *șansă egală* de a fi decelat și analizat. Există 3 metode de bază pentru colectarea *probelor gazoase*. Acestea sunt: prin expansiune într-un container ce poate fi ulterior evacuat; prin spălare; 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. Studiul compoziției aerului este o problemă frecventă în studiul mediului [55-58]. 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. Există multe modalități pentru prelevarea probelor de aer. O metodă simplă este prezentată în fig. 2.1. Luarea probelor din atmosferă este o problemă dificilă. Diferiți factori cum sunt vântul, temperatura sau ploaia sunt variabili și greu de controlat. 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.

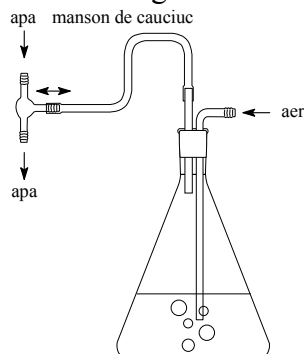


Fig. 2.1. Instalație pentru probe de aer

Procedul întrebuițat 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 [59]. În general, părțile *alicate*¹ 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 [60]. 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.

În prelevarea *probelor de solide*, 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 praș, 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. În fig. 2.2 sunt prezentate 3 dispozitive de tăiere pentru reducerea probei.



Fig. 2.2. Dispozitive de reducere a probei - (a) zdrobitor, (b) tăietor transversal, (c) tăietor paralel

¹ 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;

2.4 Uscarea

După obținerea probei corespunzătoare se hotărăște dacă analiza se va efectua pe proba ca atare sau după ce aceasta a fost uscată. Majoritatea probelor conțin cantități variabile de apă datorate faptului că proba este higroscopică, fie că apa este absorbită la suprafață. Operația de uscare se face în mod uzual prin încălzire într-o etuvă, într-un cuptor cu muflă sau prin ardere la becuri Bunsen sau Meeker.

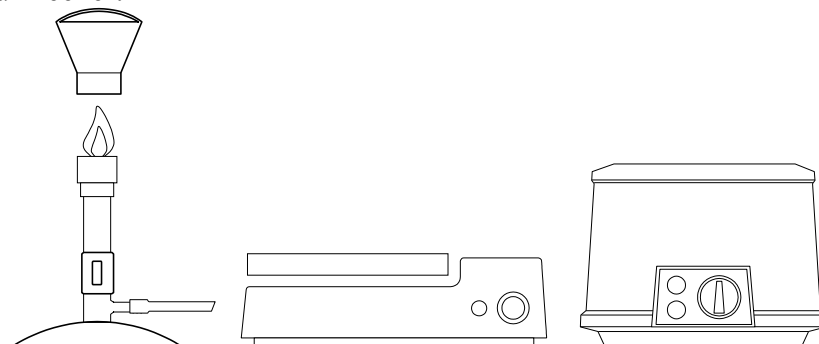


Fig. 2.3. Bec de gaz, plită electrică și cuptor de uscare

Întrucât pentru uscare se folosește căldura, este posibil ca în tentativa de uscare a probei ea să se descompună sau să piardă substanțele volatile. Ambele cazuri trebuie luate în considerare la efectuarea unei analize corecte. După ce proba a fost uscată, urmează de obicei cântărirea. Pentru aceasta se folosesc balanțe. Balanțele sunt instrumente de măsurare a masei; sunt de mai multe tipuri: balanțe tehnice (cu precizie de ordinul gramelor, folosite pentru cântăriri de substanțe a căror masă depășește 1 Kg), balanțe farmaceutice (cu precizie de la 1 la 10 mg, folosite pentru cântăriri de substanțe a căror masă depășește 100g), balanțe analitice (cu precizie de 0.1 mg, folosite pentru cântăriri de substanțe a căror masă este sub 100g), balanțe electronice (permit înregistrarea variațiilor de masă în timp) [61].

2.5 Dizolvarea

După cântărirea probei, următoarea etapă este dizolvarea. Dacă proba este solubilă în apă, nu există probleme de dizolvare, deși câteodată proba poate să hidrolizeze lent în apă, formând compuși insolubili. Materialele organice sunt în mod obișnuit dizolvate de solvenți organici sau în mixturi de solvenți organici și apă. Există însă o varietate de procedee chimice și instrumentale care necesită un solvent de compoziție anumită. În alte cazuri nu este necesară etapa dizolvării. Astfel, dacă proba este excitată în arc sau în scânteie și este analizată energia radiantă rezultată atunci se poate utiliza în mod direct o probă lichidă sau solidă. Dacă se cere să fie analizată partea organică a amestecului din proba prelevată, atunci trebuie utilizați solvenți organici și tehnologii specifice chimiei organice. Pentru probele anorganice, cazul cel mai frecvent în industrie, proba se dizolvă într-un acid sau se topește cu un fondant. Dacă se utilizează acizi, este important să se cunoască proprietățile chimice ale probei, dacă este nevoie de acid oxidant sau neoxidant, dacă procedeul aplicat trebuie să respecte restricții legate de tipul anionului din soluție, și dacă după dizolvare trebuie să se elimine sau nu excesul de acid.

Situații specifice: H_2SO_4 nu trebuie utilizat pentru probe ce conțin Ba (BaSO_4 pp. alb insolubil); HCl nu trebuie utilizat pentru probe cu Ag sau săruri de Ag (AgCl pp. insolubil).

Seleționarea anumiților acizi pentru a putea fi utilizați la dizolvare se realizează în funcție de proprietățile lor chimice, dacă sunt oxidanți sau neoxidanți. Acizii neoxidanți folosiți sunt HCl , H_2SO_4 diluat și HClO_4 diluat. Acizii oxidanți sunt: HNO_3 , H_2SO_4 fierbinte concentrat și HClO_4 fierbinte concentrat.

Dizolvarea metalelor prin intermediul acizilor neoxidanți se bazează pe capacitatea metalelor de a înlocui hidrogenul. În acest caz, trebuie să se țină seama de *seria activității chimice a metalelor* (vezi și capitolul 8):

Li, Ca, K, Ba, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Au

Cele mai puternice condiții de oxidare se obțin la utilizarea HClO_4 fierbinte și concentrat, care dizolvă toate metalele obișnuite. Adeseori se obțin avantaje din utilizarea unor combinații de

acizi. Cel mai familiar este apa regală (1:3 HNO₃:HCl) în care HNO₃ este un oxidant, iar HCl are proprietăți de complexare și furnizează aciditate puternică. De reținut că *solubilitatea multor ioni metalici este menținută numai în prezența agenților de complexare*.

Acidul fluorhidric, deși un acid slab și neoxidant, descompune rapid probele de silicați, cu formare de SiF₄. El are o acțiune superioară de complexare acidului clorhidric prin anionul său complexant, F⁻. Amestecul HNO₃ cu HClO₄ are o acțiune de dizolvare mult mai energică, dar necesită o manipulare mult mai atentă deoarece poate produce explozii puternice.

Tratarea cu fondanți este mai eficace decât tratarea cu acizi din două motive. Primul, datorat temperaturii mai ridicate, necesare topirii (de la 300°C până la 1000°C) face ca procesele de reacție să se desfășoare cu mai multă ușurință. Al doilea avantaj este că în cazul fondanților, în contact cu proba există o mai mare cantitate de reactiv, ceea ce face ca reacția să fie mai rapidă și mai deplasată spre formarea de produși. Câțiva fondanți sunt redați în tabelul 2.2:

Tabelul 2.2. Fondanți uzuali

Fondant	Aplicații (neoxidanți)	Fondant	Aplicații (oxidanți)
Na ₂ CO ₃	Silicați, fosfați, sulfati	Na ₂ CO ₃ +KNO ₃	probe ușor oxidabile: Sb, S, Cr, Fe
NaOH, KOH	Silicați, carburi de siliciu	Na ₂ O ₂	sulfuri, aliaje, metale insolubile în acizi:
B ₂ O ₃	Silicați, oxizi		ferocrom, Ni, Mo, (fero)W

3. Metode chimice

3.1 Metode de precipitare și gravimetria

Procesul de precipitare este cunoscut de foarte mult timp ca un procedeu folosit pentru separare. *Separarea prin precipitare se bazează pe diferențele între stabilitățile precipitatelor, în anumite condiții experimentale* [62].

Nu toate reacțiile de precipitare sunt cantitative. De exemplu Pb(II) poate fi precipitat sub formă de PbCl₂, la rece. Creșterea temperaturii face să crească foarte mult *solubilitatea* PbCl₂. Adeseori sunt precipitate, filtrate și astfel separate *grupe de ioni metalici*. Un exemplu clasic este separarea ionilor metalici bazată pe solubilitatea sulfurilor (tabelul 3.1).

Tabelul 3.1. Schema cu hidrogen sulfurat

(1) Se adaugă HCl diluat și se centrifughează				
(2) pp. ¹ I: AgCl, Hg ₂ Cl ₂ , PbCl ₂ . spălare, prelucrare	(3) sol. ² I: cationii grupelor 2-5. La pH = 0.5 se saturează cu H ₂ S și se centrifughează		(7) sol. II: AsO ₂ ⁻ și cationii grupelor 3-5. Se pp. As și se centrifughează; se îndepărtează excesul de H ⁺ și H ₂ S; se adaugă NH ₄ Cl, NH ₃ ; se adaugă H ₂ S; se centrifughează	
	(4) pp. II: HgS, PbS, Bi ₂ S ₃ , CuS, CdS, As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ , SnS ₂ + KOH, centrifugare	(6) sol. IIb: HgS ₂ ⁻ , AsO ₂ ⁻ , AsS ₂ ⁻ , Sb(OH) ₄ ⁻ , SbS ₂ ⁻ , Sn(OH) ₆ ⁻ , SnS ₃ ⁻	(8) pp. III: NiS, CoS, Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , Fe ₂ S ₃ , MnS, ZnS	(9) sol. III: cationii gr. 4-5. + CH ₃ COOH, se fierbe (îndepărtarea H ₂ S); se centrifughează; se aruncă reziduul; se evaporă soluția; + H ₂ O, NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ CO ₃ ; se centrifughează
	(5) pp. IIa: HgS, PbS, Bi ₂ S ₃ , CuS, CdS			(10) pp. IV: BaCO ₃ , SrCO ₃ , CaCO ₃ , MgCO ₃
			(11) sol. IV: Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺	

¹ pp = precipitat; ² sol. = soluție

În alte cazuri, scopul principal al precipitării este purificarea. În orice caz, procedeele de analiză gravimetrică și cele de separare prin precipitare sunt similare.

Gravimetria este o metodă de analiză cantitativă bazată pe măsurarea masei unui precipitat. Toate măsurătorile pentru determinarea masei sunt efectuate în acest caz cu balanța analitică. *O analiză gravimetrică se realizează printr-o serie de etape experimentale: se cântărește*

exact proba ce trebuie analizată; se dizolvă proba cântărită; printr-un procedeu adecvat se înlătură speciile ce pot interfera în metoda aleasă; se ajustează condițiile experimentale: pH, stare de oxidare, concentrație; se adaugă agentul de precipitare adecvat (organic sau anorganic); precipitarea se face în soluții diluate la cald; se separă precipitatul prin filtrare; se spală precipitatul; se usucă, calcinează și aduce la masă constantă precipitatul; se calculează constituentul analizat din probă bazat pe stoechiometrie.

Procedeele electrogravimetrice se bazează pe o reacție electrochimică într-o celulă de electroliză care conține soluția probei, prin reglarea curentului și potențialului. Se depune specia de analizat pe catod, care se cântărește înainte și după depunere.

Degajarea de gaze este de asemenea folosită gravimetric. Se înregistrează pierderea de masă a probei prin volatilizarea unei părți din probă.

3.2 Metode de neutralizare și volumetrie

Întrucât o reacție de neutralizare stoechiometrică implică trecerea de la o soluție acidă la una bazică (presupunând că un acid este titrat cu o bază), desfășurarea reacției poate fi urmărită prin determinarea pH-ului soluției în funcție de titrantul adăugat. În mod obișnuit, ca titrant se utilizează un acid tare sau o bază tare. O reprezentare grafică a pH-ului în funcție de titrant se numește *curbă de titrare*. Cu ajutorul curbei de titrare este posibil să se determine volumul de titrant necesar pentru neutralizarea probei. Pentru exemplificarea modului de calcul al echilibrului la titrare, să considerăm titrarea unei soluții de CH_3COOH ($K_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$) cu NH_3 ($K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$). NH_3 este o bază slabă tipică iar CH_3COOH este un acid slab tipic.

Se folosește deci ecuația generală:

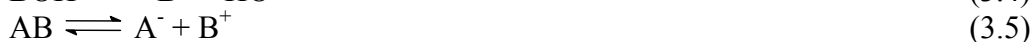
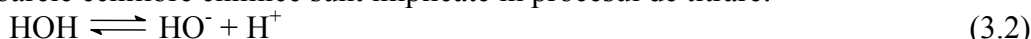


Constantele de echilibru sunt schematizate în următorul tabel:

Tabelul 3.2. Parametrii de simulare pentru titrarea acidului acetic cu amoniac

Substanță	Constantă	Cantitate	Concentrație
Acid	$K_a = 1.76e-5$	$V_a = 10 \text{ ml}$	$C_a = 0.01 \text{ mol/l}$
Bază	$K_b = 1.790e-5$	$V_b = 20 \text{ ml}$	$C_b = 0.01 \text{ mol/l}$
Cantitate adăugată	K_b	$V_x/n = 0.10 \text{ ml}; n = 200$	
Apă	$K_w = 1e-14$	$V_w = (1-C_a) \cdot V_a + (1-C_b) \cdot V_x$	

Următoarele echilibre chimice sunt implicate în procesul de titrare:



Se poate simula numeric această titrare; în acest sens se consideră șirul de ecuații pentru echilibrul acid-sare:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] = K_a \cdot [\text{HA}] \quad (3.6)$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] = K_w \quad (3.7)$$

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{H}^+] - [\text{HO}^-] \quad (3.8)$$

$$C_s = [\text{A}^-] - [\text{H}^+] + [\text{HO}^-] \quad (3.9)$$

$$x^3 + (K_a + C_s) \cdot x^2 - (K_w + C_x \cdot K_a) \cdot x - K_w \cdot K_a = 0 \quad (3.10)$$

$$C_s = C_b \cdot V_x / (V_a + V_x) \quad (3.11)$$

$$C_x = (C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_x) / (V_a + V_x) \quad (3.12)$$

La punctul de echilibru există o hidroliză slabă, deci:

$$C_s = [\text{B}^+] = [\text{A}^-] \quad (3.13)$$

$$x = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a \cdot (K_b + C_s)}{K_b \cdot (K_a + C_s)}} \quad (3.14)$$

Cu o deducere analogă cu (3.2)-(3.10) rezultă:

$$x^3 + (K_w/K_b + C_x) \cdot x^2 - (K_w + C_s \cdot K_w/K_b) \cdot x - K_w^2/K_b = 0 \quad (3.15)$$

where the expressions of C_x (base excess) and C_s are:

$$C_x = (C_b \cdot V_x - C_a \cdot V_a) / (V_a + V_x) \quad (3.16)$$

$$C_s = C_a \cdot V_a / (V_a + V_x) \quad (3.17)$$

Etapile de ionizare și relațiile de conservare a masei sunt schematizate în următorul tabel:

Tabelul 3.3. <http://193.226.7.211/~lori/research/titration/v1.1/titration.php>

Semnificație	Ecuatie
Concentrație acid la exces acid:	$C_x = (C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_x) / (V_a + V_x)$
Concentrația sării la exces acid:	$C_s = C_b \cdot V_x / (V_a + V_x)$
Ecuatia sare-acid ($x = [H^+]$):	$0 = x^3 + (K_a + C_s) \cdot x^2 - (K_w + C_a \cdot K_a) \cdot x - K_w \cdot K_a$
Ecuatia de echilibru:	$x = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a \cdot (K_b + C_s)}{K_b \cdot (K_a + C_s)}}$
Volum adăugat la echilibru:	$V_x = V_a \cdot C_a / C_b$
Concentrația sării la echilibru:	$C_s = C_a \cdot C_b / (C_a + C_b)$
Ecuatia sare-bază ($x = [H^+]$):	$0 = x^3 + (K_w / K_b + C_b) \cdot x^2 - (K_w + C_s \cdot K_w / K_b) \cdot x - K_w^2 / K_b$
Concentrația sării la exces bază:	$C_s = C_a \cdot V_a / (V_a + V_x)$
Concentrație bază la exces bază:	$C_x = (C_b \cdot V_x - C_a \cdot V_a) / (V_a + V_x)$

Rezolvând ecuațiile de gradul 3 pentru fiecare punct al titrării și reprezentând grafic, se obține:

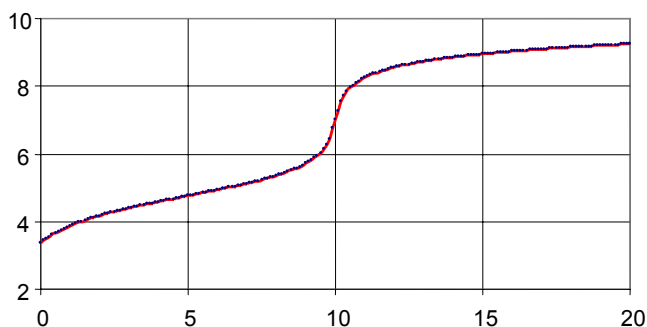


Fig. 3.1 $pH = pH(V_x)$ pentru $K_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$ (HAc), $K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$ (NH_3)

Aceeași alegere a cantităților și concentrațiilor pentru acidul picric duce la:

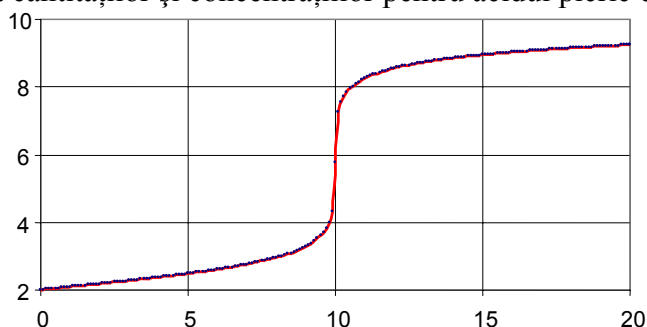


Fig. 3.2 $pH = pH(V_x)$ pentru $K_a = 4.2 \cdot 10^{-1}$ (acid picric), $K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$ (NH_3)

Pentru indicarea punctului de salt de pH, care corespunde echilibrului stoechiometric, se folosesc de obicei indicatori de culoare. Aceștia au proprietatea că într-un domeniu de pH îngust își schimbă culoarea. Clasificați în funcție de intervalul de viraj al culorii, aceștia sunt dați în tabelul 3.2 [61]:

Tabel 3.2. Indicatori de culoare bazați pe pH

Nr	Denumire	pH ²	λ_{\max} (nm) ³	culoare ⁴	soluție ⁵
1	2,4,6-trinitrofenol, acid picric	0.6-1.3		i/g	
2	timolsulfonftaleină, albastru de timol	1.2-2.8	544.4	r/g	0.04% aq
3	2,4-dinitrofenol, α -dinitrofenol	2.4-4.0		i/g	0.1% alc
4	tetrabromofenolsulfonftaleină, albastru de bromfenol	3.0-4.6	436.6	g/b	0.4% aq
5	roșu de congo	3.0-5.0	520.2	b/r	0.04% aq
6	p-sulfonat de dimetilaminobenzen, metiloranj	3.1-4.4	522.5	r/o	0.1% aq
7	tetrabromo-m-crezolsulfonftaleină, verde de bromcrezol	3.8-5.4	444.6	g/b	0.1% aq
8	acid dimetilaminobenzen-o-carboxilic, roșu de metil	4.2-6.3	530.4	r/g	0.1% alc
9	dibrom-o-crezolsulfonftaleină, purpuriu de bromcrezol	5.2-6.8	433.6	g/p	0.04% aq
10	dibromotimolsulfonftaleină, albastru de bromtimol	6.2-7.6	433.6	g/b	0.5% aq
11	fenolsulfonftaleină, roșu de fenol	6.8-8.4	433.6	g/r	0.05% aq
12	o-crezolsulfonftaleină, roșu de crezol	7.2-8.8	434.6	g/r	0.05% aq
13	timolsulfonftaleină, albastru de timol	8.0-9.6	430.6	g/b	0.04% aq
14	di-p-dioxidifenilftalidă, fenolftaleină	8.3-10	553	i/p	0.05% alc
15	ditimolftalidă, timolftaleină	9.3-10.5	598	i/b	0.04% alc
16	acid m-nitrobenzenazosalicilic, galben de alizarină	10.0-12.0	550	i/g	0.1% alc
17	nitramină, 2,4,6-trinitrofenolmetilnitramină	10.8-13	550	i/o	0.01% aq

3.3 Metode de oxido-reducere și volumetria

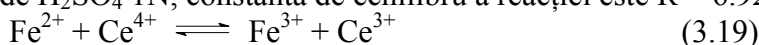
Dacă o reacție redox este folosită pentru titrare, ea trebuie să îndeplinească aceleași cerințe generale ca și în cazul titrărilor de neutralizare: să fie rapidă, să fie totală, să fie stoechiometrică și să existe un mijloc pentru detectarea punctului de echivalență.

În titrarea redox speciile de interes își schimbă starea de oxidare așa încât potențialul electrochimic din soluție își schimbă și el valoarea. Acesta este legat de concentrație prin ecuația Nernst:

$$aA + bB + \dots + ne^- \rightleftharpoons cC + dD + \dots, E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (3.18)$$

unde $E_{\text{ox/red}}$ potențialul de reducere (V), $E^0_{\text{ox/red}}$ potențialul de reducere standard (V), $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ constanta gazelor, T temperatura absolută (K), n numărul de electroni ce participă în reacția semicelulei electrochimice, $F = 96487 \text{ C/E}_g$ numărul lui Faraday, a activitatea chimică a speciei.

Un exemplu tipic de titrare de oxido-reducere este titrarea Fe(II) cu Ce(IV). Dacă titrarea se face în mediu de H_2SO_4 1N, constanta de echilibru a reacției este $K = 6.92 \cdot 10^{12}$:



ceea ce asigură o deplasare pronunțată a echilibrului spre formarea de produși, favorabilă determinărilor cantitative.

În acest caz, se poate folosi ca referință un electrod normal de hidrogen (cu potențialul electrochimic 0) și atunci această celulă va indica exact potențialul din soluție.

Înlocuind în relația lui Nernst (3.18), pentru cele două echilibre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ și $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ se obțin expresiile:

$$E_{\text{Fe,ox}} = E^0_{\text{Fe,ox}} - 0.0592 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}, E_{\text{Ce,ox}} = E^0_{\text{Ce,ox}} - 0.0592 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}, \quad (3.20)$$

² valoarea de la care și valoarea la care se încheie schimbarea culorii indicatorului;

³ lungimea de undă la care are loc absorbția maximă și permite vizibilitatea maximă a schimbării culorii indicatorului;

⁴ r = roșu, g = galben, p = purpuriu, b = albastru, i = incolor, o = oranj, v = verde;

⁵ aq = soluție apoasă; alc = soluție alcoolică; alq = soluție echivolumetrică alcool+apă;

Pentru 40 ml Fe^{2+} 0.1N, după adăugarea a 10 ml Ce^{4+} 0.1N, potențialul electrochimic din soluție este dat de potențialul produs de ionii de Fe,

$$E_{\text{Fe,ox}} = E^0_{\text{Fe,ox}} - 0.0592 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.681 - 0.0592 \cdot \log \frac{3}{1} = 0.652\text{V} \quad (3.21)$$

Se poate arăta că, pentru semicelule în care $A_{\text{ox}} + B_{\text{red}} \rightleftharpoons A_{\text{red}} + B_{\text{ox}}$ expresia potențialului de echivalență este dată de:

$$E_{\text{EP}} = \frac{n_a E^0_{A_{\text{ox}}/A_{\text{red}}} + n_b E^0_{B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}}}{n_a + n_b}, \quad (3.22)$$

unde n_a provine din $A_{\text{ox}} + n_a e^- \rightleftharpoons A_{\text{red}}$ și n_b provine din $B_{\text{ox}} + n_b e^- \rightleftharpoons B_{\text{red}}$.

Rezultă că pentru echilibrul Fe(II) cu Ce(IV) $E_{\text{EP}} = (1.44\text{V} + 0.68\text{V})/2 = 1.06\text{V}$.

Pentru adăugarea a 50 ml de Ce^{4+} (cu 10 ml după punctul de echivalență) potențialul e dat cu precădere de raportul concentrațiilor de Ce,

$$E_{\text{Ce,ox}} = E^0_{\text{Ce,ox}} - 0.0592 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = 1.44 - 0.0592 \cdot \log \frac{4}{1} = 1.40\text{V} \quad (3.23)$$

4. Cromatografie

Cromatografia grupează o variată și importantă grupă de metode care permit cercetătorului să separe compuși foarte asemănători din amestecuri complexe. În toate separările cromatografice proba este dizolvată într-o fază mobilă: gaz, lichid sau fluid supercritic. Această fază este frecvent numită eluent, iar după ce trece de capătul coloanei se numește eluat.

Metoda cromatografică a fost descoperită de botanistul rus Mihail Tsvet, în 1906 și a fost folosită întâi pentru separarea unor substanțe colorate pe coloană sau ca eluate colorate. Dacă substanțele sunt incolore, prezența lor pe coloană sau în eluate se recunoaște prin alte metode [63].

Metodele cromatografice sunt bazate pe adsorbția amestecului de substanțe (solid-lichid; lichid-lichid; gaz-lichid) pe un material adsorbant, urmată de desorbția succesivă (cu ajutorul unui dizolvant adecvat – eluant) a componentelor din amestec.

Coloana de adsorbant poate fi înlocuită, în unele variante cu o foaie de hârtie poroasă preparată în mod special (*cromatografie pe hârtie*) sau cu un strat subțire de adsorbant fixat pe o placă de sticlă, cu ajutorul unui liant (*cromatografie în strat subțire*).

Separarea compusului de analizat de potențialele interferențe este unul din pașii esențiali în analiza chimică. Cromatografia este una dintre cele mai frecvent utilizate metode pentru a realiza aceste separări analitice. Aplicațiile cromatografiei cresc exponențial cu timpul, în mare parte datorită faptului că ea își găsește aplicații în toate ramurile științei. Este rapidă, simplă, cu costuri relativ reduse și variabilitate mare relativ la alegerea metodei de separare.

O analiză cromatografică se rezumă în general la următoarele concepte fundamentale:

- proba este dizolvată în faza mobilă;
- faza staționară este cel mai frecvent un lichid adsorbit la suprafața unor particule de solid utilizate pentru a împacheta coloana;
- faza mobilă este trecută peste faza staționară nemiscibilă; aceasta se numește eluție;
- solutul care are o mare afinitate față de faza mobilă se va mișca prin coloană foarte încet;
- componenții probei se vor separa în benzi discrete vizibile la detector, și rezultă cromatograma.

Cromatografia a devenit principalul instrument pentru separarea speciilor asemănătoare. Ea poate fi de asemenea utilizată pentru determinări cantitative și calitative ale speciilor separate,

În termeni de informație calitativă, o cromatogramă furnizează timpul de retenție al speciilor sau pozițiile acestora pe faza staționară după un timp de eluție specific. Cromatografia poate fi extrem de utilă pentru recunoașterea prezenței sau absenței unor componenți în amestec ce conține un număr limitat de specii cunoscute. Confirmarea identității servește și pentru alte investigații, și

nu în ultimul rând cromatografia servește ca precursor pentru alte analize chimice calitative sau pentru analize spectroscopice.

Informația cantitativă este principalul motiv pentru care cromatografia are o atât de largă folosință. Ea se bazează pe compararea mai multor înălțimi sau suprafețe ale picurilor analitice cu etaloane. Analiza bazată pe aria picurilor, care este independentă de efectele de deformare este mult mai precisă și de aceea mult mai comună. Oricum, toate datele cantitative sunt dependente de prepararea standardelor și calibrările succesive ale coloanei folosind aceste standarde. Fără exactitate și calibrare precisă a datelor, nici o dată cromatografică nu poate fi considerată exactă.

Sunt 5 categorii de cromatografii: de adsorbție; de partiție; cu schimb de ioni; prin excluziune moleculară; de afinitate.

Metodele de cromatografie pot fi de asemenea clasificate în două moduri: *cromatografia planară* și *cromatografia pe coloană*. Ele sunt bazate pe interacțiunea fizică, ceea ce înseamnă că faza staționară și faza mobilă sunt în contact. În cromatografia pe coloană, faza staționară este introdusă în interiorul unui tub îngust și faza mobilă este introdusă în tub cu ajutorul presiunii sau a greutateii proprii. În contrast, cromatografia plană folosește o fază staționară care este depusă pe o suprafață plană sau în hârtie. Faza mobilă se deplasează prin faza staționară datorită acțiunii capilare sau a greutateii [64].

Cromatografia de lichide, gaze și de fluide supercritice sunt 3 clase generale bazate atât pe tipurile de faze mobile și staționare cât și tipurile de echilibre implicate în transferul solutului între faze. Fazele mobile sunt gaze, lichide și fluide supercritice. Fazele staționare variază și tipul de echilibru este dependent de alegerea acestei faze.

Cromatografia de adsorbție utilizează o fază staționară solidă și o fază mobilă care este un lichid sau un gaz. Solutul poate fi adsorbit la suprafața particulelor solide, unde echilibrul dintre starea adsorbită și soluție produce separarea moleculelor solutului.

În *cromatografia de partiție* faza staționară este un film subțire pe suprafața unui suport solid. Solutul stabilește un echilibru între lichidul staționar și faza mobilă (lichidă sau gazoasă).

În *cromatografia de schimb ionic* anionii sau cationii sunt legați covalent de o fază staționară solidă, frecvent o rășină sau o fază solidă tare și amorfă. O fază mobilă lichidă este utilizată. Ionii solutului de sarcină opusă sunt atrași de faza staționară datorită forțelor electrostatice.

Cromatografia de excluziune moleculară este mai comun denumită *de gel permeabil* sau *de filtrare cu gel*. Această tehnică separă moleculele după mărime și moleculele mari trec cu o viteză mai mare decât moleculele mici. Nu există interacțiuni atractive. În loc, faza mobilă gazoasă sau lichidă este trecută printr-un gel poros, care exclude moleculele mari, dar nu și pe cele mici. Moleculele mari curg peste fără a intra în gel, și ele eluează primele [65].

Cromatografia de afinitate este bazată pe interacțiunea între un tip de molecule de solut și un al doilea tip, acestea legate covalent de faza staționară. Când un amestec este trecut prin coloană, doar un tip de molecule de solut reacționează cu moleculele legate și formează legături la rășină. Moleculele de solut dorite sunt dislocate apoi de moleculele legate variind pH-ul sau tăria ionică a solventului [66,67].

4.1 Cromatografia de gaze, lichide și pe strat subțire

În *cromatografia de gaze (GC)* lichidul volatil este injectat cu ajutorul unei pompe de cauciuc într-un port injector, care vaporizează proba. Probele gazoase pot fi injectate folosind o seringă adecvată. Un gaz inert purtător poartă proba prin coloana ce conține faza staționară.

Gazul purtător servește ca fază mobilă. După traversarea coloanei, particulele separate de solut intră într-un detector. Răspunsul este afișat pe un calculator ca funcție de timp.

În figura 4.1 este redată schema principalelor etape în cromatografia de gaze:

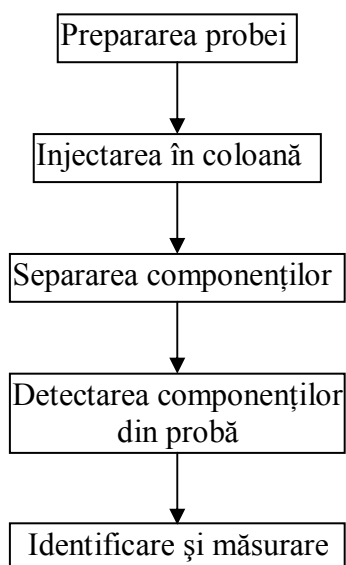


Fig. 4.1. Faze în GC

În figura 4.2 este ilustrată structura coloanei de separare, într-o perspectivă din secțiune. Și construcția unei coloane de separare.

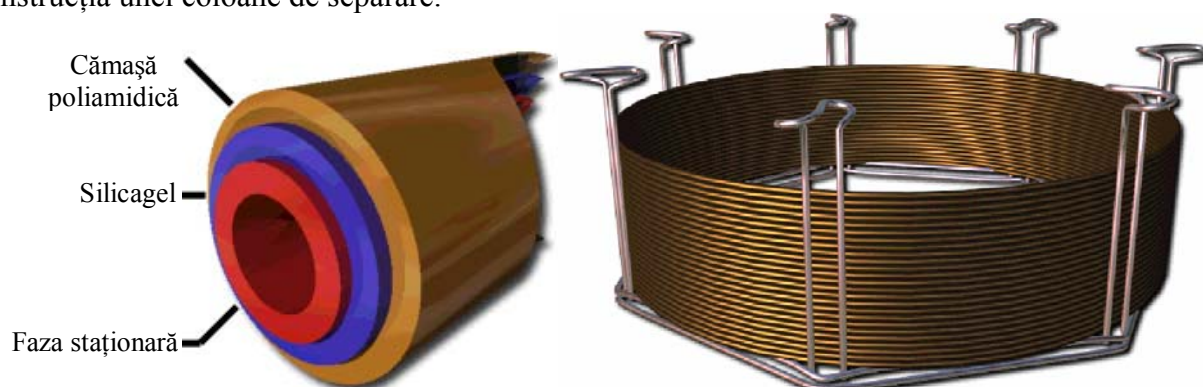


Fig. 4.2. Secțiune prin coloana de separare și construcția sa toroidală în GC

Figura 4.4 ilustrează asamblarea părților componente ale unei instalații de cromatografie de gaze.

În *cromatografia pe strat subțire* (TLC), un spot de probă este aplicat peste o bucată de hârtie sau sticlă având faza staționară impregnată. Capătul suprafeței de hârtie sau sticlă este apoi scufundată într-o cantitate de solvent, care servește ca fază mobilă. Solventul migrează de-a lungul fazei staționare, separând componentii probei în lungul drumului său (fig. 4.4).

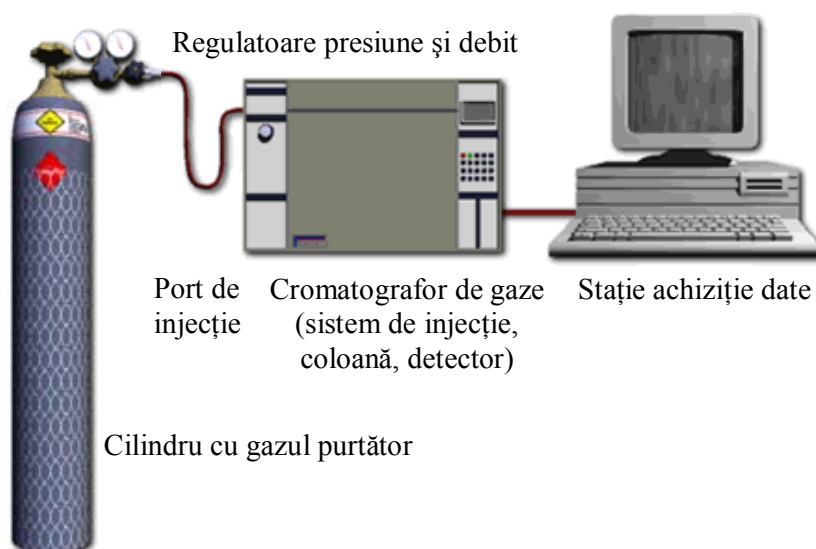


Fig. 4.3. Aparatura pentru cromatografia de gaze

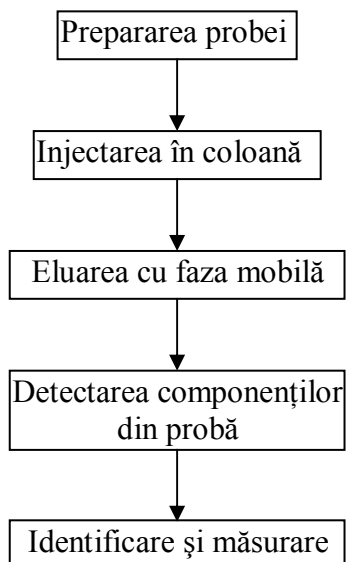


Fig. 4.4. Faze în HPLC

Când solventul ajunge în vecinătatea părții superioare, este înlăturată cantitatea suplimentară de solvent și este lăsat să se usuce. Câțiva dintre componentii probei sunt vizibili în acest moment [68,69]. Alte măsurători sunt în mod curent efectuate pentru a detecta toți componentii probei [70].

Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC) referă noile proceduri de cromatografie de lichide bazate pe o instrumentație sofisticată [71].

Acestea sunt cele mai mult folosite dintre toate metodele de separare (fig. 4.5).

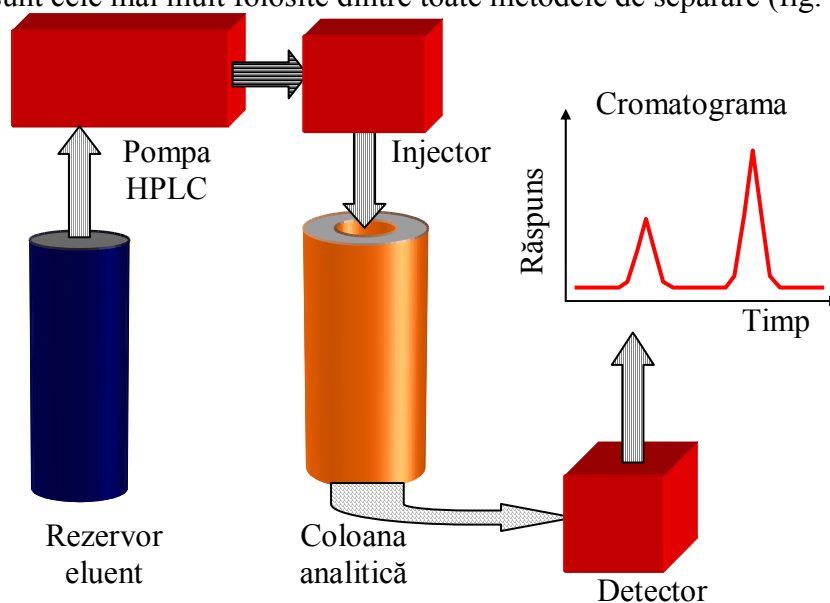


Fig. 4.5. Schema Bloc a HPLC

4.2 Detecție

Foarte multe detectoare sunt angajate în separările cromatografice [72]. Detecția absorbției moleculare UV-VIS este cea mai comună. Detectorul ideal este necesar să aibă: sensibilitate adecvată; bună stabilitate și reproductibilitate; timp de răspuns scurt; răspuns liniar la diferite ordine de concentrație; stabilitate pe un larg domeniu de temperatură; durată lungă de viață și ușurință în utilizare.

Monocromatorul este adesea o componentă a instrumentului UV-VIS. El permite scanări spectrale, ceea ce înseamnă capacitatea de a varia lungimea de undă a radiației în mod continuu într-un domeniu larg. Fantele monocromatorului joacă un rol important. Fanta de intrare servește ca sursă de radiație. Fantele largi sunt tipic utilizate pentru determinări cantitative în care detaliul spectral este important, în comparație cu analiza calitativă.

4.3 Metode de prelucrare a informației cromatografice

Metoda standardului intern furnizează cea mai mare precizie pentru cromatografia cantitativă deoarece ea elimină incertitudinile introduse de simpla injecție. În această metodă, o cantitate exact măsurată de substanță este adăugată fiecărui standard sau probe. Standardul intern trebuie să fie ales astfel încât el să se separe foarte bine de celelalte picuri componente ale probei. De asemenea, picul standard trebuie să fie aproape de picul analitic. Cantitatea de substanță din picul de standard intern servește apoi ca parametru analitic.

Metoda normalizării ariilor este o altă aproximare utilizată pentru eliminarea incertitudinilor asociate cu simpla injecție. În această metodă, aria tuturor picurilor complet eluate este calculată. Concentrația analitică este găsită ca raport al ariei de pic la aria totală a tuturor picurilor.

4.4 Lărgimea benzii în cromatografie

O cromatogramă:

- ilustrează răspunsul detectorului la un compus de analizat din probă la ieșirea acestuia din coloană ca funcție de timp sau de volum de fază mobilă adăugată;
- este utilă atât pentru determinările cantitative cât și calitative;
- furnizează o serie de picuri, unde aria de sub picuri furnizează informația cantitativă despre cantitatea de component iar poziția picului servește pentru identificarea compusului din probă;

Câteva forme de bandă pe cromatogramă este posibil să depindă de concentrația compusului de analizat în fazele mobilă și staționară și de comportamentul fiecărui compus în parte (fig. 4.6).

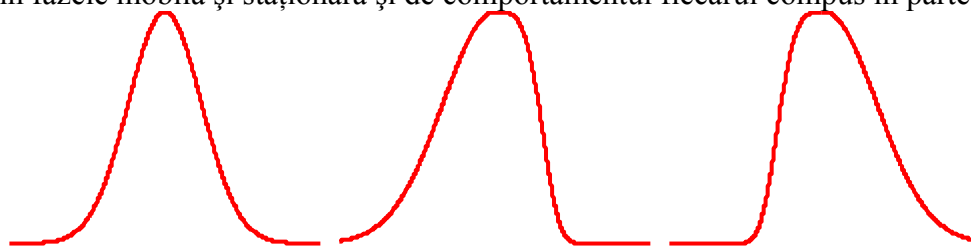


Fig. 4.6. Forme de picuri - (a) Gaussian; (b) deplasat dreapta; (c) deplasat stânga

Un pic Gaussian este ideal (a). Mai mult, oricum picurile pot avea o creștere progresivă urmată de o cădere abruptă datorată supraîncărcării coloanei (b) sau o formă cu coadă care rezultă din faptul că unele lăcașe ale coloanei rețin solutul mai mult decât altele (c). Lărgimea benzii poate fi explicată din punct de vedere cantitativ. O particulă individuală suportă multe transformări în timpul migrării, în consecință, timpul de staționare în coloană este extrem de diferit precum și migrarea particulelor de-a lungul coloanei este neregulată. Odată cu creșterea timpului, lărgimea benzii crește în timp ce se parcurge coloana, timpul de staționare în coloană va fi mai mare, iar viteza de curgere a fazei mobile scade [73].

Există patru parametri care caracterizează în general viteza de migrare: timpul de retenție, coeficientul de partiție, factorul de capacitate și factorul de separare. Acești parametri descriu echilibrul de distribuție care există și implicit, transferul soluției în cele două faze (fig. 4.7).

a) Timpul t_R la care apare maximul 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 timpul în care eluentul și componentele care nu interacționează cu faza staționară parcurg distanța până la detector.

Astfel putem exprima viteza componentului din faza staționară (v) și a eluentului (u) prin următoarele ecuații:

$$v = L/t_R \quad (4.1)$$

$$u = L/t_M \quad (4.2)$$

unde L este lungimea coloanei.

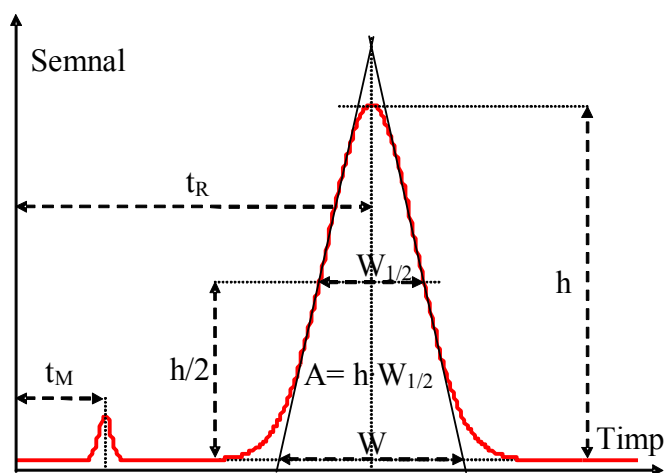


Fig. 4.7. Elementele unei cromatograme

b) Coeficientul de partiție K reprezintă raportul dintre concentrația molară (c_s) a substanței în faza staționară și concentrația în faza mobilă (c_m):

$$K = c_s/c_m \quad (4.3)$$

Fracțiunea 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 fracțiunea din totalul moleculelor care se află în faza mobilă. $1 - R$ reprezintă restul moleculelor care se găsesc în faza staționară. La echilibru putem scrie:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{c_m V_M}{c_s V_S} \quad (4.4)$$

unde: V_M și V_S reprezintă volumul fazei mobile, respectiv staționare.

c) Factorul de capacitate

Din (4.4) și (4.3) se obține:

$$R = \frac{V_M}{V_M + K V_S} = \frac{1}{1 + K \frac{V_S}{V_M}} = \frac{1}{1 + k} \quad (4.5)$$

unde $k = K \cdot V_S/V_M$ 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*.

Din ecuația (4.5) este clar că componentele amestecului de separat vor ieși din coloană cu viteze diferite:

$$R = v/u = t_M/t_R \quad (4.6)$$

Din (4.5) și (4.6) rezultă:

$$v = \frac{u}{1 + K \frac{V_S}{V_M}} \quad (4.7)$$

Pentru o specie A aflată în amestec, factorul de capacitate k_A va fi:

$$k_A = \frac{K_A V_S}{V_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (4.8)$$

Factorul de capacitate k este o funcție de parametri de solubilitate, în cazul cromatografiei de separație lichid-lichid. Experimental, în vederea obținerii unei rezoluții maxime pe unitatea de timp, trebuie ca valoarea lui k să fie cuprinsă între 2 și 5 [74].

d) Factorul de separare α pentru o anumită coloană de separare este un parametru utilizat pentru descrierea diferențelor ce apar între vitezele de migrare a componentilor. 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.

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{K_B}{K_A} = \frac{t_{R(B)} - t_M}{t_{R(A)} - t_M} \quad (4.9)$$

4.5 Număr de talere și înălțimea talerului

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 (fig. 4.8) astfel:

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_t} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (4.10)$$

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 [75].

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:

$$N = \left(\frac{V_R}{\sigma_v} \right)^2 = \left(\frac{L}{\sigma} \right)^2 \quad (4.11)$$

Numărul de talere N este o măsură a eficienței întregului suport al coloanei. O altă măsură a eficienței coloanei este dată de înălțimea unui taler H (*înălțimea echivalentă a unui taler teoretic*):

$$H = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L} \quad (4.12)$$

unde L este lungimea coloanei cu umplură. Relația între cele două mărimi este:

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2} \quad (4.13)$$

Este bine cunoscut faptul că zona îngustă și compactă a componentului de la începutul coloanei (la introducerea probei) se va lărgi astfel încât concentrația pe unitatea de volum de coloană se va micșora. Această lărgire a zonei este rezultatul următoarelor procese: difuziunea longitudinală a componentului în eluent; timpul finit de stabilire a echilibrului moleculelor componentului între cele două faze și fluctuațiile vitezei eluentului în diferite puncte ale coloanei, fluctuații determinate de structura geometriei interne a coloanei.

Lărgirea zonei acționează în sensul micșorării separării ducând la o reamestecare a componentelor, respectiv la o suprapunere a picurilor cromatografice [76].

4.6 Rezoluția

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 componenților precum și mărimile care caracterizează dinamica proceselor din coloană. Rezoluția este o noțiune mai cuprinzătoare, conținând și mărimile care caracterizează eficacitatea precum și selectivitatea coloanei.

$$R_S = \frac{2t_{R(B)} - 2t_{R(A)}}{W_A + W_B} = \frac{2\Delta t_R}{W_A + W_B} \quad (4.14)$$

Dacă cele două picuri sunt apropiate având suprafețele egale și simetrice, atunci și $W_1 = W_2 = W$. Ecuația (4.14) se poate scrie astfel:

$$R_S = \frac{\Delta t_R}{W} \quad (4.15)$$

Este evident că dacă diferența dintre coeficienții de repartiție a componenților crește, atunci selectivitatea coloanei s-a îmbunătățit. Aceasta se realizează prin alegerea corespunzătoare a fazelor staționară și mobilă. Un alt mod de mărire a rezoluției este acela de a acționa în sensul reducerii lărgimii zonei, adică de a realiza coloane mai eficace, cu un număr de talere mai mare pe unitatea de lungime. Evident, rezoluția este influențată atât de proprietățile termodinamice ale sistemului, prin

intermediul coeficienților de capacitate, respectiv de repartiție, precum și de eficacitatea de separare a coloanei, prin intermediul termenilor N și H. Cu ajutorul ecuației (4.10), (4.11) și (4.15) rezultă:

$$R_s \approx \sqrt{N} \approx \frac{\sqrt{L}}{\sqrt{H}} \quad (4.16)$$

5. Analiză spectrală nucleară

5.1 Rezonanță magnetică nucleară

Rezonanța este fenomenul de oscilație cu aceeași frecvență a doi oscilatori care transferă energie. În acest caz oscilatorii se numesc cuplați.

Fenomenul rezonanței magnetice nucleare se bazează pe proprietatea nucleelor de a prezenta moment magnetic. Nu toate nucleele însă posedă moment magnetic. Se pretează la o rezonanță magnetică acele nuclee care au moment magnetic [77,78].

Practic se poate obține *rezonanța magnetică nucleară* prin aplicarea unui câmp electromagnetic de frecvență variabilă și observarea frecvenței la care nucleele magnetice intră în rezonanță cu câmpul indus.

Nucleele magnetice posedă un *moment unghiular de spin* m_ω care are o valoare cuantificată după formula:

$$m_\omega = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (5.1)$$

unde I este *numărul cuantic de spin* (numit simplu *spin*) poate lua valorile $I = 0, \frac{1}{2}, 1$.

Valoarea numărului cuantic de spin I dă *numărul de orientări (stări) ale momentului magnetic al nucleului* față de o axă oarecare n_I :

$$n_I = 2 \cdot I + 1 \quad (5.2)$$

Fiecare orientare a momentului magnetic se numește *componentă a momentului unghiular*.

Valorile orientărilor momentului magnetic al nucleului sunt notate cu m_I (numite *stări de spin* sau *stări*) și sunt date de relația:

$$m_I = I, I-1, \dots, -I \quad (5.3)$$

iar valorile componentelor momentului unghiular sunt:

$$\omega_I = m_I \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (5.4)$$

Dintre elementele chimice, elemente cu număr cuantic de spin $I = \frac{1}{2}$ sunt ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P . ^{14}N are $I = 1$, iar ^{12}C și ^{16}O au numărul cuantic de spin $I = 0$.

Starea cu $m_I = \frac{1}{2}$ se notează cu α sau \uparrow în timp ce starea cu $m_I = -\frac{1}{2}$ se notează cu β sau \downarrow .

Componenta momentului magnetic pe axa Oz, notată μ_z este proporțională cu componenta momentului unghiular de spin nuclear pe această axă:

$$\mu_z = \gamma \cdot m_I \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (5.5)$$

unde γ este un coeficient de proporționalitate numit *raport giromagnetic* al nucleului. Acesta depinde strict de tipul nucleului considerat și valorile sale pentru câteva nuclee sunt redată în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Valorile raportului giromagnetic γ și factorului nuclear g_I pentru câteva nuclee

nucleu	^1n	^1H	^2H	^{13}C	^{14}N
γ	-3.826	5.586	0.857	1.405	0.404
g_I	$-1.83 \cdot 10^8$	$2.68 \cdot 10^8$	$4.10 \cdot 10^7$	$6.73 \cdot 10^7$	$1.94 \cdot 10^7$

Momentul magnetic se exprimă adesea prin factorul nuclear g_I (tabelul 5.1), corelat cu raportul giromagnetic γ și magnetonul nuclear μ_N prin relația:

$$g_I = \frac{\gamma}{\mu_N} \cdot \frac{h}{2\pi}, \mu_N = 5.051 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \quad (5.6)$$

când relația (5.5) devine:

$$\mu_z = g_I \cdot m_I \cdot \mu_N \quad (5.7)$$

Valorile pozitive din tabelul 5.1 indică un moment magnetic paralel cu spinul iar valorile negative indică că momentul magnetic și spinul sunt antiparaleli.

Într-un câmp magnetic B exterior cele $2 \cdot I + 1$ orientări ale nucleului au energii diferite, date de:

$$E_I = -\mu_z \cdot B = -g_I \cdot m_I \cdot \mu_N \cdot B \quad (5.8)$$

Adeesea se folosește în notații frecvența Larmor ν_L :

$$\nu_L = \frac{\gamma \cdot B}{2\pi} \quad (5.9)$$

când ecuația (5.8) devine:

$$E_I = -m_I \cdot h \cdot \nu_L \quad (5.10)$$

Considerând un nucleu cu spin $I = \frac{1}{2}$ diferența de energie $\Delta E_{\pm\frac{1}{2}}$ care apare între cele două stări $m_I = \pm\frac{1}{2}$ în prezența câmpului magnetic B este:

$$\Delta E_{\pm\frac{1}{2}} = E_{-\frac{1}{2}} - E_{\frac{1}{2}} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu_L = h \cdot \nu_L \quad (5.11)$$

În absența câmpului B ($B = 0$) frecvența Larmor ν_L se anulează (relația 5.9) și diferența de energie $\Delta E_{\pm\frac{1}{2}}$ este nulă (relația 5.11).

Relația 11 arată că un nucleu cu spin $I = \frac{1}{2}$ va începe să rezoneze în prezența câmpului magnetic B atunci când este bombardat cu o radiație cu frecvența $\nu = \nu_L$.

Condiția:

$$\nu = \nu_L \quad (5.12)$$

se numește *condiție de rezonanță*.

Frecvența Larmor ν_L a nucleelor la câmpuri B folosite în mod uzual se situează în domeniul radio ($\nu_L \geq 10^1$ m) și din acest motiv RMN este o tehnică de radiofrecvențe. Un spectrometru RMN constă dintr-un magnet care poate produce un câmp intens și uniform și una sau mai multe surse de radiație electromagnetică de radiofrecvență. Proba se rotește în interiorul magnetului cu aproximativ 15 Hz, pentru ca toate moleculele să fie supuse la același câmp mediu (fig. 5.1).

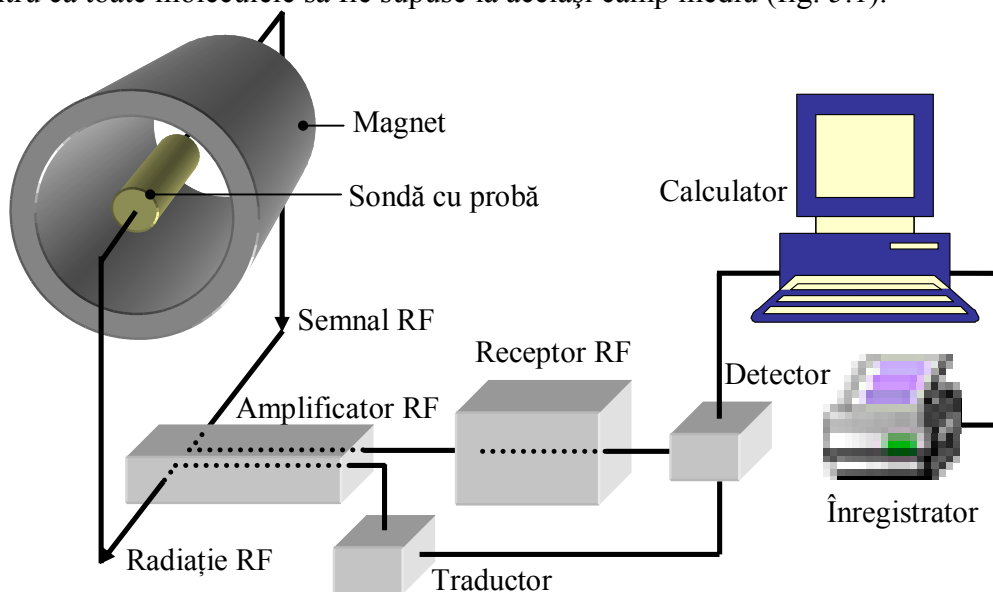


Fig. 5.1. Schema bloc a unui spectrometru RMN

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);

5.2 Deplasarea chimică

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:

$$\delta B = -\sigma \cdot B \quad (5.13)$$

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:

$$B_{loc} = B + \delta \cdot B = (1-\sigma) \cdot B \quad (5.14)$$

În prezența câmpului B_{loc} frecvența Larmor corespunzătoare este:

$$\nu_L = (1-\sigma) \cdot \frac{\gamma \cdot B}{2\pi} \quad (5.15)$$

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*. 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 [79-81].

Pentru alte nuclee se folosesc alte standarde de referință [82-85]. Pentru ^{13}C se folosește ca standard frecvența de rezonanță a ^{13}C din TMS [86], iar pentru ^{31}P frecvența de rezonanță a ^{31}P din H_3PO_4 85% soluție apoasă [87].

Diferența între frecvența de rezonanță a standardului și frecvența de rezonanță a unui anumit nucleu crește cu intensitatea B a câmpului magnetic aplicat.

Deplasările chimice sunt redată pe o scară relativă adimensională, numită scara δ , definită astfel:

$$\delta = \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0} \cdot 10^6 \quad (5.16)$$

unde ν^0 este frecvența de rezonanță a standardului.

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. În fig. 5.2 sunt redată aceste intervale de deplasare chimică posibilă ale nucleului de hidrogen 1H pentru câteva grupări, iar în fig. 5.3 sunt redată intervalele de deplasare chimică posibilă ale nucleului de carbon ^{13}C pentru câteva grupări frecvent întâlnite. Un exemplu de spectru este redat în fig. 5.4, 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.

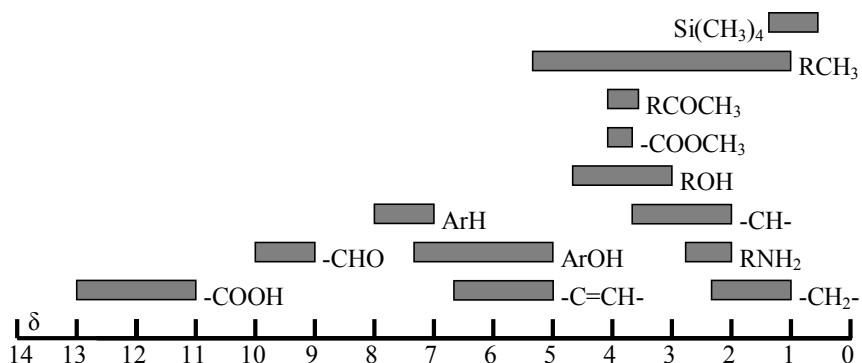


Fig. 5.2. Domeniul de deplasări chimice δ ale 1H în diferite grupări funcționale

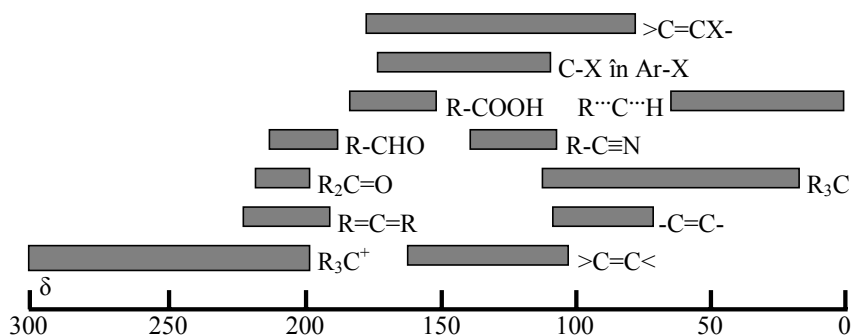


Fig. 5.3. Domeniul de deplasări chimice δ ale ^{13}C în diferite grupări funcționale

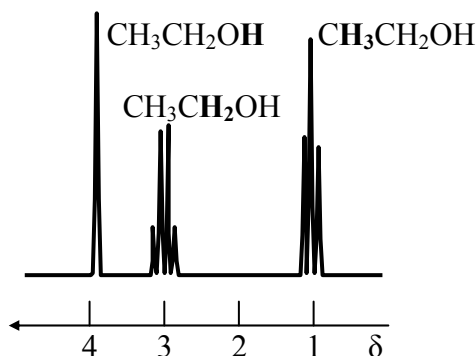


Fig. 5.4. Spectrul ^1H -RMN al etanolului cu atomii care furnizează semnalul în spectru îngroșați

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 [88].

Deși constanta de ecranare σ este responsabilă pentru deplasarea chimică, este dificil de calculat aceasta. Formal, constanta de ecranare se poate considera ca suma a 3 contribuții:

$$\sigma = \sigma_{\text{loc}} + \sigma_{\text{mol}} + \sigma_{\text{sol}} \quad (5.17)$$

unde σ_{loc} este contribuția electronilor atomului studiat, σ_{mol} este contribuția grupelor de atomi ce formează restul moleculei iar σ_{sol} este contribuția moleculelor de solvent.

5.3 Structura fină

Scindarea rezonanțelor în linii individuale (fig. 5.4) se numește *structura fină*.

Fiecare nucleu magnetic contribuie la câmpul local al altor nuclee și modifică astfel frecvența lor de rezonanță. Intensitatea interacțiunii produsă de un nucleu asupra altui nucleu este proporțională cu produsul celor doi spini și este exprimată prin *constantă de cuplaj scalar* J și se măsoară în hertzi. Constanta de cuplaj este independentă de intensitatea câmpului aplicat și este o acțiune *reciprocă* a celor două nuclee, adică dacă nucleul A scindează linia de rezonanță a nucleului B cu constanta de cuplaj J_{AB} atunci și nucleul B scindează linia de rezonanță a nucleului A cu aceeași valoare absolută J_{AB} .

Pentru a exprima constante de cuplaj între nuclee cu deplasări chimice semnificativ diferite se folosesc litere depărtate în alfabet (de exemplu A și X) iar pentru constante de cuplaj între nuclee cu deplasări chimice apropiate se folosesc litere apropiate în alfabet (de exemplu A și B).

Fie un sistem AX pentru care spinul are aceeași valoare $I(\text{A}) = I(\text{X}) = \frac{1}{2}$. Datorită interacțiunii spin-spin cele două stări ($+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$) vor da linii diferite în spectru pentru fiecare nucleu (A și X). Aceste perechi de linii sunt centrate pe deplasarea chimică a fiecărui nucleu (fig. 5.5).

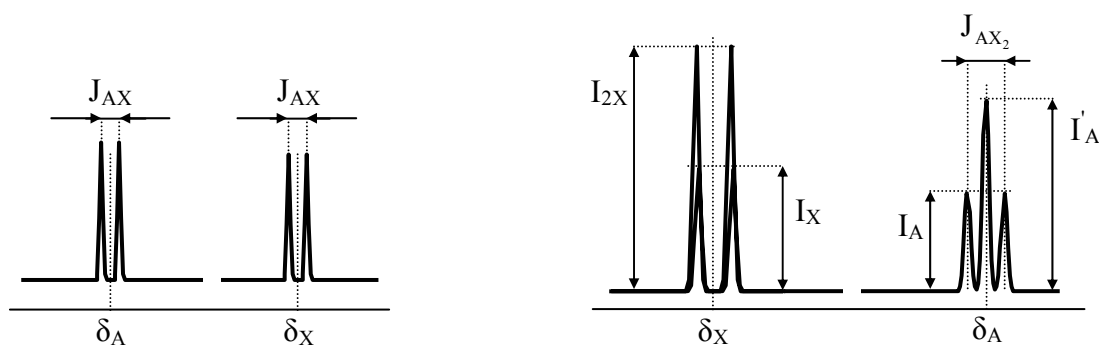


Fig. 5.5. Efectul cuplajului spin-spin asupra unui spectru AX și intensitatea diferită a cuplajelor spin-spin în spectrele AX și AX₂

Pentru un sistem AX_n (AX₂, AX₃, ...) la care nucleele au același spin I(A) = I(X) = 1/2 scindarea este tot un dublet, deoarece grupul de nuclee echivalente n·X rezonază ca un singur nucleu. Diferența cu cazul ilustrat în fig. 5.5 este redat în fig. 5.6, și anume intensitatea semnalului este de n ori mai mare decât în specia AX. În spectrul AX₂ specia A va scinda în 3 semnale cu raportul I_A:I'_A:I_A = 1:2:1. De fapt semnalul I'_A este rezultatul suprapunerii a două semnale I_A așa cum se poate observa din fig. 5.5.

Schema distribuției intensității semnalului în scindările de cuplaj spin-spin respectă distribuția dată de *triunghiul lui Pascal*. Astfel, n nuclee echivalente cu spinul 1/2 rezonază cu un nucleu sau grup de nuclee echivalente după o schemă de scindare și suprapunere a intensităților ca cea reprezentată în fig. 5.6a și analog pentru nucleele cu I = 1 (fig. 5.7b) [89].

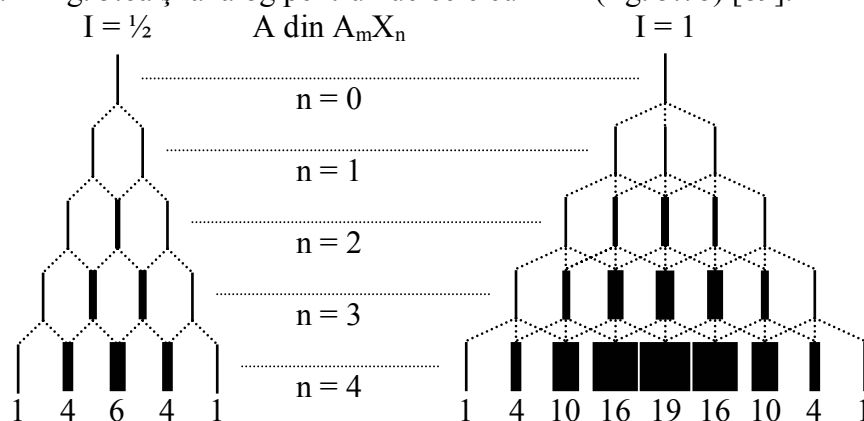


Fig. 5.6. Cuplaje spin-spin scindări și suprapuneri pentru semnalul lui A din A_mX_n

Formulele de calcul pentru seriile din fig. 5.7 pot fi obținute cu ajutorul MathCad cu formulele: N_{0,0} = 1; n := 1,2..5; k := 0,1..4; N_{n,k+1} = N_{n-1,k} + N_{n-1,k+1} pentru I = 1/2 și respectiv: M_{0,0} = 1; n := 1,2..5; k := 0,1..8; M_{n,k+2} = M_{n-1,k} + M_{n-1,k+1} + M_{n-1,k+2} pentru I = 1 când se obțin matricele:

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0
3	0	0	1	2	3	2	1	0	0	0	0
4	0	0	1	3	6	7	6	3	1	0	0
5	0	0	1	4	10	16	19	16	10	4	1

și

	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0
	0	1	3	3	1	0	0	0	0	0	0
	0	1	4	6	4	1	0	0	0	0	0

În mod analog se rezolvă și scindarea și deplasarea semnalului ce provine de la X din A_mX_n, cu deosebirea că *schema Pascal* se aplică de această dată pentru m.

5.4 Nuclee echivalente

Un grup de nuclee sunt *echivalente chimic* dacă și numai dacă: sunt legate printr-o operație de simetrie a moleculei; au aceleași deplasări chimice.

Nucleele sunt *echivalente magnetic* dacă și numai dacă: sunt echivalente chimic; au interacțiuni spin-spin identice cu oricare alte nuclee magnetice din moleculă.

Diferența între echivalența chimică și echivalența magnetică este ilustrată de moleculele CH_2F_2 și $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$. În ambele molecule protonii sunt echivalenți chimic. Totuși, în CH_2F_2 protonii sunt echivalenți magnetic. În $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$ protonii nu sunt echivalenți magnetic (fig. 5.7).



Fig. 5.7. Geometria moleculelor de CH_2F_2 și $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$

Nucleele de ^{19}F sunt magnetice și au spin $I = 1/2$. Datorită prezenței legăturii duble, orientarea spinilor este cea prezentată în fig. 5.8 și simetria magnetică este anulată. Astfel, nucleul β de H se va afla cis față de nucleul α de F și nucleul α de H va fi cis față de nucleul β de F ceea ce va face ca scindarea semnalului nucleului α de H să fie diferită de scindarea semnalului nucleului β de H.

Altă situație este relativ la protonii din R-CH_3 (fig. 5.8).

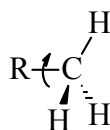


Fig. 5.8. Geometria grupării R-CH_3

Deși cele trei nuclee sunt diferite din punct de vedere magnetic, *practic* nu se va înregistra nici o scindare în spectrul RMN datorită rotației rapide a grupei CH_3 în jurul legăturii R-C , ceea ce va media diferențele.

5.5 Interpretarea unui spectru RMN

Să considerăm spectrul $^1\text{H-RMN}$ din fig. 5.9.

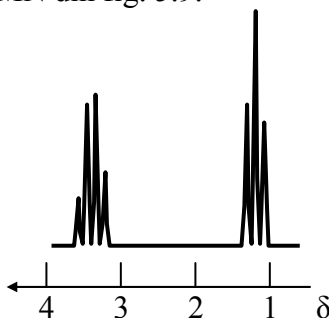


Fig. 5.9. Interpretarea unui spectru $^1\text{H-RMN}$

Algoritmul de interpretare al spectrului este următorul:

- se analizează structura fină a spectrului
Pentru spectrul din fig. 5.10 se constată că primul grup de scindări (la $\delta = 3.4$) este format din $n = 4$ linii situate la cuplaj spin-spin egal. Ea provine (conform schemei din Fig. 5.7a) de la o scindare într-un câmp provenit de la $n - 1 = 3$ nuclee de hidrogen echivalente. Al doilea grup de scindări (la $\delta = 1.2$) este format din $n = 3$ linii situate la cuplaj spin-spin egal. Ea provine (conform schemei fin Fig. 5.7a) de la o scindare într-un câmp provenit de la $n - 1 = 2$ nuclee de hidrogen echivalente. Cele două grupe sunt învecinate: $\text{AH}_2\text{-BH}_3$.
- se analizează deplasările chimice
Se compară valorile din fig. 5.10 cu valorile prescrise în fig. 5.2, și se ține seama că valența maximă este 4. Rezultă că nucleele A și B sunt de carbon și atomul A este legat de un nucleu nemagnetic și care produce mărirea deplasării chimice a grupării $-\text{CH}_2-$ de la 2.3 la 3.4 (sărăcire în electroni a învelișului electronic). Acesta este oxigenul.
- se reconstituie structura moleculară ținând seama de saturarea legăturilor
Structura ce rezultă din aplicarea pașilor anteriori pentru spectrul din fig. 5.10 este $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$. Se ține seama că nu mai apar alte deplasări în spectru (de exemplu pentru prezența unui atom

de hidrogen legat de oxigen) așa încât se completează structura moleculară cu grupări care deja au semnal în spectru, adică CH₂ și CH₃.

Structura moleculară cea mai probabilă este deci: CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃.

O problemă care s-ar putea pune este cum se modifică forma spectrului din fig. 5.10 dacă se aplică un câmp magnetic B de 10 ori mai intens. După cum s-a demonstrat, în acest caz deplasările chimice rămân aceleași (ec. 16), tot așa cum rămân neschimbate și constantele de cuplaj spin-spin. Ceea ce însă se modifică este frecvența de rezonanță (nereprezentată în spectrul din fig. 5.10).

5.6 Tehnici RMN în puls și bidimensionale

Metodele moderne de detectare a separărilor energetice între stările de spin nuclear folosesc o variantă modificată de spectrometrie RMN, numită *RMN de puls* [90,91]. În loc să se aplice o radiație electromagnetică de frecvență variabilă pentru a înregistra rezonanțele se aplică o stimulare energetică puternică, care excită spinii nucleari pe stările superioare, după care se înregistrează radiația emisă de spinii nucleari în timp ce ei revin pe starea fundamentală.

Un spectru RMN conține o mulțime de informații, iar dacă sunt prezenți mai mulți protoni, el este foarte complex, și frecvent se poate acoperi structura fină a diferitelor grupe de linii. Complexitatea spectrului se reduce dacă se folosesc două axe pentru reprezentarea datelor, cu rezonanțele diferitelor grupe plasate la poziții diferite pe a doua axă de date. Separarea aceasta este posibilă cu ajutorul *RMN bidimensională*. Studii de relaxare [92] de spin în tehnica RMN în puls au arătat că un *experiment de ecou de spin* refocalizează spinii care sunt într-o înconjurare constantă. Dacă 2 spini se găsesc în înconjurări cu deplasări chimice diferite, ei sunt refocalizați și se obține o singură linie. Aceasta înseamnă că se pot elimina deplasările chimice din spectru, rămânând doar scindările și suprapunerile. Studii de decuplare [93] au arătat că se pot îndepărta efectele cuplajelor spin-spin. Combinarea celor două tehnici face ca cu ajutorul transformatei Fourier să se separe cuplajul de spin într-o dimensiune și deplasarea chimică în cealaltă dimensiune a reprezentării spectrului [94]. Lucrările moderne de RMN folosesc spectroscopia de corelație (COSY), în care se alege secvența de pulsuri în funcție de timpii de relaxare [95].

5.7 RMN în fază solidă

În mod uzual tehnicile RMN se aplică în fază lichidă, când proba este dizolvată într-un solvent corespunzător. Există situații însă când dizolvarea poate fi un inconvenient major. Astfel, multe specii sunt de interes în fază solidă și este important de determinat structura și dinamica lor în fază solidă [96]. Polimerii sintetici sunt un astfel de caz, când din RMN în fază solidă se pot obține informații asupra structurii moleculelor, conformației acestora și mișcărilor diferitelor părți ale lanțului [97].

Substanțe anorganice ca zeoliții folosiți ca site moleculare și catalizatori selectivi pot fi studiate cu ajutorul RMN în fază solidă când se obțin informații de natură structurală care nu pot fi obținute din difracția de raze X [98]. Principala dificultate în aplicarea RMN în fază solidă este slaba rezoluție a semnalului probelor solide și prezența benzilor formate prin suprapunerea a foarte multe linii. Faza solidă în general nu permite rotația moleculară care să absoarbă energia transmisă în puls (excepție fac *cristalele plastice* în care moleculele continuă să se rostogolească). Din acest motiv, timpii de relaxare spin-rețea sunt foarte mari iar timpii de relaxare spin-spin sunt foarte mici. Pentru că benzile sunt largi, realizarea saturării necesită puteri foarte mari de radiofrecvență.

Comparativ, dacă RMN în puls la lichide folosește surse de radiofrecvență de câțiva wați, RMN în puls pentru solide necesită puteri de câțiva kilowați [99].

5.8 Rezonanța electronică de spin

Și nivelele electronice se scindează în câmp magnetic. În mod analog cu relația (5.8) se obține nivelul energetic al unui spin electronic în câmp magnetic:

$$E_e = g_e \cdot m_s \cdot \mu_B \cdot B \quad (5.18)$$

unde g_e este factorul electronic și are valoare de constantă universală, $g_e = 2.00232$, μ_B este magnetonul Bohr $\mu_B = 9.27402 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ iar m_s este orientarea momentului magnetic al

electronului (numite *stări de spin* sau *stări*) și are valorile $m_s = \pm 1/2$. Starea cu $m_s = 1/2$ se notează cu α sau \downarrow în timp ce starea cu $m_s = -1/2$ se notează cu β sau \uparrow (fig. 5.10).

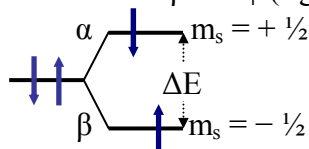


Fig. 5.10. Nivelele de spin electronic în câmp magnetic

Așa cum arată ecuația (5.18), aplicarea câmpului magnetic B va duce la despicierea nivelului energetic al orbitelor electronice (fig. 5.11) și separarea între cele 2 nivele este:

$$\Delta E = E_c(\alpha) - E_c(\beta) = g_e \cdot \mu_B \cdot B \quad (5.19)$$

Dacă o probă în câmp magnetic este expusă unei radiații electromagnetice, rezonanța va avea loc când:

$$h\nu = \Delta E \quad (5.20)$$

Rezonanța electronică de spin (RES) se aplică moleculelor ce conțin electroni impari [100]. Se aplică o radiație electromagnetă de frecvență fixă ν (radiație monocromatică) și se variază intensitatea câmpului magnetic B .

Uzual se folosesc radiații electromagnetice cu frecvența de 10 GHz (10^{10} Hz) și câmpuri magnetice cu o intensitate de 0.3 T.

Pentru o radiație cu frecvența $\nu = 10^{10}$ Hz, lungimea de undă este $\lambda = c/\nu = 3$ cm, și radiația este în domeniul microundelor. Din acest motiv, RES este o tehnică de microunde (fig. 5.11).

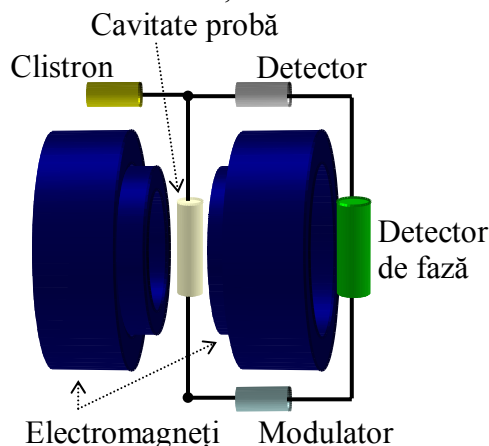


Fig. 5.11. Schema bloc a unui spectrometru RES

Tehnicile de rezonanță magnetică prezentate necesită o aparatură sofisticată și condiții de lucru deosebite și din acest motiv în sinteza și caracterizarea de noi compuși deseori se efectuează o analiză preliminară a *topologiei moleculare* prin studii de corelație [101].

6. Analiza spectrală electronică

6.1 Originea liniilor spectrale

Spectroscopia este una din metodele care furnizează informații detaliate asupra identității structurii și nivelelor de energie ale speciilor chimice: atomi, molecule, ioni.

Originea liniilor spectrale din *spectroscopia atomică* este aceea că energia unui atom poate varia ca urmare a tranzițiilor electronice când se absoarbe sau se emite un foton.

Originea liniilor spectrale din *spectroscopia moleculară* este emisia sau absorbția unui foton când variază energia unei molecule. Energia unei molecule poate varia nu numai ca urmare a tranzițiilor electronice, ci și pentru că molecula suferă schimbări în starea de rotație și vibrație. Prin urmare, spectrele moleculare sunt mai complexe decât spectrele atomice.

Spectrele moleculare conțin informații referitoare la mai multe proprietăți, iar analiza lor conduce la valori ale tăriei și lungimii legăturilor și a unghiurilor dintre legături. Ele oferă o cale pentru determinarea unei serii de proprietăți moleculare: dimensiune și formă moleculară, valori ale

momentelor de dipol. Se pot observa *spectre de rotație pură* în care variază numai starea de rotație a unei molecule, însă spectrele de vibrație ale probelor gazoase conțin caracteristici de rotație ce provin din fenomenele de rotație ce însoțesc fenomenele de vibrație.

Fie o moleculă care suferă o tranziție între două stări energetice (fig. 6.1) caracterizate de energiile E_1 și E_2 ($E_2 > E_1$). Tranziția $E_1 \rightarrow E_2$ se face cu absorbție de energie din mediu. Dacă consumul de energie din mediu se face prin absorbția unui foton atunci studiul fenomenului se numește *spectroscopie de absorbție* și presupune înregistrarea frecvenței și intensității radiației absorbite. Tranziția $E_2 \rightarrow E_1$ se face cu emisie de energie în mediu. Dacă emisia de energie în mediu se face prin emisia unui foton atunci studiul fenomenului se numește *spectroscopie de emisie* și presupune înregistrarea frecvenței și intensității radiației emise [102].

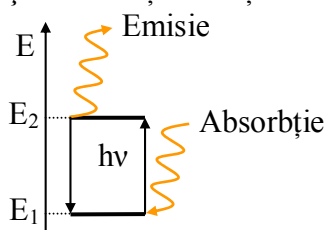


Fig. 6.1. Emisia și absorbția radiației în substanță

Emisia și absorbția de radiație se face cu respectarea condiției de frecvență a lui Bohr:

$$h\nu = |\Delta E| = |E_2 - E_1| \quad (6.1)$$

unde $c = \lambda \cdot \nu$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$, λ lungimea de undă a radiației și ν frecvența radiației.

6.2 Fotometria

Fotometria este o tehnică de investigare a absorbției radiației în soluții bazată pe măsurarea cantitativă a intensității absorbite de radiație.

Practic (fig. 6.2), se aplică o radiație monocromatică de lungime de undă λ asupra unui strat de soluție a unei substanțe de grosime cunoscută b și concentrație cunoscută [Solut], când are loc (*legea lui Beer*):

$$A = k \cdot b \cdot [\text{solut}] \quad (6.2)$$

unde k se numește *absorbțivitatea* speciei analizate și a cărei valoare este dependentă de solvent, lungimea de undă λ și condițiile experimentale, dar este independentă de grosimea stratului b și concentrația [solut].

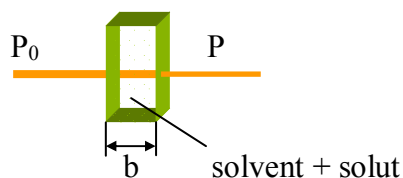


Fig. 6.2. Absorbția radiației în soluții

Mărimea A se numește *absorbanță* (sau factor de absorbție). O altă mărime folosită este *transmitanța* (sau factorul de transmisie) T definită de:

$$T = P/P_0, \quad (6.3)$$

unde P_0 este puterea radiației monocromatice incidente iar P puterea radiației transmise. Transmitanța se corelează cu absorbanța prin intermediul relației:

$$-\log T = A \quad (6.4)$$

O altă modalitate de a exprima transmitanța este în procente $T\% = 100 \cdot T \%$, caz în care relația de legătură a $T\%$ cu A este:

$$A = 2 - \log T\% \quad (6.5)$$

Frecvent concentrația [solut] se exprimă în $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ iar grosimea stratului b în cm , caz în care absorbivitatea k se numește molară și se exprimă în $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Așa cum este de așteptat, transmitanța T , transmitanța procentuală $T\%$, absorbivitatea k și absorbanța A depind de lungimea de undă a radiației incidente și realizează unul sau mai multe maxime locale de absorbție, dintre care, evident, unul este și maxim global de absorbție (fig. 6.3).

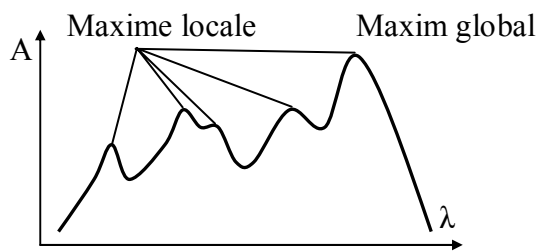


Fig. 6.3. Dependenta absorbtiei de lungimea de unda a radiatiei

Cu ajutorul fotometriei, folosind relația (6.2) practic se determină concentrația probelor de soluții când se folosesc soluții etalon pentru substituirea lui k . Întrucât eroarea experimentală în acest caz cel mai frecvent se produce datorită limitelor instrumentelor de măsură, ea este o eroare absolută ε_a (nu depinde de valoarea măsurată). De aceea se preferă ca determinările să se facă la acea frecvență la care mărimea măsurată are valoare maximă, astfel încât eroarea relativă $\varepsilon_r = \varepsilon_a/A$ să fie minimă. De obicei mărimile de absorbtie se determină în comparație cu un etalon, care este solventul pur în care s-a dizolvat solutul pentru a obține soluția de analizat (fig. 6.4) așa încât diferența maximă se înregistrează la absorbtia maximă.

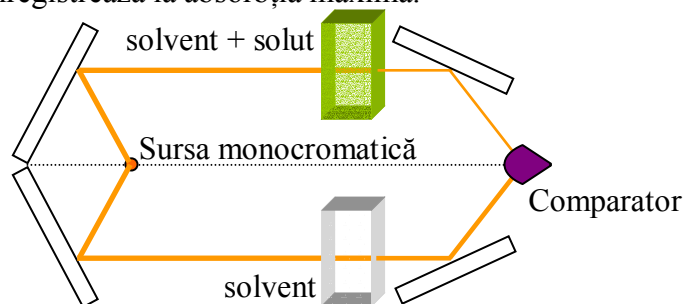


Fig. 6.4. Schema bloc a unui fotometru pentru determinarea concentrației

Dependenta de lungimea de unda a absorbtiei face ca practic determinările de absorbtie și concentrație să se prefere a se face la lungimea de unda corespunzătoare maximului absorbtiei. Cum acesta depinde de solvent, condițiile de lucru (presiune, temperatură, instrumentație) și solvat, determinările efective sunt precedate de determinarea lungimii de undă la care absorbtia este maximă.

6.3 Rotații moleculare

În spectroscopie este foarte important de a găsi expresiile pentru nivelele de energie ale moleculelor pentru ca apoi să se poată calcula frecvențele tranzițiilor prin aplicarea regulilor de selecție. De aici și până la forma spectrului nu mai este decât un pas, care se face ținând seama de populațiile stărilor. Așa cum este ușor de bănuț, în cazul rotației moleculare, parametrul esențial este *momentul de inerție I al moleculei* în raport cu axa de rotație, energia acumulată de moleculă fiind direct proporțională cu acesta:

$$E_\omega = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (6.6)$$

Pentru o moleculă cu N atomi, situați la distanțele r_i ($i = 1, 2, \dots, N$) față de axa de rotație care trece prin centrul de masă al moleculei, momentul de inerție este:

$$I = \sum_i m_i \cdot r_i^2 \quad (6.7)$$

Este ușor de observat că momentul de inerție depinde de masa atomilor și geometria moleculară, așa încât spectroscopia de rotație furnizează informații asupra lungimii legăturilor și unghiurilor dintre ele.

Din punctul de vedere al tipului rotației, moleculele se clasifică în:

- rotatorii sferici (CH_4 , SiH_4 , SF_6) au 3 momente de inerție egale;
- rotatorii simetrici (NH_3 , CH_3Cl , CH_3CN) au două momente de inerție egale;
- rotatorii liniari (CO_2 , HCl , OCS , $\text{HC}\equiv\text{CH}$) au un moment de inerție nul;
- rotatorii asimetrice (H_2O , H_2CO , H_3COH) au trei momente de inerție diferite.

Momentul unghiular de rotație J în jurul unei axe a este:

$$J_a = I_a \cdot \omega_a \quad (6.8)$$

Lorentz JÄNTSCHI

Considerând cazul general al celor 3 axe de rotație a, b și c, energia totală de rotație va fi dată de relația:

$$E = \frac{1}{2} \cdot (I_a \cdot \omega_a^2 + I_b \cdot \omega_b^2 + I_c \cdot \omega_c^2) = \frac{1}{2} \cdot (J_a^2/I_a + J_b^2/I_b + J_c^2/I_c) \quad (6.9)$$

Relația (7.9) este expresia clasică pentru energia unui corp în rotație. Nivelele de energie ale unei molecule rigide în rotație se pot obține exact din rezolvarea ecuației Schrödinger corespunzătoare, când rezultă expresia termenului de rotație $F(J)$, care se corelează direct proporțional cu energia totală de rotație (vezi și 7.9):

- rotatorii sferici ($I = I_a = I_b = I_c$)

$$F(J) = B \cdot J \cdot (J+1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (6.10)$$

și separarea între două nivele adiacente:

$$F(J) - F(J-1) = 2 \cdot B \cdot J \quad (6.11)$$

unde B se numește *constantă de rotație*:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (6.12)$$

- rotatorii simetrici (I_{\parallel} și I_{\perp})

$$F(J, K) = B \cdot J \cdot (J+1) + (A-B) \cdot K^2, \\ J = 0, 1, 2, \dots, K = 0, \pm 1, \dots, \pm J, \quad (6.13)$$

unde A și B sunt constante de rotație date de relațiile:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\parallel}}, B = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\perp}} \quad (6.14)$$

- rotatorii liniari ($I = I_a$)

$$F(J) = B \cdot J \cdot (J+1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (6.15)$$

Uneori este avantajos ca spectrul să se înregistreze în câmp electric, când molecula capătă o orientare dată de axa sa de dipol electric. În acest caz se reduce numărul de rotații posibile, dar în schimb apare scindarea stărilor energetice.

Scindarea stărilor în câmp electric se numește *efect Stark*.

Distorsiunea centrifugală este fenomenul de întindere a legăturilor datorită vitezelor de rotație mari când momentele de inerție cresc. Ca rezultat, distorsiunea centrifugală reduce constanta de rotație (vezi 6.12) și nivelele de energie sunt mai apropiate decât prevăd expresiile rotatorului rigid. Efectul este de obicei luat în considerare empiric, când expresia termenului de rotație se ajustează cu termenul:

$$F(J) := F(J) - D_J \cdot J^2(J+1)^2, D_J \approx \frac{4B^3}{\tilde{\nu}^2} \quad (6.16)$$

unde D_J se numește *constantă de distorsiune centrifugală*.

6.4 Tranziții de rotație

Principala regulă de selecție pentru observarea unui spectru de rotație pură este ca o moleculă să aibă un moment electric de dipol permanent.

În consecință moleculele diatomice homonucleare și moleculele liniare simetrice (ca CO_2) sunt inactice la rotație.

Rotatorii sferici sunt inactivi la rotație în cea mai mare parte a cazurilor, excepție făcând situațiile când aceștia sunt suficient de deformați pentru a forma un dipol.

În plus, rotatorii simetrici polari sunt orientați după direcția câmpului indus și nu pot fi rotiți după axa paralelă cu câmpul:

$$\Delta K = 0 \quad (6.17)$$

Astfel dintre moleculele N_2 , CO_2 , OCS , H_2O , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, C_6H_6 numai OCS și H_2O sunt polare și duc la rotație iar dintre H_2 , NO , N_2O și CH_4 doar NO și N_2O conduc la spectre de absorbție de rotație.

Tranzițiile posibile ale unei molecule liniare sunt la:

$$\Delta J = \pm 1 \text{ și } \Delta M_J = \pm 1 \quad (6.18)$$

Tranziția cu $\Delta J = +1$ corespunde absorbției, iar tranziția cu $\Delta J = -1$ corespunde emisiei. Variația permisă a lui J în fiecare caz provine din conservarea momentului unghiular atunci când un foton (particulă cu spinul 1) este emis sau absorbit. Variația lui M_J dă direcția în care fotonul intră sau iese din moleculă.

Intensitatea totală a tranziției este proporțională cu:

$$|\mu_{J+1,J}|^2 = \mu^2 \cdot \frac{J+1}{2J+1} \quad (6.19)$$

iar la limită cu:

$$|\mu_{J+1,J}|^2 = \mu^2/2, \text{ când } J \gg 1, \quad (6.20)$$

unde μ este momentul de dipol electric permanent al moleculei.

6.5 Forma spectrelor de rotație

Numerele de undă ale absorbțiilor $J+1 \leftarrow J$ se obțin din diferențele expresiilor termenilor de rotație corespunzători:

$$\tilde{\nu} = F(J+1) - F(J) \quad (6.21)$$

Pentru cazul unui rotator liniar sau sferic (ec. 6.10 și 6.15) se obține:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (6.22)$$

iar când se ține seama de distorsiunea centrifugală:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (6.23)$$

însă al doilea termen este de obicei mult mai mic decât primul.

Ex. 6.1 Să se prevadă forma spectrului de rotație pentru NH_3 , dacă $B = 9.977 \text{ cm}^{-1}$.

Rezolvare.

NH_3 este o moleculă polară simetrică (deci are loc 6.17). Tranziția este caracterizată de $\Delta J = \pm 1$ și absorbția se face la $\Delta J = +1$. Deoarece D_J nu este dat, se va folosi (6.21), când rezultă datele din tabelul 6.1:

Tabelul 6.1 Linii de absorbție calculate la rotația NH_3

J	0	1	2	3 ...
$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	19.95	39.91	59.86	79.82

Rezultă distanța între linii 19.95 cm^{-1} .

Intensitatea liniilor corespunzătoare fiecărei tranziții este proporțională cu populația nivelului de energie inițial și tăria momentului de dipol corespunzător tranziției, așa încât valoarea lui J pentru cel mai populat nivel nu corespunde cu valoarea celei mai intense linii în spectru.

Popularea nivelelor energetice se face după o *distribuție Boltzmann*, în care cel mai populat nivel energetic se calculează cu aproximația:

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hcB} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \quad (6.24)$$

Pentru o moleculă liniară tipică, OCS , $B = 0.2 \text{ cm}^{-1}$, la temperatura camerei $kT/2hcB \cong 500$ și $J_{\max} \cong 20$.

O reprezentare a unui spectru de rotație tipic este redată în fig. 6.5 în care fiecare linie din spectru corespunde tranziției între două nivele energetice în moleculă.

Domeniul de frecvențe al spectroscopiei de rotație pură sunt microundele (tabelul 6.1) și tehnica se numește *spectroscopie de microunde*.

Măsurarea distanței între linii conduce la valoarea B , de unde (vezi 6.12 și 6.14) rezultă momentul de inerție \perp pe axa de simetrie. Pentru mase atomice cunoscute rezultă lungimea legăturilor.

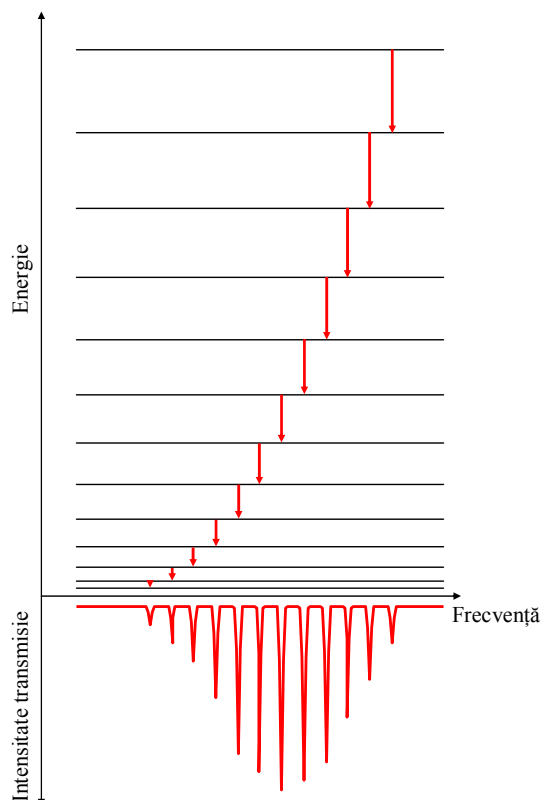


Fig. 6.5. Nivele energetice de rotație, tranziții permise de $\Delta J = \pm 1$ și spectru de absorbție tipic pentru rotația pură

6.6 Spectre Raman de rotație

Aplicând un câmp electric, starea de polarizare a moleculelor se schimbă. Excepție de la această regulă fac rotatorii sferici (CH_4 , SF_6 etc.). La aplicarea câmpului electric de intensitate E , molecula se deformează căpătând un moment de dipol indus μ^* suplimentar față de orice moment de dipol permanent pe care îl posedă, dat de:

$$\mu^* = \alpha \cdot E, \tag{6.25}$$

unde α este polarizabilitatea moleculei. Polarizabilitatea se preferă a se exprima printr-o mărime corelată cu ea, volumul de polarizare α' :

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}, \tag{6.26}$$

unde $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ este permitivitatea electrică a vidului și astfel unitățile de exprimare a volumului de polarizare sunt dimensiuni de volum (tabelul 6.2), unde D (*debye*) este unitatea de măsură a momentului de dipol.

Tabelul 6.2 Momente de dipol permanent μ și volume de polarizabilitate α'

Molecula	CCl_4	H_2	H_2O	HCl	HI
μ (D)	0	0	1.85	1.08	0.42
α' ($10^{-31} \cdot \text{m}^3$)	105	8.19	14.8	26.3	54.5

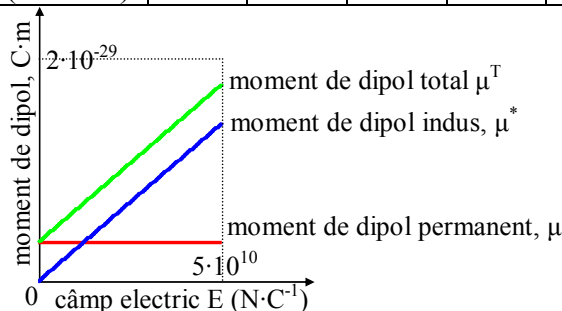


Fig. 6.6. Contribuțiile momentului de dipol indus și permanent la momentul de dipol electric total pentru HCl , $1 \text{ D} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

Spectrele obținute în câmp electric se numesc *spectre Raman* și permit studierea multor molecule, inaccesibile spectroscopiei de microunde de rotație pură.

Regulile de selecție specifice *rotației Raman* sunt: rotatorii liniari: $\Delta J = 0, \pm 2$; rotatorii simetrici: $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$; $\Delta K = 0$.

Tranzițiile cu $\Delta J = 0$ nu conduc la o deplasare a frecvenței fotonilor împrăștiați și formează lumina *împrăștiată Rayleigh nedepasată*.

Forma spectrului Raman (fig. 6.7) diferă de cea a spectrului de rotație pură (fig. 6.5). Aplicând regula de selecție $\Delta J = \pm 2$, când radiația împrăștiată este caracterizată de $\Delta J = +2$ (*liniile Stokes*) ea lasă într-o stare de rotație superioară moleculele și aceste tranziții scad numărul de undă al radiației incidente $\tilde{\nu}_i$ și sunt de forma:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - 2 \cdot B \cdot (2J+3) \tag{6.27}$$

iar când radiația împrăștiată este caracterizată de $\Delta J = -2$ (*liniile anti-Stokes*) ea lasă într-o stare de rotație inferioară moleculele și aceste tranziții cresc numărul de undă al radiației incidente $\tilde{\nu}_i$ (fotonul pleacă cu o energie crescută) și sunt de forma:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i + 2B(2J-3) \tag{6.28}$$

Ex. 6.2 Să se calculeze numerele de undă ale tranzițiilor pentru molecula de $^{14}\text{N}_2$ când este expus la radiația laser monocromatică cu $\lambda_i = 336.732$ știind că $B = 1.99 \text{ cm}^{-1}$.

Rezolvare. $\tilde{\nu}_i = \lambda_i^{-1} = 29697.2 \text{ cm}^{-1}$. Folosind (6.26) și (6.27) se obține:

Tabelul 6.3 Forma spectrului Raman, $\tilde{\nu}_i$ (cm^{-1}) pentru $^{14}\text{N}_2$

J	0	1	2	3
Linii Stokes	29685.3	29677.3	29669.3	29661.4
Linii anti-Stokes			29709.1	29717.1

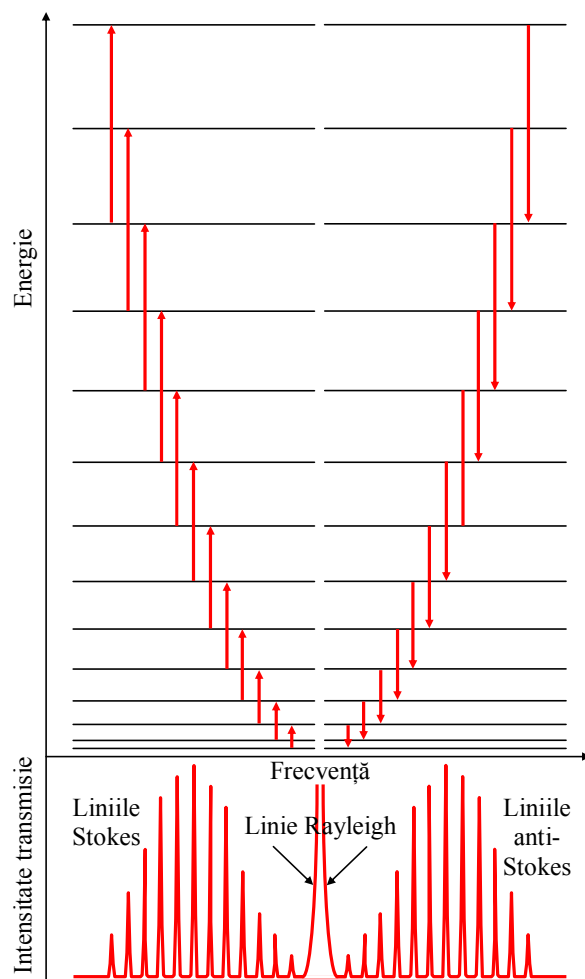


Fig. 6.7. Nivele energetice de rotație, tranziții permise de $\Delta J = \pm 2$ și spectru de rotație Raman tipic
Frecvențele pentru spectroscopia Raman se încadrează în domeniul vizibil, așa cum se poate observa din exemplul 6.2 și tabelul 6.3.

6.7 Vibrații moleculare

Fie o moleculă diatomică. Forma dependenței energiei potențiale moleculare V de distanța între atomi r este reprezentată în fig. 6.8.

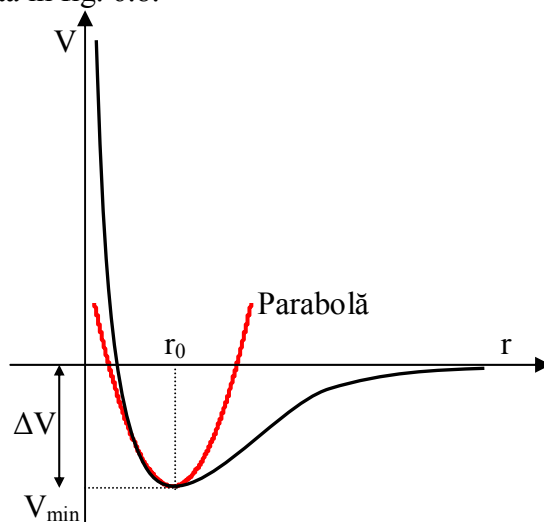


Fig. 6.8. O curbă de energie potențială pentru o moleculă diatomică

Mișcarea în jurul poziției de echilibru $V = V(r)$ poate fi aproximată cu o parabolă (fig. 6.8), ceea ce conduce la oscilații armonice. La energii de excitare mari aproximația nu mai corespunde realității, așa cum se observă din figură.

Ecuția de mișcare pe parabolă este:

$$V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r - r_0)^2 \quad (6.29)$$

și k are semnificația de constantă de forță a legăturii. Cu cât k este mai mare, legătura este mai rigidă și ramurile parabolei sunt mai abrupte.

Introducând expresia lui V în ecuația lui Schrödinger [103]:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x) \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (6.30)$$

unde \hbar este constanta lui Planck ($\hbar = 6.62608 \cdot 10^{-34}$ J·s), Ψ este funcția de undă asociată mișcării, E este energia sistemului ce se mișcă unidimensional în direcția axei x în câmpul al cărui potențial este $V(x)$, iar μ este masa redusă a sistemului de particule:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (6.31)$$

rezolvarea ecuației (6.29) duce la nivelele de energie de vibrație permise [104]:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \cdot \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (6.32)$$

Semnificația masei reduse μ este următoarea: în oscilații, fiecare atom evoluează în funcție de masa pe care o are. Astfel, atomii mai grei oscilează cu o amplitudine mai mică în comparație cu atomii mai ușori. Pentru raport de mase foarte mare, practic atomii grei sunt imobili.

De exemplu, o moleculă de HCl are o constantă de forță $k = 516 \text{ Nm}^{-1}$ și masa redusă a sistemului este $1.63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (masa hidrogenului este $1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, iar a clorului este $58.95 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) ceea ce face ca clorul să fie imobil. Aceste valori introduse în:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.33)$$

permit calcularea lui $\tilde{\nu}$, ν și λ : $\tilde{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 8.95 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, $\lambda = 3.35 \text{ }\mu\text{m}$. Aceste caracteristici corespund radiației electromagnetice din regiunea infraroșu, deci spectroscopia de vibrație este o tehnică în infraroșu.

Regula de selecție generală pentru vibrația moleculară este că *momentul de dipol electric trebuie să varieze în timpul deplasării atomilor*.

Sunt câteva observații de remarcat:

- nu e necesar ca molecula să prezinte dipol permanent: este necesară doar variația acestui moment de dipol, chiar și de la 0 la o anumită valoare;
- unele vibrații nu afectează momentul de dipol al moleculei (mișcarea de alungire a unei molecule diatomice homonucleare) și aceste vibrații nu absorb sau emit radiație: ele sunt inactice în infraroșu.

Regula de selecție pentru vibrație este:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (6.34)$$

când semnul + corespunde absorbției iar semnul – corespunde emisiei.

6.8 Spectre de rotație – vibrație

La rezoluție înaltă fiecare linie a spectrului de vibrație al unei molecule heteroatomice în fază gazoasă constă dintr-un număr mare de semnale apropiate, numite spectre de bandă (fig. 6.9), în care separarea este de ordinul dm^{-1} , ceea ce arată că structura spectrului se datorează tranzițiilor de rotație care însoțesc tranzițiile de vibrație.

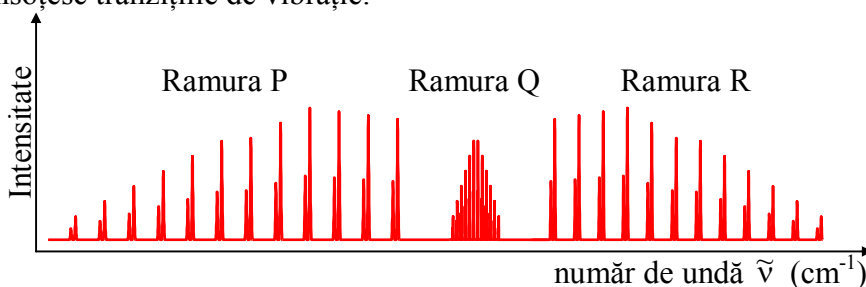


Fig. 6.9. Formarea ramurilor P, Q și R într-un spectru de vibrație – rotație

Intensitățile din spectru (fig. 6.9) reflectă populațiile nivelelor inițiale. Analiza procesului de emisie-absorbție cu instrumentele mecanicii cuantice arată că numărul cuantic de rotație variază cu ± 1 în timpul tranziției de vibrație. Dacă molecula posedă și moment unghiular de rotație în jurul axei sale atunci regulile de selecție permit și $\Delta J = 0$.

Forma spectrului de rotație-vibrație poate fi analizată prin termenii combinați de vibrație și rotație.

Dacă nu se ține seama de fenomenele limită care apar la rotație (distorsiunea centrifugală) și vibrație (*anarmonicitate*) atunci expresia de cuantificare a nivelelor energetice este de forma:

$$S(v, J) = (v + \frac{1}{2}) \tilde{\nu} + B \cdot J(J+1), \quad (6.35)$$

relație scrisă pentru o moleculă diatomică în care S este funcția de nivel energetic și depinde de cele două numere cuantice, v pentru mișcarea de vibrație și J pentru mișcarea de rotație.

Ramura P constă din toate tranzițiile cu $\Delta J = -1$:

$$(P) \quad \tilde{\nu}_P(J) = S(v+1, J-1) - S(v, J) = \tilde{\nu} - 2B \cdot J \quad (6.36)$$

Ramura Q constă din toate tranzițiile cu $\Delta J = 0$:

$$(Q) \quad \tilde{\nu}_Q(J) = S(v+1, J) - S(v, J) = \tilde{\nu} \quad (6.37)$$

Deoarece constantele de rotație ale celor două nivele de vibrație sunt ușor diferite, în loc de o singură linie la $\tilde{\nu}$, ramura Q este o îngrămădire de linii apropiate.

Ramura R constă din toate tranzițiile cu $\Delta J = +1$:

$$(R) \quad \tilde{\nu}_R(J) = S(v+1, J+1) - S(v, J) = \tilde{\nu} + 2B \cdot (J+1) \quad (6.38)$$

Separarea dintre ramurile P și R ale unei tranziții de vibrație dă valoarea lui B, astfel încât lungimea legăturii poate fi evaluată fără să fie necesar spectrul de microunde al rotației pure.

6.9 Spectre Raman de vibrație

O ultimă modalitate de a examina moleculele diatomice este prin intermediul spectrelor Raman de vibrație. Regula de selecție în acest caz pentru molecule este ca *polarizabilitatea să varieze în timpul vibrației*.

Atât moleculele diatomice homonucleare cât și cele heteronucleare se dilată și se contractă în timpul vibrațiilor, influența nucleelor asupra electronilor variază și ca urmare ambele tipuri de molecule diatomice sunt active Raman vibrațional.

Regula de selecție specifică pentru tranzițiile Raman de vibrație este $\Delta v = \pm 1$.

Liniile de frecvență mare (număr de undă mic) a luminii incidente (liniile anti-Stokes) sunt cele pentru care $\Delta v = -1$ și sunt slabe, pentru că puține molecule se găsesc în stare de vibrație excitată.

Liniile de frecvență mică (număr de undă mare) a luminii incidente (liniile Stokes) sunt cele pentru care $\Delta v = +1$.

Corespunzător rotațiilor, regulile de selecție sunt $\Delta J = 0, \pm 2$ ca în spectroscopia Raman de rotație pură și conduc la (fig. 6.10): ramura O, corespunzătoare lui $\Delta J = -2$, $\tilde{\nu}_O(J) = \tilde{\nu} + 2B - 4BJ$; ramura Q, corespunzătoare lui $\Delta J = 0$, $\tilde{\nu}_Q(J) = \tilde{\nu}$; ramura S, corespunzătoare lui $\Delta J = +2$, $\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu} + 6B + 4BJ$.

Spre deosebire de spectroscopia în infraroșu, la care ramura Q lipsește pentru moleculele care nu permit tranziția $\Delta J = 0$, în spectroscopia Raman de vibrație se obține o ramură Q pentru toate moleculele liniare. Structura ramurii Q provine din diferențele constantelor de rotație ale stărilor de vibrație superioară și inferioară (fig. 6.10).

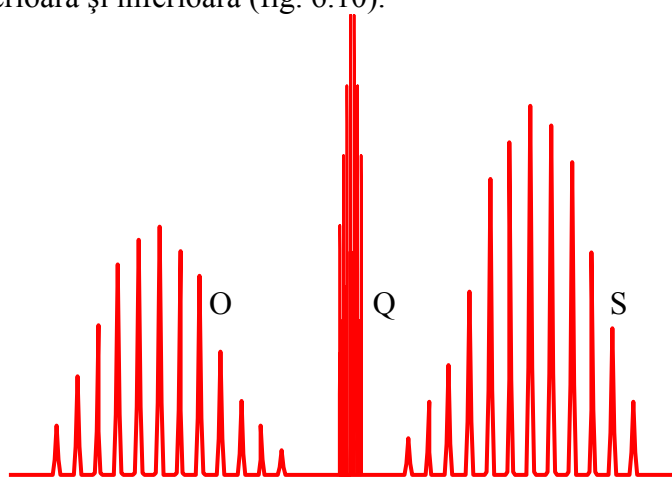


Fig. 6.10. Forma unui spectru Raman de vibrație - rotație

În urma efectuării spectrelor Raman de vibrație se pot obține informații ca constante de forță, energii de disociere și lungimi de legătură. În tabelul 6.4 sunt prezentate astfel de informații pentru câteva molecule diatomice.

Tabelul 6.4. Lungimi de legătură r_{AB} (Å), numere de undă $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) constante de forță k ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), constante de rotație B (cm^{-1}) și momente de inerție I ($\text{kg}\cdot\text{m}^2$) pentru câteva molecule diatomice

Molecula	r_{AB}	$\tilde{\nu}$	k	B	$I \cdot 10^{46}$
$^1\text{H}_2$	0.7420	4.39654	574.0	60.83	0.046
$^1\text{H}^{19}\text{F}$	0.9168	4.13903	966.0	20.92	0.134
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	1.2740	2.98970	517.0	10.56	0.265
$^1\text{H}^{80}\text{Br}$	1.4140	2.64960	411.0	8.48	0.330
$^{14}\text{N}_2$	1.0940	2.35939	2297.0	2.01	1.392
$^1\text{H}^{127}\text{I}$	1.6040	2.30953	311.8	6.60	0.429
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	1.1282	2.17000	1903.0	1.92	1.454
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	1.1508	1.91653	1616.0	1.70	1.642
$^{16}\text{O}_2$	1.2070	1.57979	1177.0	1.44	1.936
$^{19}\text{F}_2$	1.4180	0.92397	478.0	0.86	3.250
$^{32}\text{S}_2$	1.8890	0.72567	497.0	0.29	9.485
$^{35}\text{Cl}_2$	1.9880	0.56489	329.0	0.24	11.489
$^{80}\text{Br}_2$	2.2840	0.32319	246.2	0.08	34.660
$^{127}\text{I}_2$	2.6670	0.21425	171.7	0.04	75.027

6.10 Vibrațiile moleculelor poliatomice

Pentru o moleculă diatomică există un singur mod de vibrație, întinderea legăturii. În moleculele poliatomice există mai multe moduri de vibrație pentru că se pot întinde legăturile și se pot deforma unghiurile [105].

O moleculă oarecare liniară cu N atomi este caracterizată în spațiu prin $3N$ coordonate (carteziene, cilindrice sau sferice). Dintre acestea, exact 3 sunt necesare pentru a caracteriza complet centrul de masă al moleculei. Rezultă că $3N-3$ coordonate pot varia astfel încât să definească același centru de masă. Pentru a fixa molecula în spațiu față de rotație în jurul centrului de masă avem nevoie de 2 coordonate unghiulare. Rezultă astfel un număr de $3N-5$ coordonate față de care atomii pot vibra. Dacă molecula este neliniară, mai este nevoie de încă o coordonată unghiulară pentru a fixa molecula, astfel încât rezultă $3N-6$ coordonate față de care atomii pot vibra.

Concluzionând, pentru o moleculă formată din N atomi, există: $3N-6$ moduri de vibrație independente, dacă molecula este neliniară; $3N-5$ moduri de vibrație independente, dacă molecula este liniară.

Astfel, de exemplu: CO este o moleculă liniară și are $3 \cdot 2 - 5 = 1$ mod de vibrație și 2 moduri de rotație; CO₂ este o moleculă liniară și are $3 \cdot 3 - 5 = 4$ moduri de vibrație și 2 moduri de rotație; H₂O este o moleculă neliniară și are $3 \cdot 3 - 6 = 3$ moduri de vibrație și 3 moduri de rotație; naftalina (C₁₀H₈) este o moleculă neliniară (de dimensiuni medii) și are $3 \cdot 18 - 6 = 48$ moduri de vibrație și 3 moduri de rotație.

De exemplu, pentru CO₂, cele 4 moduri de vibrație sunt reprezentate în figura 6.11. De observat că nu toate vibrațiile sunt independente, așa încât pentru eliminarea dependențelor s-a fixat atomul de carbon.

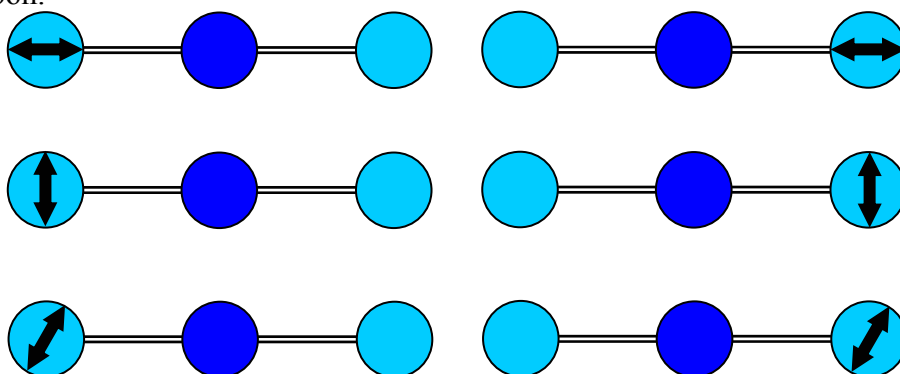


Fig. 6.11. Vibrațiile atomilor de oxigen în jurul pozițiilor de echilibru în molecula de CO₂ după cele 3 axe (Ox, Oy, Oz) ale sistemelor de referință locale fixate pe atomi

Pentru localizarea în spectru este util următorul tabel cu vibrații caracteristice:

Tabelul 6.5. Numerele de undă ale unor vibrații caracteristice

Legătura	Tip vibrație	Domeniul pentru $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
C–H	întindere	2850 – 2960
C–H	deformare	1340 – 1460
C–C	întindere	700 – 1250
C≡C	întindere	1620 – 1680

6.11 Spectroscopia de emisie. Metode experimentale

Sunt 3 procedee experimentale pentru observarea tranzițiilor electronice (vezi fig. 6.1): emisia atomică, în care tranziția pe nivelele energetice superioare (excitarea) se face termic și se observă de emisia de radiație; absorbția atomică, în care se folosește o radiație de frecvență variabilă și se observă absorbția de radiație; fluorescența atomică, în care excitarea se face cu o radiație de frecvență fixă (monocromatică) și se observă emisia de radiație;

În mod uzual spectroscopia de emisie se face prin 3 procedee:

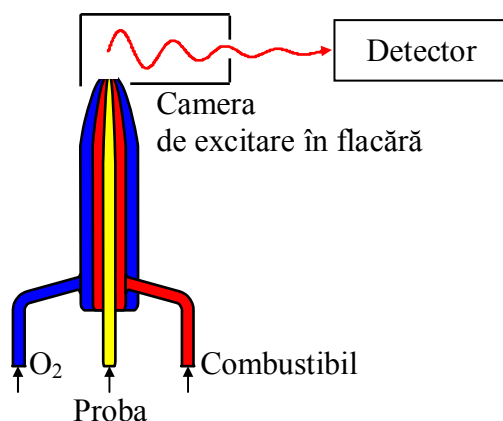


Fig. 6.12. Schema unui flamfotometru

- emisie în flacără, în care se pulverizează o soluție, are loc vaporizarea solventului, apoi sarea este vaporizată și disociată în atomi și unii atomi sunt excitați de flacără și aceștia emit radiația caracteristică speciei; procesul are o eficiență scăzută datorită formării speciilor moleculare, vaporizării incomplete și excitării incomplete; de asemenea, nu toate elementele pot fi excitate într-o măsură suficientă pentru emisie; schema instalației pentru excitația în flacără este redată în fig. 6.12 iar câteva valori caracteristice pentru emisia în flacără sunt redată în tabelul 6.6;

Tabelul 6.6. Valori caracteristice pentru emisia în flacără acetilenică

Element	Lungimea de undă (nm)	Limita de detectare (mol/l)
Ag	328.0	$5 \cdot 10^{-6}$
Ba	553.5	$1 \cdot 10^{-3}$
Ca	422.6	$1 \cdot 10^{-5}$
Cs	455.5	$5 \cdot 10^{-4}$
K	404.4	$2 \cdot 10^{-4}$
Li	670.8	$1 \cdot 10^{-6}$
Mg	285.2	$2 \cdot 10^{-4}$
Na	589.0	$1 \cdot 10^{-5}$
Zn	307.2	$5 \cdot 10^{-1}$

- emisie în plasmă utilizează un tip special de sursă de temperatură înaltă; plasma este produsă prin cuplarea inductivă sau capacitivă a unui gaz ionizabil cu câmpul magnetic al unei surse de radiofrecvență sau câmpul electric al unei surse de microunde; diferența față de emisia în flacără este că temperatura nu depinde de un proces de combustie și este mult mai înaltă, ceea ce face ca randamentul procesului de excitație să fie mult mai mare; câteva valori caracteristice sunt redată în tabelul 6.7:

Tabelul 6.7. Valori caracteristice pentru emisia în plasmă

Element	Proba	Limita de detecție
As	amestec gazos de pesticide	20 pg
As	soluție directă	30 ng/ml
Hg	amestec gazos de substanțe organice	0.5 pg
Hg	soluție directă	3 pg/ml
C	amestec gazos de substanțe organice	10 ng
S	amestec gazos de substanțe organice	0.2 pg
Se	soluție directă	40 ng/ml
Zn	soluție directă	0.6 pg/ml

- emisie în arc folosește o sursă de înaltă tensiune și doi electrozi de grafit; proba solidă se așează pe electrodul inferior și se generează arcul electric (fig. 6.13); pentru separarea radiațiilor emise după lungimea de undă se poate folosi o prismă iar pentru detecție se poate folosi un sistem cu fotodiode sau o placă fotografică; spectrul este format din linii și benzi; identificarea elementelor prezente se face prin compararea cu un spectru etalon, corespunzător unui metal cu

multe linii și benzi de emisie; în mod uzual pentru aceasta se folosește cuprul sau fierul; analiza cantitativă se face măsurând intensitatea liniilor (fig. 6.14).

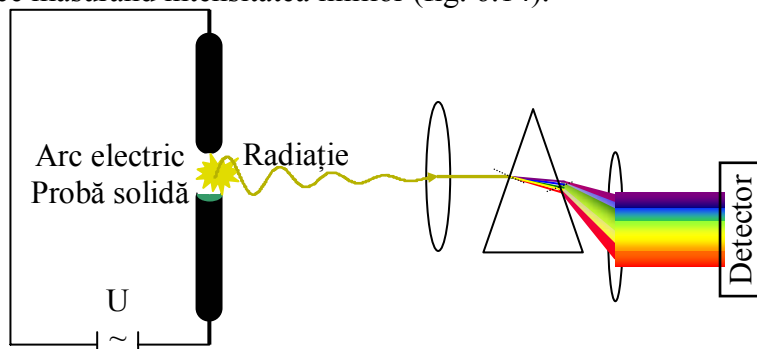


Fig. 6.13. Principiul metodei de excitare în arc electric

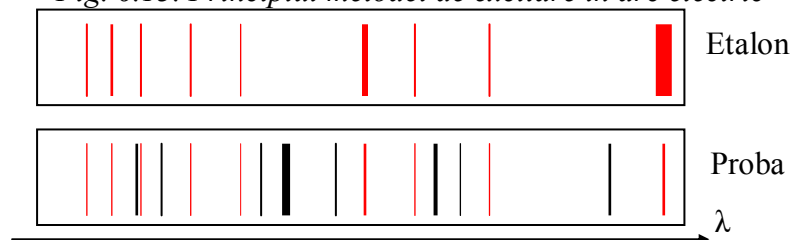


Fig. 6.14. Compararea spectrului probei cu spectrul etalonului

7. Electrodinamică chimică

7.1 Procese de electrod

Consecințele economice ale electrochimiei sunt practic incalculabile. Dezvoltarea *pilelor de combustie* este un domeniu cu extraordinare perspective. Randamentele mașinilor de producere a energiei ne demonstrează foarte ușor că astăzi deseori se produce energie în mod inefficient, tot așa cum nu este un secret că se realizează materiale care se degradează prin coroziune. Cunoașterea fenomenelor electrochimice, aprofundarea cineticii proceselor electrochimice permite dezvoltarea de noi tehnologii de producere și stocare a energiei mai performante și producerea de materiale mai rezistente la coroziune.

Printre succesele electrochimiei, se pot menționa dezvoltarea de noi acumulatori cu Li, Ni, Cd care înlocuiesc inefficientii acumulatori cu grafit și Pb (telefoanele celulare). Studiul aceluiași proces de electrod a făcut ca tot mai des fierul să fie înlocuit în materialele supuse coroziunii cu titanul, care pe lângă calitatea de a fi mult mai rezistent la coroziune prin formarea unui strat foarte dur și aderent de TiO_2 la suprafața metalului, are și avantajul unei densități cu 40% mai mici decât a fierului. În tehnicile de electrosinteză anorganică și organică, un rol esențial îl joacă cunoașterea detaliată a factorilor care afectează viteza electrosintezei. Fie că este cazul proceselor naturale cum este coroziunea, fie că este cazul proceselor stimulate și controlate artificial, cum este cazul pilelor electrochimice și a electrosintezelor, viteza cu care se descarcă ionii la electrozi este parametrul ce cuantifică desfășurarea procesului electrochimic [106].

Doi parametrii intervin în stabilirea și desfășurarea procesului electrochimic: densitatea de curent j , respectiv curentul electric pe densitatea de suprafață (fluxul de sarcină); supratensiunea η , potențialul de curent 0 al celulei, de la care încolo, curentul devine nenul.

7.2 Polarografia

În tehnica analitică a polarografiei, se măsoară curentul care trece printr-o soluție când se variază diferența de potențial între electrozi. Dispozitivul experimental utilizat în polarografie este prezentat în fig. 7.1. Curentul crește odată cu diferența de potențial (fig. 7.2) iar dacă se atinge un potențial de descărcare corespunzător unui ion din soluție atunci are loc o creștere bruscă a curentului de descărcare. Pentru fiecare ion în parte prezent în soluție care se descarcă se obține câte un potențial de descărcare ($E_n^{1/2}$, care identifică calitativ ionul) și câte o variație a curentului de

electrod (h_n , care identifică cantitativ ionul). Potențialele de descărcare se măsoară uzual față de electrodul de referință (fig. 7.1) iar ionii se identifică folosind tabele cu potențialele de semiundă ale speciilor (tabelul 7.1). Soluția în care se efectuează experimentul de polarografie este uzual soluția apoasă de KCl 0.1 M.

Tabelul 7.1. Potențiale de semiundă la 298 K față de electrodul de calomel

Ion	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
E ^{1/2} (V)	+0.04	0.00	-0.60	-1.00

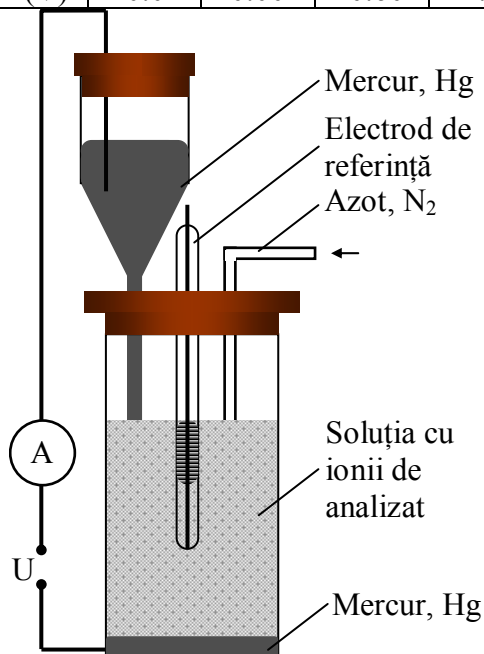


Fig. 7.1. Principiul polarografiei

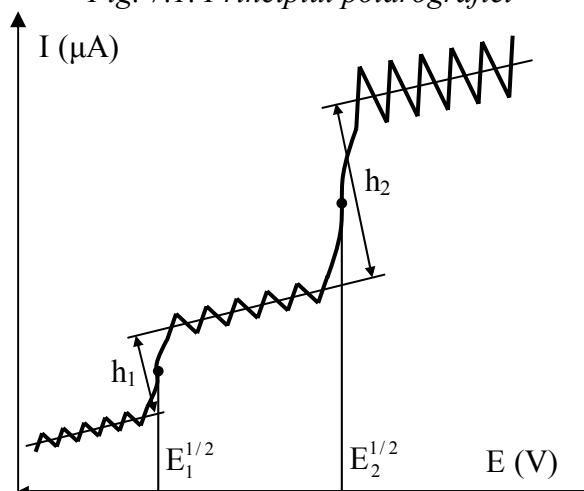


Fig. 7.2. Diagrama curent-tensiune într-o polarogramă

7.3 Voltametria

Cinetica proceselor de electrod mai este studiată uzual prin *voltametrie*, în care se determină curentul când este modificat potențialul de electrod, precum și prin *cronopotențiometrie*, metodă în care se determină potențialul când se modifică curentul.

Într-un experiment de *voltametrie cu variația liniară a potențialului* la început potențialul are o valoare mică și curentul catodic este datorat migrării ionilor în soluție (fig. 7.3).

Când potențialul se apropie de potențialul de reducere al speciei dizolvate, curentul catodic începe să crească.

După ce se depășește potențialul de reducere, curentul scade din cauza polarizației de concentrație la electrod (lângă electrod este o lipsă de specie reductibilă).

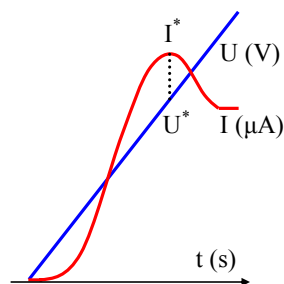


Fig. 7.3. Diagrammele tensiune-timp și curent-timp într-un experiment de voltametrie liniară
O perfecționare a acestei tehnici este voltametria ciclică, descrisă în continuare.

7.4 Voltametria ciclică

Într-un experiment de voltametrie ciclică, tensiunea aplicată la bornele circuitului variază între două potențiale, unul maxim pozitiv și altul maxim negativ pe o cu un gradient de variație constantă. O variație tipică de acest tip este ilustrată în fig. 7.4:

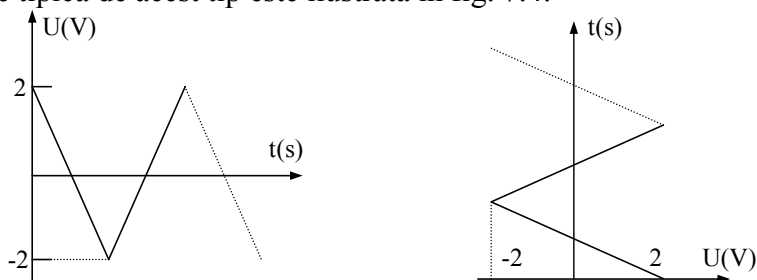


Fig. 7.4. Reprezentarea potențialului în funcție de timp într-o voltametrie ciclică

Așa cum se poate observa și din figurile 7.4a și 7.4b, 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 (fig. 7.5). Celulele electrochimice folosite în voltametria ciclică (CV) au trei electrozi: electrodul de lucru, electrodul de referință și electrodul auxiliar. Speciile electroactive reacționează la suprafața electrodului de lucru. 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.

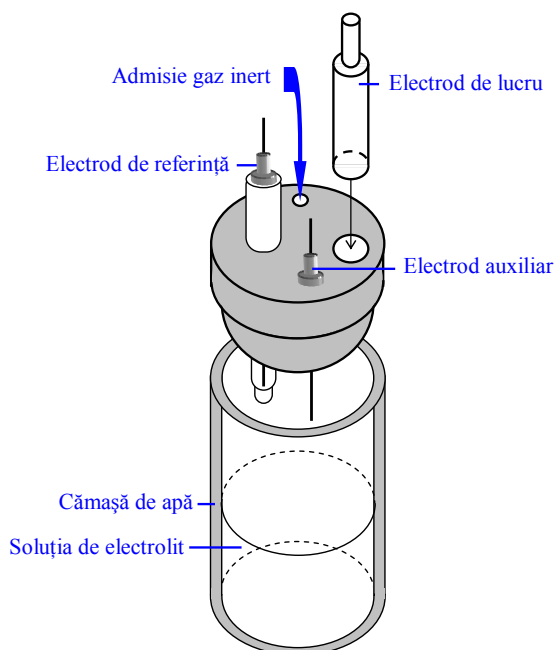


Fig. 7.5. Schema unei instalații de voltametrie ciclică

Firul de platină este cel mai utilizat electrod auxiliar. Electrocul auxiliar furnizează suficient curent pentru electroliză. 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 exterioară vasului cu soluția de analizat. Câteva CV-uri necesită mai puțin de 3 ml de soluție de electrolit.

Un generator de oscilații produce semnalul de potențial aplicat. Semnalul intră în potențiostat, care aplică tensiunea între electrodul de lucru și electrodul de referință. Potențiostatul previne ca curenții mari să treacă prin electrodul de referință. Aceasta este foarte important, deoarece curenții mari produc o diferență între valoarea măsurată și valoarea reală a electrodului de lucru. Electrozii auxiliar și de referință sunt conectați la potențiostat 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. În figura 7.6 este redată schema unui astfel de circuit exterior celulei de voltametrie ciclică.

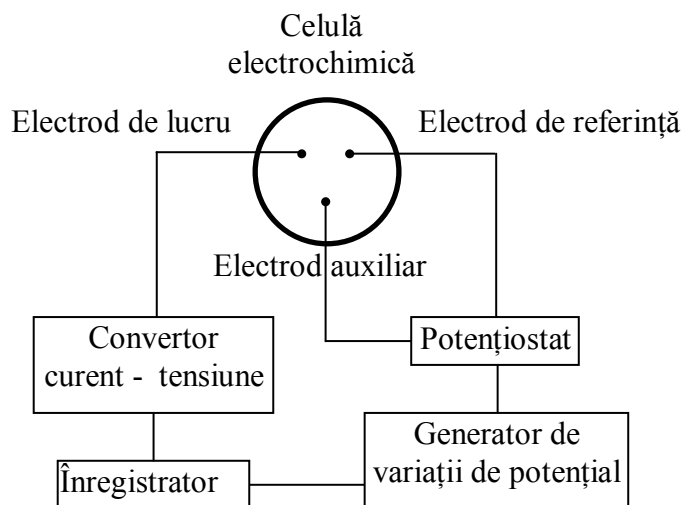


Fig. 7.6. Schema circuitului exterior în voltametrie ciclică

Figura 7.7 arată reprezentarea unei voltamograme ciclice pentru o reacție reversibilă de forma:

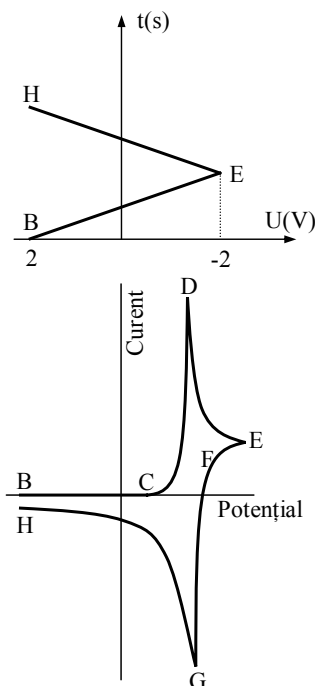


Fig. 7.7. Forma unei voltamograme ciclice

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 (7.1). 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 fig. 7.8 cu numere de la 1 la 7 sunt marcate traseele curent – tensiune într-o voltametrie ciclică.

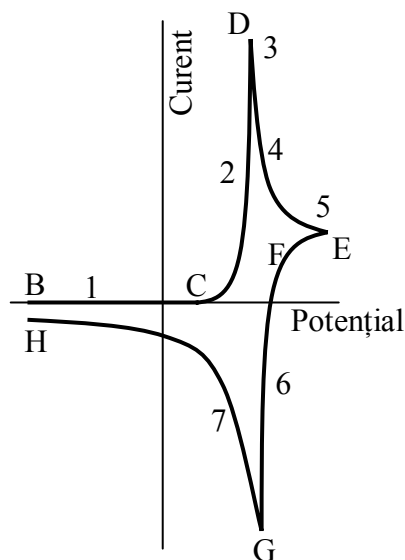


Fig. 7.8. Trasee curent – tensiune în diagrama unei CV

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 descrește 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 descrește 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 descrește 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 potențiale pozitive mult mai mari decât potențialele inițiale pentru această reacție.

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



$$\begin{cases} A: & [\dot{A}] = -k_1 \cdot [A] \cdot [e] + k_{-1} \cdot [A^-] \\ A^-: & [\dot{A}^-] = k_1 \cdot [A] \cdot [e] - k_{-1} \cdot [A^-] - k_{\text{omogen}} \cdot [A^-] \\ e: & [\dot{e}] = -k_1 \cdot [A] \cdot [e] + k_{-1} \cdot [A^-] \\ B: & [\dot{B}] = k_{\text{omogen}} \cdot [A^-] \end{cases} \quad (7.3)$$

Urmărind dependențele în timp ale concentrațiilor pentru reactant ([A]) și produs ([B]) în ipoteza unei variații crescătoare liniară a curentului aplicat pentru următoarele condiții inițiale: [A]₀ = 1, [e]₀ = 0, [A⁻]₀ = 0, [B]₀ = 0 și folosind valorile k₁ = 0.3, k₋₁ = 0.2, k_{omogen} = 0.4 pentru constantele de viteză și presupunând că concentrația de electroni (curentul) crește cu 0.01 mol·l⁻¹ în unitatea de timp, pe intervalul de timp t = 0..20 s, se obțin următoarele grafice de variație:

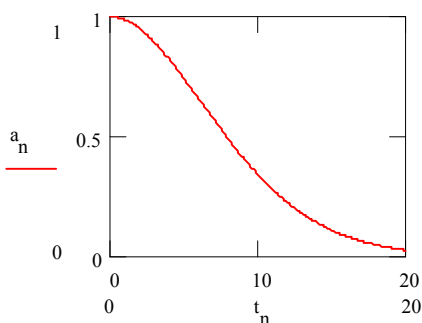


Fig. 7.9. Dependența concentrației de reactant [A] = a_n în timp (t_n)

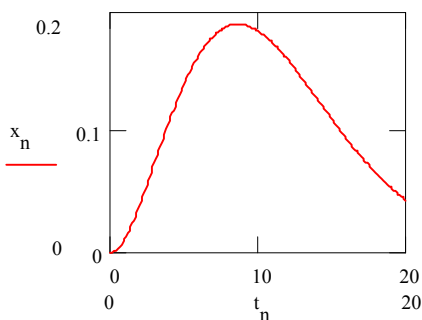


Fig. 7.10. Dependența concentrației de specie A⁻ (x_n) în timp (t_n)

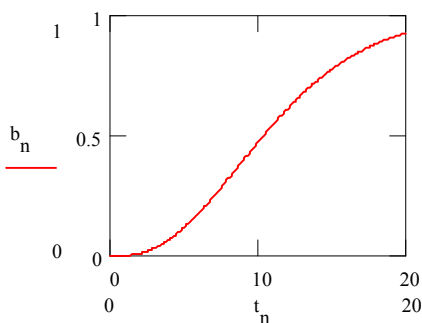


Fig. 7.11. Dependența concentrației de produs [B] = b_n în timp (t_n)

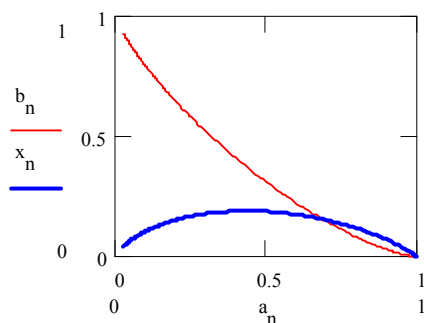


Fig. 7.12. Dependenta concentrației de produs (b_n) și intermediar (x_n) în funcție de cantitatea de reactant (a_n)

În fig. 7.13a este prezentată o voltamogramă ciclică pentru o astfel de reacție, la o viteză de variație mică (0.1V/s) iar în fig. 7.13b este prezentată aceeași reacție supusă voltametriei ciclice la o viteză mare (3.6V/s). Din alura curbelor se poate observa la viteza mare inhibarea procesului secundar nedorit $A \rightarrow B$ cu constanta de viteză de reacție $k_{omogen} = 1$.

Sunt situații în care procesul cinetic controlat de potențialul aplicat la electrozi poate fi influențat și de alți factori. Relația (7.4) leagă curentul de sarcini de curentul de lucru și viteza de variație a potențialului aplicat:

$$\frac{i_c}{i} \approx \frac{\sqrt{v}}{10^5 \cdot c} \quad (7.4)$$

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. În fig. 7.13 sunt reprezentate două voltamograme ciclice pentru două viteze diferite $v_a = 0.1V/s$ și $v_b = 3.5V/s$.

Când concentrația substanței de analizat este mică, un parametru foarte important de luat în considerare este contribuția curentului de fond [107].

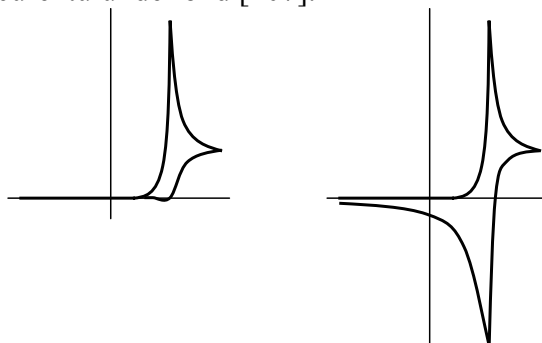


Fig. 7.13(a și b). Voltamograme ciclice la diferite viteze de variație a potențialului pentru (7.2 și 3)

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. 7.13 a fost reprezentată această influență.

Curentul faradaic produs de impuritățile din soluție este ilustrat calitativ în fig. 7.14, pentru o viteză $v = 0.1V/s$.

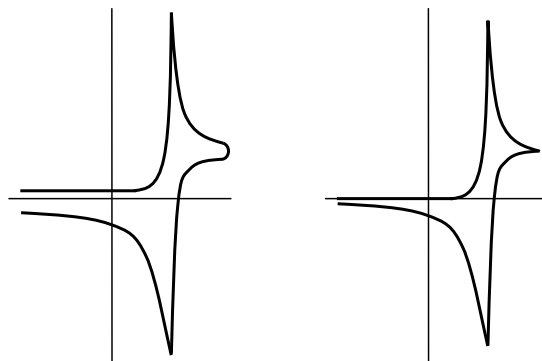


Fig. 7.14. Influența impurităților asupra CV: (a) cu, (b) fără impurități

8. Electrochimie

8.1 Celule electrochimice

Speciile chimice se pot studia pe baza reacțiilor pe care acestea le au în soluție. O metodă convenabilă în acest sens este efectuarea de măsurători electrochimice.

Aparatul de bază este o *celulă electrochimică* (fig. 8.1) și constă din 2 *electrozi* sau *conductori metalici* în contact cu un *electrolit*, care este un *conductor ionic*. Conductorul ionic poate fi o soluție, un lichid sau un solid.

Electrodul împreună cu electrolitul său formează *compartimentul de electrod*, ceea ce nu exclude ca uneori electrozii să se găsească în același compartiment [108].

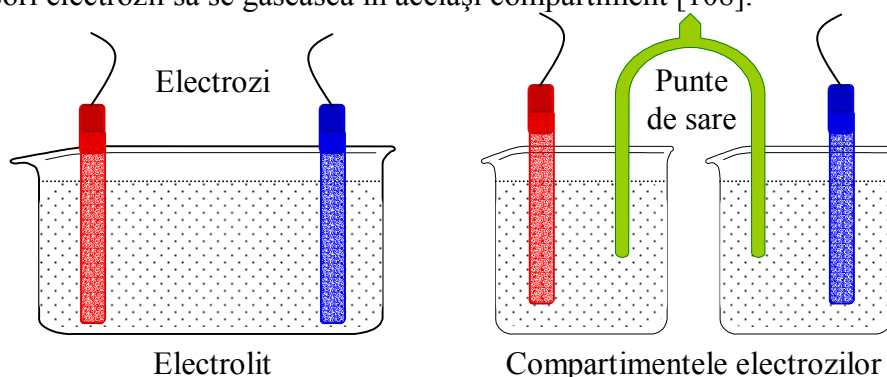


Fig. 8.1. Celule electrochimice

Există două tipuri de celule electrochimice: celule (pile) galvanice, în care se produce electricitate ca urmare a reacției chimice spontane ce are loc în interiorul celulei; celule electrolitice, în care au loc reacții chimice prin aplicarea unei surse exterioare de curent și care au electrolit comun (fig. 8.1a).

Din perspectiva analizei chimice sunt de interes în special celulele electrochimice, care vor fi analizate în continuare.

O reacție *redox* este o reacție în care au loc transferuri de electroni de la o specie la alta. *Agentul de reducere* (*reducătorul*) este *donor* de electroni iar *agentul de oxidare* (*oxidantul*) este *acceptor* de electroni.

Transferul de electroni poate fi însoțit și de alte procese chimice cum ar fi transferul speciilor chimice, însă fenomenul dominant este transferul de electroni.

Exemple de reacții redox:

- $2\text{Mg}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{MgO}_{(s)}$, în care Mg este reducătorul iar O_2 este oxidantul;
- $\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, în care H_2 este reducătorul iar CuO este oxidantul;
- $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, în care Cu^{2+} este oxidantul iar Zn este reducătorul;

Orice proces redox poate fi exprimat prin două *semireacții* care conceptual sunt reacții ce indică pierdere sau câștig de electroni.

De exemplu reacția $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ cu Zn poate fi exprimată prin semireacții sau prin procesul global, suma celor două semireacții:

- reducerea Cu^{2+} : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$
- oxidarea Zn: $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
- procesul global (suma): $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

În electrochimie, se obișnuiește să se scrie toate semireacțiile ca reduceri, și reacția globală va fi diferența celor două semireacții de reducere:

- reducerea Cu^{2+} : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$
- reducerea Zn^{2+} : $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$
- global (diferența): $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

Substanțele reduse și oxidate dintr-o semireacție formează un *cuplu redox* și se notează *ox/red*. Cuplurile redox din semireacțiile expuse anterior sunt Cu^{2+}/Cu și respectiv Zn^{2+}/Zn .

În general, schema de exprimare este:



Se definește câțul arbitrar de semireacție pentru (8.1) prin relația:

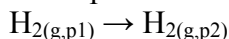
$$Q_{\text{ox/red}} = \frac{a(\text{red})}{a(\text{ox})}, \quad (8.2)$$

în care $a(\text{ox})$ și $a(\text{red})$ sunt *activitățile chimice* ale speciilor ox și red. Activitățile chimice $a(\cdot)$ se corelează cu concentrațiile speciilor $c(\cdot)$ prin intermediul unui coeficient de proporționalitate adimensional γ numit *coeficient de activitate*:

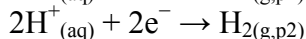
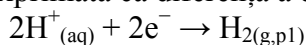
$$a(\cdot) = \gamma(\cdot) \cdot c(\cdot) \quad (8.3)$$

Coeficientul de activitate înglobează contribuția efectelor de temperatură, interacțiune între moleculele de solut, între moleculele de solvat și între cele de solut cu cele de solvat, efecte care fac ca legile care guvernează desfășurarea proceselor chimice și electrochimice să fie corectate prin înlocuirea concentrației cu activitatea [109].

Reacția globală nu trebuie să fie neapărat o reacție redox pentru a fi exprimată prin semireacții. Un exemplu este dilatarea unui gaz:



care poate fi exprimată ca diferența a două reduceri:



unde cuplurile redox sunt în acest caz identice: H^+/H_2 .

Într-o celulă electrochimică (fig. 8.2) procesele de oxidare și de reducere sunt *separate în spațiu*: o reacție are loc în vecinătatea unui electrod iar cealaltă are loc în vecinătatea celuilalt electrod. Electrocul la care are loc oxidarea se numește *anod* și este încărcat pozitiv (+) iar cel la care are loc reducerea se numește *catod* și este încărcat negativ (-):

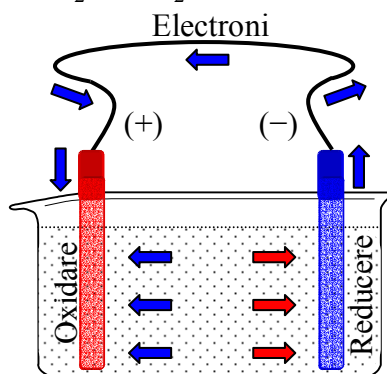
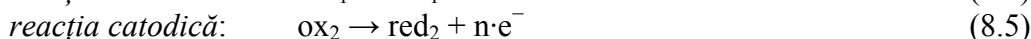
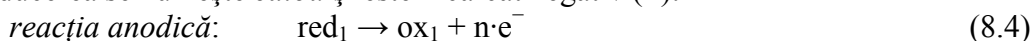


Fig. 8.2. Circulația purtătorilor de sarcină într-o celulă electrochimică și în circuitul exterior

Într-o celulă galvanică anodul are potențial mai mare decât catodul: specia care suferă reducerea ox_2 atrage electronii din anod, astfel rămânând o sarcină pozitivă pe anod (+). La catod, specia care suferă oxidarea red_1 va transfera electroni către catod, rămânând o sarcină negativă pe catod (-).

8.2 Tipuri de electrozi

Un *electrod metal / ion de metal* constă dintr-un metal în contact cu o soluție apoasă a uneia din sărurile sale. Acest tip de electrod se notează:



unde M este metalul și bara verticală desemnează o interfață între două faze.

Un exemplu este $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$. Descrierea electrodului este în ordinea red | ox, opusă ordinii în care se scrie un cuplu electrochimic.

Într-un *electrod de gaz*, un gaz este în echilibru cu soluția ionilor săi, în prezența unui metal inert (fig. 8.3). Metalul inert este adesea Pt și acționează ca o sursă de electroni, dar nu participă la reacție decât prin acțiune *catalitică*.

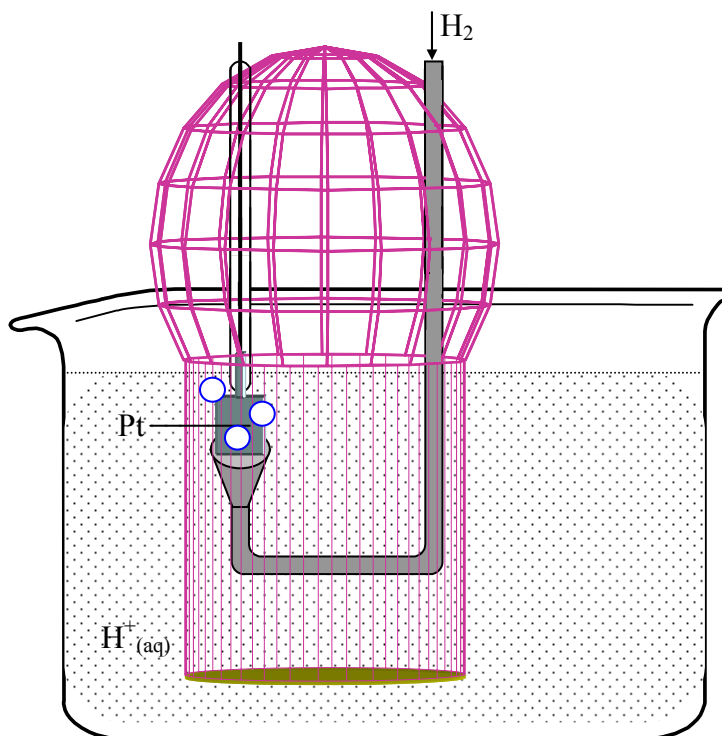
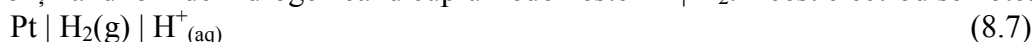
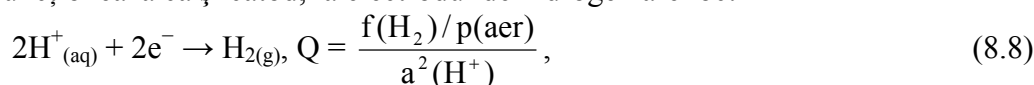


Fig. 8.3. Schema de principiu pentru un electrod de gaz

Un exemplu de electrod de gaz este electrodul de hidrogen, în care se barbotează hidrogen într-o soluție conținând ioni de hidrogen când cuplul redox este $H^+ | H_2$. Acest electrod se notează:



Când funcționează ca și catod, la electrodul de hidrogen are loc:



unde f fugacitatea gazului real care la fel ca și în cazul activității a înlocuiește de această dată presiunea p și este corelată cu aceasta prin:

$$f = \varphi \cdot p, \quad (8.9)$$

unde φ este *coeficientul de fugacitate*, mărime adimensională care depinde de natura gazului, presiune și temperatură.

Ex. 8.1. Să se scrie câțul și semireacția pentru reducerea oxigenului în apă în soluție acidă diluată.

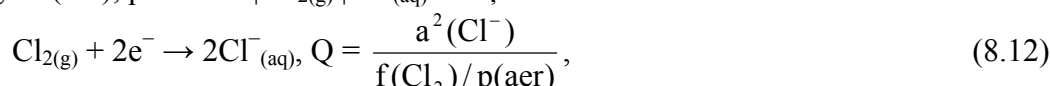
Rezolvare. În soluție acidă O_2 va reacționa cu excesul de ioni H^+ conform:



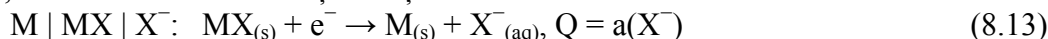
iar în câțul de reacție se ține seama că activitatea apei este 1 (soluție diluată, apă aproape pură) și se aproximează comportarea oxigenului cu comportarea unui gaz ideal, $\varphi(O_2) = 1$:

$$\text{pentru (8.10): } Q = \frac{a^2(H_2O)}{a^4(H^+) \cdot \frac{f(O_2)}{p}} = \frac{p}{a^4(H^+) \cdot p(O_2)} \quad (8.11)$$

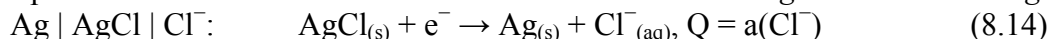
În mod analog cu (8.8), pentru $Pt | Cl_{2(g)} | Cl^-_{(aq)}$ reacția de electrod este:



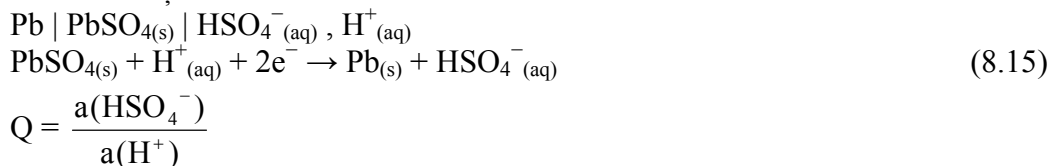
Un electrod metal / sare insolubilă constă dintr-un metal acoperit cu un strat poros de sare insolubilă MX , strat imersat într-o soluție conținând ioni X^- :



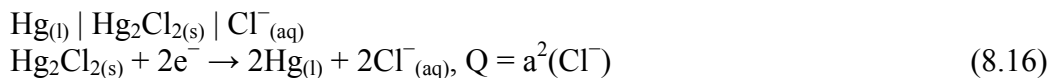
Un exemplu de electrod metal / sare insolubilă este *electrodul de argint / clorură de argint*:



Pentru electrodul plumb / sulfat de plumb al bateriei acid / plumb schema de echilibru, semireacția și câțul de reacție sunt date de:



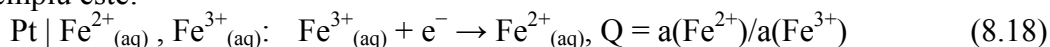
Pentru electrodul de calomel schema de echilibru, semireacția și câțul de reacție sunt date de:



Un *electrod redox* este un electrod în care o specie stabilește echilibru între două stări de oxidare. De obicei în construcția acestui electrod intră și un conductor metalic inert care intră în schema celulei:



Un exemplu este:



8.3 Celule galvanice

Cea mai simplă celulă galvanică are un singur electrolit comun pentru ambii electrozi și poate fi creată prin imersarea unui electrod de hidrogen (fig. 8.3) și a unui electrod de argint / clorură de argint într-o soluție de acid clorhidric (fig. 8.4). Cel mai frecvent se folosesc celule galvanice în care electrozii se imersează în electroliți diferiți. Un exemplu în acest sens este pila Daniel în care se stabilesc cuplurile Cu^{2+}/Cu și Zn^{2+}/Zn (fig. 8.5).

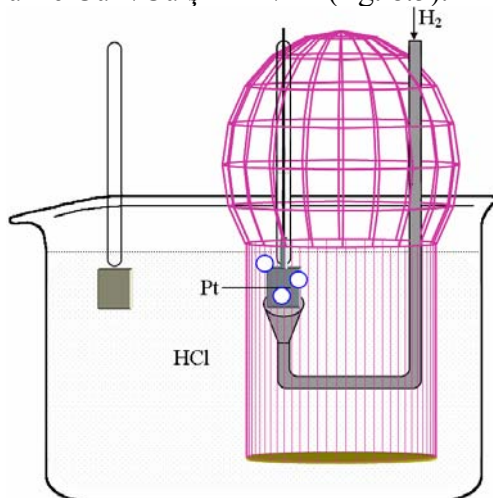


Fig. 8.4. Celulă galvanică cu electrolit comun

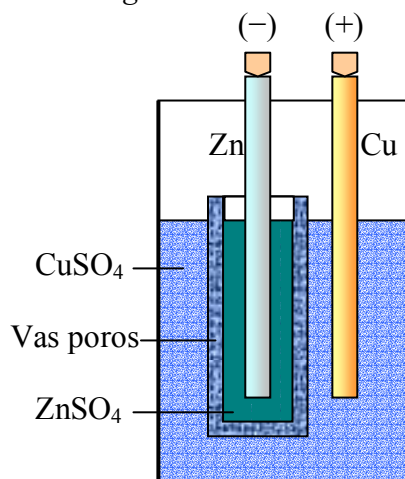


Fig. 8.5. O variantă a pilei Daniel

Într-o *pilă de concentrație de electrolit* compartimentele electrozilor sunt identice dar conțin electrolitul la concentrații diferite (fig. 8.6).

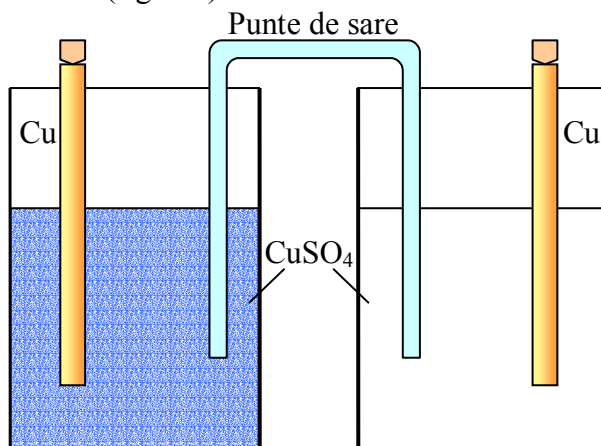


Fig. 8.6. *Pilă de concentrație de electrolit*

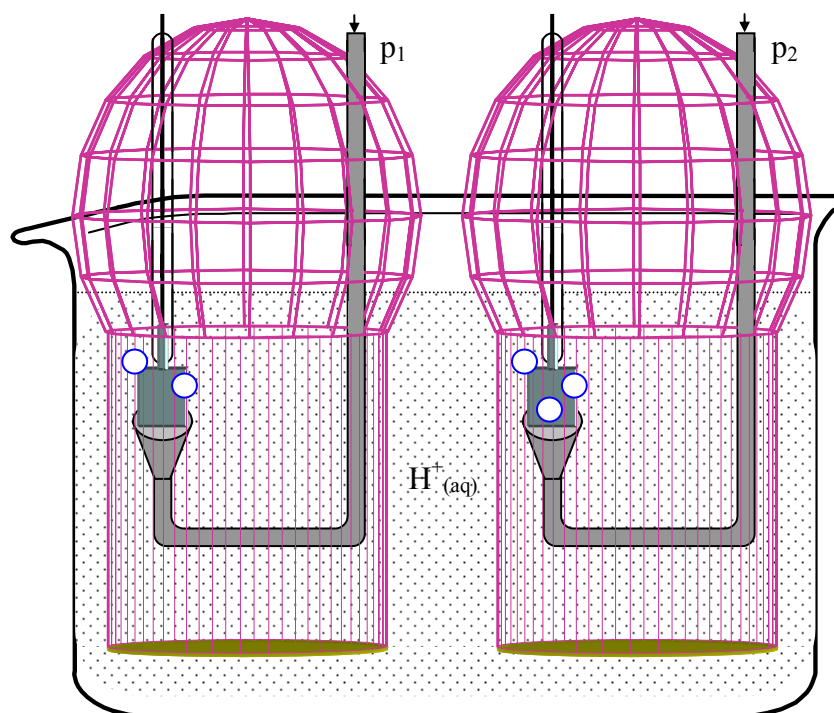
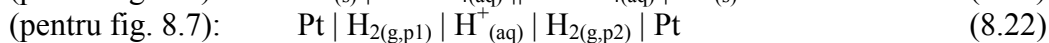
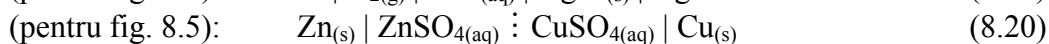
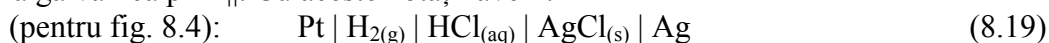


Fig. 8.7. *Pilă de concentrație de electrod*

Într-o *pilă de concentrație de electrod* electrozii au concentrații diferite, fie că sunt electrozi de gaz ce funcționează la presiuni diferite fie că sunt *amalgame* (soluții în care solventul este Hg) de concentrații diferite (fig. 8.7).

În cazul în care în *pila galvanică* sunt doi sau mai mulți electroliți în contact între aceștia se stabilește un *potențial de joncțiune* suplimentar și se notează în *pila galvanică* prin \cdot . Dacă contactul se face printr-o *punte de sare* se presupune că s-a eliminat potențialul de joncțiune și se notează acest fapt în *pila galvanică* prin \parallel . Cu aceste notații avem:



Expresia analitică a potențialului unei celule se obține din energia *Gibbs de reacție* [110].

Potențialul unei celule E se corelează cu energia Gibbs de reacție $\Delta_r G$ prin intermediul *constantei lui Faraday*, F :

$$-n \cdot F \cdot E = \Delta_r G, \quad (8.23)$$

unde n numărul de electroni schimbați în reacție și constanta lui Faraday este sarcina electrică aflată într-un mol de electroni:

$$F = |e^-| \cdot N_A = 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (8.24)$$

Uzual se face notația:

$$E^0 = - \frac{\Delta_r G^0}{n \cdot F} \quad (8.25)$$

unde $\Delta_r G^0$ este energia Gibbs în condiții standard și E^0 potențialul standard.

Dependența de temperatura T a potențialului se obține din relația de dependență a energiei Gibbs de reacție de temperatură:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln(Q), \quad Q = \prod_i a_i^{n_i}, \quad (8.26)$$

unde n_i sunt contribuțiile molare ale speciilor la reacție, a_i activitățile acestora, R constanta gazelor. Înlocuind (8.23) și (8.25) în (8.26) se obține:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln(Q), \quad (8.27)$$

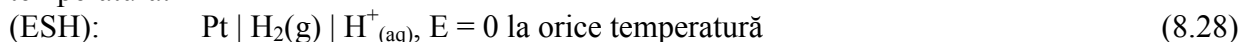
unde Q are aceeași semnificație a cântului de reacție.

8.4 Potențiale standard

Relația (8.27) permite exprimarea potențialelor la o temperatură T în funcție de potențialul în condiții standard ($T_s = 298 \text{ K}$ și $p_s = 10^5 \text{ Pa}$).

Întrucât măsurarea de potențial presupune 2 electrozi, a fost necesară alegerea unei referințe față de care să se raporteze potențialele tuturor cuplurilor electrochimice.

Convențional, electrodul de hidrogen (ESH, fig. 8.3) s-a ales referință (standard), la orice temperatură:



Potențialul oricărui cuplu electrochimic se exprimă relativ la cuplul electrodului de hidrogen. Uzual, tabelele de potențiale electrochimice conțin potențialele standard (exprimate în condiții standard).

Una din aplicațiile potențialului standard este și electroliza (fig. 8.8):

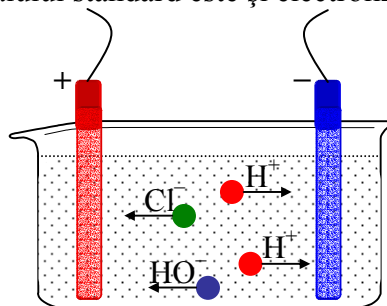


Fig. 8.8. Electroliza soluției apoase de HCl

Tabel 8.1. Potențiale standard la 298 K

$E^0(\text{V})$	Reacția
+2.87	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$
+2.00	$\text{Ag}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq})$
+1.68	$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$
+1.61	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$
+1.51	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.50	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$
+1.41	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+(\text{aq})$
+1.36	$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$
+1.23	$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.20	$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s})$
+1.09	$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$

+0.99	$\text{Pd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}_{(\text{s})}$
+0.80	$\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
+0.52	$\text{Cu}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$
+0.22	$\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$
+0.15	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{+}_{(\text{aq})}$
+0.07	$\text{AgBr}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$
0.000	$2\text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$
-0.13	$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$
-0.15	$\text{AgI}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$
-1.66	$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$
-1.80	$\text{U}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}_{(\text{s})}$
-2.07	$\text{AlF}_6^{3-}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})} + 6\text{F}^{-}_{(\text{aq})}$
-2.25	$\text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^{-}_{(\text{aq})}$
-2.33	$\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}_{(\text{s})}$
-2.37	$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$
-2.71	$\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$
-2.87	$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}$
-2.90	$\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}_{(\text{s})}$
-2.91	$\text{Cs}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}_{(\text{s})}$
-2.93	$\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{K}_{(\text{s})}$
-3.03	$\text{Li}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$

Tabelul 8.1 conține câteva valori ale potențialelor standard. Acestea pot fi folosite pentru a calcula potențialul oricărei celule electrochimice, operând cu valorile tabelate prin diferență.

8.5 Serii electrochimice

Una din consecințele datelor prezentate în tabelul 8.1 este posibilitatea ordonării elementelor în funcție de potențialul lor de reducere standard. Dacă aplicăm o astfel de ordonare pentru metale, de la starea de oxidare uzuală a acestora la starea neutră electric se obține seria activității electrochimice a metalelor. O astfel de serie este redată în fig. 8.8.

Au	Pt	Ag	Hg	Cu	(H)	Pb	Sn	Ni	Fe	Zn	Cr	Al	Mg	Na	Ca	K
----	----	----	----	----	-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---

Fig. 8.9. Seria activității electrochimice pentru câteva metale uzuale

De exemplu, $E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.76\text{V} < +0.34 = E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu})$ deci Zn are o tendință termodinamică de a reduce Cu^{2+} și este de așteptat ca reacția:



să aibă loc.

Măsura cantitativă a desfășurării reacției este dată de constanta de echilibru K. Când reacția a atins echilibrul, $K = Q$ și considerând pila galvanică care funcționează pe baza reacției, aceasta la echilibru are diferența de potențial $E = 0$ între electrozi.

Înlocuind:

$$K = Q, E = 0 \quad (8.30)$$

în (8.27) se obține:

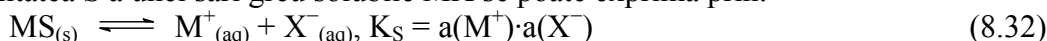
$$\ln(K) = \frac{n \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T} \quad (8.31)$$

Relația (8.31) permite să se calculeze contantele de echilibru din potențialele standard.

De exemplu pentru (8.29) potențialul standard se obține (pe baza tabelului 8.1) ca fiind $E = E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = 1.1\text{V}$, de unde $\ln(K) = 85.6$, $K = 1.5 \cdot 10^{37} \gg 1$ și reacția are loc practic complet.

8.6 Exprimarea solubilității din date electrochimice

Solubilitatea S a unei sări greu solubile MX se poate exprima prin:



unde constanta K_S se numește *constantă de solubilitate*.

Trebuie să exprimăm K_S printr-o mărime adimensională, fie aceasta K_S care apoi să o corelăm cu (8.31) trebuie să exprimăm activitățile relative ale ionilor în soluție. Putem face aceasta raportând activitatea fiecărui ion la activitatea sării solide (care este 1):

$$K_S = \frac{a(M^+) \cdot a(X^-)}{a(MS)} \quad (8.33)$$

Dacă în soluție ionii M^+ și X^- sunt generați numai de echilibrul (8.32) și dacă echilibrul este puternic deplasat spre stânga astfel încât $\gamma(M^+) \approx 1 \approx \gamma(X^-)$ atunci se pot exprima activitățile în funcție de concentrația S a ionilor și activitatea sării în funcție de concentrația m a sării insolubile:

$$a(M^+) = a(X^-) = S, a(MS) = m = 1 \quad (8.34)$$

și relația (8.33) devine:

$$K_S = S^2/m^2 \quad (8.35)$$

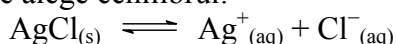
de unde, corelat cu (8.32) se obține solubilitatea S :

$$S = m \cdot \sqrt{e^{\frac{n \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}}} = m \cdot e^{\frac{n \cdot F \cdot E^0}{2 \cdot R \cdot T}} \quad (8.36)$$

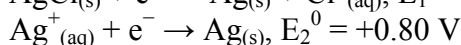
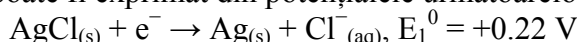
Prezența lui $m = 1$ în relația (8.36) arată modul de exprimare al unităților de măsură pentru solubilitatea S , care depinde de alegerea unităților pentru mărimea m .

Astfel, dacă m este o concentrație molară, atunci și S este tot o concentrație molară.

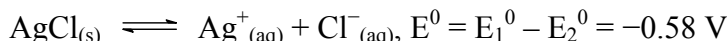
Dacă se alege echilibrul:



atunci acesta poate fi exprimat din potențialele următoarelor două semireacții:



și rezultă:



Înlocuind în (8.36) rezultă $\ln(K_S) = -23$ deci $K_S = 1.8 \cdot 10^{-10}$ și $S = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

8.7 Exprimarea pH-ului din potențialul electrochimic

Electrodul de hidrogen (fig. 8.3) ne permite să corelăm pH-ul cu potențialul electrochimic. Astfel, din (8.8) cu ajutorul unei referințe convenabile se poate folosi (8.27), când rezultă:

$$\frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a^2(H^+)}{f(H_2) \cdot p(aer)} = E(H^+/H_2) - E^0(H^+/H_2) + E(\text{ref}) - E^0(\text{ref})$$

Dacă se ține seama că $E^0(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$ și se aproximează $p(aer) = 1 = f(H_2)$ atunci se obține:

$$\frac{RT}{F} \cdot \ln(a(H^+)) = E(H^+/H_2) + E(\text{ref}) - E^0(\text{ref}) \quad (8.37)$$

de unde, ținând seama că $\ln(a) = \ln(10) \cdot \lg(a)$ se obține:

$$\text{pH} = -\lg(a(H^+)) = - \frac{E(H^+/H_2) + E(\text{ref}) - E^0(\text{ref})}{\ln(10)} \cdot \frac{F}{RT} \quad (8.38)$$

În plus, dacă temperatura este temperatura standard și ionul de clor nu este prezent în amestecul al cărui pH îl determinăm, $E(\text{ref}) = E^0(\text{ref})$ și $RT/F = 25.62 \text{ mV}$ astfel încât $E(H^+/H_2) = -\text{pH} \cdot 59.16 \text{ mV}$.

Anexe

Constante universale

Mărime	Simbol	Valoare	Unitate de măsură
viteza luminii în vid	c	$2.99792458 \cdot 10^8$	ms^{-1}
sarcina elementară	e	$1.602177 \cdot 10^{-19}$	A·s
constanta Faraday	$F=N_A e$	$9.6485 \cdot 10^4$	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
constanta Boltzmann	k	$1.38066 \cdot 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
constanta gazelor ideale Rydberg	$R=N_A k$	8.31451	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
constanta Planck	h	$6.62608 \cdot 10^{-34}$	J·s
numărul lui Avogadro	N_A	$6.02214 \cdot 10^{23}$	Mol^{-1}
unitatea atomică de masă	u	$1.66054 \cdot 10^{-27}$	Kg
masa electronului	m_e	$9.10939 \cdot 10^{-31}$	kg
masa protonului	m_p	$1.67262 \cdot 10^{-27}$	kg
masa neutronului	m_n	$1.67493 \cdot 10^{-27}$	kg
permitivitatea vidului	ϵ_0	$8.85419 \cdot 10^{-12}$	$\text{A}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
permeabilitatea vidului	μ_0	$4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$	$\text{J} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{m}^{-1}$
raza Bohr	a_0	$5.29177 \cdot 10^{-11}$	m
constanta structurii fine	$\alpha = \mu_0 e^2 c / 2h$	$7.29735 \cdot 10^{-3}$	-
constanta Rydberg R_∞	$R_\infty = m_e e^4 / 8h^3 c \epsilon_0^2$	$1.09737 \cdot 10^5$	cm^{-1}
acelerația gravitațională standard	g	9.80665	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
constanta gravitațională	G	$6.67259 \cdot 10^{-11}$	$\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$

Domeniile de frecvență ale radiațiilor și legătura cu substanța

mișcări	tipul radiației		λ
rotație moleculară	radio		$>1\text{m}$
	microunde		1m 1mm
	infraroșu îndepărtat		10^{-3}m 10^{-5}m
vibrație moleculară	infraroșu apropiat		$10^{-6}\text{m} = 1\mu\text{m}$ 700nm
	roșu verde violet	vizibil	700-620nm 560-510nm 450-400
excitare electronică	ultraviolet		10^{-7}m
	ultraviolet de vid		10^{-8}m
excitarea miezului electronic	raze X		$10^{-9}\text{m} = 1\text{nm}$ $10^{-10}\text{m} = 1\text{Å}$ 10^{-11}m
	raze γ		$10^{-12}\text{m} = 1\text{pm}$ $10^{-12}-10^{-13}\text{m}$
	raze cosmice		$<10^{-14}\text{m}$

Electronegativitatea elementelor

Conform definiției date de *Oxford Paperback Encyclopedia*⁶:

⁶ Oxford Paperback Encyclopedia, Oxford University Press, <http://www.xrefer.com/>, /entry/214768

"electronegativitatea este o măsură a abilității unui element de a acapara electroni." și "cel mai electronegativ element este Fluorul iar cel mai puțin este Cesiul". Nu există o metodă de măsurare și formulă unică care să dea expresia electronegativității (elng), există însă mai multe scări de elng calculate pe baza altor mărimi măsurabile, cum ar fi potențialul de ionizare sau afinitatea pentru electron.⁷ Diferite valori calculate pentru elng elementelor se pot găsi pe Internet, unele dintre ele prezentate direct în sistemul periodic al elementelor⁸⁻¹⁰. În tabelul următor sunt redată valori ale elng calculate pe baza scării de elng a lui Pauli:¹¹

Atom	Elng	Atom	Elng	Atom	Elng	Atom	Elng	Atom	Elng
Ac	1.1	Cl	3	Ir	2.2	Pb	1.9	Sr	1
Ag	1.9	Co	1.9	K	0.8	Pd	2.2	Ta	1.5
Al	1.5	Cr	1.6	La-Lu	1.0-1.2	Po	2	Tc	1.9
Ar	2.2	Cu	1.9	Li	1	Pt	2.2	Te	2.1
As	2	Cs	0.7	Mg	1.2	Ra	0.9	Th	1.3
At	2.2	F	4	Mn	1.5	Rb	0.8	Ti	1.5
Au	2.4	Fe	1.8	Mo	1.8	Re	1.9	Tl	1.8
B	2	Fr	0.7	N	3	Rh	2.2	U	1.4
Ba	0.9	Ga	1.6	Na	0.9	Ru	2.2	V	1.6
Be	1.5	Ge	1.8	Nb	1.6	S	2.5	W	1.7
Bi	1.9	H	2.1	Np-No	1.4-1.3	Sb	1.9	Y	1.2
Br	2.8	Hf	1.3	O	3.5	Sc	1.3	Zn	1.6
C	2.5	Hg	1.9	Os	2.2	Se	2.4	Zr	1.4
Ca	1	I	2.5	P	2.1	Si	1.8		
Cd	1.7	In	1.7	Pa	1.4	Sn	1.8		

Referințe

- [1] Solak H. H. et al., *Measurement of strain in Al-Cu interconnect lines with x-ray microdiffraction*, Journal of Applied Physics, 86, 884, 15 July 1999.
- [2] Joyce Michael A., Fraser Marie E., James Michael N. G., Bridger William A., and Wolodko William T., *ADP-Binding Site of Escherichia coli Succinyl-CoA Synthetase Revealed by X-ray Crystallography*, p. 17-25, Biochemistry, Volume 39, Issue 1, January 11, 2000.
- [3] Clausen Tim, Schlegel Anja, Peist Ralf, Schneider Eva, Steegborn Clemens, Chang Yuh-Shin, Haase Andrea, Bourenkov Gleb P., Bartunik Hans D., and Winfried B., *X-ray structure of MalY from Escherichia coli: a pyridoxal 5'-phosphate-dependent enzyme acting as a modulator in mal gene expression*; EMBO J., 19, p. 831-842, 2000.
- [4] Ishikawa Kohki, Mihara Yasuhiro, Gondoh Keiko, Suzuki Ei-ichiro, and Asano Yasuhisa, *X-ray structures of a novel acid phosphatase from Escherichia blattae and its complex with the transition-state analog molybdate*; EMBO J., 19, p. 2412-2423, 2000.
- [5] Shewchuk Lisa, Hassell Anne, Wisely Bruce, Rocque Warren, Holmes William, Veal James, and Kuyper Lee F., *Binding Mode of the 4-Anilinoquinazoline Class of Protein Kinase Inhibitor: X-ray Crystallographic Studies of 4-Anilinoquinazolines Bound to Cyclin-Dependent Kinase 2 and p38 Kinase*, Journal of Medicinal Chemistry, p. 133-138, Volume 43, Issue 1, January 13, 2000.
- [6] Chakraborty Debashis, Chandrasekhar Vadapalli, Bhattacharjee Manish, Krätzner Ralph, Roesky Herbert W., Noltemeyer Mathias, and Schmidt Hans-Georg, *Metal Alkoxides as Versatile Precursors for Group 4 Phosphonates: Synthesis and X-ray Structure of a Novel Organosoluble Zirconium Phosphonate*, Inorganic Chemistry, p. 23-26, Volume 39, Issue 1, January 10, 2000.

⁷ Wikipedia, The Free Enciclopedia, <http://www.wikipedia.org/wiki/Electronegativity>

⁸ <http://www.phs.princeton.k12.oh.us/departments/science/ldusch/electronegativity.htm>

⁹ <http://stjohns-chs.org/science/genchem/tables/electronegativities.html>

¹⁰ <http://www.webelements.com/webelements/properties/text/image-flash/electroneg-allen.html>

¹¹ <http://www.ticalc.org/archives/files/fileinfo/190/19049.html>

- [7] Gabelnick Aaron M., Capitano Adam T., Kane Sean M., Gland John L., and Fischer Daniel A., *Propylene Oxidation Mechanisms and Intermediates Using in Situ Soft X-ray Fluorescence Methods on the Pt(III) Surface*, Journal of the American Chemical Society, p. 143-149, Volume 122, Issue 1, January 12, 2000.
- [8] Solak H. H. et al., *Measurement of strain in Al-Cu interconnect lines with x-ray microdiffraction*, Journal of Applied Physics, 86, 884, 15 July 1999.
- [9] Steger-Hartmann T., Länge R., Schweinfurth H., *Environmental Risk Assessment for the Widely Used Iodinated X-Ray Contrast Agent Iopromide (Ultravist)*, American Society, EESA, p. 274-281, Volume 42, Issue 3.
- [10] Chapman Wendy Webber, Fizman Marcelo, Chapman Brian E., Haug Peter J., *A Comparison of Classification Algorithms to Automatically Identify Chest X-Ray Reports That Support Pneumonia*, American Society, JBIN, p. 4-14, Volume 34, Issue 1.
- [11] Venezia A. M., Liotta L. F., Deganello G., Schay Z., Gucci L., *Characterization of Pumice-Supported Ag-Pd and Cu-Pd Bimetallic Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and X-Ray Diffraction*, American Society, JCAT, p. 449-455, Volume 182, Issue 2.
- [12] Ohno Youichi, *The Scanning-Tunneling Microscopy, the X-Ray Photoelectron Spectroscopy, the Inner-Shell-Electron Energy-Loss Spectroscopy Studies of $M\text{Te}_2$ and $M_3\text{SiTe}_6$ ($M=\text{Nb}$ and Ta)*, American Society, JSSC, p. 63-73, Volume 142, Issue 1.
- [13] Johnson Daniel J. D., Nugent Philip G., Tuddenham Edward G. D., Harlos Karl, Kemball-Cook Geoffrey, *Crystallization and Preliminary X-Ray Analysis of Active Site-Inhibited Human Coagulation Factor VIIa (des-Gla)*, American Society, JSBI, p. 90-93, Volume 125, Issue 1.
- [14] Jackson Togwell A., West M. Marcia, and Leppard Gary G., *Accumulation of Heavy Metals by Individually Analyzed Bacterial Cells and Associated Nonliving Material in Polluted Lake Sediments*, Environmental Science & Technology, p. 3795-3801, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [15] Bishop Gary A., Stedman Donald H., Hektner Mary, Ray John D., *An In-Use Snowmobile Emission Survey in Yellowstone National Park*, Environmental Science & Technology, p. 3924-3926, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [16] Fernández Pilar, Vilanova Rosa M., and Grimalt Joan O., *Sediment Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European High Altitude Mountain Lakes*, Environmental Science & Technology, p. 3716-3722, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [17] Taran Y. A., Fischer T. P., Cienfuegos E. and Morales P., *Geochemistry of hydrothermal fluids from an intraplate ocean island: Everman volcano, Socorro Island, Mexico*, Chemical Geology, p. 51-63, Volume 188, Issues 1-2, 30 August 2002.
- [18] Aleinikoff John N., Wintsch Robert P., Fanning Mark C. and Dorais Michael J., *U-Pb geochronology of zircon and polygenetic titanite from the Glastonbury Complex, Connecticut, USA: an integrated SEM, EMPA, TIMS, and SHRIMP study*, p. 125-147, Volume 188, Issues 1-2, 30 August 2002.
- [19] Shi Ji Ping and Harrison Roy M., *Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution*, Environmental Science & Technology, p. 3730-3736, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [20] Haefliger Olivier P., Bucheli Thomas D., and Zenobi Renato, *Comment on "Real-Time Characterization of the Organic Composition and Size of Individual Diesel Engine Smoke Particles"*, Environmental Science & Technology, p. 3932-3932, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [21] Reilly Peter T. A., Gieray Rainer A., Whitten William B., and Ramsey J. Michael, *Response to Comment on "Real-Time Characterization of the Organic Composition and Size of Individual Diesel Engine Smoke Particles"*, Environmental Science & Technology, p. 3933-3934, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [22] Swackhamer Deborah L., Schottler Shawn, and Pearson Roger F., *Air-Water Exchange and Mass Balance of Toxaphene in the Great Lakes*, Environmental Science & Technology, p. 3864-3872, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [23] Wehner B., Bond T. C., Birmili W., Heintzenberg J., Wiedensohler A., and Charlson R. J., *Climate-Relevant Particulate Emission Characteristics of a Coal Fired Heating Plant*, Environmental Science & Technology, p. 3881-3886, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [24] Emmrich Monika, *Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of 2,4,6-Trinitrotoluene in Aqueous Solution and Highly Contaminated Soils*, Environmental Science & Technology, p. 3802-3805, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.

- [25] Paulson Anthony J., Balistreri Laurie, *Modeling Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn in Acidic Groundwater during Neutralization by Ambient Surface Waters and Groundwaters*, Environmental Science & Technology, p. 3850-3856, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [26] Bond T. C., Bussemer M., Wehner B., Keller S., Charlson R. J., and Heintzenberg J., *Light Absorption by Primary Particle Emissions from a Lignite Burning Plant*, Environmental Science & Technology, p. 3887-3891, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [27] Gallego-Juárez Juan A., Riera-Franco De Sarabia Enrique, Rodríguez-Corral German, Hoffmann Thomas L., Gálvez-Moraleda Juan C., Rodríguez-Maroto Jesus J., Gómez-Moreno Francisco J., Bahillo-Ruiz Alberto, Martín-Espigares Manuel, Acha Miguel, *Application of Acoustic Agglomeration to Reduce Fine Particle Emissions from Coal Combustion Plants*, Environmental Science & Technology, p. 3843-3849, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [28] Martin Todd M., Gupta Ram B., and Roberts Christopher B., *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, Volume 39, Issue 1, January 4, 2000.
- [29] Mussari Lelia, Postigo Miguel, Lafuente Carlos, Royo Félix M., and Urieta José S., *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, Volume 45, Issue 1, January 13, 2000.
- [30] Dunstan Dave E., Stokes Jason, *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, 2000.
- [31] Devireddy Ramachandra V., Barratt Paul R., Storey Kenneth B., Bischof John C., *Liver Freezing Response of the Freeze-Tolerant Wood Frog, Rana sylvatica, in the Presence and Absence of Glucose. I. Experimental Measurements*, American Society, CRYO, p. 310-326, Volume 38, Issue 4.
- [32] Lau Ka-Sing, Ngai Sze-Man, *Multifractal Measures and a Weak Separation Condition*, American Society, AIMA, p. 45-96, Volume 141, Issue 1.
- [33] Roncin Jean-Yves, Launay Françoise, Bredohl Harald, Dubois Iwan, *The Vacuum Ultraviolet Absorption Bands of the Pink Afterglow Spectrum of Molecular Nitrogen Revisited at High Resolution*, American Society, JMSP, p. 243-249, Volume 194, Issue 2.
- [34] Meng Q., Daniels-Race T., Luo Z., McNeil L. E., *The polarization sensitivity of optical absorption in tensile strained GaAs/InAlAs double quantum wells*, American Society, SPMI, p. 583-590, Volume 25, Issue 4.
- [35] Baldo M.A. et al., *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*, Applied Physics Letters, 75, 4, July 5, 1999.
- [36] Peddle Derek R., Hall Forrest G. and LeDrew Ellsworth F., *Spectral Mixture Analysis and Geometric-Optical Reflectance Modeling of Boreal Forest Biophysical Structure, Remote Sensing of Environment*, p. 288-297, Volume 67, Issue 3, March, 1999.
- [37] Kendrick Brent S., Kerwin Bruce A., Chang Byeong S. and Philo John S., *Online Size-Exclusion High-Performance Liquid Chromatography Light Scattering and Differential Refractometry Methods to Determine Degree of Polymer Conjugation to Proteins and Protein Protein or Protein Ligand Association States*, p. 136-146, Analytical Biochemistry, Volume 299, Issue 2, 15 December, 2001.
- [38] Ortiz T. M., Meyer B. A., and Razani A., *Empirical Correlation of Equilibrium Separation Factors in the Pd-H₂/D₂ System with Temperature and Composition*, Journal of Chemical & Engineering Data, p. 120-123, Volume 45, Issue 1, January 13, 2000.
- [39] Dillingham Mark S., Wigley Dale B., and Webb Martin R., *Demonstration of Unidirectional Single-Stranded DNA Translocation by PcrA Helicase, Measurement of Step Size and Translocation Speed*, Biochemistry, p. 205-212, Volume 39, Issue 1, January 11, 2000.
- [40] Laarhoven Lucas J. J. and Mulder Peter, *α -C-H Bond Strengths in Tetralin and THF: Application of Competition Experiments in Photoacoustic Calorimetry*, The Journal of Physical Chemistry B, p. 73-77, Volume 101, Issue 1, January 2, 1997.
- [41] Mitchell T. E., Hirth J. P. and Misra A., *Apparent activation energy and stress exponent in materials with a high Peierls stress*, p. 1087-1093, Acta Materialia, Volume 50, Issue 5, 14 March, 2002.
- [42] Cedeño Fidel Oscar, Prieto María M., and Xiberta Jorge, *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, Volume 45, Issue 1, January 13, 2000.
- [43] Dai Wenbin, Kojima Kazuo, and Ochi Kenji, *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, 2000.

[44] Paulsen S. C., List E. J., Santschi P. H., *Comment on "In Situ Measurements of Chlorinated Hydrocarbons in the Water Column off the Palos Verdes Peninsula, California"*, Environmental Science & Technology, p. 3927-3928, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.

[45] Sârbu Costel, Jäntschi Lorentz, *Validarea și Evaluarea Statistică a Metodelor Analitice prin Studii Comparative. I. Validarea Metodelor Analitice folosind Analiza de Regresie*, Revista de Chimie, București, p. 19-24, 49(1), 1998.

[46] Nașcu Horea, Jäntschi Lorentz, Hodișan Teodor, Cimpoi Claudia, Câmpan Gabriela, *Some Applications of Statistics in Analytical Chemistry*, Reviews in Analytical Chemistry (Freud Publishing House), p. 409-456, XVIII(6), 1999.

[47] Baker G. L., Gollub J. P., Blackburn J. A., *Inverting chaos: Extracting system parameters from experimental data*, Chaos, p. 528, Vol. 6, No. 4, 1999.

[48] Hatton Angela D. and Gibb Stuart W., *A Technique for the Determination of Trimethylamine-N-oxide in Natural Waters and Biological Media*, Analytical Chemistry, p. 4886-4891, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.

[49] Bailey Nigel J. C., Cooper Paul, Hadfield Stephen T., Lenz Eva M., Lindon John C., Nicholson Jeremy K., Stanley Paul D., Wilson Ian D., Wright Brian, and Taylor Stephen D., *Application of Directly Coupled HPLC-NMR-MS/MS to the Identification of Metabolites of 5-Trifluoromethylpyridone (2-Hydroxy-5-trifluoromethylpyridine) in Hydroponically Grown Plants*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, p. 42-46, Volume 48, Issue 1, January 17, 2000.

[50] Utille Jean-Pierre, Boutron Pierre, *Separation of Racemic from meso-2,3-Butanediol*, American Society, CRYO, p. 398-402, Volume 38, Issue 4.

[51] Oleinikova Maria, Muraviev Dmitri, and Valiente Manuel, *Aqua-Impregnated Resins. 2. Separation of Polyvalent Metal Ions on Iminodiacetic and Polyacrylic Resins Using Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric and Bis(2-ethylhexyl) Dithiophosphoric Acids as Organic Eluents*, Analytical Chemistry, p. 4866-4873, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.

[52] Ishii Yoshiyuki and Ryan Anthony J., *Processing of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) with Epoxy Resin. I. Reaction-Induced Phase Separation*, Macromolecules, p. 158-166, Volume 33, Issue 1, January 11, 2000.

[53] Ungureșan Mihaela, Jäntschi Lorentz, *Desulfuration of Gases. Chemical Methods*, Oradea University Annals, Chemistry Fascicle, p. 19-24, VIII, 2001, ISSN 1224-7626.

[54] Ungureșan Mihaela, Jäntschi Lorentz, Dicu Delia, *Desulfuration of Gases. Electrochemical Methods*, Oradea University Annals, Chemistry Fascicle, p. 25-30, VIII, 2001, ISSN 1224-7626.

[55] Mendes Adélio M. M., Costa Carlos A. V., and Rodrigues Alirio E., *Analysis of Nonisobaric Steps in Nonlinear Bicomponent Pressure Swing Adsorption Systems. Application to Air Separation*, Industrial & Engineering Chemistry Research, p. 138-145, Volume 39, Issue 1, January 4, 2000.

[56] Slawig T., *Domain optimization of a multi-element airfoil using automatic differentiation*, p. 225-237, Advances in Engineering Software, Volume 32, Issue 3, 15 December, 2000.

[57] Davidson Gregg R., *Use of SF₆ to label drilling air in unsaturated, fractured rock studies: risk of over-purging*, p. 1361-1370, Applied Geochemistry, Volume 17, Issue 10, October, 2002.

[58] Liao Chung-Min, Chen Jein-Wen, Chen Jui-Sheng and Liang Huang-Min, *A transfer function model to describe odor causing VOCs transport in a ventilated airspace with mixing/adsorption heterogeneity*, p. 1071-1087, Applied Mathematical Modelling, Volume 25, Issue 12, December, 2001.

[59] Wassenaar Leonard I. and Koehler Geoff, *An On-Line Technique for the Determination of the ¹⁸O and ¹⁷O of Gaseous and Dissolved Oxygen*, Analytical Chemistry, p. 4965-4968, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.

[60] Lu Hongwen, Matsumoto Takashi, and Gratzl Miklós, *Fine Chemical Manipulations of Microscopic Liquid Samples. 2. Consuming and Nonconsuming Schemes*, Analytical Chemistry, p. 4896-4902, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.

[61] Jäntschi Lorentz, Chira Ioan Ovidiu, *Caiet de Lucrări practice de Chimia și Biochimia Poluanților*, U.T. Press, Cluj-Napoca, 113 p., 2000, ISBN 973-9471-46-3.

[62] Kekedy L., *Chimie Analitică Calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1970.

[63] Skoog D. A., Leary J. J., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1992.

[64] Beral Edith, Zapan Mihai, *Chimie anorganică*, Edit. Tehnică, București, 1977.

- [65] Aaserud David J., Prokai Laszlo, and Simonsick William J. Jr., *Gel Permeation Chromatography Coupled to Fourier Transform Mass Spectrometry for Polymer Characterization*, Analytical Chemistry, p. 4793-4799, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.
- [66] Cobzac Simona, Jäntschi Lorentz, Hodișan Teodor, *Separation and Quantitative Determination of Uranium and Thorium from Complex Metallic Matrices by Extraction Chromatography* (with poster), National Conference of Analytical Chemistry, Sept. 24-26, 1998, Piatra Neamț, Romania, abstract published in volume at p. 82.
- [67] Malinowski Janusz J., *Reactive Extraction for Downstream Separation of 1,3-Propanediol*, Biotechnology Progress, p. 76-79, Volume 16, Issue 1, February 4, 2000.
- [68] Cimpoiu Claudia, Jäntschi Lorentz, Hodișan Teodor, *A New Method for Mobile Phase Optimization in High-Performance Thin-Layer Chromatography (HPTLC)*, Journal of Planar Chromatography, p. 191-194, 11(May/June), 1998.
- [69] Cimpoiu Claudia, Jäntschi Lorentz, Hodișan Teodor, *A New Mathematical Model for the Optimization of the Mobile Phase Composition in HPTLC and the Comparison with Other Models*, J. Liq. Chrom. & Rel. Technol., p. 1429-1441, 22(10), 1999.
- [70] Harris D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman, New York, 1991.
- [71] Cappiello A., Famigliani G., Mangani F., Angelino S. Gennaro M. C., *Simultaneous Determination of Acidic and Basic-Neutral Pesticides in Water at ppt Concentration Level by Ion-Interaction Micro-HPLC/MS*, Environmental Science & Technology, p. 3905-3910, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [72] Marquardt Brian J., Vahey Paul G., Synovec Robert E., Burgess Lloyd W., *A Raman Waveguide Detector for Liquid Chromatography*, Analytical Chemistry, p. 4808-4814, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.
- [73] Sander Lane C., Pursch Matthias, and Wise Stephen A., *Shape Selectivity for Constrained Solutes in Reversed-Phase Liquid Chromatography*, Analytical Chemistry p. 4821-4830, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.
- [74] Kotz J. C., Treichel Jr. P., *Chemistry and Chemical Reactivity*, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1996.
- [75] Liteanu C., Gocan S., Bold A., *Separatologie analitică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.
- [76] Giddings J. C., *Dynamics of Chromatography*, Ed. M. Dekker, New York, 1965.
- [77] Cerichelli Giorgio, Mancini Giovanna, *Role of Counterions in the Solubilization of Benzene by Cetyltrimethylammonium Aggregates. A Multinuclear NMR Investigation*, Langmuir, p. 182-187, Volume 16, Issue 1, January 11, 2000.
- [78] Luchetti Luciana, Mancini Giovanna, *NMR Investigation on the Various Aggregates Formed by a Gemini Chiral Surfactant*, Langmuir, p. 161-165, Volume 16, Issue 1, January 11, 2000.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] 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.

- [87] Osegovic John P., Drago Russell S., *Measurement of the Global Acidity of Solid Acids by ^{31}P MAS NMR of Chemisorbed Triethylphosphine Oxide*, The Journal of Physical Chemistry B, p. 147-154, Volume 104, Issue 1, January 13, 2000.
- [88] 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.
- [89] Ylihautala Mika, Vaara Juha, Ingman Petri, Jokisaari Jukka, Diehl Peter, *^{14}N and ^2H NMR Study of the Mesophases of Cetyltrimethylammonium Bromide in Formamide*, The Journal of Physical Chemistry B, p. 32-38, Volume 101, Issue 1, January 2, 1997.
- [90] Schwartz J., *A graduate description of pulse RMN (time domain)*, J. Chem. Edu., 65, 752, 1988.
- [91] Schwartz J., *A graduate description of pulse RMN (time domain)*, J. Chem. Edu., 65, 959, 1988.
- [92] Wink J., *Spin-net relaxation times in ^1H -RMN spectroscopy*, J. Chem. Edu., 66, 810, 1989.
- [93] Sanders J. K. M., Hunter B. K., *Modern NMR spectroscopy*, Oxford University Press, 1987.
- [94] King R. W., Williams K. R., *Fourier transform in chemistry. Part 4. RMN: Bidimensional methods*, J. Chem. Edu., 67, A125, 1990.
- [95] Haworth O., *Special edition of RMN spectroscopy*, Chemistry in Britain, 29, 589, 1993.
- [96] Fyfe Colin A., Lewis Andrew R., *Investigation of the Viability of Solid-State NMR Distance Determinations in Multiple Spin Systems of Unknown Structure*, The Journal of Physical Chemistry B, p. 48-55, Volume 104, Issue 1, January 13, 2000.
- [97] Fuchs Beate and Scheler Ulrich, *Branching and Cross-Linking in Radiation-Modified Poly(tetrafluoroethylene): A Solid-State NMR Investigation*, Macromolecules, p. 120-124, Volume 33, Issue 1, January 11, 2000.
- [98] Ebsworth A. V., Rankin D. W. H., Cradock S., *Structural methods of inorganic chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford, 1992.
- [99] Li Y., Wolters A. M., Malawey P. V., Sweedler J. V., and Webb A. G., *Multiple Solenoidal Microcoil Probes for High-Sensitivity, High-Throughput Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Analytical Chemistry, p. 4815-4820, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.
- [100] Subramanian S., Murugesan R., Devasahayam N., Cook J. A., Afeworki M., Pohida T., Tschudin R. G., Mitchell J. B., Krishna M. C., *High-Speed Data Acquisition System and Receiver Configurations for Time-Domain Radiofrequency Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy and Imaging*, American Society, JMRE, p. 379-388, Volume 137, Issue 2.
- [101] Diudea Mircea, Gutman Ivan, Jäntschi Lorentz, *Molecular Topology*, Nova Science, Huntington, New York, 332 p., 2001, ISBN 1-56072-957-0, <http://www.nexusworld.com/nova/1271.htm>.
- [102] Swart D. J. and Simeonsson J. B., *Development of an Electrothermal Atomization Laser-Excited Atomic Fluorescence Spectrometry Procedure for Direct Measurements of Arsenic in Diluted Serum*, Analytical Chemistry, p. 4951-4955, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.
- [103] Jäntschi Lorentz, Ungureșan Mihaela Ligia, *Capitole Speciale de Chimie pentru Automatică*, U. T. Pres, Cluj-Napoca, 204 p., 2002.
- [104] Atkins P. W., *Tratat de Chimie Fizică*, Ed. Tehnică, București, 1996.
- [105] Charrier-Cougoulic I., Pagnier T., Lucăzeau G., *Raman Spectroscopy of Perovskite-Type $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$* , American Society, JSSC, p. 220-227, Volume 142, Issue 1.
- [106] Pică Elena Maria, Jäntschi Lorentz, *Simulation of Diffusion Equation*, Acta Tehnica Napocensis, series Applied Mathematics and Mechanics, 42(II), p. 47-54, 1999, ISSN 1221-5872.
- [107] Maus Russell G., McDonald Erin M., and Wightman R. Mark, *Imaging of Nonuniform Current Density at Microelectrodes by Electrogenerated Chemiluminescence*, Analytical Chemistry, p. 4944-4950, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.
- [108] Bobacka Johan, *Potential Stability of All-Solid-State Ion-Selective Electrodes Using Conducting Polymers as Ion-to-Electron Transducers*, Analytical Chemistry, p. 4932-4937, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.
- [109] Balnois Eric, Wilkinson Kevin J., Lead Jamie R., and Buffle Jacques, *Atomic Force Microscopy of Humic Substances: Effects of pH and Ionic Strength*, Environmental Science & Technology, p. 3911-3917, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
- [110] Jäntschi Lorentz, Ungureșan Mihaela Ligia, *Chimie Fizică. CINETICĂ ȘI DINAMICĂ MOLECULARĂ*, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca, 159 p., 2001, ISBN 973-9358-71-3.