

Mihaela Ligia UNGUREȘAN

Lorentz JÄNTSCHI

Delia Maria GLIGOR

**APLICAȚII EDUCATIONALE DE
CHIMIE PE CALCULATOR**

CLUJ-NAPOCA

2004

CUPRINS

Prefață.....	1
1. Sistemul periodic al elementelor	5
2. Stoechiometria reacțiilor chimice.....	20
3. Rețele cristaline	29
4. Titrarea acido-bazică	41
5. Radioizotopi	51
6. Calculul entalpiei, entropiei și a entalpiei libere la diferite temperaturi.....	64
7. Echilibre chimice.....	74
8. Cinetica reacțiilor simple și complexe	87
9. Simularea cineticii reacțiilor chimice.....	104
10. Electroforeza.....	116
11. Cromatografie.....	134
12. Analiza spectrelor în infraroșu	149
13. Rezonanța magnetică nucleară și simetria moleculară	163
14. Voltametria ciclică.....	185
15. Semiconductori.....	196
16. Materiale ceramice	207
17. Materiale plastice.....	213
18. Lucrare de sinteză.....	227
19. Bibliografie.....	240

PREFAȚĂ

Chimia este una din științele fundamentale pe care se bazează ingineria și mai ales aplicațiile în acest domeniu.

Cunoștințele de chimie sunt necesare în practica inginerescă, fiind legate în special de domeniul științei și ingineriei materialelor prin aceea că permite o mai ușoară înțelegere a comportamentului acestora în diferite condiții și la diferiți parametri de stare.

Lucrarea „Aplicații educaționale de chimie pe calculator” se dorește a fi o contribuție la perfecționarea instruirii teoretice și practice a studenților sau a oricărui utilizator prin muncă individuală cu calculatorul.

Cartea prezintă modelări matematice și simulări ale unor aplicații practice de laborator care urmăresc programele analitice ale cursurilor de chimie predate la Universitatea Tehnică Cluj-Napoca și Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca, contribuind la aprofundarea acestora.

Conținutul cărții este prezentat într-o manieră modernă, punându-se accent pe tratarea sistemică a conceptelor și mijloacelor specifice chimiei.

Cele 18 lucrări sunt în întregime noi prin conținut și stilul de abordare, putând fi rulate direct de pe paginile web indicate în carte.

Ele sunt adaptate planului de învățământ actual de la cele două instituții de învățământ superior.

Scopul autorilor este de a transmite studenților cunoștințele necesare asimilării considerațiilor teoretice, prelucrării și interpretării rezultatelor experimentale obținute prin simulare precum și verificarea cunoștințelor acumulate pe parcursul realizării acestor experimente, prin teste grilă propuse spre rezolvare.

Cartea permite utilizatorului sau profesorului un sistem de evaluare a cunoștințelor foarte generos.

Primele lucrări se referă la studiul sistemului periodic al elementelor, izotopilor și reacțiilor nucleare, a stoechiometriei ecuațiilor reacțiilor chimice, rețelelor cristaline precum și la metodele analitice de determinare calitativă și cantitativă a ionilor în soluții. În următoarele cinci lucrări sunt concepute programe pentru simularea cineticii și termodinamicii chimice, echilibrului chimic și electroforezei.

Analizele chimice instrumentale sunt desfășurate pe parcursul a patru lucrări: cromatografie, analiza spectrelor în infraroșu, studiul spectrelor de rezonanță magnetică nucleară în corelație cu simetria moleculară și voltametria ciclică. Studiul materialelor semiconductoare, ceramice și plastice au fost abordate în ultimele lucrări.

Cartea se încheie cu o lucrare de sinteză ce permite testarea cunoștințelor acumulate pe parcurs.

Introducerea simulărilor face ca timpul necesar asimilării conceptelor și noțiunilor specifice de analiză să fie scurtat și costurile de exploatare aferente fiecărei metode să fie minime.

De asemenea, numărul mare de posibilități și parametri oferiți de programele utilizate face ca utilizatorii acestora să dobândească flexibilitatea necesară unei analize corecte pe probe cu compoziții sau concentrații necunoscute.

Cele mai importante surse bibliografice precum și adresele de internet ale programelor utilizate în elaborarea cărții sunt prezentate la sfârșitul cărții.

Autorii doresc să mulțumească d-lui Prof. Dr. Chim. Gavril Niac, Prof. Dr. Chim. Ossi Horovitz pentru recenzia cărții și pentru îndrumările date, precum și Drd. Sorana Bolboacă care a realizat programele de calcul pentru lucrările „Echilibre chimice” și „Electroforeza”.

Având convingerea că lucrarea constituie o încercare de tratare modernă a unor experimente chimice de laborator, susceptibilă de completări și îmbunătățiri într-o ediție viitoare, vom fi recunoscători tuturor celor care ne vor comunica sugestiile și observațiile lor asupra întregului material.

Autorii doresc să mulțumească tuturor acelor care au făcut posibilă apariția acestei cărți.

Autorii

„Lucrarea pune în practică o idee interesantă, de a înlocui parțial lucrări practice de laborator cu simulări la calculator. Dincolo de acest obiectiv, materialul permite și un studiu individual teoretic cu ajutorul calculatorului, incluzând și teste de verificare, pentru capitole importante de chimie, cum ar fi structura moleculei, atomului și nucleului, termodinamica chimică, cinetica chimică, electrochimia, metode analitice de bază (cum sunt electroforeza și cromatografia), semiconductorii, materialele ceramice și macromoleculele. În plus oferă un exercițiu util în folosirea unor materiale didactice accesibile pe internet, materiale a căror număr și diversitate crește odată cu trecerea timpului, devenind un instrument de învățare din ce în ce mai mult utilizat, accesibil tuturor și în orice moment.

Este un material complementar valoros pentru aplicațiile practice la disciplina chimie, fără a putea substitui în întregime munca în laborator, dar contribuind la descongestionarea laboratoarelor și la reducerea consumului de substanțe și materiale.

Mai important este însă faptul că familiarizează studenții cu utilizarea siturilor didactice de pe internet, în vederea pregătirii individuale.”

Prof. Cons. Dr. Chim. Gavril Niac

„Lucrarea este o încercare curajoasă de a aduce simularea pe calculator și folosirea Internetului în lucrările curente de laborator ale studenților. Fie că sunt concepute original, fie că sunt preluate din Internet, programele alese și considerațiile teoretice care le însoțesc, permit o abordare nouă și probabil mult mai eficientă – a unor noțiuni de chimie, care trebuie însușite de studenți. Fără a înlocui contactul direct cu substanțele și aparatura chimică, lucrările „pe calculator” îmbogățesc enorm posibilitățile de însușire activă a cunoștințelor și de aplicare a lor.

Apariția acestei cărți este o inițiativă care merită cele mai bune aprecieri și care ar trebui dezvoltată în continuare.”

Prof. Dr. Chim. Ossi Horovitz

1. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

1.1. Considerații teoretice

Ca o expresie sugestivă a legii periodicității, structura sistemului periodic al elementelor alcătuit de Mendeleev a fost imaginată sub diferite forme în decursul timpului.[1, 2]

În forma actuală a sistemului periodic al elementelor, un rol important îl joacă cunoașterea configurației electronice a fiecărui element și în special a electronilor exteriori.[3] Aceasta explică periodicitatea anumitor proprietăți în funcție de numărul atomic Z (raza atomică și ionică, energia de ionizare a atomilor, afinitatea pentru electroni, punctele de topire și de fierbere). De asemenea, există proprietăți care variază continuu, numite proprietăți neperiodice (ca de exemplu, masa atomică). Proprietățile neperiodice ale elementelor sunt determinate de nucleele atomice, în timp ce proprietățile periodice sunt determinate de învelișul de electroni al acestora.

Sistemul periodic al elementelor este format din 110 elemente, distribuite în grupe și perioade, iar în ultimii ani au fost descoperite elementele cu numerele de ordine 111, 112, 114, 116, și 118.

Sistemul periodic utilizat ca principală sursă de documentare în lucrarea de față poate fi găsit la adresa:

http://www.chemsoc.org/viselements/pages/pertable_fla.htm. Pentru fiecare element sunt prezentate cele mai importante proprietăți (descoperire, stare naturală, sursă, utilizare și rol biologic), proprietăți fizice (număr atomic, masă atomică relativă, punct de topire și fierbere, densitate, configurație electronică, afinitate pentru electroni), informații despre izotopi (nuclee, masa lor atomică, răspândirea în natură și durata de viață), energii de ionizare. De asemenea, sunt disponibile alte informații ca entalpia de topire, entalpia de vaporizare și stările de oxidare. Scopul lucrării este utilizarea capacității programului SQL de studiu a sistemului periodic în scop didactic. Sunt prezentate toate întrebările care e necesar a fi utilizate pentru clasificarea elementelor după diferite proprietăți, în scopul obținerii de informații despre proprietățile fizice și chimice, ca și despre capacitatea de combinare a elementelor pentru obținerea de diferiți compuși.

1.2. Echipamente utilizate

Pentru a studia sistemul periodic al elementelor a fost creată o bază de date numită *Periodic* cu un set de două tabele (fig. 1.1). Baza de date este construită să cuprindă toate elementele cu toate proprietățile, pentru a include cât mai multă informație și se găsește la adresa: http://vl.academicdirect.ro/periodic_system/. [4]

Tabelul *System* conține 23 coloane, coloana *Number* fiind cheia principală pentru tabel, iar valoarea sa este dată de numărul atomic Z al

elementului. Informația despre elemente este conținută în rândurile tabelului (tabelul *System* conține 109 rânduri), cu un rând pentru fiecare element. Fiecare dintre coloane conține o proprietate a unui element ca *Mass*, *Melting*, *Boiling*. Tabelul *Extra* conține 23 rânduri și fiecare rând conține unitatea de măsură pentru câte o proprietate conținută în coloana corespunzătoare din tabelul *System*.

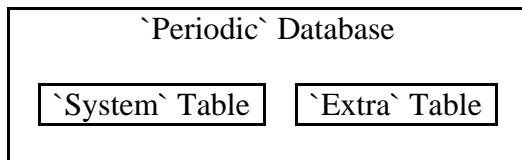


Fig. 1.1: Structura bazei de date *`Periodic`*

A fost format, de asemenea, un set de programe, pentru a crea un sistem de administrare a sistemului periodic al elementelor. Interfața web a fost construită pentru utilizare și utilizarea administratorului. Pentru operații speciale asupra bazei de date *`Periodic`* este suficient programul phpMyAdmin. Tabelul *`System`* din interfața phpMyAdmin, prezentată în fig. 1.2:

Utilizarea sistemului periodic poate conduce la întrebări în baza de date *Periodic* și această sarcină este implementată în programul de față utilizând frazele SQL SELECT.

Un administrator al sistemului periodic poate actualiza baza de date *Periodic* și această sarcină este implementată în programele noastre utilizând frazele SQL UPDATE. Interfața web este protejată cu

parolă pentru administrare și programele noastre verifică parola înainte de începerea administrării sistemului periodic.

În plus, la un moment al creării bazei de date, a fost utilizat un set de fraze SQL INSERT, datorită interfeței protejate cu parolă.

	Field	Type
<input type="checkbox"/>	Discovery	tinytext
<input type="checkbox"/>	Appearance	tinytext
<input type="checkbox"/>	Source	text
<input type="checkbox"/>	Uses	text
<input type="checkbox"/>	Biological	text
<input type="checkbox"/>	General	text
<input checked="" type="checkbox"/>	Number	tinyint(3)
<input type="checkbox"/>	Mass	float
<input type="checkbox"/>	Melting	float
<input type="checkbox"/>	Boiling	float
<input type="checkbox"/>	Density	float
<input type="checkbox"/>	Configuration	varchar(65)
<input type="checkbox"/>	Affinity	float
<input type="checkbox"/>	nuclide	varchar(200)
<input type="checkbox"/>	Atomic	varchar(65)
<input type="checkbox"/>	abundance	varchar(90)
<input type="checkbox"/>	life	varchar(100)
<input type="checkbox"/>	Ionisation	text
<input type="checkbox"/>	Fusion	float
<input type="checkbox"/>	Vaporisation	float
<input type="checkbox"/>	main	varchar(200)
<input type="checkbox"/>	others	varchar(165)
<input type="checkbox"/>	Bonds	text
<input type="checkbox"/>	Symbol	char(3)

Fig. 1.2: Structura tabelului “System”

Programul *index.php* (localizat în directorul *periodic_system*) servește ca interfață principală de intrare în problematica sistemului periodic.

În fig. 1.3 este prezentată interfața de utilizare:

Întrebarea pentru selecțiile din fig. 1.3 este:

```

SELECT `Number`, `Discovery`, `Appearance`, `Source`, `Uses`,
      `Biological`, `Symbol`
FROM `System` WHERE 1 AND (0 OR `Number` = '1' OR `Number` =
      '2' OR `Number` = '3' OR `Number` = '4' OR `Number` = '5' OR
      `Number` = '6' OR `Number` = '7' OR `Number` = '8')
      AND (`Discovery` LIKE '%Cavendish%')

```

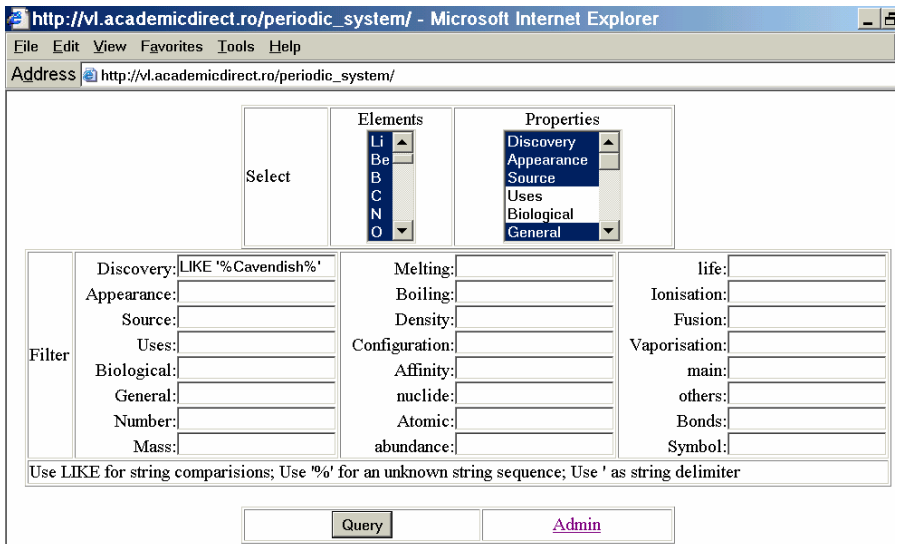


Fig. 1.3: Interfața utilizatorului (definiște selecția și filtrele și pune întrebările)

Întrebările sunt procesate prin intermediul programului *view.php* și sunt expuse în fața rezultatelor paginii, fiind urmate de rezultatele întrebărilor. Independent de alegerea utilizatorului, sunt selectate suplimentar două coloane: `Number` și `Symbol`, după cum se poate vedea în fraza anterioară SELECT.

Informația rezultată este prezentată ca hypertext cu fiecare proprietate (coloana din tabelul “*system*”) cu separator de linie. Pentru o vizualizare mai bună, elementele sunt separate cu o linie orizontală.

Administrarea bazei de date este asigurată prin programul *admin.php*. După cum s-a spus anterior, interfața administratorului este protejată cu parolă (fig. 1.4):

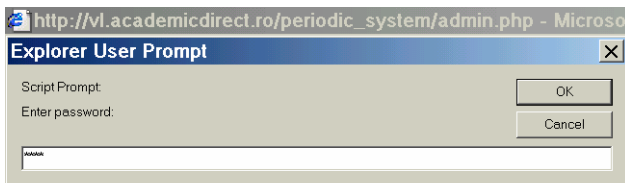


Fig. 1.4: Intrarea în interfața administratorului *admin*

O parolă greșită conduce din nou la apariția utilizatorului de explorare determinat de cutia dialog. Intrarea cu parola corectă *entry* conduce la apariția interfeței *admin* (fig. 1.5).

Interfața *admin* permite vizualizarea proprietății specifice prin tabelul *System* (secțiunea *Browse*) și modificarea proprietății unui element (secțiunea *Modify*).

Programul cu care se realizează actualizarea este *modify.php* și programul cu care se realizează baleierea tabelului *System* este *browse.php*.

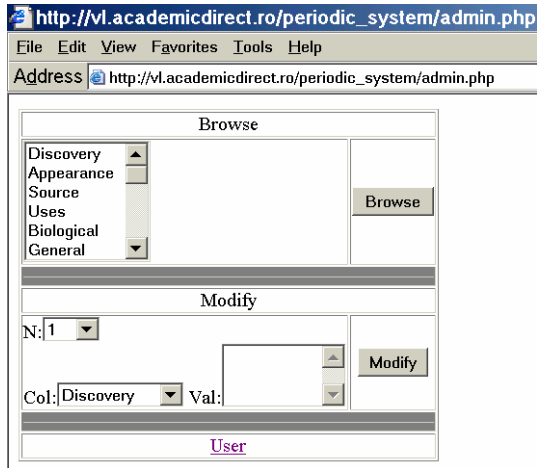


Fig. 1.5: Interfața admin (programul admin.php)

1.3. Algoritmul de lucru

Problemele care apar în utilizarea sistemului periodic în scop didactic sunt complexitatea proprietăților care caracterizează fiecare element și numărul mare de elemente (109).

Pentru aceasta, pentru toate elementele, cheia de control este reprezentată de proprietățile specifice. La începutul studiului sistemului periodic, trebuie afișată o listă cu toate elementele și toate proprietățile. Pentru a realiza aceasta, este suficientă comanda SELECT:

```
SELECT * FROM `System` WHERE 1
```

Aceasta se obține din interfața de utilizare fără nici o selecție a unui element sau proprietăți.

O sarcină ușoară este aceea de-a selecta proprietatea *General* din tabelul *System*, selectând opțiunea *General* din lista Select/Properties (fig. 1.2):

```
SELECT `Number`, `General`, `Symbol` FROM `System` WHERE 1
```

În acest moment tabelul `extra` joacă rolul său. Toate câmpurile conțin extra informația înmagazinată în tabelul `extra`. Coloana *Label* conține numele exact al proprietății din câmpul *field* și coloana *mu* conține unitatea de măsură (dacă există) a proprietății din câmpul *field*. Ca exemplu, un rând din tabelul *extra* arată ca (“*field*”, “*label*”, “*mu*”): (*Affinity*, `Electron Affinity(M-M[⁻])`, “kJ*mol[⁻]1</sup>”). Un exemplu de selecție este:

```
SELECT `Number`, `Mass`, `Melting`, `Boiling`, `Density`,  
`Configuration`, `Symbol` FROM `System`
```

și conduce la un rezultat prezentat în fig. 1.6:

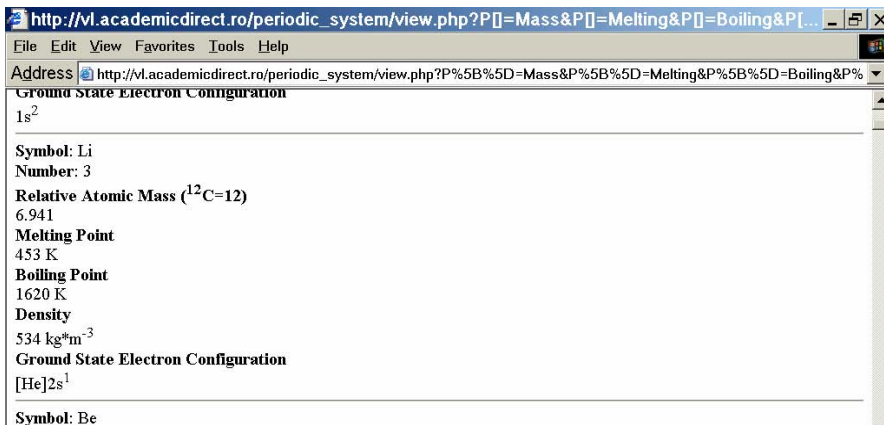


Fig. 1.6: Proprietățile numerice selectate din tabelul `System`

Înainte de începerea prezentării izotopilor, trebuie generată o listă cu nuclee, masa atomică, abundența și durata de viață, ordonată prin numărul și numele elementului care trebuie generat. Selecția este (vezi fig. 1.7):

```
SELECT `nuclide`, `Atomic`, `abundance`, `life`, `Symbol` FROM `System`
```

și va conduce la rezultatul așteptat.

Address http://vl.academicdirect.ro/periodic_system/

Select: Elements: H, He, Li, Be, B, C

Properties: Affinity, **nuclide**, Atomic, abundance, life, Ionisation

Order: Discovery

Filter: Discovery, Appearance, Source, Uses, Biological, General, Number, Mass

Melting, Boiling, Density, Configuration, Affinity, nuclide, Atomic, abundance

life, Ionisation, Fusion, Vapourisation, main, others, Bonds, Symbol

Use LIKE for string comparisons; Use '%' for an unknown string sequence; Use ' as string delimiter

[Query](#) [Admin](#)

Fig. 1.7: Realizarea selecției

Următorul tabel prezintă un set de exemple de utilizare a programului:

Tabelul 1.1. Informații despre proprietățile periodice ale elementelor

Diferite proprietăți ale elementelor, o listă cu energiile de ionizare, entalpia de topire, entalpia de vaporizare, stările	<i>SELECT `Ionisation`, `Fusion`, `Vaporisation`, `Main`, `Others`, `Bonds`, `Symbol` FROM `System` ORDER BY `Number`,</i>
---	--

de oxidare, ordonate prin numărul atomic al elementului și simbolul elementului	<code>`Symbol`</code>
Selectarea elementelor care prezintă cea mai înaltă energie de ionizare pentru primul electron din atom:	<code>SELECT `Number`, `Ionisation`, `Symbol` FROM `System` Where 1 AND (0 OR `Number` = '10' OR `Number` = '18' OR `Number` = '36' OR `Number` = '54' OR `Number` = '86') ORDER BY `Ionisation`</code>
Stabilirea grupei și perioadei Ca, pe baza configurației sale electronice	<code>SELECT `Number`, `Configuration`, `Symbol` FROM `System` Unde 1 ȘI (0 OR `Number` = '20') ORDER BY `Configuration`</code>
Aranjarea elementelor din grupa a VII-a principală în ordinea crescătoare a afinității pentru electron	<code>SELECT `Number`, `Affinity`, `Symbol` FROM `System` WHERE 1 AND (0 OR `Number` = '9' OR `Number` = '17' OR `Number` = '35' OR `Number` = '53') ORDER BY `Affinity`</code>
Aranjarea elementelor din sistemul periodic în ordinea crescătoare a punctului de topire	<code>SELECT `Number`, `Melting`, `Symbol` FROM `System` WHERE 1 ORDER BY `Melting`</code>
Aranjarea elementelor în ordinea crescătoare a densității, pentru a găsi cel mai greu element din sistemul periodic	<code>SELECT `Number`, `Density`, `Symbol` FROM `System` WHERE 1 ORDER BY `Density`</code>
Indicarea configurației electronice pentru elementele din prima perioadă, pentru a stabili numărul grupei principale	<code>SELECT `Number`, `Configuration`, `Symbol` FROM `System` WHERE 1 AND (0 OR `Number` = '3' OR `Number` = '4' OR `Number` =</code>

	<pre>'5' OR `Number` = '6' OR `Number` = '7' OR `Number` = '8' OR `Number` = '9' OR `Number` = '10') ORDER BY `Configuration`</pre>
<p>Pentru a obține informații despre izotopi, este necesară cunoașterea nucleului și valorile masei atomice, abundenței și duratei de viață a izotopilor</p>	<pre>SELECT `Number`, `nuclide`, `Symbol` FROM `System` WHERE 1 AND (0 OR `Number` = '7' OR `Number` = '15' OR `Number` = '33' OR `Number` = '51' OR `Number` = '83') ORDER BY `nuclide` SELECT `Number`, `Atomic`, `Symbol` FROM `System` WHERE 1 AND (0 OR `Number` = '7' OR `Number` = '15' OR `Number` = '33' OR `Number` = '51' OR `Number` = '83') ORDER BY `Atomic` SELECT `Number`, `abundance`, `Symbol` FROM `System` WHERE 1 AND (0 OR `Number` = '7' OR `Number` = '15' OR `Number` = '33' OR `Number` = '51' OR `Number` = '83') ORDER BY `abundance` SELECT `Number`, `life`, `Symbol` FROM `System` WHERE 1 AND (0 OR `Number` = '7' OR `Number` = '15' OR `Number` = '33' OR `Number` = '51' OR `Number` = '83') ORDER BY `life`</pre>

1.4. Interpretarea rezultatelor

Pentru a obține listele necesare, este necesară sugerarea unor întrebări serverului SQL (în cazul nostru MySQL) și extragerea rezultatelor. O soluție este de-a crea o listă cu toate frazele SQL pentru selecție și pentru clasificare, o listă bazată pe proprietatea elementului de-a crea trei cutii de intrare pentru valoarea de start.

Înainte de utilizarea interfeței este nevoie ca utilizatorul să construiască fraze SQL. Prima listă este o listă câmp un mesaj colector, urmat apoi de o listă filtru, criteriile de ordonare, un mesaj, o listă pentru a desena coloanele suplimentare în tabelele rezultate pentru informații, care nu sunt disponibile pentru toate elementele, ca descoperire, rol biologic și alte informații. Pentru filtrare, listele ordonate conțin toate câmpurile din tabelul 'elements', putând fi salvate utilizând o altă frază SQL:

SHOW COLUMNS FROM 'elements' and SHOW TABLES FROM 'System'

1.5. Teste de verificare

1. Selectați elementele care prezintă cea mai înaltă energie de ionizare:

- A. gazele rare;
- B. metalele alcaline;
- C. metalele tranziționale;
- D. lantanidele și actinidele;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Selectați elementele care prezintă cele mai mici raze atomice[5]:

A. gazele rare;

B. metalele alcaline;

C. metalele tranziționale;

D. lantanidele și actinidele;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. Stabiliți grupa și perioada calciului pe baza configurației electronice, știind că $Z = 20$:

A. grupa 13, perioada a 4-a;

B. grupa 2, perioada a 4-a;

C. grupa 2, perioada a 4-a;

D. grupa 1, perioada a 3-a;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

4. Stabiliți numărul de oxidare pentru elementele din grupa a doua:

A. + 2;

B. +1 și + 2;

C. + 1, +2 și + 3;

D. +2 și + 3;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

5. Aranjați elementele din grupa 17 în ordinea crescătoare a afinității pentru electron:

A. Br, Cl, F, I;

- B. I, Br, Cl, F;
- C. Cl, I, F, Br;
- D. F, I, Br, Cl;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Stabiliți caracterul chimic al aluminiului în concordanță cu configurația sa electronică și poziția în sistemul periodic (grupa 13, perioada a 3-a):

- A. nemetalic;
- B. metal tranzițional;
- C. metalic;
- D. gaz rar;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. Selectați câte un element cu starea de oxidare -1 și $+2$ și formați compusul corespunzător:

- A. $MgCl_2$;
- B. $AlCl_3$;
- C. CaO ;
- D. Na_2O ;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. Aranjați hidroxizii elementelor din perioada a treia în ordinea crescătoare a tăriei bazelor:

- A. $Mg(OH)_2$, $NaOH$, $Al(OH)_3$;
- B. $NaOH$, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$;

- C. NaOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃;
- D. Al(OH)₃, Mg(OH)₂, NaOH;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

9. Aranjați oxiacizii elementelor din perioada a treia în ordinea crescătoare a tăriei acizilor oxigenați:

- A. H₃PO₄, H₄SiO₄, H₂SO₄, HClO₄;
- B. H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄, H₄SiO₄;
- C. H₄SiO₄, H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄;
- D. HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄, H₄SiO₄;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. STOECHIOMETRIA REACȚIILOR CHIMICE

2.1. Considerații teoretice

Aproape toate elementele există în natură sub formă de combinații. Excepții în acest caz sunt gazele rare și metalele nobile.[6]

Atât în natură cât și în laborator, substanțele chimice reacționează între ele pentru a forma substanțe mai complexe decât cele inițiale.

Proporțiile în care există elementele în combinații sunt bine definite pe baza numerelor de oxidare ale elementelor. Excepție de la această regulă fac aliajele metalice, în care metalele se pot combina în orice raport pentru a forma soluții solide sau mulți oxizi solizi.[7]

Substanțele au compoziție chimică bine definită. Prin compoziție chimică înțelegem raportul de amestecare al elementelor. Raportul de amestecare al elementelor într-un compus chimic se exprimă prin formula brută. Cunoscând masele atomice ale elementelor, se poate ușor calcula numărul de atomi din fiecare element, în raport cu unul dintre elemente. Se obține astfel formula brută a substanței. Compoziția unei substanțe este întotdeauna caracterizată de formula brută a acesteia.

Informații suplimentare despre compusul chimic oferă formula moleculară, care exprimă numărul de atomi de fiecare fel conținuți într-o moleculă a substanței.

De exemplu, în molecula de apă intră 2 atomi de hidrogen și un atom de oxigen, iar în molecula de hidrogen intră doi atomi de hidrogen.[8]

2.2. Echipamente utilizate

Se vor obține, folosind disponibilitățile unui calculator PC, informații despre stoechiometria ecuațiilor chimice.

Pentru studiul stoechiometriei reacțiilor chimice se va folosi un program software *Atoms, Symbols and Equations* care se găsește la adresa: <http://www.chemistryteaching.com>.[9]

La început, în capitolul 1 și 2 (*Word Equation, Elements and Symbols*) se utilizează simbolurile și denumirea unor compuși chimici simpli. Utilizatorul învață pas cu pas scrierea ecuațiilor unor reacții chimice și poate utiliza „jocul simbolurilor elementelor chimice” conținut în pagina acestui program.

În capitolul 3 (*Valency (Valence) and Formulas*) se învață cum se utilizează ideea de valență precum și sistemul periodic al elementelor, pentru a putea scrie formule chimice pentru anumiți compuși, atât ionici cât și covalenți.

Capitolele 4, 5 și 6 (*Models of Reacting Molecules, Symbol Equations, Constructing Balanced Equations*) dau informații utilizatorului despre ecuațiile reacțiilor chimice (în termeni moleculari) precum și despre egalarea lor. Se simulează interactiv construirea câtorva ecuații ale unor reacții chimice și egalarea lor.

În capitolul 7 (*Formation of Ions*) utilizatorul programului învață stările de oxidare ale unor elemente, ce sunt anionii și cationii precum și modul de alcătuire al unor combinații chimice.

Selectarea ionilor pe ecran pentru construirea a aproximativ 120 de compuși chimici precum și precizarea denumirii și formulei chimice respective sunt prezentate în capitolul 8 (*Ions, Formulas and Equations*).

Secțiunile *Interactive Simulations* și *Reference* sunt disponibile din conținutul meniului principal al programului.

Secțiunea *Reference* poate fi utilizată pentru a observa două sisteme periodice interactive ale elementelor precum și proprietăți ale metalelor.

Secțiunea *Interactive Simulations* arată utilizatorului cum se construiește și se egalează ecuațiile reacțiilor chimice (*Equation Balancer*) și cum se determină formula compușilor ionici (*Formulas of Ionic Compounds*). Cele două simulări fac parte integrantă din procesul de învățare a stoechiometriei reacțiilor chimice.

Se pot modifica opțiunile (*Change Options*), ortografia (*Spelling Preference*), mărimea fonturilor iar rezultatele se pot tipări, utilizatorul obținând un certificat la fiecare final de capitol (*Print certificate*).

Răspunsurile se obțin automat după trei încercări greșite ale utilizatorului.

2.3. Algoritmul de lucru și interpretarea rezultatelor

2.3.1. Se pornește programul pe calea Start/Programs/Atoms, Symbols and Equations (fig. 2.1):

Atoms, Symbols and Equations v4.0 : Unlicensed

File Reference Interactive Simulations Equations for Reactions Game Help

Atoms, Symbols and Equations

Click on a unit title for guided learning; use the menu above for reference.

1. Word Equations
2. Elements and Symbols
3. Valency and Formulas
4. Models of Reacting Molecules
5. Symbol Equations
6. Constructing Balanced Equations
7. Formation of Ions
8. Ions, Formulas and Equations

(Hold the mouse over the unit titles for more details)

CC(C)C

Propane

C₃AH₈A

Information/help **i** Written Work Text Editor **T**

Fig. 2.1: Pagina de prezentare a programului (fereastra cu meniul principal)

2.3.2. Cu ajutorul meniului *File* se poate reveni la fereastra inițială și se poate ieși din program.

2.3.3. Se folosesc meniurile de mai jos pentru a putea vizualiza sistemul periodic al elementelor, proprietățile metalelor (fig. 2.2), egalarea ecuațiilor chimice, formule ale unor compuși chimici (fig. 2.3), tipuri de ecuații ale reacțiilor chimice (fig. 2.4).

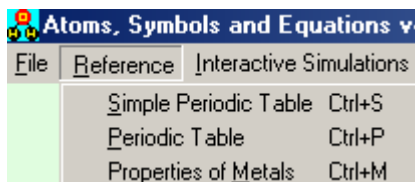


Fig. 2.2: Meniul Reference

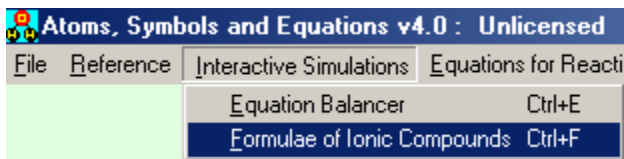


Fig. 2.3: Meniul Interactive Simulation

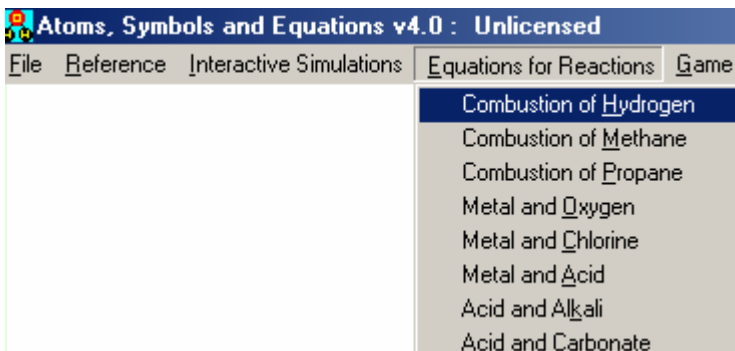


Fig. 2.4: Meniul Equations for Reactions


2.3.4. Se rulează cele opt capitole ale programului, răspunsul corect (sesizat de către utilizator prin apariția culorii verzi) putând da posibilitatea de-a continua rularea programului, iar răspunsul incorect este marcat cu culoarea roșie, reîntorcându-ne la întrebarea inițială. Un astfel de exemplu este prezentat în fig. 2.5.

Atoms, Symbols and Equations v4.0 : Unlicensed


File

Elements i


Elements, like hydrogen, are simple substances that contain only one type of atom.



Hydrogen
atom



Oxygen
atom



Water
molecule

For example, water is not an element since it contains both hydrogen and oxygen atoms.

There are 92 naturally occurring elements (plus a few man made ones) and all the millions of different materials in the world are made using only these elements.

What is the name given to a group of atoms?

(Type your answer and click OK or press 'Enter'.)

The elements are often displayed in a Periodic Table which groups together families of elements with similar properties.

Similar elements are found in the GROUPS or vertical columns of the Periodic Table. Look at it now to answer the questions.

Which metallic element (in mineral form) is found in bones and teeth?


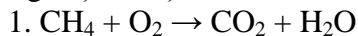


Fig. 2.5: Verificarea cunoștințelor acumulate despre elemente

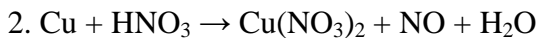
2.4. Teste de verificare

Egalați ecuațiile următoarelor reacții chimice:



A. 1; 2; 2; 1;

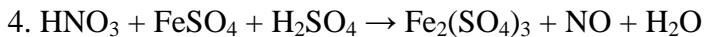
- B. 1; 1; 1; 1;
- C. 2; 1; 1; 2;
- D. 1; 2; 1; 2;
- E. 1; 2; 1; 1.



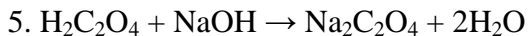
- A. 1; 2; 2; 1; 4;
- B. 3; 1; 3; 1; 3;
- C. 3; 6; 3; 2; 4;
- D. 3; 6; 1; 2; 4;
- E. 3; 8; 3; 2; 4.



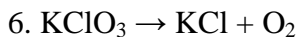
- A. 1; 4; 1; 1; 4; 5;
- B. 1; 8; 1; 1; 4; 5/2;
- C. 2; 16; 2; 2; 4; 5;
- D. 1; 8; 1; 1; 4; 5/2;
- E. 1; 4; 1; 1; 4; 1.



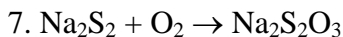
- A. 2; 3; 3; 3; 2; 4;
- B. 2; 6; 3; 3; 2; 2;
- C. 2; 6; 3; 3; 2; 4;
- D. 1; 6; 3; 3; 1; 4;
- E. 1; 6; 3; 3; 1; 2.



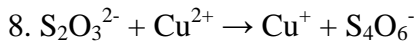
- A. 1; 1; 1; 1;
- B. 1; 2; 1; 1;
- C. 1; 2; 2; 1;
- D. 1; 1; 2; 2;
- E. 1; 2; 1; 2.



- A. 2; 2; 3;
- B. 2; 2; 3/2;
- C. 1; 1; 3;
- D. 1; 1; 6;
- E. 2; 1; 3.

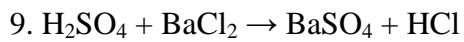


- A. 1; 1; 1;
- B. 2; 3; 2;
- C. 2; 3/2; 2;
- D. 1; 3; 1;
- E. 1; 3; 2.



- A. 2; 1; 1; 1;
- B. 1; 1; 1; 1;
- C. 1; 2; 1; 1;

- D. 1; 2; 1; 2;
- E. 2; 2; 1; 1.



- A. 2; 1; 1; 1;
- B. 1; 1; 1; 2;
- C. 1; 2; 1; 2;
- D. 1; 2; 1; 1;
- E. 2; 2; 1; 1.

3. REȚELE CRISTALINE

3.1. Considerații teoretice

De obicei starea materiei solide este starea cristalină care este caracterizată printr-o regularitate în distribuția particulelor ce alcătuiesc substanța, dar ea poate exista și în stare amorfă.[10]

Substanțele cristaline există sub formă de cristale propriu-zise sau de agregate policristaline (gheața, marmura, majoritatea metalelor).[11] Au o aranjare ordonată a particulelor, în forme geometrice regulate și au un punct de topire caracteristic. Proprietățile fizice variază vectorial (cu direcția) în afară de cele ale substanțelor cristalizate în sistemul cubic. Starea cristalină (regulată) se poate observa cu ochiul liber sau cu ajutorul radiațiilor X.

Conexiunile spațiale ale atomilor și forțele dintre atomi sunt determinantele gradului de perfecțiune, ordinii și simetriei structurii interne a cristalului.

Cristalele pot fi formate din atomi, ioni, molecule sau complecși prin dispunere ordonată și simetrică în spațiu. Ca urmare a ordinii și simetriei structurii interne, sunt simetrice și proprietățile fizice ale cristalelor și formele lor poliedrice exterioare, vizibile cu ochiul liber.

Cristalografia este știința care descrie și interpretează structura și proprietățile *stării condensate* a substanței și legătura acestora cu conexiunile spațiale ale atomilor și forțele dintre atomi.

Ordinea și simetria structurii unui cristal sunt consecințe ale echilibrului dinamic al unui mare număr de forțe și procese.

Acțiunile exterioare cum ar fi câmpul electric, câmpul magnetic, solicitarea mecanică sau adaosul de atomi străini modifică acest echilibru dinamic și în consecință și proprietățile cristalului.[12]

Consecințele ordinii și simetriei structurii sunt omogenitatea, discontinuitatea și anizotropia cristalelor.

Punctele dintr-un cristal au proprietăți diferite (fig. 3.1): într-un punct se află o particulă de un anumit fel (Na^+), în altul o particulă de alt fel (Cl^-), într-un alt punct nu există nici o particulă.

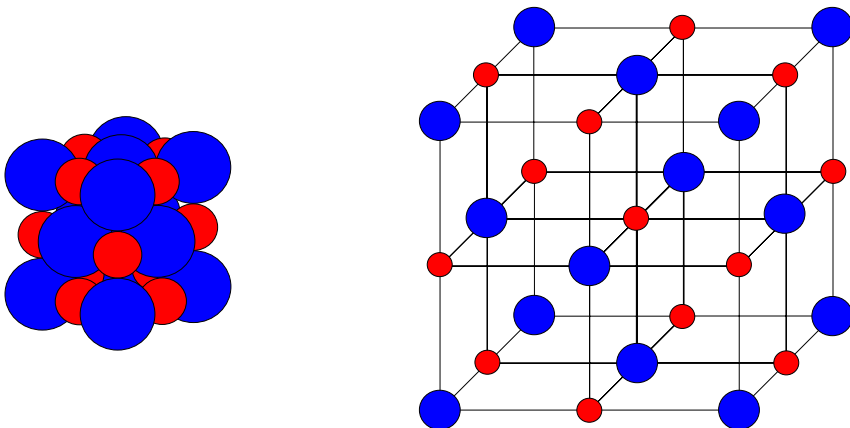


Fig. 3.1: Structura sării geme (NaCl): (a) model; (b) schemă

Cu toate că structura cristalină este *lacunară*, cristalul considerat ca întreg este *omogen*, adică orice parte a sa nu este cu nimic mai bună sau mai rea decât alta.[13]

Considerând o deplasare liniară a unui punct (sursă) până când proprietățile observabile și măsurabile în acel punct devin din nou aceleași, obținem o translație elementară. Una din caracteristicile unei translații elementare este și aceea că ea este cea mai mică translație care determină repetarea proprietăților punctuale. O pereche de translații elementare neparalele definește schema de repetare a punctelor omoloage dintr-un plan. O a 3-a translație elementară necoplanară cu primele 2 generează o rețea tridimensională de puncte omoloage. Constantele celor 3 deplasări elementare se notează de obicei cu a_1 , a_2 și a_3 . Paralelipipedul translațiilor elementare (a_1 , a_2 , a_3) formează *celula elementară*.

Categoriile de cristale se pot împărți în sisteme sau singonii (tabelul 3.1). [14]

Tabelul 3.1: Categoriile, singonii și sisteme în cristale

Categoria	Singonia	Sistemul
Inferioară	Triclinică	Triclinic
	Monoclinică	Monoclinic
	Rombică	Rombic
Medie	Hexagonală	Hexagonal
		Trigonal
	Tetragonală	Tetragonal
Superioară	Cubică	Cubic

3.2. Echipamente utilizate

Programul MATVIS permite reprezentarea unor structuri cristaline ale metalelor și ale materialelor ceramice. El poate fi utilizat în scop didactic, permițând vizualizarea structurii de bază a cristalelor, reprezentarea duratei reale de viață a structurii cristalelor și testarea structurilor care nu există în natură.

Programul poate fi accesat de pe adresa: <http://matvis.htmlplanet.com>. [15]

Structurile sunt clasificate în două categorii: structuri de bază și structuri ale grupelor spațiale. Structurile de bază includ următoarele tipuri: cubică simplă, cubică corp centrat, cubică cu fețe centrate, clorură de sodiu, diamant/blendă, perovskit, spinel, și structuri de tip fluorită (CaF_2).

Structurile din grupele spațiale de simetrie includ 120 structuri din peste 50 grupe spațiale diferite (fig. 3.2).

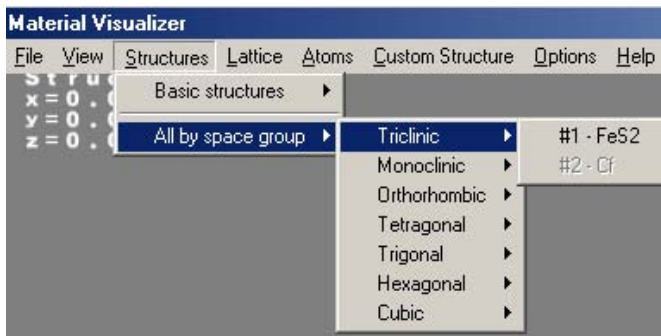


Fig. 3.2: Vizualizarea structurilor cristaline

Toate aceste structuri pot fi mutate, rotite și animate într-un spațiu tridimensional (fig. 3.3). Atât tastatura cât și mouse-ul sunt funcționale. Meniul *window* poate fi afișat și plasat oriunde în ecran pentru a recepționa comenzile mouse-ului.

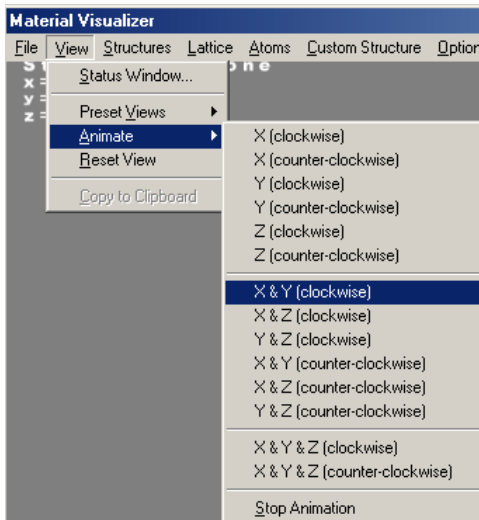


Fig. 3.3: Meniul ferestrei de vizualizare

Programul MATVIS permite alegerea mărimii atomilor. De asemenea, calitatea redării poate fi ajustată pentru a crea sfere mai mult sau mai puțin rotunde. Cea mai bună redare poate produce imagini mai bune pentru captură, dar reduce viteza de procesare.

Alte opțiuni ale programului includ:

- diferite culori pentru atomi de diferite mărimi;
- definirea razei atomilor pentru o structură aleasă (permite flexibilitatea completă în structurile pe care dorim să le reprezentăm);

- reprezentarea unor părți ale structurii;
- mărirea/micșorarea spațiului dintre atomii unei structuri;
- poziționarea surselor de lumină în orice poziție;
- vedere tridimensională 3D;
- reprezentarea planelor cristalografice pe structură; câteva plane au fost pre-definite și noile plane pot fi create pe baza indicelui Miller sau a coordonatelor planului;
- fiecare plan poate fi redat ca opac sau transparent (câteva nivele de transparentță);
- grosimea și culoarea pot fi modificate pentru celula elementară precum și pentru legăturile din structură, configurând viteza de deplasare prin utilizarea tastaturii sau a mouse-ului;

Planele cristalografice pot fi privite în oricare din structurile pre-definite sau obișnuite.

Cutia *SHOW/HIDE PLANES* este simplu de utilizat. Prin selecția planelor se pot prezenta cutiile de verificare. Este de amintit că li se aplică plane diferite structurilor hexagonale și ne-hexagonale.

Cutia dialog *CUSTOM PLANES* permite crearea oricărui plan pe baza indicelui Miller sau a coordonatelor colțurilor planelor. Pentru a crea un plan pe baza indicilor Miller, se utilizează butoanele de modificare a indicilor și se tastează pe butonul *Create*. De asemenea, se poate îndepărta un plan prin selectarea lui și tastând butonul *Delete*. Maximum 10 plane pot fi reprezentate în același timp.

Pentru a adăuga un plan pe baza poziției colțurilor sale, se introduc pe partea dreaptă a cutiei dialog și se aleg 3 sau 4 drepte, depinzând dacă planul este triunghiular sau rectangular. Pe urmă se tastează butonul *Create*.

Pentru a alege tipul de redare al planelor (opac sau transparent) se folosește meniul *OPTIONS >RENDERING SETTINGS*.

În cadrul meniului *Atoms*, se pot defini razele atomice specifice pentru atomii din model. Depinzând de modelul ales, se vor avea două, trei sau chiar patru tipuri diferite de atomi pentru care razele pot fi alese. Se poate mări sau micșora raza prin 0,1 Å.

Pick Atom deschide Sistemul periodic, de unde se alege numele atomilor din structură. Razele trebuie introduse în Angstrom (Å). Pentru fiecare atom, informația necesară este tipul atomului, raza și coordonatele sale. Pentru coordonate negative se utilizează butonul “-/+”.

3.3. Algoritmul de lucru

3.3.1. Se pornește programul Matvis din icoana afișată pe ecranul monitorului (fig. 3.4);



Fig. 3.4: Icoana de deschidere a programului

3.3.2. Se deschide meniul *Structure*, respectiv *Custom Structure* (fig. 3.5) și se rulează pe rând structurile de bază: cubică simplă, cubică corp centrat, cubică cu fețe centrate, clorură de sodiu (fig. 3.6), diamant/blendă, perovskit, spinel, și structuri de tip fluorită.

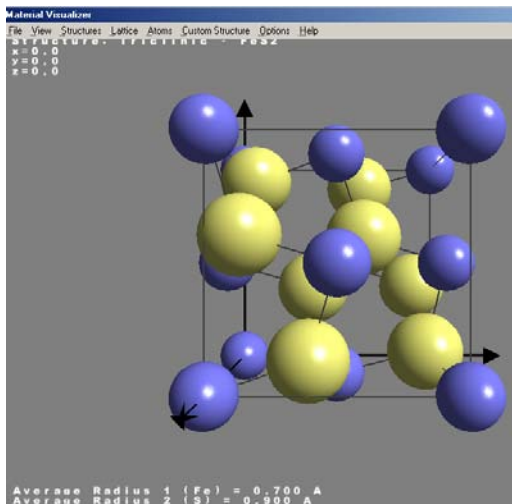


Fig. 3.5 : Structura FeS_2

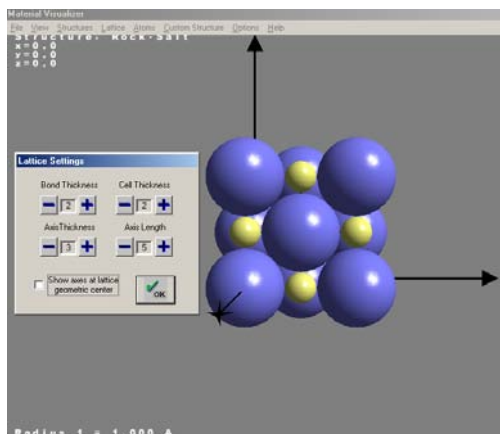


Fig. 3.6: Structura $NaCl$

3.3.3. Se poate mări sau micșora mărimea atomilor precum și roti sau anima structura.

3.3.4. Se deschide *meniul LATTICE > SHOW/HIDE PLANES* pentru structurile de bază. Pentru toate celelalte structuri, se utilizează *meniul LATTICE > CUSTOM PLANES* (fig. 3.7).

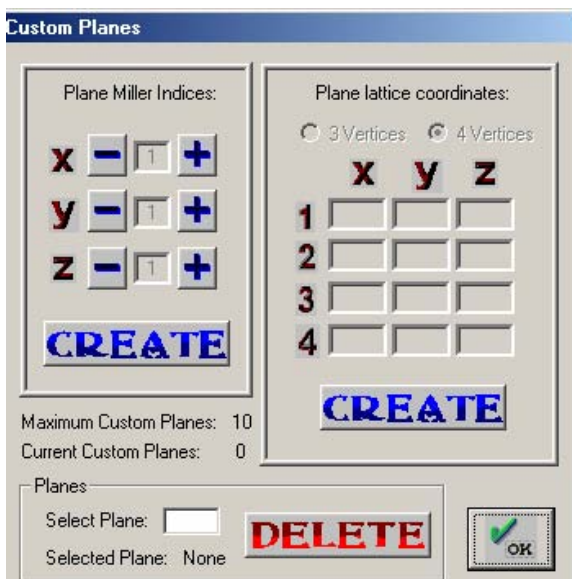


Fig. 3.7: Fereastra pentru modificarea planelor

3.3.5. Se pot crea noi structuri: atomii se adaugă utilizând butonul “Add” din *Structure Control*. Ei pot fi îndepărtați cu opțiunea “Remove” odată ce este selectat atomul. Legăturile pot fi create într-o manieră similară, utilizând butonul “Create” din grupul *Bond Control*. Ele pot fi șterse în același mod ca atomii.

3.4. Interpretarea rezultatelor

Programul conține informații despre structurile cristaline formate dintr-un singur element la temperatura camerei, cele mai comune structuri binare (CsCl , NaCl , FeO , ZnS , CaF_2 și ZrO_2) și cele mai comune structuri ternare (MgAl_2O_4 , BaTiO_3 și FeFe_2O_4).

3.5. Teste de verificare

1. Structurile cristalelor ionice reprezintă:

- A. stări de energie minimă;
- B. stări de energie maximă;
- C. stări de complex activat;
- D. starea excitată a moleculelor;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Rețeaua clorurii de sodiu este o rețea:

- A. pătratică;
- B. rombică;
- C. tetraedrică;
- D. hexagonală;
- E. cubică.

3. Prin ce se caracterizează substanțele amorfe?

- A. sunt alcătuite din particule cu dimensiuni foarte mari, nu au puncte de topire bine determinate;

- B. proprietățile lor fizice au valori diferite;
- C. au puncte de topire bine determinate;
- D. nu sunt izotrope;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

4. Caracteristicile unui sistem rombic sunt:

- A. trei axe egale, perpendiculare între ele;
- B. trei axe – dintre care două sunt egale – perpendiculare între ele;
- C. trei axe neegale, perpendiculare între ele;
- D. trei axe de mărimi neegale care se întretaie sub unghiuri diferite;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

5. Rețeaua perovskitului este formată din combinații cristaline de tipul:

- A. ABX_2 , unde A, B sunt cationi de dimensiuni diferite și X anion;
- B. ABX_3 , unde A, B sunt cationi de dimensiuni diferite și X anion;
- C. ABX , unde A, B sunt cationi de dimensiuni diferite și X anion;
- D. ABX_4 , unde A, B sunt cationi de dimensiuni diferite și X anion;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Rețeaua spinelilor se întâlnește la oxizi de compoziție:

- A. ABO_4 , unde A, B sunt cationi de dimensiuni diferite;
- B. ABO_2 , unde A, B sunt cationi de dimensiuni diferite;
- C. ABO , unde A, B sunt cationi de dimensiuni diferite;
- D. AB_2O_4 , unde A, B sunt cationi de dimensiuni diferite;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. Așezarea atomilor în vârfurile și centrele fețelor unui cub, corespunde unei rețele:

- A. cubică centrată intern;
- B. hexagonală compactă;
- C. cubică cu fețe centrate;
- D. moleculare;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. Proprietatea substanțelor cu compoziție chimică diferită de a cristaliza în aceeași formă cristalină se numește:

- A. izomerie;
- B. izomorfism;
- C. stereoizomerie;
- D. polimorfism;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

9. Polimorfismul la substanțele simple se numește:

- A. alotropie;
- B. enantiotropie;
- C. izomerie;
- D. monotropie;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

4. TITRAREA ACIDO-BAZICĂ

4. 1. Considerații teoretice

Metodele analitice de determinare cantitativă și calitativă a ionilor în soluții sunt foarte ușor de automatizat. Lucrarea implementează simularea procesului de titrare acido-bazică. Un program PHP calculează toate iterațiile care sunt implicate în rezolvarea ecuației de gradul 3 pentru găsirea pH-ului în soluția unui acid cu o sare și respectiv a unei baze cu o sare.[16] Programul se încarcă de la adresa:

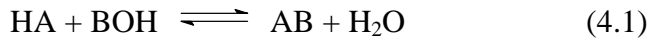
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/titration/v1.1/

Programul permite exprimarea valorii pH-ului în orice punct al procesului de titrare și permite observarea punctului de echivalență al titrării.[17]

Procesul titrării este un proces recurent care poate fi monitorizat prin măsurarea continuă a unei proprietăți ordinare ca masă, intensitatea curentului, tensiune sau volum, sau a unei proprietăți complexe ca absorbția unei radiații și căldura de reacție, care necesită o evaluare complexă. O cale directă de-a face o determinare cantitativă este de-a trece o soluție de acid peste o soluție de bază, cunoscută sub numele de neutralizare. În acest caz, evoluția reacției poate fi urmărită prin intermediul pH-ului, care se poate determina continuu, când este adăugat un volum cunoscut de titrant. În mod uzual, un acid tare sau o bază tare are rolul de titrant,

sunt slabe. Acesta este motivul pentru care am ales pentru modelarea titrării un acid slab și o bază slabă. Curba obținută din trasarea dependenței pH-ului de volumul de titrant adăugat se numește curba de titrare. Din aceasta rezultă un set întreg de alte informații. De exemplu, foarte importantă pentru realizarea determinărilor cantitative este cunoașterea volumului de titrant necesar pentru neutralizare.[18]

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



Dacă reacția se desfășoară în apă, trebuie să ținem cont de disocierea moleculelor de apă:



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



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

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] = K_a \cdot [\text{HA}] \quad (4.5)$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] = K_w \quad (4.6)$$

unde: $[\cdot]$ este operatorul de concentrație molară ($[\text{H}^+]$ este concentrația molară a ionilor de hidroniu), K_a este constanta de

considerată. Dacă se aplică bilanțul de masă pentru acid și sare, rezultă că C_a , concentrația analitică a acidului și C_s , concentrația analitică a sării sunt date de:

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{H}^+] - [\text{HO}^-] \quad (4.7)$$

$$C_s = [\text{A}^-] - [\text{H}^+] + [\text{HO}^-] \quad (4.8)$$

După substituțiile corespunzătoare în ecuațiile de mai sus, se obține o ecuație de gradul III (ecuația Brönsted), $[\text{H}^+] = x$:

$$x^3 + (\text{K}_a + C_s) \cdot x^2 - (\text{K}_w + C_x \cdot \text{K}_a) \cdot x - \text{K}_w \cdot \text{K}_a = 0 \quad (4.9)$$

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

$$C_s = C_b \cdot V_x / (V_a + V_x) \quad (4.10)$$

$$C_x = (C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_x) / (V_a + V_x) \quad (4.11)$$

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

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

$$x = \sqrt{\frac{\text{K}_w \cdot \text{K}_a \cdot (\text{K}_b + C_s)}{\text{K}_b \cdot (\text{K}_a + C_s)}} \quad (4.12)$$

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

$$x^3 + (\text{K}_w / \text{K}_b + C_x) \cdot x^2 - (\text{K}_w + C_s \cdot \text{K}_w / \text{K}_b) \cdot x - \text{K}_w^2 / \text{K}_b = 0 \quad (4.13)$$

unde expresiile lui C_x și C_s sunt:

4.2. Echipamente utilizate

Este nevoie de un calculator PC pentru a studia titrarea acido-bazică și de un program conceput și realizat la Universitatea Tehnică Cluj-Napoca, în Catedra de Chimie, de către Lorentz Jäantschi, utilizând limbajul *php* (post processed hypertext). Pot fi utilizate calculatoare cu sistem de operare Windows și Microsoft Internet Explorer ≥ 4.0 , pentru a putea rula toate fișierele *.htm*.

Se lansează programul în execuție cu ajutorul unui browser (Internet Explorer, Konqueror, Mozilla) de la adresa http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/titration/v1.1/.

4.3. Algoritmul de lucru

4.3.1. Se consideră cazul amoniacului, NH_3 , ($K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$) în soluție și se titrează cu acidul acetic, CH_3COOH , ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$). Trebuie remarcat că NH_3 este un exemplu tipic de bază slabă, iar acidul acetic un exemplu tipic de acid slab;

4.3.2. Se folosește interfața HTTP prezentată în fig. 4.1, de unde se alege acidul, baza, volumul adăugat, volumele soluțiilor și concentrațiile acestora;

4.3.3. Se selectează opțiunile dorite și se apasă butonul de transmitere a informațiilor către server (Make);

4.3.4. Programul *titration.php* va prelua prin metoda POST aceste date, va calcula iterativ pentru fiecare cantitate adăugată de

coeficienții ecuațiilor;

Free Software Developing - analytic titrations - Microsoft Internet Explorer

File Edit View Favorites Tools Help

← Back → Search Favorites Media

Address http://academicdirect.ro/virtual_library/molecular_dynamics/titrations/v1.1/

Titration Simulator

Acid: Quantity: Concentration:

Base: Quantity: Concentration:

Adding quantity:

*Fig. 4.1: Interfața de intrare în programul Web
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/titration/v1.1/*

4.3.5. Valorile rezultate pentru pH sunt trimise înapoi către navigatorul client sub formă de tabel.

4.4. Interpretarea rezultatelor

4.4.1. Tabelul conținând datele pentru pH se exportă (de exemplu în Microsoft Excel) pentru a se realiza graficul de titrare (fig. 4.2):

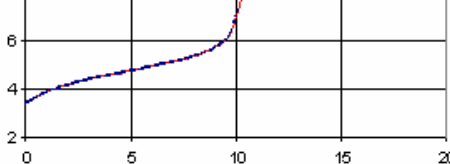


Fig. 4.2: Reprezentare grafică a curbei de titrare $pH = pH(V_x)$ pentru $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$ (HAc), $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$ (NH_3)

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

4.4.2.1. $pH = pH(V_x)$, $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$ (ArCOOH), $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$ (NH_3) (fig. 4.3)

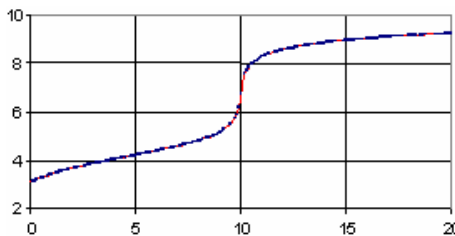


Fig. 4.3: Curbă de titrare

4.4.2.2. $pH = pH(V_x)$, $K_a = 4,2 \cdot 10^{-1}$ (acid picric), $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$ (NH_3) (fig. 4.4)

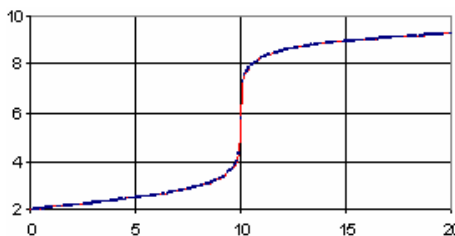


Fig. 4.4: Curbă de titrare

4.4.2.3. $pH = pH(V_x)$ pentru $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$ (CH_3COOH), $K_b = 1,1 \cdot 10^{-4}$ (AgOH) (fig. 4.5)

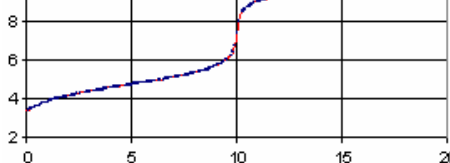


Fig. 4.5: Curbă de titrare

4.5. Teste de verificare

1. Care dintre procese a fost considerat în studiul simulării titrării:

- A. Acid Tare + Bază Tare;
- B. Acid Slab + Bază Tare;
- C. Acid Slab + Bază Slabă;
- D. Acid Tare + Bază Slabă;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Cum se determină cantitatea corespunzătoare de titrant pentru consumul întregii cantități de titrat, la titrarea unui acid tare cu o bază tare:

- A. volumul de titrat corespunzător la $\text{pH}=7$;
- B. volumul de titrant corespunzător la $\text{pH}=7$;
- C. volumul de titrant în punctul cu cea mai rapidă variație a pH -ului de pe curba de titrare;
- D. volumul de titrat în punctul cu cea mai rapidă variație a pH -

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. La punctul de echivalență nu este adevărat că:

A. concentrația bazei este egală cu concentrația acidului;

B. sarcina totală a ionilor pozitivi aflați în soluție este egală cu sarcina totală a ionilor negativi aflați în soluție;

C. numărul de ioni pozitivi care trec din soluție în faza solidă este egal cu numărul de ioni pozitivi care trec din faza solidă în soluție;

D. numărul de ioni negativi care trec din soluție în faza solidă este egal cu numărul de ioni negativi care trec din faza solidă în soluție;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

4. Procesul de simulare a titrării se bazează pe:

A. creșterea concentrației de titrant în timp;

B. creșterea volumului de titrant în timp;

C. creșterea concentrației de titrat în timp;

D. creșterea volumului de titrat în timp;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

- A. $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$;
- B. $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{HO}^-$;
- C. $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}^+ + \text{HO}_2^{3-}$;
- D. $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 2\text{O}^{2-}$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Care dintre ecuațiile reacțiilor de mai jos reprezintă o reacție de neutralizare:

- A. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{NaOH}$;
- B. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5 + \text{NH}_3$;
- C. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{AgNH}_2 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}](\text{NH}_2)_2$;
- D. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{AgOH} \rightarrow \text{AgC}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{OH}$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. Pe ce nu se bazează calculul cantității de substanță titrată:

- A. stoechiometria reacției;
- B. conservarea numărului de moli;
- C. conservarea sarcinii electrice;
- D. cantitatea de titrant la punctul de echivalență;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

- A. apa tare;
- B. oțetul;
- C. apa regală;
- D. apa oxigenată;
- E. nici unul din răspunsuri nu este corect.

9. Care dintre următorii compuși este o bază slabă tipică:

- A. amoniacul;
- B. apa oxigenată;
- C. var stins;
- D. apa tare;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

5. RADIOIZOTOPI

5.1. Considerații teoretice

Compușii marcați izotopic au multiple posibilități sintetice și aplicative. Un compus chimic devine marcat atunci când unul sau mai mulți atomi din molecula acestuia sunt înlocuiți cu izotopi ai aceluiași element, astfel încât în final el să prezinte un conținut izotopic diferit de cel inițial (natural).[19] Compușii marcați au numeroase aplicații, principalele direcții de utilizare, la ora actuală, fiind:

- stabilirea schemelor metabolice;
- studiul fenomenelor de adsorbție;
- trasori clinici de diagnoză *in vivo* și *in vitro*;
- studii toxicologice, farmacologice;
- stabilirea mecanismelor de reacție.

Ca o consecință a faptului că, atât carbonul, cât și hidrogenul, intră în compoziția tuturor moleculelor organice care stau la baza materiei vii, izotopii stabili și radioactivi ai acestor elemente sunt utilizați frecvent pentru marcarea moleculelor organice implicate în studii biologice.[20] Alături de izotopii mai sus menționați, se mai pot întâlni izotopi ai halogenilor, azotului, fosforului, oxigenului, sulfului

etc. [21] Datorită radioactivității, radionuclizii pot fi detectați cu ușurință, putându-se determina calea parcursă precum și localizarea finală a elementului radioactiv. Prezența aceleiași radiații, însă, poate constitui o sursă de erori în interpretarea proceselor studiate, datorită probabilității de apariție a unor reacții chimice secundare nedorite, induse de acestea. În cazul izotopilor stabili, radiațiile lipsesc, ei putând fi detectați prin tehnici de rezonanță magnetică nucleară și spectrometrie de masă, utilizarea acestor nuclizi excluzând erorile datorate radiațiilor.[8]

Pentru studii ale metabolismului, cei mai indicați sunt izotopii radioactivi, efectele nedorite ale radiațiilor putându-se minimaliza prin controlul permanent al radioactivității.

De la descoperirea radioactivității în anul 1896 de către H. Becquerel, studiind sărurile de uraniu, și până în prezent, au fost descoperiți peste 1200 de radionuclizi.

Radioactivitatea se definește ca fiind proprietatea nucleelor (unor nuclizi) de a emite spontan particule α , β^{\pm} sau de a suferi o captură electronică sau dezintegrare γ . [22] Radiațiile radioactive nu sunt omogene, astfel că dacă radiațiile emise de o sursă radioactivă sunt trecute printr-un câmp magnetic, ele sunt deviate diferit (fig. 5.1).

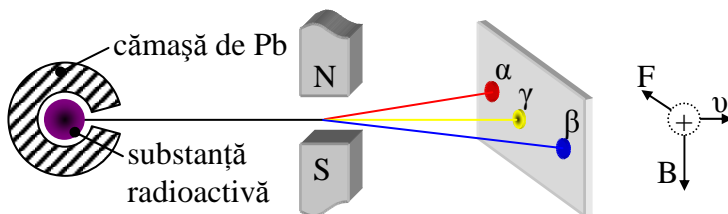


Fig. 5.1: Evidențierea radiațiilor α , β și γ

Substanțele radioactive emană trei tipuri de radiații: α , β și γ (fig. 5.1). Radiațiile α sunt deviate în câmp electric și magnetic într-o mai mică măsură față de radiațiile β . Radiațiile γ nu sunt deviate în câmp electric sau magnetic, ceea ce dovedește că nu au sarcini electrice.

Radiațiile α sunt nuclee de heliu încărcate pozitiv, deplasându-se cu viteze foarte mari, care străbat pereții subțiri ai unui vas metalic, acumulându-se în acesta sub formă de heliu.



Aceste radiații sunt emise de nuclee, cu viteze de $1,4 - 2,0 \cdot 10^7$ m/s și au energii cuprinse între 2 și 9 MeV. Din punct de vedere spectral, radiațiile α sunt monoenergetice.

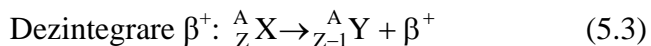
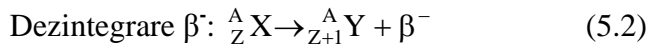
Particulele grele încărcate pot suferi trei tipuri de interacțiuni:

- ciocniri cu electroni atomici (cele mai importante); în aceste ciocniri radiația α își pierde energia în proporție de peste 98% iar efectele ciocnirii sunt excitarea (detectorsi utilizați în studiul radiațiilor α : ZnS), ionizarea (îndepărtarea completă a

electronilor din atomi sau molecule, luând naștere ioni pozitivi) și disocierea;

- frânare în câmpul electric al nucleului (reemisia de radiații γ și X);
- reacții nucleare ce se petrec cu o probabilitate foarte mică, de aproximativ 10^{-3} %.

Radiațiile β sunt formate din electroni care se deplasează cu viteze foarte mari (de 20 de ori mai mari decât viteza radiațiilor α și până la 99% din viteza luminii). De aceea, radiațiile β au putere de pătrundere mai mare decât radiațiile α . Există două tipuri de radiații β , radiațiile β^- și radiațiile β^+ . Radiațiile β^- sunt constituite din fluxuri de electroni, în timp ce radiațiile β^+ sunt formate din pozitroni. Aceste particule sunt emise de nucleele atomice cu viteze variabile ce ating maximum 10^8 m/s. Spre deosebire de radiațiile α , ambele tipuri de radiații β prezintă un spectru energetic continuu, cu o distribuție de tip Poisson, limita superioară fiind o caracteristică a radionuclidului, iar energia medie fiind de aproximativ 1/3 din valoarea energiei maxime. Radiațiile β au energii cuprinse între 0,016 și 16 MeV.



Radiațiile γ sunt radiații de natura electromagnetică și rezultă la trecerea unui nucleu atomic dintr-o stare excitată într-o stare energetic mai stabilă, cu o viteză egală cu viteza luminii, caracterizate prin

lungimi de undă foarte scurte, cuprinse între $0,0018$ și $6,35 \cdot 10^{-10}$ m și au o putere de pătrundere foarte mare. Emisia de radiații γ este asociată, în marea majoritate a cazurilor, unor emisii de radiații α sau β .

În sfera radiațiilor nucleare mai sunt cuprinse și radiații electromagnetice (X, radiații de frânare Bremsstrahlung), radiații corpusculare (fascicule de particule elementare: e^- , e^+ , p^+ , n ; fascicule formate din nuclee atomice: ${}^2\text{H}^+$, ${}^3\text{H}^+$, ${}^4\text{He}^{2+}$; fascicule de atomi ionizați: He^+ , Li^+ , Na^+ , etc.).

Pentru ca rezultatele utilizării trasorilor să fie interpretate corect, trebuie îndeplinite următoarele condiții:

- 1) concentrația inițială a traserului să fie suficientă pentru a rezista diluției din timpul metabolismului;
- 2) pe durata întregului metabolism, marcajul trebuie să fie stabil;
- 3) se impune controlul radioactivității asupra sistemului studiat;
- 4) timpul de înjumătățire al izotopilor utilizați trebuie să fie suficient de mare pentru ca descompunerea să nu îndepărteze traserul mai repede decât poate fi extras și analizat.

Procesele de *captură electronică* constau în absorbția unui electron din straturile interioare (K) în nucleele ce conțin excedent de protoni și transformarea acestora în neutroni, cu emisia unui neutrino:



În cazul *conversiei interne*, un nucleu aflat în stare excitată poate elimina excesul energetic prin transferul unui electron de pe straturile interioare, acesta fiind expulzat din atom. Electronii rezultați sunt monoenergetici, posedând diferența dintre energia tranziției de dezexcitare nucleară și energia de legătură.

Tranziția izomeră reprezintă un proces de dezexcitare a unui nucleu prin emisie γ sau conversie internă; deosebirea față de cele două procese anterioare constă doar în timpul de viață al stării excitate.

Tabelul 5.1: Radioizotopi

Nr. crt.	Element	Izotop	Abundență naturală	Mecanism de dezintegrare	$t_{1/2}$ (ani)	Produs final
1.	uraniu	^{238}U	99,2743%	$8\alpha + 6\beta$ / fisiune spontană $5 \cdot 10^{-5}\%$	$4,5 \cdot 10^9$	^{206}Pb
2.	uraniu	^{235}U	0,7201%	$7\alpha + 4\beta$	$7,038 \cdot 10^8$	^{207}Pb
3.	thoriu	^{232}Th	$\approx 100\%$	$6\alpha + 4\beta$	$1,401 \cdot 10^{10}$	^{208}Pb
4.	rubidiu	^{87}Rb	27,85%	β^-	$4,88 \cdot 10^{10}$	^{87}Sr
5.	potasiu	^{40}K	0,01167%	10.5% captură 89.5% $\beta^- e^-$	$1,25 \cdot 10^9$	^{40}Ar ^{40}Ca
6.	carbon	^{14}C	$1,6 \cdot 10^{-10}$ în CO_2 atmosferic	β^-	5760	^{14}N
7.	hidrogen	^3_1H	Produs al reacțiilor nucleare	β^-	12,26	^3_2He

5.2. Echipamente utilizate

Avem nevoie de un calculator PC pentru a studia reacțiile nucleare precum și caracteristicile radioizotopilor și de un program care se poate lansa de la adresa: http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/radio_isotopes. S-a folosit limbajul *php* (post processed hypertext). Pot fi utilizate calculatoare cu sistem de operare Windows și Microsoft Internet Explorer ≥ 4.0 , pentru a putea rula toate fișierele *.htm*.[23]

5.3. Algoritmul de lucru

5.3.1. Se lansează programul în execuție cu ajutorul unui browser (Internet Explorer, Konqueror, Mozilla) de la adresa: http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/radio_isotopes (fig. 5.2).

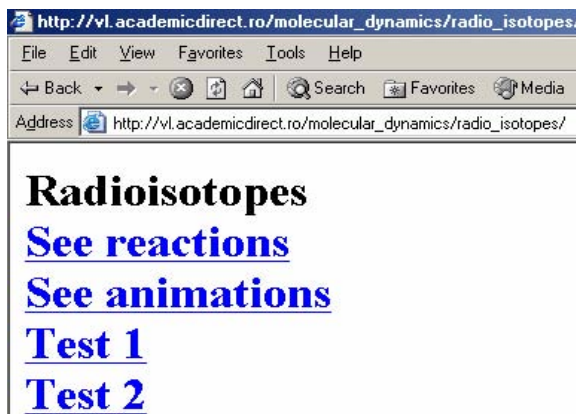


Fig. 5.2: Interfața de intrare în programul Web http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/radio_isotopes (index.php file)

5.3.2. Se urmăresc toate etapele: reacții, animații, test 1 și test 2:

5.3.2.1. „See reactions” conține un set de 25 de reacții nucleare tabelate. Fiecare reacție este animată și salvată într-un format GIF. În fig. 5.3 este prezentată fuziunea a trei molecule de ${}^4_2\text{He}$ în câteva momente ale evoluției.[24]

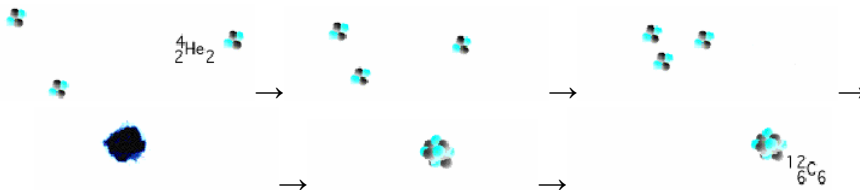


Fig. 5.3: Fuziunea a trei molecule de ${}^4_2\text{He}$

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/radio_isotopes/filme

5.3.2.2. “See animations” prezintă o imagine a unui reactor nuclear, fiind cea mai frecventă sursă a reacțiilor nucleare. Atunci când utilizatorul (studentul) mișcă mouse-ul pe imagine, apare schema tehnologică a unui reactor nuclear.

5.4. Interpretarea rezultatelor

„Test1” constă în șase întrebări, fiecare având câte patru răspunsuri. Utilizatorul alege răspunsul corect pentru fiecare întrebare. Un program php verifică răspunsurile, calculează punctajul și îl afișează utilizatorului.

“Test2” conține 10 ecuații chimice ale unor reacții nucleare. Misiunea utilizatorului este de-a alege corect numărul atomic (Z),

numărul de masă (A), elementul (X) sau particula, dintr-o listă cu mai multe valori (fig. 5.5).

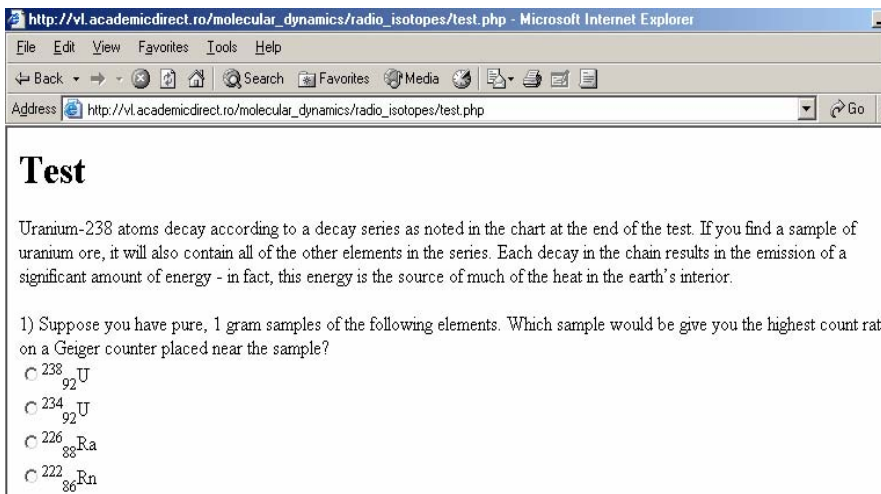


Fig 5.4: Test pentru verificarea cunoștințelor acumulate

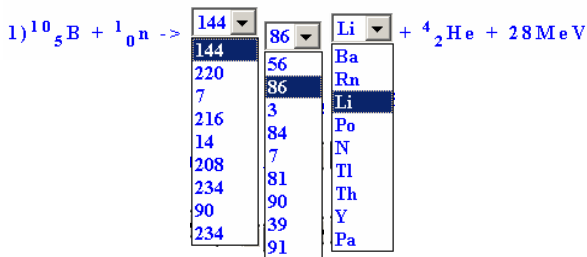


Fig. 5.5: Reacții nucleare

Programul face ca activitatea de predare-învățare la capitolul reacții nucleare să fie mai eficient, prin dinamismul specific animațiilor

și prin evaluarea imediată, scurtând timpul de asimilare a noilor noțiuni.[25]

Interfața client-server face ca programul să poată fi executat de oriunde, de pe orice calculator legat la Internet, ceea ce face ca aplicația să fie ideală și pentru educația la distanță.

Studiul radioizotopilor și ale reacțiilor acestora au aplicații deosebite în biologie.[26] Un interes aparte îl prezintă radioizotopii care emit particule β de joasă energie, în mod deosebit carbonul-14 (^{14}C), fosforul-32 (^{32}P), tritiul (^3H), deoarece sunt încorporați într-un mare număr de substanțe organice, ce reprezintă precursori ai diferitelor sinteze. Folosirea substanțelor marcate cu radioizotopi ($^{32}\text{PO}_4$, timidina- ^3H , citozina- ^3H , uridina- ^3H , metionina- ^{31}S) a dat rezultate remarcabile asupra biosintezei unor constituenți chimici celulari, putându-se explica momentul și mecanismul replicației materialului genetic, procesele biochimice fundamentale, recombinarea genetică prin cross-over.

5.5. Teste de verificare

1. Presupunem că avem un gram din următoarele elemente chimice. Selectați care dintre elemente dă o viteză de numărare mai mare pe un contor Geiger?

- A. $^{238}_{92}\text{U}$;
- B. $^{234}_{92}\text{U}$;
- C. $^{226}_{88}\text{Ra}$;

D. ${}^{222}_{86}\text{Rn}$;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Dezintegrarea α a ${}^{238}\text{U}$ este ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$. O cantitate de energie se degajă în urma reacției. Gândindu-ne la masa particulelor putem spune că:

A. masa atomică a uraniului este mai mare decât masa atomică a thoriului + masa atomică a He;

B. masa atomică a uraniului este mai mică decât masa atomică a thoriului + masa atomică a He;

C. masa uraniului este egală cu masa atomică a thoriului + masa atomică a He;

D. toate particulele au o masă atomică în creștere;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. ${}^{238}_{92}\text{U}$ este sigilat într-o cutie vidată. După câțva timp se observă că există gaz în cutie. Acest gaz este:

A. hidrogen;

B. heliu;

C. radon;

D. radium;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

4. Presupunem că avem 1 gram de ${}^{226}\text{Ra}$. După cât timp vom avea numai 0,1 grame de radium știind că $t_{1/2} = 1590$ ani?

A. 161 ani;

- B. 1648 ani;
- C. 3214 ani;
- D. 5320 ani;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

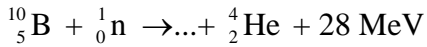
5. Dacă bombardăm uraniul cu neutroni, se obțin alte elemente. Presupunând că ^{238}U absoarbe un neutron, iar apoi suferă o dezintegrare beta se obține:

- A. $^{239}_{91}\text{Pa}$;
- B. $^{239}_{91}\text{U}$;
- C. $^{239}_{93}\text{Np}$;
- D. $^{239}_{94}\text{Pu}$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Într-un reactor nuclear ^{235}U suferă reacții de fisiune nucleară. Reacția continuă până când minereul se încălzește și apa fierbe. În acest punct reacția se stopează. După un anumit timp, minereul se răcește, apa se infiltrează și reacția începe din nou. Acest ciclu se repetă. În această situație apa joacă rolul de:

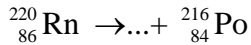
- A. absorbant;
- B. agent de răcire;
- C. agent de încălzire;
- D. moderator;
- E. sursă de hidrogen.

7. Completați spațiul punctat în următoarea reacție nucleară:



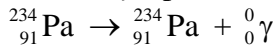
- A. ${}^1_0\text{n}$;
- B. ${}^0_{-1}\text{e}$;
- C. ${}^0_0\gamma$;
- D. ${}^6_3\text{Li}$;
- E. ${}^7_3\text{Li}$.

8. Completați spațiul punctat în următoarea reacție nucleară:



- A. ${}^1_0\text{n}$;
- B. ${}^0_{-1}\text{e}$;
- C. ${}^0_0\gamma$;
- D. ${}^3_1\text{H}$;
- E. ${}^4_2\text{He}$.

9. Stabiliți tipul următoarei reacții:



- A. dezintegrare β^- ;
- B. dezintegrare β^+ ;
- C. dezintegrare α ;
- D. tranziție izomeră ;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. CALCULUL ENTALPIEI, ENTROPIEI ȘI A ENTALPIEI LIBERE LA DIFERITE TEMPERATURI

6.1. Considerații teoretice

Entalpia H este o funcție de stare de două variabile independente, p și T , adică $H = H(p, T)$. [27] Rezultă că:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (6.1)$$

Ținând seama de definiția capacității calorice la presiune constantă, C_p , se obține relația:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT \quad (6.2)$$

Căldurile specifice și molare variază cu temperatura. Expresiile căldurilor specifice molare prin funcții polinomiale sunt tabelate, cuprinzând câteva puteri ale lui T , pentru anumite intervale de temperatură. Astfel, se poate reprezenta C_p^0 în funcție de T (la $p = 1$ atm), prin relațiile (6.3) și (6.4):

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 \quad (6.3)$$

$$C_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (6.4)$$

unde a , b , c și c' sunt constante empirice (caracteristice).

Fie reacția chimică: Reactanți \rightarrow Produși, care se desfășoară la temperatura T_0 și aceeași reacție care se desfășoară la temperatura T_1 . (fig. 6.1)

Procesul termochimic se poate exprima sub forma unui ciclu termodinamic, în care sunt implicate două călduri de reacție $\Delta^r H(T_0)$ și $\Delta^r H(T_1)$ și două procese de încălzire la presiune constantă, ΔH_{react} și ΔH_{prod} . Astfel rezultă:

$$\Delta H_{\text{react}} + \Delta^r H(T_1) - \Delta H_{\text{prod}} - \Delta^r H(T_0) = 0 \quad (6.5)$$

Notând (pe același interval de temperatură): $\Delta C_p^r(T) = C_{p,\text{prod}}(T) - C_{p,\text{react}}(T)$, rezultă:

$$\Delta^r H(T_1) = \Delta^r H(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta^r C_p(T) dT \quad (6.6)$$

care este forma integrală a legii lui Kirchoff.[28]

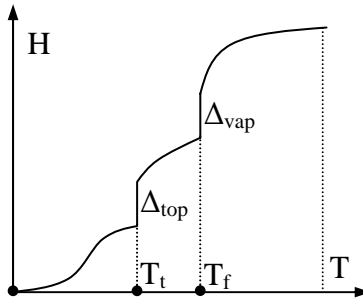


Fig. 6.1: Alura dependenței de temperatură a entalpiei unei substanțe

Considerând o substanță care se încălzește la presiune constantă ca în fig. 6.1, expresia (6.6) devine:

$$H(T) = H(0) + \int_0^{T_i} C_p^{(s)}(T) dT + \Delta_{\text{top}} H + \int_{T_i}^{T_f} C_p^{(l)}(T) dT + \Delta_{\text{vap}} H + \int_{T_f}^T C_p^{(g)}(T) dT \quad (6.7)$$

unde: $C_p^{(s)}$, $C_p^{(l)}$, $C_p^{(g)}$ sunt capacitățile calorice în fază solidă, lichidă și gazoasă. Aceste valori precum și valorile entalpiilor $\Delta_{\text{top}} H$ și $\Delta_{\text{vap}} H$ se pot măsura calorimetric, acestea nefiind altceva decât căldurile latente molare de topire și vaporizare.

Valoarea integralelor se poate determina grafic din curba $C_p = f(T)$, ele reprezentând chiar suprafața închisă la cele două temperaturi și axa Ox și verticalele la cele două temperaturi.

Variația de entropie în sistem se obține pornind de la considerentul că entropia este o funcție de stare.[29] Considerând un experiment în care întregul ansamblu (mediu + sistem) izolat urmează un proces reversibil, rezultă că $dS = 0$ ($\Delta S = 0$). În acest caz, temperatura sistemului este egală cu a mediului, pentru ca procesul să fie reversibil și:

$$-dS + \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0, dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (6.8)$$

Pentru o transformare finită:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (6.9)$$

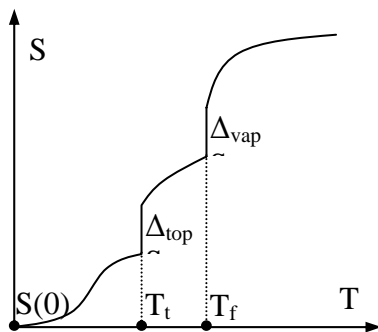


Fig. 6.2: Alura dependenței de temperatură a entropiei unei substanțe

Relația (6.9) ne permite să exprimăm entropia la o temperatură T în funcție de entropia la $T = 0$. Considerând o substanță ce evoluează la presiune constantă ca în fig. 6.2, expresia (6.9) devine:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p^{(s)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{top}} H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p^{(l)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^{(g)}(T)}{T} dT \quad (6.10)$$

unde: $C_p^{(s)}$, $C_p^{(l)}$, $C_p^{(g)}$ sunt capacitățile calorice în fază solidă, lichidă și gazoasă. Aceste valori precum și valorile entalpiilor $\Delta_{\text{top}} H$ și $\Delta_{\text{vap}} H$ se pot măsura calorimetric. Integralele se pot evalua numeric. După cum s-a văzut și din ecuația (6.8), mărimea $S(0)$ este în general diferită de zero și măsoară gradul de dezordine al substanței la 0 K.

În condiții izoterm-izobare se definește entalpia liberă (sau energia liberă Gibbs) G , care este o funcție de stare:

$$G = H - T \cdot S, \quad dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (6.11)$$

În condiții izoterme ($S \cdot dT = 0$), se poate înlocui în ecuația precedentă și se obține:

$$dG = dH - T \cdot dS \quad (6.12)$$

În condiții izoterm-izobare rezultă:

$$dG \leq 0 \quad (6.13)$$

Entalpia liberă G este funcția caracteristică în stare să indice sensul evoluției fenomenelor și condiția de echilibru în sisteme izoterm-izobare.

Calculând variația entalpiei libere la diferite temperaturi, rezultă:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (6.14)$$

6.2. Echipamente utilizate

Pentru calculul entalpiilor de reacție, a entropiilor de reacție și entalpiilor libere de reacție la temperaturi diferite de temperatura standard, s-a utilizat un program care se poate rula la adresa:

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/free_enthalpy/. [30]

Pentru aceasta avem nevoie de un calculator PC.

6.3. Algoritmul de lucru

6.3.1. Se lansează programul în execuție cu ajutorul unui browser (Internet Explorer, Konqueror, Mozilla) de la adresa mai sus menționată și se ține seama că programul conține rutine de calcul doar pentru reacțiile posibile. [31]

6.3.2. Se repetă pașii pentru fiecare combinație posibilă:

6.3.2.1. Se alege o substanță din clasele metale, oxizi acizi sau hidrogen;

6.3.2.2. Se alege o substanță din clasele nemetale, oxizi bazici sau hidracizi;

6.3.2.3. Se acționează butonul *Make reaction*;

6.3.2.4. Se notează ecuația reacției chimice;

6.3.2.5. Se alege temperatura de reacție;

6.3.2.6. Se acționează butonul *Make calculus*;

6.3.2.7. Se notează valorile pentru ΔH , ΔS și ΔG .

6.4. Interpretarea rezultatelor

Din execuția programului se vor efectua următoarele interpretări:

6.4.1. Se va trasa dependența $H = H(T)$ pentru o substanță;

6.4.2. Se va trasa dependența $S = S(T)$ pentru o substanță;

6.4.3. Se va trasa dependența $\Delta H = \Delta H(T)$ pentru o reacție;

6.4.4. Se va trasa dependența $\Delta S = \Delta S(T)$ pentru o reacție;

6.4.5. Se va trasa dependența $\Delta G = \Delta G(T)$ pentru o reacție și din grafic se va determina dacă există un punct în care reacția directă nu mai este spontană sau devine spontană (ΔG își schimbă semnul);

6.4.6. Să vor scrie reacțiile posibile (din cele testate) și intervalele de temperatură pe care acestea sunt spontane.[32]

6.5. Teste de verificare

1. Un sistem adiabatic evoluează spontan în sensul...

- A. creșterii entropiei;
- B. scăderii entropiei;
- C. scăderii entalpiei;
- D. creșterii entalpiei libere Gibbs;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Care dintre expresiile de mai jos este adevărată?

- A. $dS = dQ(\text{rev}) / dT$;
- B. $dS = dQ(\text{irev}) / T$;
- C. $dS = dQ(\text{rev}) / T$;
- D. $dS = dQ(\text{irev}) / dT$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. Semnul lui dG indică sensul fenomenelor:

- A. în sisteme izolate;
- B. la V și T const.;
- C. la S și T const.;
- D. la p și T const.;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect

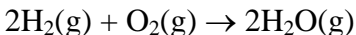
4. Calculați $H^0_{1000\text{K}}$ pentru carbon (grafit), știind că:

$$H^0_{298\text{K}} = 0 \text{ J/mol și } C_p = 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,79 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

- A. $-12,250 \text{ kJ/mol}$;

- B. +12,250kJ/mol;
- C. 15,208 kJ/mol;
- D. 0 kJ/mol;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

5. Să se calculeze căldura de reacție la 1500K pentru reacția:



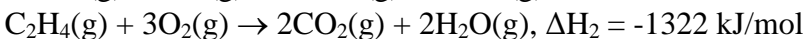
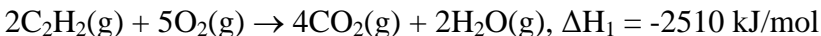
Se știe că: $\Delta H_{298} = -115597 \text{ cal/mol}$ și $C_p(\text{H}_2(\text{g})) = 6,9 - 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,8 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$. [33]

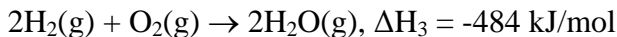
- A. -12,250 cal/mol;
- B. +11950 cal/mol;
- C. 15,208 cal/mol;
- D. -119510 cal/mol;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Știind că entalpia de formare standard a dioxidului de carbon este $H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,129 \text{ kJ/mol}$ iar a apei $H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -285,5776 \text{ kJ/mol}$, se cere entalpia de formare standard a acetilenei.

- A. -393,129 kJ/mol;
- B. -1464,9646 kJ/mol;
- C. -678,7066 kJ/mol;
- D. -285,5776 kJ/mol;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. Cunoscând următoarele ecuații termochimice:





să se calculeze variația de entalpie a reacției de hidrogenare a acetilenei la etenă.

- A. $-393,129 \text{ kJ/mol}$;
- B. -175 kJ/mol ;
- C. $-678,7066 \text{ kJ/mol}$;
- D. $-285,5776 \text{ kJ/mol}$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. În tabelul de mai jos sunt prezentate entalpiile standard de formare și entropiile standard ale unor substanțe anorganice.

Substanța	$H_f^0(\text{kJ/mol})$	$S^0(\text{J/mol}\cdot\text{K})$
Mg(s)	0	32,55
C(s)	0	5,74
CO ₂ (g)	-393,51	213,6
MgO(s)	-601,24	26,94

Pe baza acestor date precizați dacă reacția Mg cu CO₂ este spontană sau nu?

- A. $\Delta G < 0$;
- B. $\Delta S > 0$;
- C. $\Delta H > 0$;
- D. $\Delta A < 0$;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

9. Entalpia de transformare: C_{diamant} → C_{grafit} este $\Delta H_1 = 0,45 \text{ kcal/mol}$. Știind că la reacția de ardere a diamantului se degajă $94,5 \text{ kcal/mol}$, să se calculeze căldura de ardere a grafitului, ΔH_2 . [5]

- A. $\Delta H_2 = +94,95 \text{ kJ/mol}$;
- B. $\Delta H_2 = -94,95 \text{ kJ/mol}$;
- C. $\Delta H_2 = -194,95 \text{ kJ/mol}$;
- D. $\Delta H_2 = +194,95 \text{ kJ/mol}$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. ECHILIBRE CHIMICE

7.1. Considerații teoretice

În procesele chimice pot participa substanțe cu diverse proprietăți, în diferite stări de agregare. Totalitatea substanțelor care se află într-un spațiu limitat și interacționează, se numește *sistem*. [34]

Apele râurilor și ale lacurilor, aerul în orașe și în păduri, solul, aliajele – toate acestea sunt sisteme.

Fiecare sistem termodinamic este compus din mai multe părți care au aceeași compoziție și sunt despărțite de celelalte părți, ce se deosebesc după proprietăți. Partea sistemului termodinamic, care are aceeași compoziție și este despărțită printr-o suprafață de separație, se numește *fază*.

Sistemele care conțin o singură fază se numesc *omogene*. Sistemele omogene pot fi gazoase, lichide și solide.

Sistemele alcătuite din două sau mai multe faze se numesc *eterogene*. Fazele unui sistem eterogen pot reprezenta una și aceeași substanță în diferite stări de agregare, de exemplu, gheață și apă, apă și vapori. Totodată, faze separate într-un sistem eterogen pot fi două lichide nemiscibile. Iodul molecular se dizolvă și în apă și în benzen. Un astfel de amestec reprezintă un sistem eterogen. În activitatea de

laborator cel mai frecvent întâlnite sisteme eterogene sunt substanțele puțin solubile în solvenți.[35]

Între speciile din faze diferite se stabilește un echilibru.

Reacțiile chimice se caracterizează prin viteza de reacție sau variația concentrației unei specii într-o unitate de timp.

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (7.1)$$

Dependența vitezei reacției chimice de concentrațiile substanțelor reactante se exprimă prin legea acțiunii maselor: viteza reacției chimice este proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor reactante la puterea ordinilor parțiale de reacție.[36]

Pentru cazul general:



legea acțiunii maselor se exprimă prin relația:

$$v = k[A]^a [B]^b \quad (7.3)$$

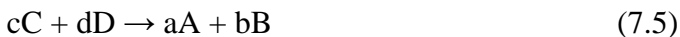
unde k este constanta de viteză a reacției.

În reacțiile reversibile au loc concomitent două procese: reacția de formare a produselor finale și viceversa - de formare a substanțelor inițiale.[37]

Cele expuse pot fi reprezentate prin două ecuații:



și



care determină un proces reversibil:



Conform legii acțiunii maselor, pentru fiecare reacție este corectă relația:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad (7.7)$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad (7.8)$$

Pentru orice sistem reversibil (omogen sau eterogen), la un moment vitezele reacțiilor 4 și 5 se egalează. Dacă $v_1 = v_2$, atunci și $k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$. Interacțiunea chimică între specii nu se întrerupe, iar variația concentrațiilor poate fi redată prin relația:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K \quad (7.9)$$

Mărimea fizică K se numește constantă de echilibru și caracterizează procesul chimic reversibil dat.

7.2. Echipamente utilizate

CHEAQS este un program folosit pentru calcularea echilibrului chimic în sistemele apoase și poate fi găsit la adresa: <http://home.tiscali.nl/cheaqs/regdownl.html>. [38]

Programul rulează în Windows. Utilizarea este destul de simplă, practic folosind butoanele Home, Back și Next. Programul dispune și de un meniu Help. Termenii chimici apar subliniați și sunt explicați.

CHEAQS permite calcularea constantelor de echilibru pentru un set de concentrații și dispune de o bază de date: echilibre redox, echilibre gaz-soluție și absorbție. CHEAQS este un program interactiv, care permite: editarea datelor de studiu (număr de zecimale, M-mM-g/L-mg/L, etc.); valori ale constantelor de echilibru; permite inclusiv vizualizarea fiecărei reacții la echilibru; titrarea probelor; schimbarea proprietăților de echilibru; rezultate obținute.

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

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

6. 16 echilibre redox: Fe, Co, Cu, Sn, Cr, Mn, Pb, N, S, As și Se;
 7. 4 gaze: CO₂, NH₃, H₂S, SO₂.

7.3. Algoritmul de lucru și interpretarea rezultatelor

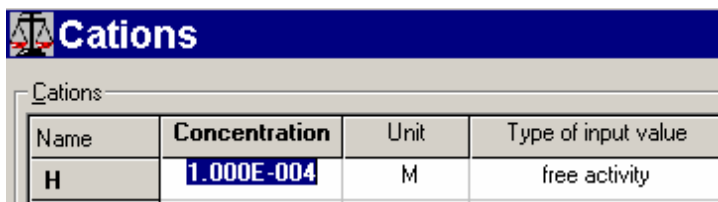
Problema 1

7.3.1. Fe(III) precipită într-o soluție 1 μM la pH = 4?

Rezolvare

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

7.3.2.1. Activitatea H (fig. 7.1):

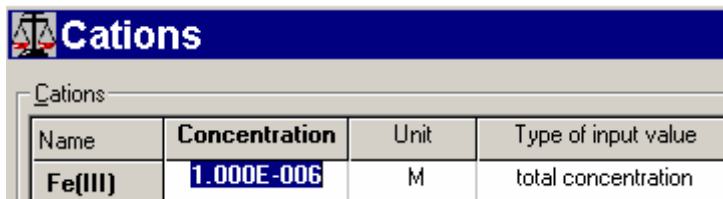


The screenshot shows a window titled 'Cations' with a table for setting cation parameters. The table has four columns: Name, Concentration, Unit, and Type of input value. The row for 'H' shows a concentration of 1.000E-004, unit M, and type 'free activity'.

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

Fig. 7.1: Setarea cationului H⁺

7.3.2.2. Concentrația totală a Fe(III) (fig. 7.2):



The screenshot shows the same 'Cations' window. The table now shows a row for 'Fe(III)' with a concentration of 1.000E-006, unit M, and type 'total concentration'.

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

Fig. 7.2: Setarea cationului Fe³⁺

7.3.3. Validăm datele introduse cu *OK for all* și rulăm programul de calculare prin alegerea opțiunii *One calculation* din meniul *Run*:

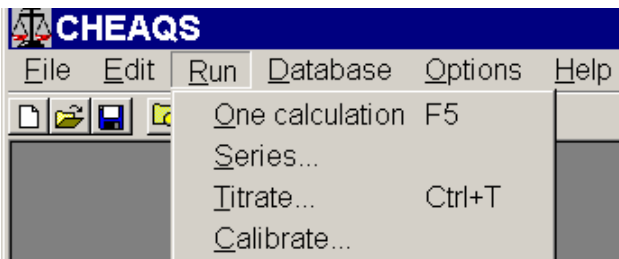


Fig. 7.3: Calcularea condițiilor de echilibru

7.3.4. Pentru a verifica indicele de saturație vom deschide fereastra *Solids*. Programul a calculat un indice de saturație de 3,288, indicând astfel o suprasaturație:

The screenshot shows the 'Solids' window with the following text and table:

Redox equilibria were not included in the calculations.

Saturation solids were not included in the calculations.

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

Fig. 7.4: Fereastra rezultat pentru starea solidă

7.3.5. Vizualizarea definiției echilibrului se poate realiza prin alegerea opțiunii *View equilibrium definitions* din meniul *View*:

View equilibrium definitions

Species/equilibrium:

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

Display order:

- in database order
- alphabetically

OK

Help

Definition of equilibrium:

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

Definition of equilibrium constant K:

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

Value of K (base-10 logarithm): 30.200

Literature reference: NIST Database 46 Version 7.0

Fig. 7.5: Calcularea constantei de echilibru pentru problema 1

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

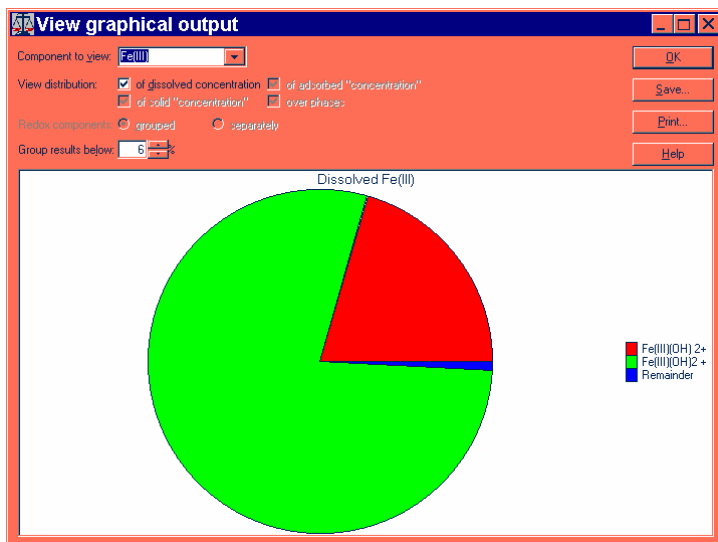


Fig. 7.6: Reprezentarea grafică a rezultatelor

Problema 2

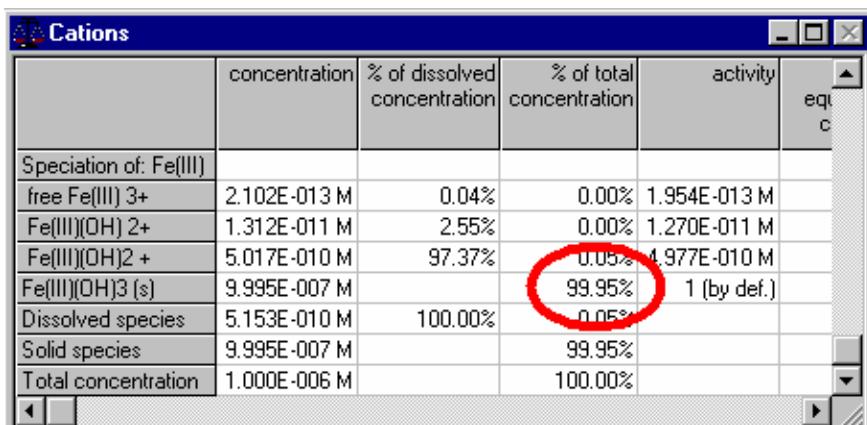
7.3.7. Dorim să aflăm concentrația de fier precipitat la echilibru din problema 1.

Rezolvare

7.3.8. Vom folosi astfel aceleași setări ca și în cazul problemei 1, dar cu includerea saturației solidelor;

7.3.9. După rularea programului vom deschide fereastra *Cations* și ne vom uita la specificația Fe(III);

7.3.10. Programul a calculat astfel că Fe(OH)₃ solid rămas este de 99,95% din totalul de Fe(III):



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

Fig. 7.7: Fereastra de rezultate pentru cationi

Problema 3

7.3.11. 1 μ M de NTA (anionul acidului nitrilo-triacetic) este suficient pentru a menține fierul în soluție?

Rezolvare

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

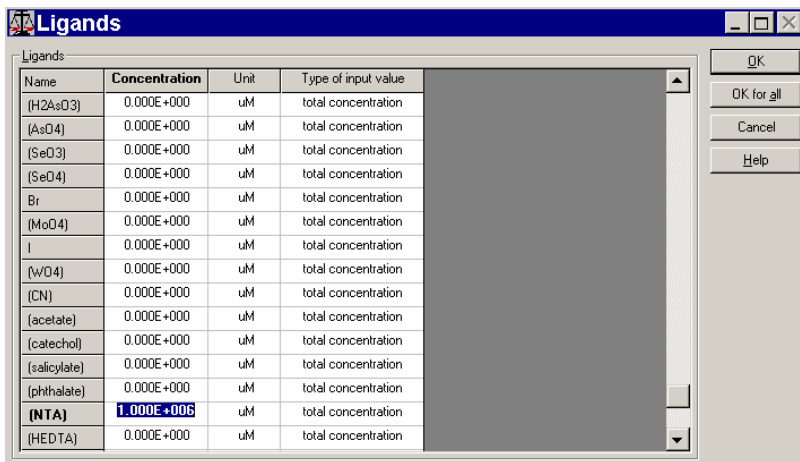


Fig. 7.8: Fereastra de intrare pentru liganzi

7.3.13. Rezultate: complexul Fe(III)NTA este în proporție de 6,66% (fig. 7.9) din totalul de Fe(III) (5,24% din Fe(III)NTA(aq.) și 1,42% din Fe(III)NTA(OH);

7.3.14. 93% din fier este încă sub formă solidă la echilibru:

	concentration	% of dissolved concentration	% of total concentration	activity	eq c
Fe(III)(OH)2 +	5.018E-010 M	0.75%	0.05%	4.977E-010 M	
Fe(III)(NTA) (aq)	5.236E-008 M	78.00%	5.24%	5.236E-008 M	
Fe(III)(NTA)(OH) -	1.421E-008 M	21.17%	1.42%	1.09E-008 M	
Fe(III)(OH)3 (s)	9.329E-007 M		93.29%	1 (by def.)	
Dissolved species	6.713E-008 M	100.00%	6.71%		
Solid species	9.329E-007 M		93.29%		
Total concentration	1.000E-006 M		100.00%		

Fig. 7.9: Fereastra de rezultate Cations cu specificațiile pentru Fe(III)

7.4. Teste de verificare

1. Pentru reacția în echilibru: $\text{MgO(s)} + \text{C(g)} \rightleftharpoons \text{Mg(s)} + \text{CO(g)}$, având $\Delta H > 0$, $\Delta G > 0$, echilibrul este deplasat:

- A. spre dreapta;
- B. depinde de catalizator;
- C. echilibrul nu se va deplasa, compoziția rămânând aceeași;
- D. spre stânga;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Expresia constantei de echilibru K_p pentru echilibrul $3\text{Fe}_{(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 4\text{H}_2_{(g)}$ este:

- A. $[\text{Fe}]^3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4 / [\text{Fe}_3\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2]^4$;
- B. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] / [\text{Fe}]$;
- C. $p_{\text{H}_2}^4 / p_{\text{H}_2\text{O}}^4$
- D. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] / [\text{Fe}]^3$;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. Peste 100ml HCl 10 M se adaugă 300 ml soluție CH₃COOH 10M (K_a = 1,8·10⁻⁵). Determinați pH-ul soluției obținute.

A. pH = -lg (25);

B. pH = -lg (2,5·10²);

C. pH = -lg (2,5);

D. pH = -lg (2,5·10⁻¹);

E. pH = -lg (2,5·10⁻²).

4. 10 g soluție de acid formic cu masa egală cu 4,6 au fost diluate cu apă distilată până la un litru. Să se calculeze concentrația ionilor de hidrogen și pH-ul soluției obținute. (K_{HCOOH} = 1,8·10⁻⁴).

A. [H⁺] = 1,32·10⁻³; pH = 2,87;

B. [H⁺] = 1,32·10⁻²; pH = 1,87;

C. [H⁺] = 1,32·10⁻¹; pH = 0,87;

D. [H⁺] = 1,32; pH = 0,12;

E. [H⁺] = 13,2; pH = 1,12.

5. Să se calculeze pH-ul soluției de acid clorhidric cu masa egală cu 0,365% și densitatea 1 g/ml.

A. pH = 11;

B. pH = 7;

C. pH = 10;

D. pH = 1;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Să se calculeze concentrația ionilor de hidrogen și pH-ul soluției obținute la dizolvarea a 2 g de NaOH în 500 ml apă (se consideră că volumul la dizolvarea substanței nu se schimbă).

- A. pH = 11;
- B. pH = 12;
- C. pH = 13;
- D. pH = 7;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. Să se calculeze concentrația ionilor de hidrogen în soluția obținută la amestecarea volumelor egale de soluții de acid sulfuric cu concentrațiile molare egale cu 0,15 și 0,05 moli/l și pH-ul ei.

- A. $[H^+] = 10^{-5}$; pH = 5,00;
- B. $[H^+] = 10^{-2}$; pH = 2,00;
- C. $[H^+] = 10^{-3}$; pH = 3,00;
- D. $[H^+] = 10^{-4}$; pH = 4,00;
- E. $[H^+] = 10^{-1}$; pH = 1,00.

8. La 150 ml de acid clorhidric cu concentrația 0,4 N s-a adăugat 450 ml apă distilată. Să se calculeze pH-ul soluției finale.

- A. pH = 11;
- B. pH = 7;
- C. pH = 1;
- D. pH = 10;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

9. Să se calculeze masa acidului azotic ce este conținută într-un litru de

soluție cu $\text{pH} = 1$.

- A. $m = 6,3 \text{ g}$;
- B. $m = 3,6 \text{ g}$;
- C. $m = 63 \text{ g}$;
- D. $m = 630 \text{ g}$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. CINETICA REACȚIILOR SIMPLE ȘI COMPLEXE

8.1. Considerații teoretice

Cinetica chimică studiază viteza și mecanismul reacțiilor chimice.[39] Viteza de reacție este definită drept variația cantității de substanță în unitatea de timp, raportată de obicei la volumul sistemului. Dacă volumul este constant, cantitatea de substanță (număr de moli) raportată la volum fiind concentrația molară (c_i), viteza de reacție în raport cu substanța i se poate scrie:

$$v_i = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (8.1)$$

Pentru o reacție dată, viteza de reacție astfel definită va fi diferită pentru fiecare substanță participantă la reacție. Semnul se ia „+” pentru producții de reacție, pentru care:

$$\frac{dc_i}{dt} > 0 \quad (8.2)$$

și negativ pentru reactanți, concentrațiile pe unitatea de timp fiind exprimate în mol/l·s sau mol/l·h.[40]

Uneori se folosește o viteză de reacție unică pentru toți participanții la reacție, introducând o variabilă de conversie unică x , obținută prin raportarea concentrației unei substanțe la coeficientul ei

stoechiometric din ecuația chimică, v_i , convenind ca semnul acestor coeficienți să se ia pozitiv pentru produși și negativ pentru reactanți:

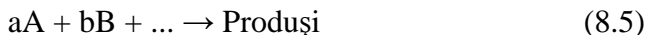
$$x = \frac{c_i}{v_i} \quad (8.3)$$

Folosind variabila de conversie, viteza de reacție se poate scrie simplu:

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (8.4)$$

această viteză fiind de data asta unică.

Factorii care influențează viteza de reacție sunt foarte numeroși: concentrațiile substanțelor, temperatura, presiunea, solventul, prezența unor substanțe cu acțiune catalitică, inhibitoare, etc. Legea vitezei pentru o reacție chimică scoate în evidență influența concentrației asupra vitezei de reacție. Pentru o reacție de forma:



de obicei legea vitezei este de forma:

$$r = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \cdot \dots \quad (8.6)$$

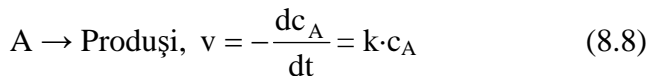
Constanta de viteză k este independentă de concentrații, nu depinde de timp în cazul reacțiilor simple, dar depinde de toți ceilalți factori care influențează viteza de reacție, de exemplu temperatura, catalizatorii, etc.[36] Puterile la care apar concentrațiile în legea vitezei, n_i , se numesc ordine de reacție parțiale, în raport cu substanțele respective. *Ordinul de reacție global* n , este suma acestora:

$$n = n_A + n_B + \dots \quad (8.7)$$

Aceste ordine de reacție nu sunt în general identice cu coeficienții stoechiometrici din ecuația reacției (exceptând reacțiile elementare), fiind mărimi care se stabilesc experimental; ele pot fi numere întregi, dar și fracționare, pozitive, dar și negative. În reacțiile simple, legea vitezei cuprinde doar concentrațiile reactanților.

Pentru reacțiile de ordin subunitar, există un moment când unul din reactanți (sau toți) se consumă în întregime, adică reacția este completă, în schimb pentru reacții cu $n \geq 1$ nu există un timp finit de încheiere a lor. Pe măsură ce concentrațiile reactanților se micșorează, scade și viteza de reacție, astfel că ar trebui un timp infinit pentru ca reacția să se sfârșească. Pentru caracterizarea duratei reacțiilor se utilizează *timpul de înjumătățire* $t_{1/2}$. Acesta se definește ca timpul în care concentrația unui reactant se reduce la jumătate. Când reactanții nu sunt în raport stoechiometric, acest timp se referă la reactantul aflat în deficit, care s-ar consuma primul, reactantul limitativ.

O reacție simplă de ordinul 1 este o reacție de forma:



Prin integrare se găsește variația concentrației reactantului în timp:

$$v = \frac{dx}{dt} = kx, \quad x = c_A = c_A^0 (1 - e^{-kt}) \quad (8.9)$$

unde c_A^0 este concentrația reactantului A în momentul inițial. Concentrația transformată x crește în timp după ecuația (8.4). Timpul de înjumătățire se obține din ecuația (8.9) punând $x = c_A^0/2$:

$$\frac{1}{2} = 1 - e^{-k \cdot t}, e^{-k \cdot t} = \frac{1}{2}, t = 0.693/k \quad (8.10)$$

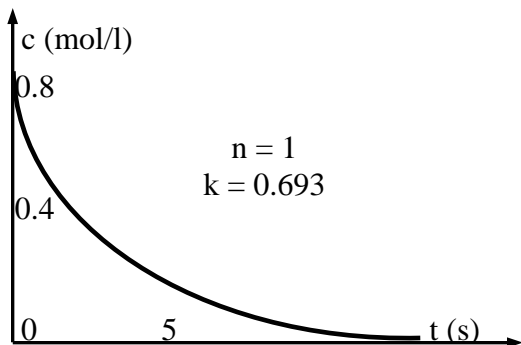


Fig. 8.1: Variația concentrației reactantului într-o reacție de ord. 1

Pentru reacțiile de ordinul 2, relațiile analoge sunt:

$$c_A = \frac{c_A^0}{1 + k \cdot c_A^0 \cdot t} = \frac{x}{k \cdot c_A^0 \cdot t}, t_{1/2} = 1/(k \cdot c_A^0) \quad (8.11)$$

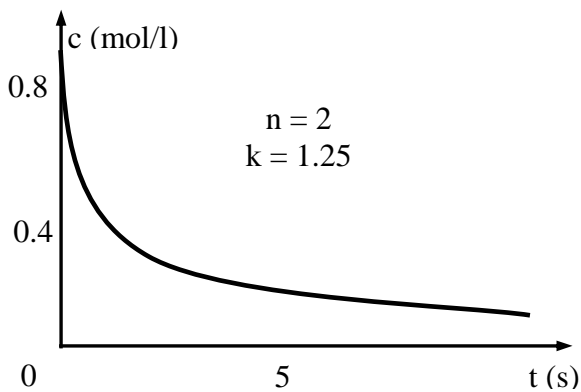


Fig. 8.2: Variația concentrației reactantului într-o reacție de ord. 2

Reacțiile simple de tipul celor discutate mai sus sunt destul de rare în practică; de obicei avem de-a face cu *reacții complexe*, constituite din mai multe reacții simple, care se desfășoară în paralel, succesiv, în sensuri opuse, etc.[28] Ecuțiile lor cinetice sunt adesea foarte complicate. Să urmărim exemplul unor *reacții succesive*, adică reacții în care produșii unei etape devin reactanți în etapa următoare. Cazul cel mai simplu este cel a două reacții succesive de ordinul 1:

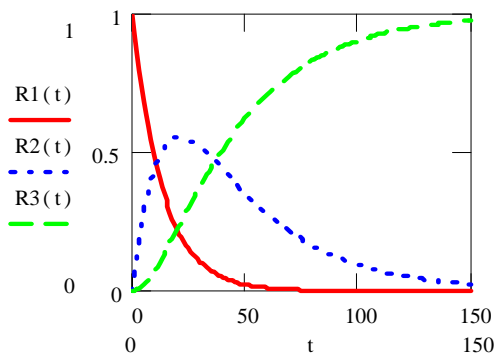


Fig. 8.3: *Cinetica reacțiilor consecutive*

În timp ce concentrația reactantului inițial A scade exponențial în timp ca și într-o reacție simplă de ordinul 1, substanța intermediară B își va mări concentrația în perioada inițială a reacției, pentru ca apoi să se consume. Deci curba (fig. 8.3) care reprezintă variația concentrației acestei substanțe în timp va prezenta un maxim. În sfârșit, concentrația

produsului final C va prezenta o creștere mai continuă, dar mai lentă la început, până la formarea unei cantități apreciabile de B, curba respectivă prezentând un punct de inflexiune.

Ecuatiile care dau concentrațiile acestor substanțe în timp sunt:

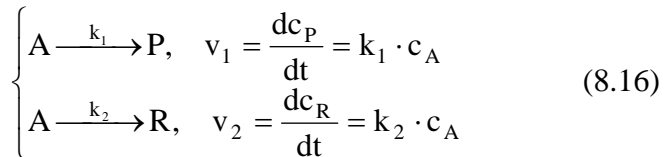
$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (8.13)$$

$$c_B = k_1 c_A^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1) \quad (8.14)$$

$$c_C = c_A^0 \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + k_1 \cdot \frac{e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad (8.15)$$

Poziția și înălțimea maximului pentru B depinde de raportul celor două constante de viteză, k_1 și k_2 . Dacă $k_1 \gg k_2$, adică prima reacție este mai rapidă și a doua este mai lentă, se va obține o concentrație relativ ridicată de B, iar viteza globală de obținere a produsului final C va fi determinată de viteza reacției a 2-a, a reacției lente. Dacă din contră, $k_2 \gg k_1$, intermediarul B nu se poate acumula în cantități apreciabile, iar viteza de reacție globală este determinată de viteza primei reacții.

Reacțiile care pornind de la aceeași reactanți conduc la produși diferiți, se numesc *reacții gemene* (fig. 8.4).



Viteza totală de reacție se obține prin însumare:

$$v = \frac{dc_P}{dt} + \frac{dc_R}{dt} = (k_1 + k_2)c_A \quad (8.17)$$

Pentru $k_1 \gg k_2$, $v = k_1 \cdot c_A$.

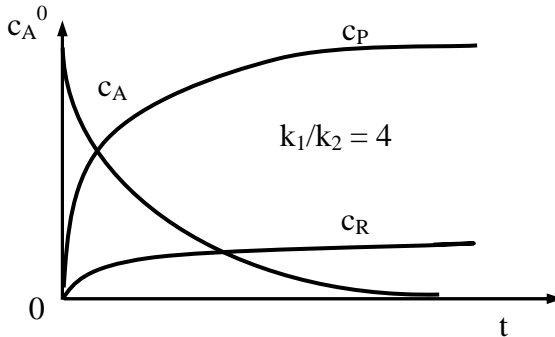
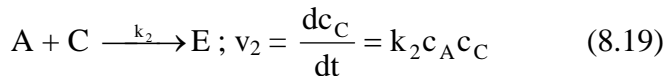
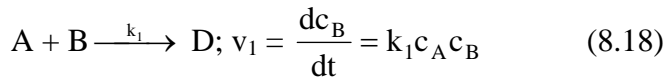


Fig. 8.4: Cinetica reacțiilor paralele

Reacțiile *concurrente* (*competitive*) sunt de tipul:



Viteza globală este:

$$v = c_A (k_1 c_B + k_2 c_C) \quad (8.20)$$

Reacțiile gemene și reacțiile concurente se mai numesc și reacții paralele.

8.2. Echipamente utilizate

Se vor obține, folosind disponibilitățile grafice ale unui calculator PC, curbele care reprezintă variațiile concentrațiilor unor substanțe participante la reacții chimice.

Pentru simularea cineticii unei reacții chimice se va folosi un program software [41] care poate fi rulat la adresa: http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics.

Se utilizează limbajul *php* (post processed hypertext). Pot fi utilizate calculatoare cu sistem de operare Windows și Microsoft Internet Explorer ≥ 4.0 , pentru a putea rula toate fișierele *.htm*.

8.3. Algoritm de lucru

8.3.1. Se lansează programul în execuție cu ajutorul unui browser (Internet Explorer, Konqueror, Mozilla) de la adresa:: http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics.

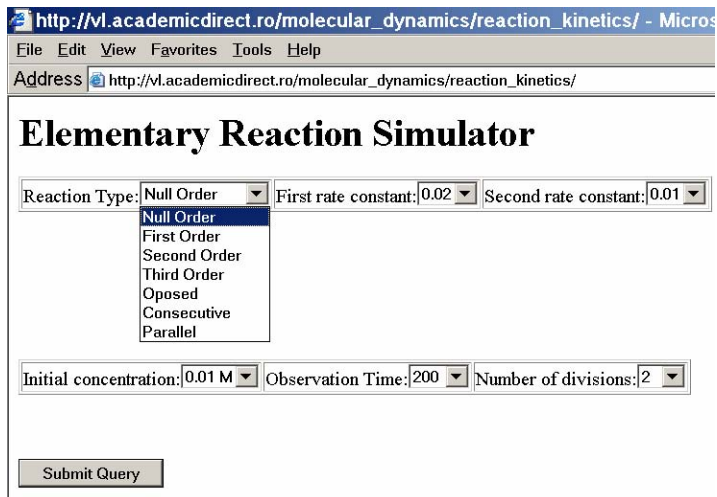


Fig. 8.5: Fereastra principală

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics

8.3.2. Se alege tipul de reacție: reacție de ordin zero, unu, doi sau trei, reacții opuse, consecutive sau paralele.

8.3.3. Se fixează valoarea constantelor de viteză, concentrația inițială a reactanților precum și timpul de observare al reacției și numărul de diviziuni necesar pentru trasarea graficului experimental;

8.3.4. Se generează șirul de date experimentale obținute prin simularea matematică a cineticii de reacție (fig. 8.5). Datele pot fi modificate în funcție de valorile pe care vrea să le introducă utilizatorul programului (datele introduse pot proveni de la determinări experimentale).

Funcțiile matematice utilizate reprezintă concentrația la un moment dat a reactanților, intermediarilor de reacție sau a produșilor de

reacție, variabila “x” reprezentând timpul, variabila “c” reprezintă concentrația și k , k_1 , k_2 fiind constantele de viteză. Expresiile formelor integrate a legilor de viteză sunt exprimate pentru reacții de ordin zero, unu, doi, trei, reacții opuse, consecutive și paralele.

Pentru o reacție de ordin unu ($k = 0,02 \text{ s}^{-1}$, $c_A^0 = 0,01 \text{ mol/l}$, timp de observare $t = 200 \text{ s}$) rezultă datele din fig. 8.6 [42]:

93	186.000000	0.000242	0.009758
94	188.000000	0.000233	0.009767
95	190.000000	0.000224	0.009776
96	192.000000	0.000215	0.009785
97	194.000000	0.000207	0.009793
98	196.000000	0.000198	0.009802
99	198.000000	0.000191	0.009809
100	200.000000	0.000183	0.009817
101			

101 records
3 variables
Submit Query

Fig. 8.6: Date obținute pentru o reacție de ordin 1
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/graph.php

8.3.5. Datele din fig. 8.6 se introduc într-un program de reprezentare grafică (fig. 8.7):

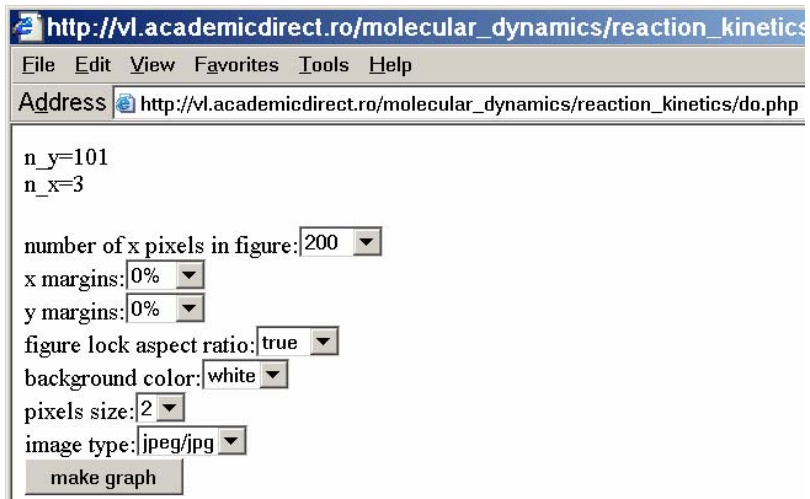


Fig. 8.7: Caracteristicile reprezentării grafice
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/do.php

Programul este alcătuit astfel încât să se poată alege caracteristicile reprezentării grafice: număr de pixeli, margini, fundal, mărimea pixelului, tipul de imagine.

8.3.6. Pe baza acestor caracteristici bine stabilite utilizatorul poate să realizeze graficul prin rularea programului.

8.3.7. Se rulează programul pentru toate tipurile de reacții. De exemplu, pentru reacții consecutive ($k_1 = 0,02 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,01 \text{ s}^{-1}$, concentrația inițială a reactantului $c_A^0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, timp de observare $t = 200 \text{ s}$) și se obține graficul din fig. 8.8.

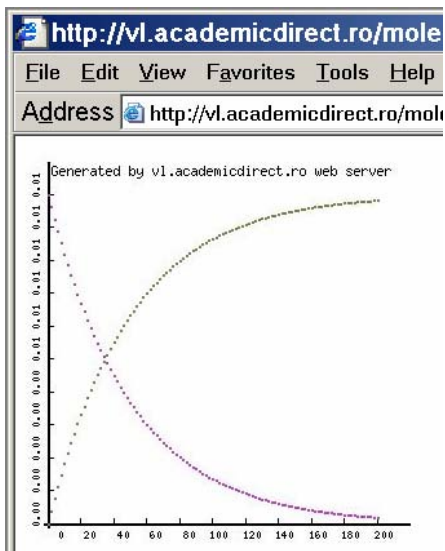


Fig. 8.8: Reacții consecutive

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/plot.php

8.3.8. Graficul obținut poate fi salvat într-un fișier în calculator așa cum se poate observa în fig. 8.9.

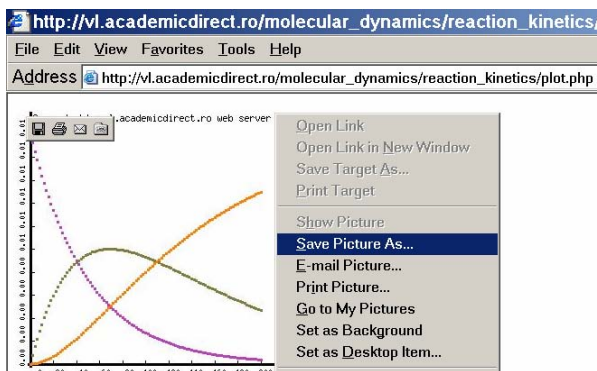


Fig. 8.9: Reprezentarea grafică a unei reacții consecutive de ordin întâi

8.4. Interpretarea rezultatelor

Pentru reacțiile de ordinul zero, 1, 2 și 3 se vor alege câte 3 valori diferite ale constantei de viteză k , scara timpului alegându-se astfel încât curba de variație a concentrației substanței inițiale să ajungă până aproape de zero. Se vor folosi aceleași valori k pentru cele două tipuri de reacție.

Pentru fiecare constantă de echilibru se va citi aproximativ de pe grafic timpul de înjumătățire și timpul în care concentrația se reduce la $1/4$ și $1/8$ din valoarea inițială. Rezultatele se vor trece în tabelul 8.1.

Tabelul 8.1: Calculul timpilor de înjumătățire

K	Reacții de ordinul 1			Reacțiile de ordinul 2		
	$t_{1/2}$	$t_{1/4}$	$t_{1/8}$	$t_{1/2}$	$t_{1/4}$	$t_{1/8}$

Comparați vitezele reacțiilor de ordinul 1 și 2 pentru aceeași valoare a concentrației inițiale și a constantei de viteză. Care sunt mai rapide?

Comparați timpii de înjumătățire succesivi: $t_{1/2}$, $t_{1/2} - t_{1/4}$, $t_{1/4} - t_{1/8}$ pentru cele două tipuri de reacții. Ce concluzii trageți?

Pentru reacții succesive alegeți 4 perechi de parametri k_1 și k_2 , astfel încât raportul celor două constante să fie diferit (atât subunitar cât și supraunitar). Citiți poziția maximului pentru concentrația $c_{\text{intermediar}}$ ($c_{B_{\text{max}}}$) (timpul și valoarea concentrației) și introduceți-le în tabelul 8.2.

Tabelul 8.2: Determinarea concentrației maxime a intermediarului de reacție

k_1	k_2	$t_{1/2}$	t_{\max}	$C_{B,\max}$	reacția lentă
-------	-------	-----------	------------	--------------	---------------

Ce concluzii trageți?

Pentru reacții paralele alegeți 4 perechi de parametri k_1 și k_2 , astfel încât raportul celor două constante să fie diferit (atât subunitar cât și supraunitar). Citiți poziția maximului pentru concentrația c_P și c_R precum și timpul de înjumătățire și introduceți-le în tabelul 8.3.

Tabelul 8.3: Determinarea concentrațiilor maxime pentru c_P și c_R

k_1	k_2	$t_{1/2}$	$C_{P,\max}$	$C_{R,\max}$	reacția lentă
-------	-------	-----------	--------------	--------------	---------------

Ce concluzii trageți?

8.5. Teste de verificare

1. Pentru legea cinetică $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, k se exprimă în:

- A. l/s;
- B. mol/l·s;
- C. l/mol·s;
- D. mol/l;
- E. în alte unități.

2. Care este ordinul de reacție pentru reacția de formare fotochimică a HI, dacă legea vitezei este $v = k$?

- A. 1;
- B. 2;
- C. fracționar;
- D. 0;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. La reacția de saponificare a $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0 = 0,315 \text{ mol/l}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,564 \text{ mol/l}$. După 10 min. de la începutul reacției, $[\text{NaOH}] = 0,458 \text{ mol/l}$. Să se determine constanta de viteză. Reacția este de ordin 2.

- A. $k = 8,11 \text{ l/mol}\cdot\text{min}$;
- B. $k = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ l/mol}\cdot\text{min}$;
- C. $k = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol}\cdot\text{min}$;
- D. $k = 8,11 \cdot 10^{-2} \text{ l/mol}\cdot\text{min}$;
- E. $k = 8,11 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol}\cdot\text{min}$.

4. Timpul de înjumătățire al ${}^{21}_{12}\text{Na}$ este 14,8 h. În cât timp se descompune 90%, respectiv 99,9% din cantitatea inițială de izotop? Toate reacțiile nucleare sunt de ordin 1.

- A. a) $t = 4,2 \text{ h}$;
- B. a) $t = 9,2 \text{ h}$;
- C. a) $t = 49,2 \text{ h}$;
- D. a) $t = 492 \text{ h}$;
- E. a) $t = 49,2 \text{ h}$.

5. Timpul de înjumătățire al ${}_{12}^{21}\text{Na}$ este 14,8 h. În cât timp se descompune 99,9% din cantitatea inițială de izotop? Toate reacțiile nucleare sunt de ordin 1.

- A. $t = 14,76$ h;
- B. $t = 1476$ h;
- C. $t = 147,6$ h.
- D. $t = 1,476$ h;
- E. $t = 47,6$ h;

6. Hidrogenul arseniat se descompune:



$p_0 = 760$ torr, iar după un timp t de 3h s-a măsurat presiunea totală de 855 torr. Reacția este de ordinul 1. Să se determine constanta de viteză.

- A. $k = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$;
- B. $k = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$;
- C. $k = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$;
- D. $k = 9,6 \text{ h}^{-1}$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. Se dă reacția: $\text{A}(\text{g}) \rightarrow 2\text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$

t (s) 0 180 360 540 720; p (mmHg) 169,3 189,2 207,1 224,1 240,2

Să se calculeze constanta de viteză.

- A. $k = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- B. $k = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- C. $k = 3,2 \text{ s}^{-1}$;
- D. $k = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$;
- E. $k = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

8. Să se determine ordinul reacției în condițiile testului 7.



A. $n = 1$;



B. $n = 0$;



C. $n = 2$



D. $n = 2,5$;



E. $n = 1,5$.

9. Care dintre reacțiile următoare sunt succesive?



A. $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$;



B. $\text{CaCO}_3 \Leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}$;



C. $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \Leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$;



D. $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$;



E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

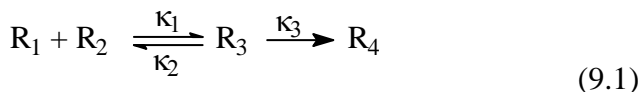
9. SIMULAREA CINETICII REACȚIILOR CHIMICE

9.1. Considerații teoretice

Se aprofundează noțiunile despre cinetica reacțiilor elementare din “Considerații teoretice” de la lucrarea 8: “Cinetica reacțiilor simple și complexe”.

Multe reacții au loc prin mecanisme care implică mai multe etape elementare; unele procese au loc cu o viteză acceptabilă numai în prezența catalizatorilor; există reacții care se produc prin mecanisme între care există conexiune inversă, adică prezența produșilor poate influența pozitiv sau negativ viteza de creștere a concentrației produșilor.[43]

Reacțiile cu preechilibru decurg după o ecuație generală de tipul:



Această ecuație de reacție implică un *preechilibru*, adică starea în care un intermediar (R_3) este în echilibru cu reactanții.[35]

Preechilibrul apare practic atunci când viteza de formare a intermediarului și viteza de descompunere a lui în reactanți sunt mult mai mari decât viteza de formare a produșilor:

$$k_1, k_2 \gg k_3 \quad (9.2)$$

Datorită relației (9.2), se poate considera că R_1 , R_2 , și R_3 sunt în echilibru și:

$$\frac{[R_3]}{[R_1] \cdot [R_2]} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (9.3)$$

iar viteza de formare a lui R_4 se poate determina astfel:

$$\frac{d[R_4]}{dt} = k_3[R_3] = k_3 \cdot K \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (9.4)$$

Ecuția (9.4) are forma unei reacții elementare de ordinul 2, cu constanta de viteză k dată de relația:

$$k = k_3 \cdot K = k_3 \cdot \frac{k_1}{k_2} \quad (9.5)$$

Dacă se consideră că substanța R_3 nu reacționează lent (9.2) ca să devină R_4 , se utilizează metoda aproximației stării staționare relativ la R_3 :

$$\frac{d[R_3]}{dt} = k_1[R_1] \cdot [R_2] - k_2[R_3] - k_3[R_3] = 0 \quad (9.6)$$

Viteza de reacție va fi:

$$\frac{d[R_4]}{dt} = k_3[R_3] = k \cdot [R_1] \cdot [R_2], \quad k = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3} \quad (9.7)$$

Observație: Pentru $k_2 \gg k_3$ se obține ecuația (9.5), ceea ce verifică modelul de preechilibru.

Dependența vitezei de reacție de temperatură

Vitezele multor reacții cresc cu temperatura. Dacă $k = k(T)$ este constanta de viteză a unei reacții, atunci raportul:

$$\frac{\kappa(T+10)}{\kappa(T)} \quad (9.8)$$

poate caracteriza viteza de creștere cu temperatura a vitezei de reacție.

Experimental s-a pus în evidență că pentru multe reacții spontane, raportul (9.8) ia valori în intervalul [1,82; 4,13], unde prima valoare corespunde hidrolizei acetatului de metil de la 298 K la 308 K, iar ultima valoare corespunde hidrolizei zaharozei în același interval de temperatură.[36]

O altă observație experimentală este exprimată prin *Legea Arrhenius*:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \text{ sau } k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9.9)$$

unde: A este o constantă numită *factor preexponențial* sau *factor de frecvență*; E_a este *energia de activare*. A și E_a se numesc *parametri Arrhenius* de reacție.[28]

Se mai folosește și expresia:

$$-RT \cdot \ln(k) = \Delta^\ddagger G \text{ sau } k = e^{-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}} \quad (9.10)$$

care combină cei doi parametri în unul singur, $\Delta^\ddagger G$ fiind numită *energia de activare Gibbs*.

S-a măsurat experimental viteza reacției de ordinul 2 de descompunere a acetaldehidei (etanal, CH_3CHO), în domeniul de temperaturi 700-1000 K, rezultând constantele de viteză din tabelul următor.

Tabelul 9.1. Cinetica reacției de descompunere a acetaldehidei

T [K]	700	730	760	810	840	910	1000
k [l/mol·s]	0,011	0,035	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Se realizează regresia:

$$\ln(k) = a \cdot (1/T) + b \quad (9.11)$$

Cu a și b astfel obținuți, se exprimă E_a și k din relațiile:

$$\ln(k) = b; \quad -E_a/R = a \quad (9.12)$$

Se preiau datele în MathCad și se fitează regresia ca în fig. 9.1.

$$y(x) := -2.265 \cdot 10^4 \cdot x + 27.707$$

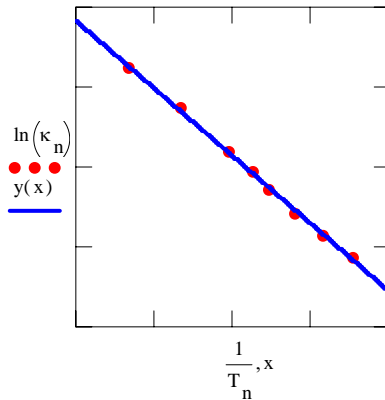


Fig. 9.1: Determinarea parametrilor Arrhenius

Din calcul se obține: $E_a = 184 \text{ kJ/mol}$ și $A = 5,30 \cdot 10^{11} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$.

Reacții catalizate

Catalizatorul este o substanță străină reacției care are rolul de-a mări viteza de reacție, regăsindu-se nealterat la sfârșitul reacției. Are următoarele caracteristici:

- e o specie a cărui intervenție în sistemul chimic de reacție duce la o modificare a mecanismului reacției, reacția decurgând pe o cale de energie mai mică decât reacția analoagă necatalizată;
- prezența lui în sistem elimină sau reduce restricțiile sterice, geometrice, mecanic-cuantice, etc. impuse reacției.[44]

Cataliza poate fi de două tipuri:

- omogenă – catalizatorul și reactanții se află în aceeași fază fluidă
- eterogenă – catalizatorul solid și reactanții în fază fluidă.

Enzimele sunt macromolecule de origine organică, care au o grupare proteică și una prostetică, au masa moleculară foarte mare (10^5 – 10^6 g/mol) iar lanțul enzimatic este foarte lung, înfășurat sub formă de ghem (10 nm).

Enzimele sunt sintetizate în celulele vii și catalizează reacțiile din celule, fiind catalizatorii cei mai eficienți la ora actuală.

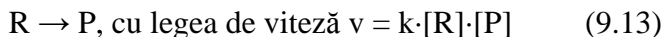
Caracteristicile enzimelor sunt:

- eficiență foarte mare (nici un catalizator industrial nu va ajunge la eficiența enzimei), reacțiile sunt foarte rapide;

- activitate mare chiar și la concentrații mici ($10^{-8} - 10^{-10}$ mol/l), selectivitatea foarte mare mergând până la discriminarea stereoizomerilor (izomeri optici).

Fenomenul de *autocataliză* reprezintă accelerarea unei reacții datorită produșilor ei.

O reacție de tipul:



este un exemplu tipic de reacție autocatalizată, viteza de reacție crescând odată cu formarea produșilor de reacție.

9.2. Echipamente utilizate

Se vor obține, folosind disponibilitățile grafice ale unui calculator PC, curbele care reprezintă variațiile concentrațiilor unor substanțe participante la reacții chimice în funcție de timp.

Pentru simularea cineticii unei reacții chimice se va folosi programul software ZUST 52/KINETIC.[45]

9.3. Algoritmul de lucru

9.3.1. Se pornește programul pe calea: Start/Programs/ZUST52/KINETIC(2);

9.3.2. Se acționează butonul *Simulation* pentru simularea reacțiilor simple și complexe;

9.3.3. Se alege opțiunea *n-terOrdnung* pentru cinetica unei reacții cu ordin de reacție $n > 0$ și $n \neq 1$;

9.3.4. Se aleg consecutiv valorile 0,5; 1,5; 2,5 pentru ordinul de reacție și pentru fiecare dintre aceste valori procedura următoare se repetă:

9.3.4.1. Se alege concentrația inițială a reactantului (una din valorile 0,5; 1, 1,5 mol/l);

9.3.4.2. Se alege concentrația inițială a produsului (0 mol/l);

9.3.4.3. Se alege constanta de viteză în două cazuri 0.1 și 1, se alege limita de timp în urmărirea grafică a desfășurării reacției (50-150 s) și se repetă:

9.3.4.3.1. Se apasă butonul *Zeichne Diagramm* care produce afișarea graficului pentru concentrația reactantului (A) și a produsului (C) în funcție de timp;

9.3.4.3.2. Se extrage din grafic $t_{1/2}$ (timpul de înjumătățire, timpul la care concentrația reactantului se înjumătățește);

9.3.5. Se aleg ordinele de reacție 0, 1 și 2 din caseta corespunzătoare *Reacțiilor Elementare* și se trasează graficul analog;

9.3.6. În caseta de Reacții Complexe (*Complexre Reaktionen*) se alege consecutiv și se execută (cu eventuale modificări ale concentrațiilor reactanților și constantelor de viteză):

9.3.6.1. Reacții paralele (*Parallelreaktion*);

9.3.6.2. Reacții autocatalitice (*Autokatalyse*);

9.3.6.3. Reacții de ordinul 1 de tipul $A \rightarrow B \rightarrow C$
(*Folgereaktion 1 Ordnung*);

9.3.6.4. Reacții de ordinul 1 de tipul $A \rightarrow B \rightleftharpoons C$
(*Folgereaktion 1 Ordnung*);

9.3.6.5. Reacții de ordinul 1 de tipul $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$
(*Folgereaktion 1 Ordnung*);

9.3.6.6. Reacții de ordinul 2 de tipul $A + B \rightarrow C \rightarrow D$
(*Folgereaktion 2 Ordnung*);

9.3.6.7. Reacții concurente de ordin 2 de tipul: $A + B \rightarrow C$; $A + C \rightarrow D$ (*Konkurrierende Folgereaktion 2 Ordnung*);

9.3.6.8. Reacții cu preechilibru de ordin 2 de tipul: $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow P$ (*Folgereaktion 2 Ordnung mit vorgelag. Gleichg*);

9.3.6.9. Reacții cu postechilibru de ordin 2 de tipul: $A + B \rightarrow C \rightleftharpoons D$ (*Folgereaktion 2 Ordnung mit nachgelag. Gleichg*);

9.3.6.10. Reacții în apropiere de echilibru de ordinul 1 de tipul: $A \rightleftharpoons C$ (*Umkehrbare Reaktion 1 Ordnung*);

9.3.6.11. Reacții în apropiere de echilibru de ordinul 2 de tipul: $A + B \rightleftharpoons 2C$ (*Umkehrbare Reaction 2 Ordnung*);

9.3.7. Din meniul *Daten* se selectează *Exper.Daten laden*; se alege un set de valori și se deschide (*Ok, laden*); la acesta se alege un set de parametrii de stare;

9.3.8. Din meniul *c-t-Auswerlung* se selectează tipul reacției;

9.3.9. Se reprezintă grafic dependența $\ln([\text{Reactant}])$ în funcție de timp; se extrage din grafic valoarea constantei k (panta drepte);

9.3.10. Din meniul *k-T-Auswertung* se selectează tipul de reacție chimică iar aceasta se studiază la diferite temperaturi și diferite valori ale constantei de viteză k ;

9.3.11. Se reprezintă grafic dependența $\ln([k])$ în funcție de $1/T$; se extrage din grafic valoarea energiei de activare E_a (panta drepte) și constanta A .

9.4. Interpretarea rezultatelor

Se notează toate rezultatele obținute pentru toate tipurile de reacții precum și valorile E_a și a factorului preexponențial A , după ce s-a rulat programul ZUST 52/KINETIC(2).

9.5. Teste de verificare

1. Cum se numește A din ecuația lui Arrhenius?

- A. activitate;
- B. numărul lui Avogadro;
- C. absorbanță;
- D. constantă de aciditate;
- E. factor preexponențial.

2. Pentru reacția chimică: $2A + B \rightarrow C$, viteza de formare a compusului C este $0,3 \text{ mol/l}\cdot\text{h}$. Care este viteza de reacție raportată la reactanți (diagrama vitezei de reacție în timp)?

- A. 0,3 mol/l·h;
- B. 0,1 mol/l·h;
- C. 0,2 mol/l·h;
- D. 0,6 mol/l·h;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. În care caz energia de activare poate avea valoare pozitivă?

- A. în nici un caz;
- B. în cazul unor preechilibre endoterme;
- C. tot timpul are valoare pozitivă;
- D. în cazul presiunilor scăzute;
- E. răspunsurile nu corespund.

4. Care este timpul de înjumătățire al descompunerii CaCO_3 , dacă legea vitezei este $v = k \cdot c$?

- A. $1/k$;
- B. $\ln 2/k$;
- C. $1/k \cdot c_0$;
- D. $k \cdot c_0$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

5. S-a măsurat viteza reacției de ordinul doi, de descompunere a acetaldehidei (etanal, CH_3CHO), în domeniul de temperaturi 700-1000 K, rezultând constantele de viteză din tabelul următor. Să se calculeze energia de activare și factorul preexponențial.

T [K] 700; 730; 760; 790; 810; 840; 910; 1000
k[l/mol·s] 0,011; 0,035; 0,105; 0,343; 0,789; 2,17; 20,0; 145

- A. $E_a = 184 \text{ kJ/mol}$ și $A = 5,30 \cdot 10^{11} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$;
- B. $E_a = -184 \text{ kJ/mol}$ și $A = -5,30 \cdot 10^2 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$;
- C. $E_a = -184 \text{ kJ/mol}$ și $A = 5,30 \cdot 10^{11} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$;
- D. $E_a = 184 \text{ kJ/mol}$ și $A = -5,30 \cdot 10^{11} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Care sunt proprietățile unei enzime?

- A. are masa moleculară extrem de mare;
- B. are lanț enzimatic lung;
- C. are o grupare proteică și una prostetică;
- D. are selectivitate mare;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

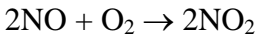
7. Un compus se descompune monomolecular formând doi produși:



Factorii de frecvență Arrhenius pentru cele două căi sunt 10^{11} și 10^{12} s^{-1} . Energiile de activare ale celor două procese sunt $E_1 = 14,8 \text{ kcal}$ și $E_2 = 16,7 \text{ kcal}$. Să se calculeze temperatura la care cei doi produși se formează în cantități egale (raportul este de 1:1).

- A. 273 K ;
- B. $115,2 \text{ K}$;
- C. $415,2 \text{ K}$;
- D. 0 K ;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. Reacția de oxidare a NO la NO_2 este:



Care este ordinul acestei reacții, dacă:

(1) se produce în exces de O_2 și (2) se produce în exces de NO.

- A. (1):1 și (2):2;
- B. (1):2 și (2):1;
- C. (1):1 și (2):1;
- D. (1):2 și (2):2;
- E. nici unul din răspunsuri nu este corect.

9. Ce se înțelege prin fenomenul de autocataliză:

- A. o reacție catalizată;
- B. accelerarea unei reacții datorită produșilor ei;
- C. inhibarea unei reacții datorită produșilor ei de reacție;
- D. o reacție enzimatică;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

10. ELECTROFOREZA

10.1. Considerații teoretice

Una dintre metodele întrebunțate mai rar pentru purificarea substanțelor este electroforeza.

În biologia moleculară se folosește adesea electroforeza pentru separarea moleculelor în funcție de diferiți parametri. Există o analogie a electroforezei cu electroliza.

La electroliză migrarea ionilor se realizează tot în câmp electric ca și la electroforeză doar că în ultimul caz este vorba de macromolecule sau particule coloidale. [43, 10]

Electroforeza (fig. 10.1) constă în aplicarea unui câmp electric asupra unei substanțe dizolvate, posedând sarcini electrice pozitive sau negative (ex.: ADN).

Ca urmare a aplicării câmpului electric, moleculele (aflate ca și atletii la start) se vor pune în mișcare. În acest caz, moleculele mai lungi se mișcă mai încet și deci, după un anumit timp, ele se vor separa de restul moleculelor (de lungime mai mică) puse în mișcare de câmpul electric.[47]

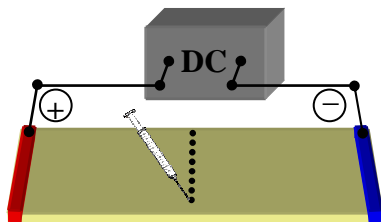


Fig. 10.1: Instalația experimentală pentru studiul electroforezei

Plasate într-un câmp electric, hemoglobinele migrează în funcție de sarcina lor, de mărimea moleculei, de forța ionică, de pH-ul soluției tampon și de natura suportului.

Prin electroforeză se realizează și separarea ADN. După migrare, gelul este plasat în soluția de fixare. Cercetătorii (<http://www.agora.ro/pcrep/pcrep37/problem1.html>) elimină partea din gel care conține combinațiile având lungimea dorită, extrage ADN-ul din gel și aruncă restul.

10.2. Echipamente utilizate

SigmaGel este un program care permite realizarea de prelucrări și măsurători pe imaginile digitale obținute prin electroforeză pe gel. Programul SigmaGel poate fi accesat la adresa: <http://www.jandel.com> [48], iar pentru rularea acestuia trebuie să avem instalat cel puțin Windows 3.1.

Programul cuprinde meniurile comune programelor sub Windows (Edit, File, View, Windows și Help) și respectiv un meniu propriu

(Measure), toate acestea permițând pe lângă funcții uzuale, realizarea de măsurători după diverse modele și opțiuni de calibrare a imaginii.

10.3. Algoritmul de lucru

Utilizarea programului presupune realizarea următorilor pași:

10.3.1. Scanarea imaginii de electroforeză pe gel;

10.3.2. Calibrarea imaginii;

10.3.3. Folosirea modelelor de măsurători;

10.3.4. Realizarea analizei datelor;

10.3.5. Salvarea datelor și a rezultatelor;

Bara de butoane (fig. 10.2) conține opțiunile permise:

- Deschiderea unei noi imagini;
- Salvarea datelor;
- Ștergerea;
- Copierea;
- Mutarea;
- Undo;
- Modele de măsurători: bandă, spot, greutate;
- Umplerea cu culoare;
- Alegerea setului de date pe care lucrăm;
- Selecție liniară între două puncte;
- Selecție multiplă între mai multe puncte;
- Șablon: folosirea ultimului tip de selecție ca și șablon;

- Mărirea imaginii (200%, 300% și 400%);
- Secvențierul.



Fig. 10.2: Bara de butoane SigmaGel

În afară de meniuri și butoane, programul dispune și de un meniu „popup” care poate fi accesibil prin clic dreapta de mouse pe imagine. Acest meniu permite revenirea cu un pas anterior în cazul selecției pe imagine, revenirea la imaginea inițială, copierea imaginii, mărirea imaginii sau închiderea meniului.

La deschidere programul prezintă implicit o fereastră de măsurători și o fereastră de grafic. Programul permite vizualizarea și analiza următoarelor tipuri de format de imagini: *.bmj, *.dib, *.rle, *.eps, *.gif, *.img, *.jpg, *.pcx, *.wpg, *.wmf, *.tif, *.tga, *.dcx.

Pentru exemplificare vom folosi imaginea blot1.bmp. Imediat după deschiderea imaginii este necesar ca aceasta să fie calibrată. Calibrarea imaginii se face folosind opțiunea *Calibrates* din meniul *Measure*.

SigmaGel permite următoarele tipuri de calibrări ale imaginii:

- calibrarea spațială;
- calibrarea intensității;
- calibrarea masei moleculare.

Pentru a permite o calibrare optimă, inițial din meniul File, vom alege opțiunea *Preference* precum și setările prezentate în figura următoare pentru intensitate și pentru formatul spațial. Deoarece nu suntem familiarizați cu programul, vom lăsa bifată opțiunea *Novice Prompts*, deoarece prin intermediul acesteia programul este capabil să ne spună dacă s-a greșit și unde anume s-a greșit.

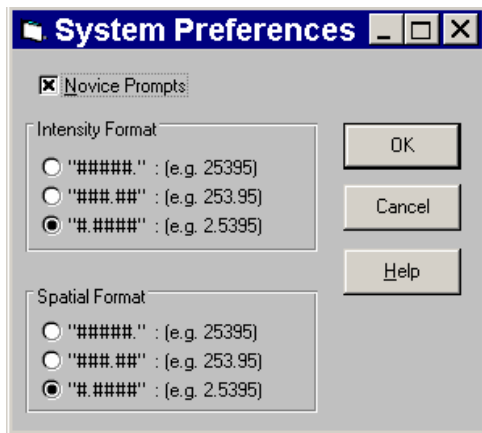


Fig. 10.3: Fereastra opțiunii References din meniul File

Calibrarea intensității se poate realiza prin alegerea următoarelor tipuri de calibrare:

- calibrarea pixelilor: diagrama pixelilor poate fi observată în partea din dreapta jos a căsuței de dialog. Pixelii actuali se pot vizualiza în primul rând din partea de jos a căsuței de dialog, al doilea rând fiind reprezentat de valorile atribuite pixelilor. În momentul în care alegem opțiunea de calibrare a pixelilor, ambele rânduri vor

conține aceleași valori. Pentru a reveni la calibrarea inițială vom alege butonul *Restore*.

- calibrarea inversă a pixelilor: pentru a inversa valorile pixelilor imaginii curente, vom alege din căsuța de dialog opțiunea de *Invers Pixels*.
- calibrare liniară:
 - în căsuța numărul 1, trebuie să apară valoarea intensității de origine a pixelului din căsuța *Pixel Intensity*, dar pentru obținerea rezultatelor celor mai bune se alege valoarea cea mai mică posibilă, de exemplu 0.
 - în căsuța numărul 2, trebuie completată valoarea de origine secundară pentru a fi folosită în căsuța *Pixel Intensity* (pentru a obține rezultate bune se recomandă folosirea valorii celei mai mari posibile, de exemplu 255).
 - Putem vedea astfel modificarea graficului de calibrare (fig. 10.4) corespunzător modificărilor făcute:

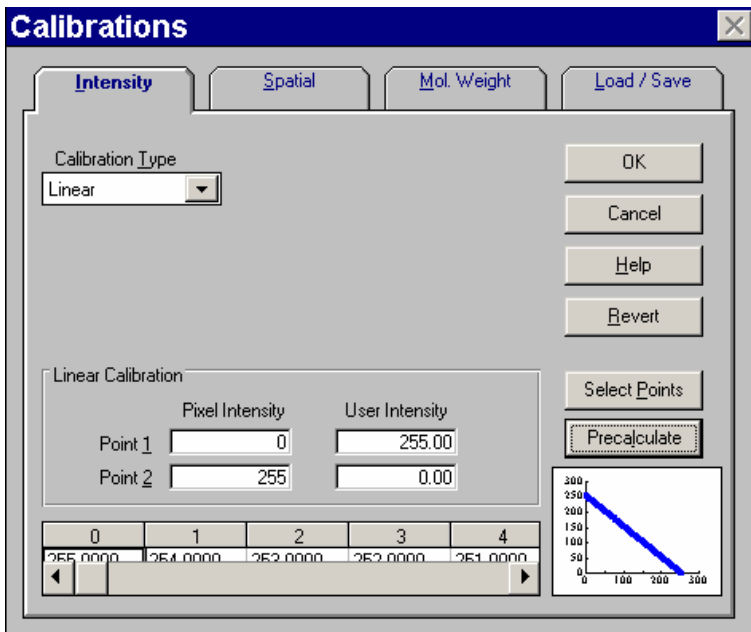


Fig. 10.4: Calibrarea intensității prin folosirea modelului liniar

- calibrarea logaritmică ne dă posibilitatea să alegem între două modele, reprezentate de:
 - $A \times \log(\text{Value}) + B$;
 - $A \times \log(255/\text{Value}) + B$ —inversie logaritmică a valorilor pixelilor;
 - Este necesară introducerea valorilor lui A și B, valori care se vor folosi pentru calcularea noilor valori ale pixelilor. Prezentăm în cele ce urmează graficele (fig. 10.5) pentru aceleași valori ale lui A și pentru cele două modele de calcul:

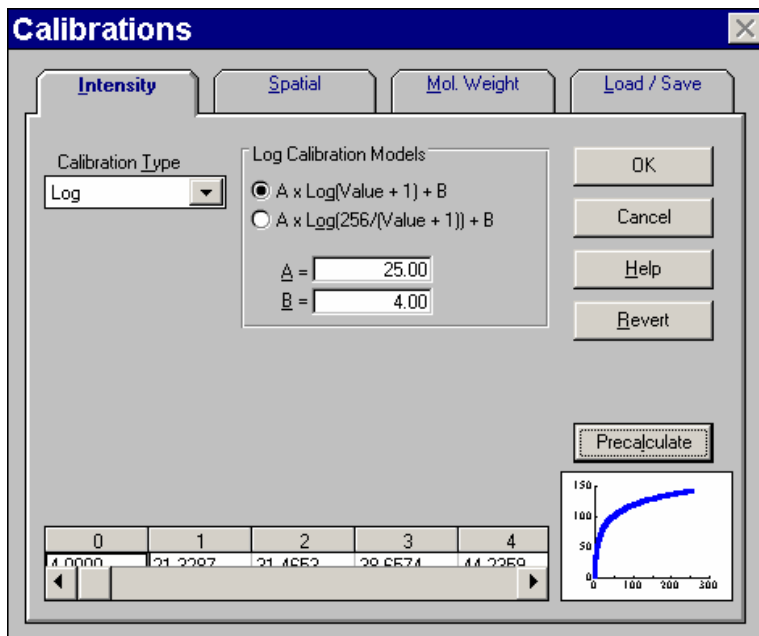
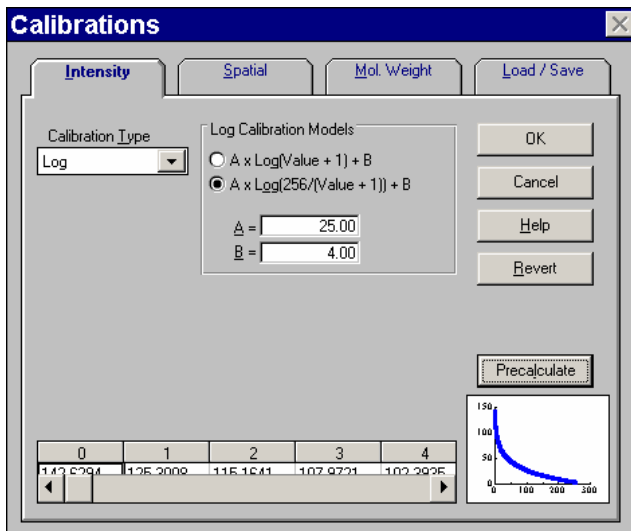


Fig. 10.5: Modelele calibrării logaritmice

- calibrarea în funcție de valorile pixelilor dorite de utilizator: pentru aceasta se alege opțiunea *Custom* din căsuța de dialog a calibrării intensității.

Calibrarea spațială (fig. 10.6) se poate realiza prin calibrarea distanței și relocarea de punct.

- pentru a modifica scara de distanțe se poate specifica locația lui X și Y sau se pot defini noi coordonate pentru axele X și Y.

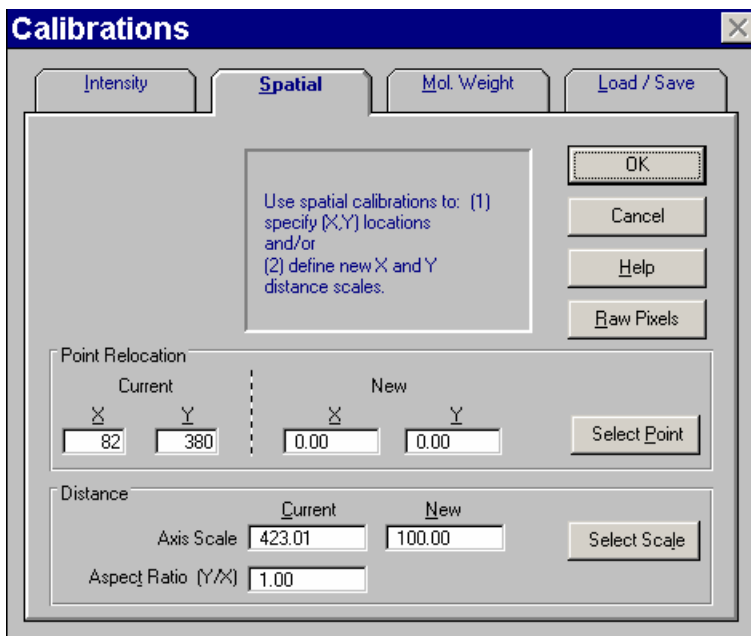


Fig. 10.6: Calibrarea spațială prin calibrarea distanței și relocarea de puncte

10.4. Interpretarea rezultatelor

Programul SigmaGel permite realizarea a trei tipuri de măsurători, reprezentate de:

- măsurarea benzilor de gel, se poate realiza prin următoarea metodă:
 - găsirea vârfurilor: determină un grafic ce va cuprinde umplerea petelor dintr-o bandă: măsoară aria absolută a unei pete. Este foarte utilă când spoturile sunt de diferite dimensiuni și forme.
 - practic, din meniul Measure vom alege opțiunea *Lane* și *Draw Lines*. Vom folosi mouse-ul pentru a trasa liniile dorite. Pentru a obține toate vârfurile vom alege opțiunea *Find Peaks*, iar dacă dorim o comparație cu curba normală a lui Gausse, opțiunea *Gaussian* (fig. 10.7).

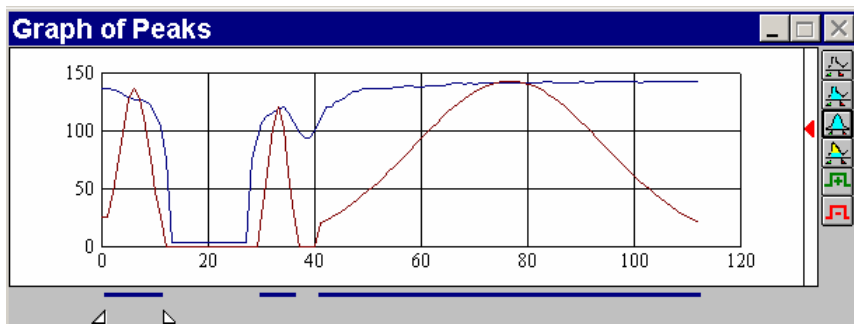


Fig. 10.7.1: Reprezentarea grafică a rezultatelor folosind modelul integrat

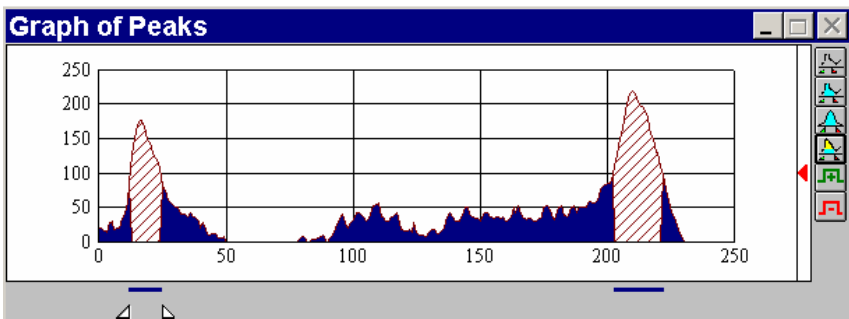


Fig. 10.7.2: Reprezentarea grafică a rezultatelor folosind modelul Gaussian

Datele care sunt reprezentate grafic sunt stocate într-o foaie de calcul. Atât datele cât și graficul pot fi salvate pentru a putea fi regăsite și folosite ulterior.

Obținerea secvențelor se poate face prin activarea opțiunii *Sequencer* din bara de butoane, ca și în imaginea următoare. Pe baza secvenței se poate obține inclusiv reprezentarea grafică a acestora (fig. 10.8.1 și 10.8.2).

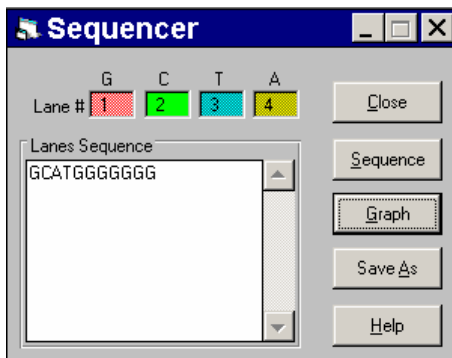


Fig. 10.8.1: Afișarea secvenței

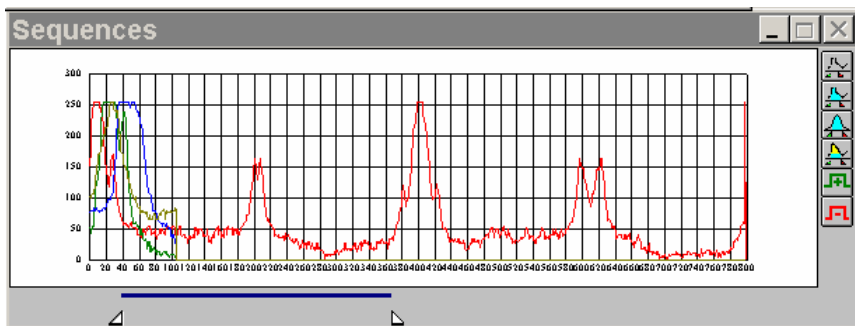


Fig. 10.8.2: Reprezentarea grafică a acesteia

- Urmează măsurarea spoturilor din petele de culoare: modelul se folosește pentru a măsura spoturile dintr-o pată, un vas sau alte surse (fig. 10.9).

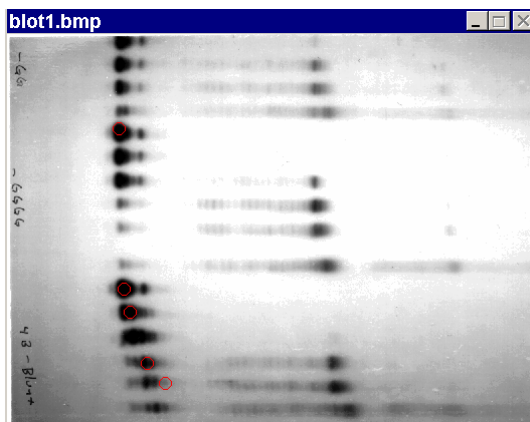


Fig. 10.9: Măsurarea spoturilor

Măsurătoarea raportează intensitatea totală a pixelilor din spotul de culoare selectat (fig. 10.10).

	1	2	3	4	5
0	Inten.1	Area1	X Pos.1	Y Pos.1	
1	23169.0000	97.0000	111.0000	94.0000	
2	24735.0000	97.0000	116.0000	254.0000	
3	24491.0000	97.0000	122.0000	277.0000	
4	22734.0000	97.0000	139.0000	328.0000	
5	13277.0000	97.0000	157.0000	348.0000	
6					
7					

Fig. 10.10: Intensitatea pixelilor din poturile de culoare

- măsurarea ponderii moleculelor: permite măsurarea masei moleculare pe baza măsurătorilor realizate pe pixelii din imagine.
 - Inițial imaginea trebuie calibrată, calibrare care se realizează prin accesarea opțiunii *Calibrations* din meniul *Measure*. Calibrarea se face prin clic pe opțiunea *Mol. Weight* și butonul *Define*, ca în fig. 10.11.

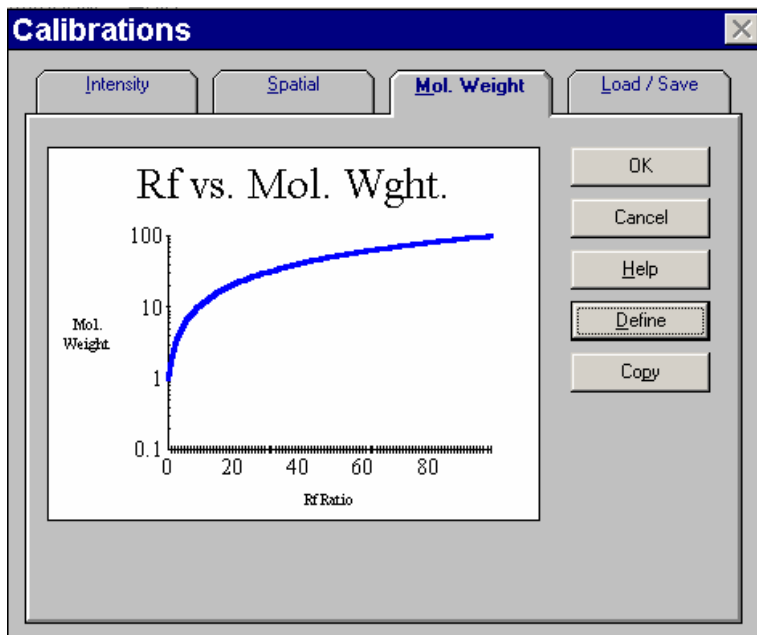


Fig. 10.11: Calibrarea masei moleculare

○ Măsurarea ponderii moleculelor: se realizează cu ajutorul opțiunii *Molecular Weight* și *Draw Spline* din meniul *Measure*. Inițial, prin folosirea opțiunii *Draw Spline*, se va deschide un alt meniu (fig. 10.12) care urmat pas cu pas va duce la determinarea masei moleculare;



Fig. 10.12: Meniul de măsurare al ponderii moleculelor

- Se selectează spoturile pe care dorim să le includem în măsurătoare, iar în momentul în care s-au inclus toate spoturile, cu clic dreapta se va deschide o căsuță de dialog în care trebuie introdusă valoarea dată de program (fig. 10.13)

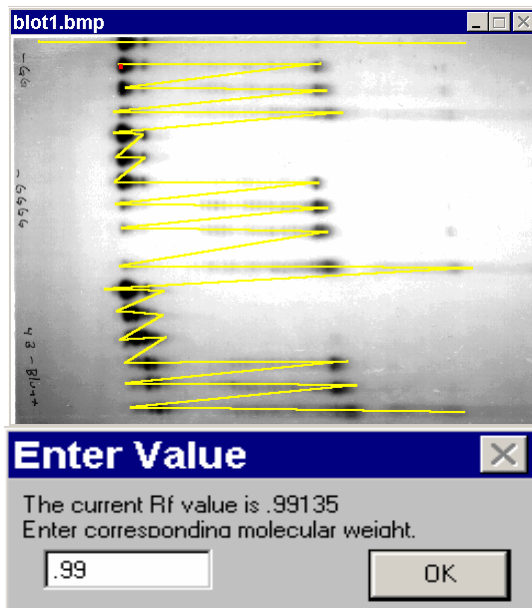


Fig. 10.13: Măsurarea masei moleculare

10.5. Teste de verificare

1. Care dintre următoarele metode nu se utilizează pentru purificarea substanțelor?

- A. cristalizarea;
- B. distilarea;
- C. cromatografia;

- D. electroforeza;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

2. Ce se înțelege prin electroforeză?

- A. centrifugarea substanțelor;
- B. separarea magnetică a substanțelor;
- C. deplasarea în câmp electric a substanțelor dizolvate;
- D. difuziunea prin pereți poroși;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. Pe ce tip de substanțe s-a efectuat electroforeza, utilizând programul SigmaGel?

- A. geluri;
- B. solide cristaline;
- C. substanțe ce posedă viteze de difuziune diferite;
- D. suspensii;
- E. emulsii.

4. Utilizarea programului Sigmagel presupune realizarea următorilor pași:

- A. scanarea imaginii;
- B. calibrarea imaginii;
- C. realizarea analizei datelor;
- D. salvarea datelor și a rezultatelor;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

5. Ce permite meniul „popup” al programului Sigmagel?

- A. revenirea cu un pas anterior în cazul selecției pe imagine;
- B. revenirea la imaginea inițială;
- C. copierea imaginii sau mărirea imaginii;
- D. închiderea meniului;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

6. Ce tipuri de calibrări nu permite programul Sigmagel?

- A. calibrarea spațială;
- B. calibrarea temporală;
- C. calibrarea intensității;
- D. calibrarea masei moleculare;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. Calibrarea spațială se poate realiza prin:

- A. calibrarea distanței și relocarea de punct;
- B. calibrarea logaritmică a intensității;
- C. calibrarea pixelilor;
- D. calibrarea inversă a pixelilor;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. Programul SigmaGel nu permite realizarea următoarelor tipuri de măsurători, reprezentate de:

- A. măsurarea benzilor de gel prin găsirea vârfurilor;
- B. măsurarea benzilor de gel prin umplerea petelor dintr-o bandă;

- C. măsurarea momentului dipolar;
- D. măsurarea spoturilor din petele de culoare;
- E. măsurarea ponderii moleculelor.

9. Măsurarea masei moleculare se realizează cu ajutorul următoarei opțiuni din programul Sigmagel:

- A. Calibrations;
- B. Sequencer;
- C. Draw Lines;
- D. Molecular Weight și Draw Spline;
- E. Novice Prompts.

11. CROMATOGRAFIE

11.1. Considerații teoretice

Separarea diferitelor substanțe dintr-un amestec constituie una dintre cele mai importante probleme ale chimiei analitice și preparative.

Metoda cromatografică se bazează pe echilibrul de repartiție al componentelor unui amestec între o fază mobilă și una staționară. Datorită diferențelor în repartiție are loc deplasarea cu viteză diferită a componentelor purtate de faza mobilă, de-a lungul fazei staționare.

În funcție de natura fazelor, se disting următoarele tipuri de cromatografie:

Tabelul 11.1: Tipuri de cromatografie

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

În general, metodele de separare cromatografice se împart în două categorii: (i) metode care se bazează pe interacțiunea diferită a componentilor cu faza staționară (repartiție, adsorbție, schimb ionic și

afinitate), (ii) metode care se bazează pe mărimea diferită a componentelor (excluziunea sterică).[48]

Schema de principiu a unui cromatograf (LL sau LS) este reprezentată în fig. 11.1. El se compune din: sursă de eluent, dispozitiv de introducere al probei, coloană și un detector, la care se adaugă următoarele anexe: sursa de eluent, dispozitiv de măsurare și reglare a debitului, dispozitiv de introducere a probei, instrument de înregistrare a semnalului furnizat de detector.

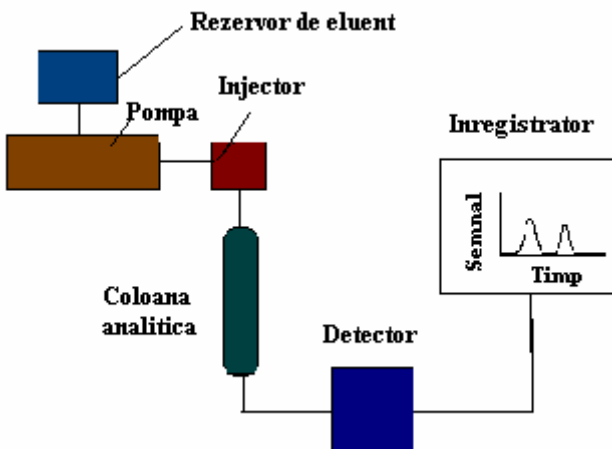


Fig. 11.1: Schema de principiu a unui cromatograf de lichide

Principiul cromatografiei este următorul: eluentul trece prin dispozitivul de introducere al probei, preia proba de analizat și o introduce în coloana cromatografică. Coloana cromatografică este sediul procesului de separare. Din cauza interacțiunii moleculelor cu faza staționară, componentele din amestecul de analizat rămân în urma

eluentului, în funcție de diferențele care există între constantele echilibrului de repartiție între cele două faze.

Componentele amestecului separat vor ieși din coloană la timpuri diferite, după care sunt introduse de eluent în detector. Acesta transformă modificarea unei proprietăți fizice între component și eluent într-un semnal electric, proporțional cu concentrația componentului din eluent. Înregistrarea grafică a semnalului detectorului în funcție de timp se numește **cromatogramă** (fig. 11.2).

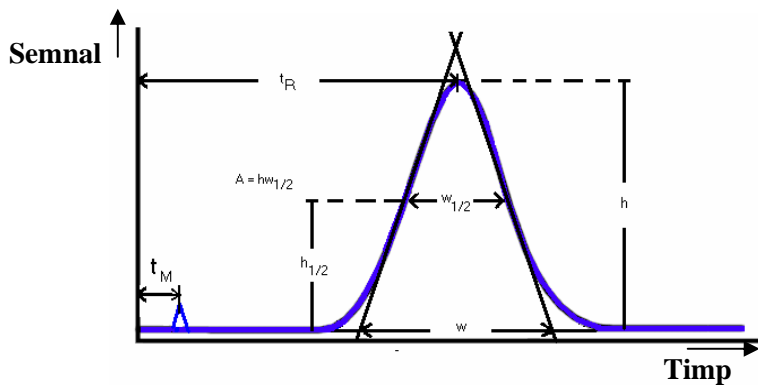


Fig. 11.2: Picul cromatografic

Timpul t_R (fig. 11.2) la care apare maximumul unui pic, măsurat din momentul introducerii probei, se numește timp de reținere sau retenție și este o caracteristică calitativă a componentului respectiv. Înălțimea picului h sau aria lui, A , sunt caracteristici cantitative, proporționale cu cantitatea componentului din probă. Se notează cu t_M (timp mort)

timpul în care eluentul și componentele care nu interacționează cu faza staționară parcurg distanța până la detector.

Astfel, se poate exprima viteza componentului (v) și a eluentului (u) prin următoarele ecuații:

$$v = L/t_R \quad (11.1)$$

$$u = L/t_M \quad (11.2)$$

unde L este lungimea coloanei.

Coefficientul de partiție K reprezintă raportul dintre concentrația molară (c_S) a substanței în faza staționară și concentrația substanței în faza mobilă (c_M).

$$K = c_S/c_M \quad (11.3)$$

Fracțiunea din timpul de reținere în care o moleculă se găsește în faza mobilă se notează cu R și reprezintă fracțiunea din totalul moleculelor care se află în faza mobilă. $1 - R$ reprezintă moleculele care se găsesc în faza staționară. La echilibru putem scrie:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{c_m V_M}{c_s V_S} \quad (11.4)$$

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

Din relațiile (11.3) și (11.4) se obține:

$$R = \frac{V_M}{V_M + KV_S} = \frac{1}{1 + K \frac{V_S}{V_M}} = \frac{1}{1 + k} \quad (11.5)$$

unde: $k = KV_S/V_M$ reprezintă raportul dintre cantitatea totală de substanță aflată în fază staționară și cantitatea totală de substanță aflată în faza mobilă și se numește **factor de capacitate**.

Din ecuația (11.5) se observă că componentele amestecului de separat vor ieși din coloană cu viteze diferite:

$$R = v/u = t_M/t_R \quad (11.6)$$

Din relațiile (11.5) și (11.6) rezultă:

$$v = \frac{u}{1 + K \frac{V_S}{V_M}} \quad (11.7)$$

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

$$k_A = \frac{K_A V_S}{V_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (11.8)$$

Factorul de capacitate k_A este funcție de parametrii de solubilitate, în cazul cromatografiei de separare lichid-lichid. Practic, trebuie ca valoarea lui k să fie cuprinsă între 2 și 5 pentru a obține o rezoluție maximă pe unitatea de timp.

Factorul de separare α pentru o anumită coloană de separare este un parametru utilizat pentru descrierea diferențelor ce apar între vitezele de migrare ale componentelor. Se definește ca fiind raportul dintre factorii de capacitate k_A și k_B ai componentului B (care trece mai

greu prin coloană) și A (componentul care se eluează mai repede) aflați în amestec:

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{K_B}{K_A} = \frac{t_{R(B)} - t_M}{t_{R(A)} - t_M} \quad (11.9)$$

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. 11.2) astfel:

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_t} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (11.10)$$

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.

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:

$$N = \left(\frac{V_R}{\sigma_v} \right)^2 = \left(\frac{L}{\sigma} \right)^2 \quad (11.11)$$

Numărul de talere N este o măsură a eficienței întregului suport al coloanei. O altă măsură a eficienței coloanei, folosită curent în

cromatografie, este dată de înălțimea unui taler H (înălțimea echivalentă a unui taler teoretic):

$$H = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L} \quad (11.12)$$

unde: L este lungimea coloanei cu umplură.

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2} \quad (11.13)$$

Pentru caracterizarea separabilității a doi componenți s-a introdus noțiunea de **rezoluție**, notată R_s . Rezoluția este dată de relația dintre 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 coloanei și selectivitatea ei.

$$R = \frac{2t_{R(B)} - 2t_{R(A)}}{W_A + W_B} \quad (11.14)$$

11.2. Echipamente utilizate

Pentru simularea unei cromatograme de lichide se va folosi produsul software *Chemland* care poate fi accesat la adresa: <http://soulcatcher.chem.umass.edu>. [49]

Pe lângă programul de simulare propriu-zis, pachetul software conține și un tutorial bine documentat și ilustrat cu desene și animații.

Simularea unor experimente reale de laborator, care se bazează pe probe, faze mobile și faze staționare reale, poate fi utilizată ca material de învățare, formare de priceperi și deprinderi, cât și ca bază de date cu informații reale despre cromatografia de lichide, care poate fi utilizată oricând ca preambul la un experiment.

Pe întreg parcursul pachetului software, se pot observa cuvinte rezervate colorate în verde deschis. Accesând aceste cuvinte, se vor afișa definiții sau informații adiționale despre subiectul în discuție. Acestea se închid apoi prin simpla accesare a lor.

Accesând textul albastru se va produce o legătură către informații adiționale, animații și simulări. Textul albastru se transformă în roșu după accesare. Pentru întoarcerea la textul original, se accesează textul colorat în roșu.

11.3. Algoritmul de lucru

Se urmează pașii:

11.3.1. Se lansează programul în execuție (*Start/Programs/LC*).

11.3.2. Se intră în meniul aplicației (click pe fereastra Chemland);

11.3.3. Se intră în secțiunea 2 (se apasă tasta mouse-ului cu cursorul pus pe butonul din dreapta jos al ferestrei), unde apare o descriere generală a cromatografiei și este simulată o coloană de separare în care se introduce un amestec format din doi componenți A și B, de diferite concentrații molare.

11.3.4. Se rulează programul de simulare, injectând amestecul lichid în coloană (*click pe butonul Elute*) și se obține în final răspunsul $= f(\text{timp})$ sub formă de picuri, separând cei doi compuși existenți în amestec. Se obține o cromatogramă. Modificând concentrația componentelor A și B se obține o altă cromatogramă.

11.3.5. Se accesează secțiunea 8 (butonul din dreapta jos al ferestrei) unde se va simula un experiment al cărui rezultate se notează pas cu pas în caiet;

11.3.6. Se selectează categoria de compuși (componenti ai acizilor nucleici, aminoacizi, tirozină și tironină);

11.3.7. Se selectează doi componente aflați în amestec (de exemplu, din categoria aminoacizilor se selectează lizina și glicina);

11.3.8. Se selectează apoi faza mobilă (*mobile phase*), tipul coloanei (*column type*), debitul (*flow rate*), temperatura de lucru și tipul de detecție (*detection*). Este necesar de precizat că nu toate opțiunile apar la fiecare amestec în parte;

11.3.9. Se rulează programul de simulare (*click pe butonul Elute*);

11.3.10. Modificând parametrii enumerați anterior, pentru același amestec ales, se observă că cromatograma se modifică odată cu schimbările făcute.

11.3.11. Se notează concluziile referitoare la modelul ales (valorile lui K și α);

11.3.12. Se rulează programul de simulare pentru o altă categorie de compuși (*compound categories*), repetând pașii anteriori;

11.3.13. În final se compară datele experimentale obținute alegând valorile optime pentru dimensiunile coloanei, tipul de coloană (*column type*), faza mobilă (*mobile phase*), debitul (*flow rate*), temperatura folosită, detecție (*detection*), astfel încât să rezulte factorul de separare α cel mai bun.

Pentru **separarea unor componenți necunoscuți** dintr-un amestec se accesează secțiunea 9 a programului (butonul din dreapta jos al ferestrei) și se procedează astfel:

- a) Se alege un compus din lista compușilor cunoscuți;
- b) Se selectează faza mobilă (*mobile phase*) (de exemplu: apa) și condițiile experimentale: tipul de coloană (Sephadex 625, medium particule size, L = 35 cm, D = 2,5 cm), debitul (25 mL/hr.-flow-rate), temperatura (room temperature), detecție (U.V. absorption detection);
- c) Se rulează programul de simulare (click pe butonul Elute) și se notează răspunsul în timp al fiecărei substanțe cunoscute (tabelul 11.2), pentru ca ulterior aceste valori să poată fi comparate cu răspunsurile substanțelor aflate în amestecurile necunoscute și pentru a identifica componenții respectivi.
- d) Se modifică faza mobilă și se notează rezultatele;

- e) În continuare, se alege un component pentru amestecul 1 (din lista de compuși necunoscuți aflați în amestec: 1 – 9);
- f) Se alege faza mobilă (ex: apa) și condițiile experimentale de lucru;
- g) Se rulează programul de simulare (*click pe butonul Elute*);
- h) Se identifică componenții din amestecul 1, conform cromatogramei obținute și listei de răspunsuri în funcție de timp a componentilor cunoscuți, listă care a fost alcătuită anterior;
- i) Se repetă succesiunea de pași pentru celelalte 8 amestecuri necunoscute, iar datele obținute se trec într-un tabel similar cu tabelul 11.3.

Exemplu:

Tabelul 11.2: Răspunsul în timp al fiecărei substanțe cunoscute

Substanțe cunoscute	Faza mobilă	Răspuns
Hydrochinonă	H ₂ O	22,1 min.
Fenol	H ₂ O	23,7 min.
o-Nitrofenol	H ₂ O	22,9 min.
Catecol	H ₂ O	24,1 min.
o-Clorofenol	H ₂ O	26,6 min.
Acid clorogenic	H ₂ O	23,3 min.
Guaiacol	H ₂ O	24,5 min.
Acid vanilic	H ₂ O	21,7 min.

Tabelul 11.3: Răspunsul în timp al fiecărui amestec necunoscut și substanțele identificate

Amestec necunoscut	Faza mobilă	Răspuns	K	Substanțe identificate
1	H ₂ O	24,2 min. + 26,4 min.	2
2	H ₂ O	22,1 min. + 24,1 min.	1	Hydrochinonă+Catecol
3	H ₂ O	21,7 min. + 26,6 min.	3,2	Acid vanilic+ o-Clorofenol
4	H ₂ O	22,1 min. + 24,5 min.	2,2	Hydrochinonă+Guaiacol
5	H ₂ O	23 min.	1,4
6	H ₂ O	21,7 min. + 23,2 min.	1,6	Acid vanilic
7	H ₂ O	23,9 min.	2
8	H ₂ O	22,1 min. + 23,7 min.	1	Hydrochinonă+Fenol
9	H ₂ O	21,7 min. + 22,7 min.	1,4	Acid vanilic

11.4. Interpretarea rezultatelor

Datele obținute se trec într-un tabel similar cu tabelele 11.2, 11.3 și 11.4.

Tabelul 11.4: Caracteristici ale cromatogramei

Nume	Simbol	Sursa
Timp de migrare a speciilor nereținute, faza mobilă	t_M	cromatogramă
Timp de retenție a speciilor A și B	$t_{R(A)}$ și $t_{R(B)}$	cromatogramă

Ajustarea timpului de retenție	$t_{R(A)}, t_{R(B)}$	$t_{R(A)}' = t_{R(A)} - t_M$ $t_{R(B)}' = t_{R(B)} - t_M$
Lărgimea picurilor	W_A, W_B	cromatogramă
Lungimea coloanei	L	măsurare directă
Debit	F	măsurare directă
Volumul fazei staționare	V_S	pregătirea coloanei
Concentrația în fază mobilă, respectiv în fază staționară	c_M, c_S	pregătirea analizei

11.5. Teste de verificare

1. Ce caracterizează din punct de vedere calitativ un pic cromatografic:

- A. înălțimea picului;
- B. lățimea picului la jumătate din înălțime;
- C. timpul scurs până la înregistrarea picului;
- D. durata de timp în care se înregistrează picul;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Ce caracterizează din punct de vedere cantitativ un pic cromatografic:

- A. înălțimea picului;
- B. lățimea picului la jumătate din înălțime;
- C. timpul scurs până la înregistrarea picului;
- D. durata de timp în care se înregistrează picul;
- E. aria picului.

3. Când se obține cea mai bună separare a două picuri:

- A. $R_s > 1$;

- B. $R_s < 1$;
- C. $R_s = 1$;
- D. $R_s > 0$;
- E. $R_s < 0$.

4. Care dintre componente aparține unui cromatograf:

- A. rezervorul de eluent;
- B. coloana de separare;
- C. pompa de injecție;
- D. detectorul de semnal;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

5. Care dintre următoarele operații nu reprezintă o fază în cromatografie:

- A. prepararea probei;
- B. agitarea probei;
- C. injectarea probei în coloană;
- D. eluarea cu fază mobilă a probei;
- E. detectarea componentelor din probă.

6. Care dintre valori nu reprezintă lungimea unei coloane de separare reale:

- A. 0,02 m;
- B. 0,2 m;
- C. 2 m;

- D. 20 m;
- E. 200 m.

7. Care din următoarele afirmații nu este adevărată:

- A. proba este dizolvată în faza mobilă;
- B. faza mobilă reacționează cu compușii din probă;
- C. faza mobilă este trecută peste faza staționară;
- D. faza staționară poate fi un lichid;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. De ce nu depinde o separare cromatografică:

- A. masa componentelor;
- B. sarcina componentelor;
- C. volumul componentelor;
- D. momentul de dipol al componentelor;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

9. În cromatografie adsorbția amestecului de substanțe nu se face la interfața:

- A. solid-lichid;
- B. lichid-lichid;
- C. gaz-gaz;
- D. lichid-gaz;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

12. ANALIZA SPECTRELOR ÎN INFRAROȘU

12.1. Considerații teoretice

Dacă un fascicul de lumină solară este trecut printr-o prismă de sticlă, el este descompus în radiații componente monocromatice, formând un spectru continuu.[10] Formarea spectrului se datorează faptului că lumina albă este compusă din radiații de culori diferite, de lungimi de undă, λ , diferite și frecvențe ν diferite. Ele sunt refractate în mod diferit în urma străbaterii prisme de sticlă (fig. 12.1).

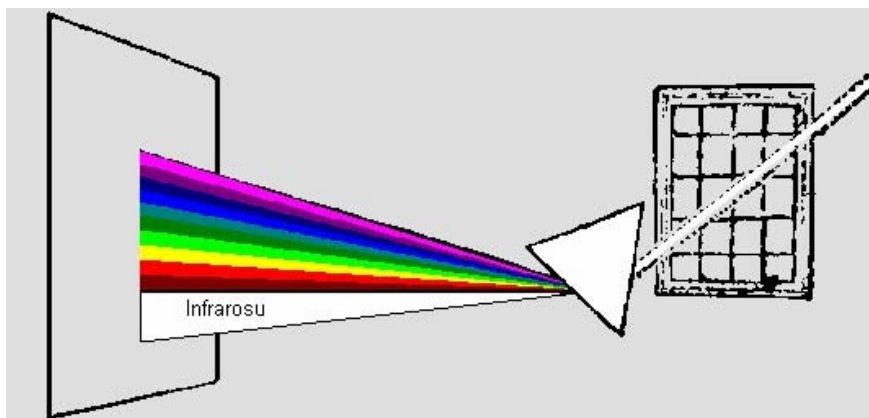


Fig. 12.1: Descompunerea luminii solare printr-o prismă de sticlă

O moleculă poate suferi variații ale energiei de rotație, de vibrație și electronice, prin absorbția unui foton, în funcție de energia acestuia.[1]

Fiecare moleculă posedă deci niveluri energetice de rotație, de vibrație și electronice proprii, caracterizate prin numere cuantice. Fiecare tranziție între două niveluri energetice, diferite prin numerele lor cuantice, determină apariția unei *linii* în spectrul de absorbție al moleculei. Liniile spectrale se contopesc, apărând în spectru *benzi de absorbție*.

O tranziție de vibrație nu poate fi realizată niciodată singură, ci este întotdeauna însoțită de tranziții de rotație, fiecare manifestându-se printr-o linie spectrală. Datorită numărului lor mare și a apropierii lor în spectru, ele se contopesc sub forma benzilor caracteristice spectrelor în infraroșu; aceste spectre fiind *spectre de vibrație-rotăție*.

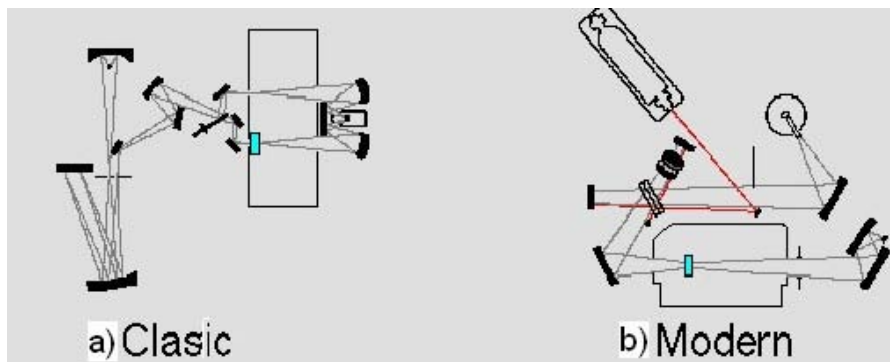


Fig. 12.2: Reprezentarea schematică a unor spectrometre

Aparatele cu care se studiază spectrele sunt de diferite tipuri: *spectroscopul* are o scară gradată cu ajutorul căreia se pot identifica și măsura diferite lungimi de undă ale radiațiilor luminoase (fig. 12.2a), *spectrograful* înregistrează fotografic intensitatea luminoasă transmisă; *spectrofotometrul* înregistrează electronic intensitățile componentelor spectrale (fig. 12.2b).

Spectrofotometrele (fig. 12.3) sunt de diferite tipuri, dar se compun în principiu, din următoarele dispozitive esențiale: o sursă luminoasă, un monocromator, un recipient cu pereți transparenți numit celulă de absorbție, un detector și un dispozitiv pentru măsurarea și înregistrarea efectelor detectate.

Pentru determinarea spectrelor în infraroșu se folosesc drept surse luminoase bare de oxizi greu fuzibili (Zr, Th, Ce) sau de carbură de siliciu încălzite prin trecerea unui curent electric, la cca. 1500⁰C. Ferestrele celulelor de absorbție trebuie confecționate din materiale transparente pentru radiațiile din regiunea spectrală respectivă, iar în infraroșu se utilizează NaCl sau alte săruri.

Spectrele în infraroșu se determină pentru soluții ale substanțelor solubile în solvenți transparenți, pentru radiațiile respective sau la gaze aflate la presiune normală. Se utilizează amestecuri de substanțe cu KBr, presate sub formă de pastile (KBr este transparentă în infraroșu).

Monocromatorul are scopul de-a separa radiațiile emise de sursa luminoasă în fascicule de raze monocromatice, pe care le dirijează apoi succesiv printr-o fantă asupra celulei de absorbție.

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

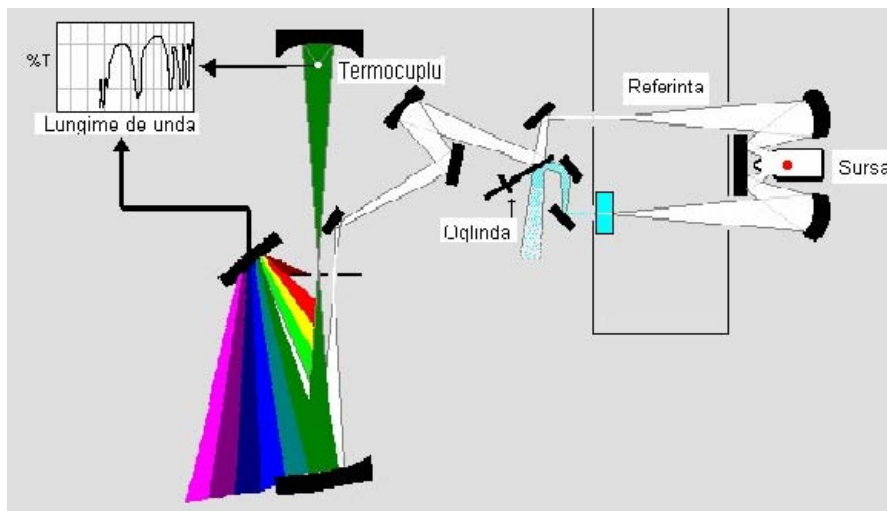


Fig. 12.3: Schema unui spectrofotometru

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

Molecula este un oscilator anarmonic (fig. 12.4), iar nivelele de energie nu sunt echidistante.

O asemenea oscilație este reprezentată printr-o curbă de energie potențială în funcție de distanța interatomică (fig. 12.4).

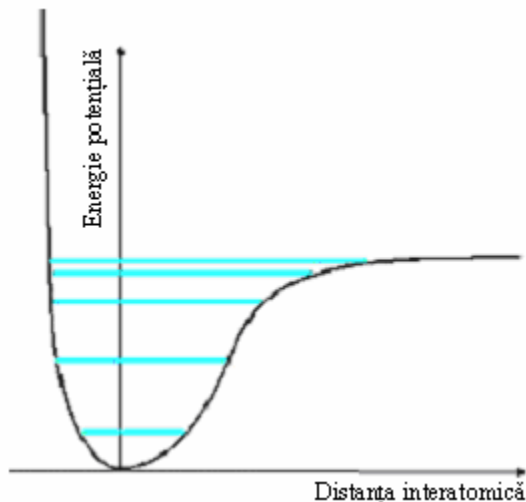


Fig. 12.4: Curba de energie potențială a moleculei de H_2

La micșorarea legăturii interatomice, energia crește mult mai repede cu scăderea distanței interatomice (datorită respingerii dintre electronii straturilor interioare ale atomilor) în comparație cu cazul în care legătura este alungită.

Orice deplasare a atomilor față de distanța de energie minimă, mărește energia potențială a moleculei și determină apariția unei forțe elastice de revenire (P), care tinde să readucă atomii în poziția de echilibru sau poziția de energie minimă, întocmai ca într-un pendul mecanic. După legea oscilatorului armonic, P este proporțională cu deplasarea x a atomilor de la poziția de echilibru:

$$P = k \cdot x \quad (12.1)$$

Ecuția (12.1) corespunde unui oscilator armonic, reprezentat printr-o curbă simetrică, o parabolă (fig. 12.5). Într-un astfel de sistem nivelurile de energie sunt situate, conform ecuației (12.4), la distanțe egale.

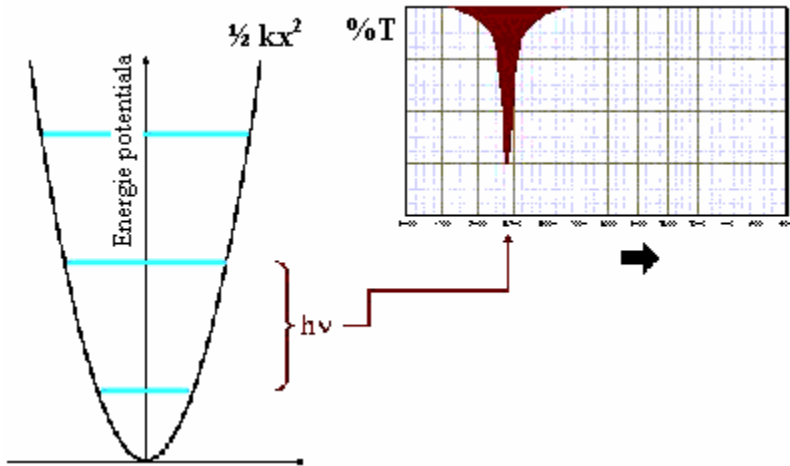


Fig. 12.5: Curba oscilatorului armonic

Frecvența de vibrație fundamentală, ν a unui asemenea oscilator armonic, este dată de ecuația (12.2).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (12.2)$$

unde: k este constanta de forță și reprezintă forța de revenire raportată la unitatea de lungime a deplasării; m este masa redusă a celor doi atomi de mase m_1 și m_2 ($m = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$).

Se observă că ν este cu atât mai mică cu cât masa atomilor este mai mare și cu atât mai mare cu cât constanta de forță k a legăturii chimice este mai mare.

Energia totală de vibrație a moleculelor va fi:

$$E = \frac{1}{2} kx_{\max}^2 \quad (12.3)$$

Spre deosebire de vibrațiile sistemelor macroscopice, vibrațiile atomilor în molecule sunt cuantificate. Energia de vibrație a unui oscilator molecular armonic nu poate adopta decât anumite valori proprii, ce satisfac relația:

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (12.4)$$

unde h este constanta lui Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s; n sunt numerele cuantice de vibrație.

Vibrația fundamentală corespunde tranziției de la nivelul de energie $n = 0$ la nivelul $n = 1$. Tranzițiile de vibrație ale moleculelor uzuale corespund unor energii variind între cca. 1 și 10 kcal/mol.

12.2. Interpretarea spectrelor IR

Interpretarea riguroasă a spectrelor este posibilă la structuri simple, considerând molecula ca fiind formată din doi atomi legați covalent între ei.

Moleculele diatomice compuse din atomi identici, ca H_2 , O_2 , N_2 , etc., nu prezintă frecvențe în spectrul de infraroșu, deoarece vibrațiile atomilor în aceste molecule nu produc o variație a momentului electric

de dipol. Molecula CCl_4 are forma unui tetraedru în care atomii de Cl ocupă colțurile, iar atomul de C, centrul. Deși fiecare dintre legăturile C – Cl sunt polare, molecula CCl_4 nu are moment electric, cele patru momente ale legăturilor compensându-se din cauza simetriei. Totuși molecula CCl_4 absoarbe în infraroșu, pentru că în cursul anumitor vibrații suma variațiilor momentelor de dipol ale legăturilor pe întreaga moleculă este diferită de zero.

Pe baza anumitor considerații mecanice se prevede că o moleculă compusă din n atomi, poate efectua $3n - 6$ vibrații (sau $3n - 5$, adică o frecvență în minus, dacă molecula este liniară). Fiecare din aceste vibrații are o frecvență proprie și deci poate fi excitată de radiații infraroșii de o frecvență determinată. Fiecărei frecvențe observate i se atribuie în spectru o anumită vibrație a moleculei. Există vibrații de întindere, simetrică și vibrații de deformatie.

Spectroscopia în infraroșu servește curent pentru identificarea substanțelor și verificarea purității lor. Fiecare substanță posedă un spectru caracteristic deosebit de al oricărei alte substanțe, cu ajutorul căruia poate fi ușor recunoscută. Prin măsurarea intensității unei benzi din spectrul unei substanțe se poate determina concentrația ei în amestecuri cu alte substanțe.

Prin compararea spectrelor unui număr mare de substanțe s-a stabilit că fiecare tip de legătură se manifestă prin una sau mai multe benzi, ce nu sunt decât puțin influențate de ceilalți atomi sau celelalte

legături din moleculă. Spectrele în infraroșu pot deci servi pentru a recunoaște prezența anumitor atomi și a naturii legăturilor dintre ei într-o moleculă.

12.3. Echipamente utilizate

Pentru simularea unui spectru se va folosi produsul software *IR* care poate fi accesat la adresa: <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/tutorial.html>. [50]

Pachetul software conține un tutorial bine documentat și ilustrat cu desene și animații. Simularea unor spectre pentru diferite substanțe poate fi utilizată atât ca material de învățare, formare de priceperi și deprinderi, cât și ca bază de date cu informații reale despre spectrofotometrie, care poate fi utilizată oricând ca preambul la experiment.

Se lansează în execuție programul (*IRTutor.exe*).

Partea introductivă a acestui program (*Introduction*) conține un rezumat al principiilor spectroscopiei. Teoria (*Theory of IR Spectroscopy*) descrie modul în care lumina este absorbită de molecule. Interpretarea (*Interpretation of Spectra*) este esența acestui program de simulare. Sunt prezentate 13 spectre IR, care sunt apoi analizate în detaliu. Orice buton se accesează prin click stânga. Săgeata dreaptă va accesa următoarea fereastră informativă iar săgeata stânga va accesa fereastră informativă anterioară.

12.4. Algoritmul de lucru

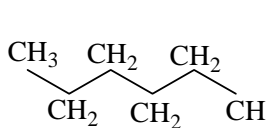
Se urmează pașii:

12.4.1. Se intră în meniul aplicației;

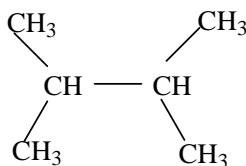
12.4.2. Se studiază noțiunile introductive, acordându-se atenție simulărilor grafice, modelărilor moleculare și influenței acestora asupra datelor spectrale;

12.4.3. Se accesează din meniul aplicației opțiunea *Spectral Interpretation*;

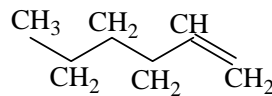
12.4.4. Se accesează pe rând fiecare dintre spectrele moleculelor, reprezentate în fig. 12.6:



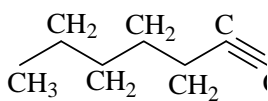
hexan



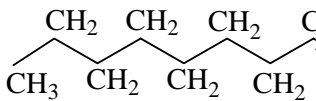
2,3 dimetilbutan



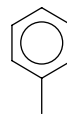
hexenă



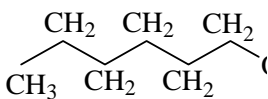
heptină



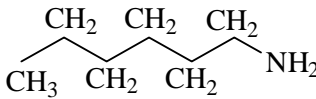
cianură de heptil



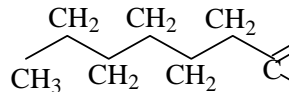
toluen



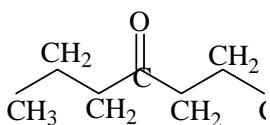
hexanol



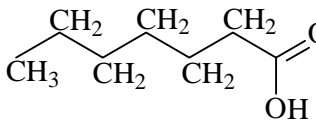
hexilamină



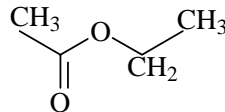
heptanal



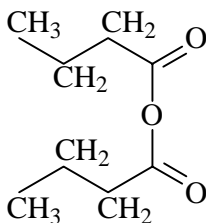
heptanonă



acid heptanoic



acetat de etil



anhidridă butanoică

Fig. 12.6: Structurile moleculelor studiate

Pentru fiecare moleculă se execută:

- Se examinează spectrul;
- Se notează valorile lungimilor de undă la care apar semnale în spectru (abscisa) și intensitățile acestor semnale (ordonata);
- Se trece la următoarea fereastră informativă și se notează condițiile de lucru;
- Se parcurge tutorialul pentru fiecare grup de picuri în parte și se urmărește semnificația acestora;

- e) Se notează concluzia privitoare la interpretarea spectrului, și anume apariția semnalelor corespunzătoare fiecărei grupări în spectru.

12.5. Teste de verificare

1. Care sunt lungimile de undă caracteristice domeniului infraroșu?

- A. $\lambda = [0,8 - 1000] \mu\text{m}$;
- B. $\lambda = [0,1 - 0,8] \mu\text{m}$;
- C. $\lambda = [100-800] \text{nm}$;
- D. $\lambda = [800 - 1000] \text{nm}$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Care dintre domeniile IR este mai bogat în informații structurale?

- A. IR apropiat;
- B. IR îndepărtat;
- C. IR mediu;
- D. IR apropiat și îndepărtat;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. Care din următoarele tipuri de spectre sunt spectre IR?

- A. spectre de emisie;
- B. spectre de vibrație- rotație;
- C. spectre de adsorbție;
- D. spectre de translație;
- E. spectre de excitare termică.

4. Prin ce metode experimentale se obține un spectru de emisie?

- A. emisia în flacără;
- B. emisia în plasmă;
- C. emisia în arc electric;
- D. fotometrie în flacără;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

5. Care dintre următoarele substanțe sunt perfect transparente la radiațiile din domeniul IR?

- A. substanțe polare;
- B. hidracizii;
- C. gazele rare;
- D. moleculele nesimetrice;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Care din următoarele părți funcționale nu sunt cele ale unui spectrofotometru?

- A. sursa luminoasă;
- B. monocromator;
- C. celula de absorbție;
- D. coloana cu umplutură;
- E. detector.

7. Care este mărimea care se măsoară în spectrometria IR?

- A. intensitate luminoasă incidentă;
- B. intensitate luminoasă transmisă;

- C. transmitanța;
- D. extincția;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

8. În ce sistem de coordonate se reprezintă grafic un spectru IR?

- A. intensitate luminoasă incidentă, lungime de undă;
- B. transmitanță, număr de undă;
- C. extincție, lungime de undă;
- D. intensitate luminoasă transmisă, lungime de undă;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

9. Modelul fizic acceptat pentru reproducerea teoretică a vibrațiilor legăturii covalente dintr-o moleculă se numește:

- A. modelul gazului ideal;
- B. modelul cuantic al lui de Broglie;
- C. modelul corpuscul-undă;
- D. modelul oscilatorului armonic;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

13. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ ȘI SIMETRIA MOLECULARĂ

13.1. Considerații teoretice

Sinteza organică permite obținerea de molecule cu structură complicată (de cele mai multe ori ceea ce se obține fiind un amestec de compuși sau un compus a cărui structură trebuie validată de o metodă de analiză). În plus, analizele materialelor plastice, ceramice și analizele de mediu presupun identificarea structurii compușilor prezenți în probă. De obicei, validarea sau stabilirea structurii compușilor organici și a multor compuși anorganici se face cu ajutorul *spectroscopiei*. [10]

Spectroscopia poate fi de mai multe tipuri:

- spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară (RMN);
- spectroscopie de infraroșu (IR);
- spectroscopie de ultraviolet (UV);
- spectroscopie de masă (MS);
- spectroscopie de rezonanță electronică (RES).

Spectroscopia de rezonanță magnetică se bazează pe absorbția, urmată de emisia de energie sub formă de radiație electromagnetică de lungime de undă cunoscută, a nucleelor atomilor probei.

Schema de principiu a unui spectrometru este redată în fig. 13.1.

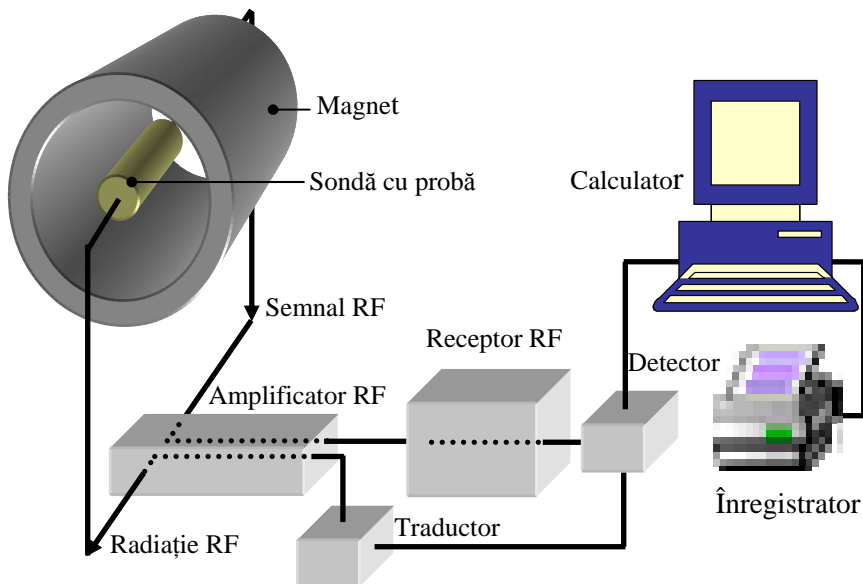


Fig. 13.1: Schema bloc a unui spectrometru RMN

Frecvent se folosesc magneți supraconductori care operează la temperatura heliului lichid (4K).[51] Aceștia asigură câmpuri magnetice intense, care oferă câteva avantaje [52]:

- 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 de populație între stările de spin (proporțională cu B);
 - energia fiecărui foton absorbit este mai mare (proporțională cu B).

13.2. Echipamente utilizate

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

Se vor modela structurile substanțelor cu ajutorul programului HyperChem (<http://www.hyper.com>).[53] Se optimizează geometria acestor structuri folosind modulele de mecanică cuantică ale programului. Se salvează în fișiere independente moleculele și se vor nota ordinele de simetrie.

Programul *HyperChem* se pornește cu dublu click pe:



Meniul acestuia se prezintă în fig. 13.2:

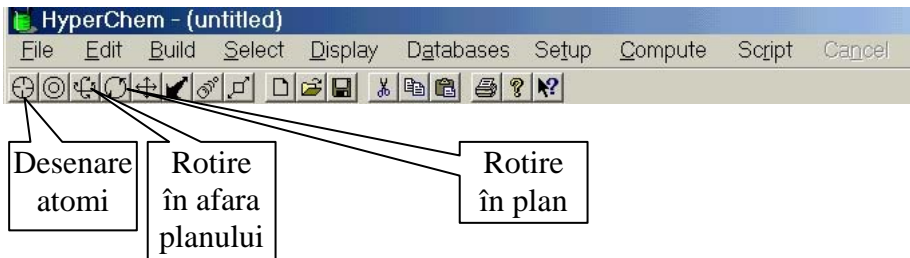


Fig. 13.2: Meniul principal

Meniul *Build* (fig. 13.3) este folosit pentru construcția moleculelor:

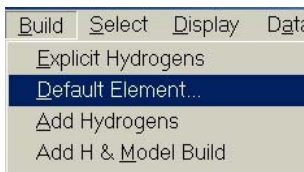


Fig. 13.3: Meniul Build

Opțiunea *Default Element* permite alegerea tipului de atom curent în desenare (fig. 13.4):

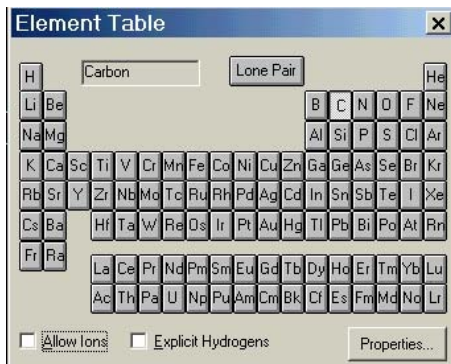


Fig. 13.4: Sistemul periodic al elementelor

Setup (fig. 13.5) permite setarea metodei de calculare pentru comenzile din meniul *Compute*:

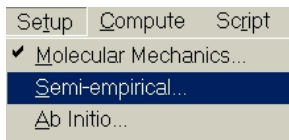


Fig. 13.5: Meniul *Setup*

Molecular Mechanics (fig. 13.6) tratează atomii ca particule newtoniene care interacționează printr-o funcție de energie potențială. Energiile potențiale depind de lungimea legăturilor, unghiul de torsiune dintre legături și interacțiunile intermoleculare (Van der Waals, electrostatice, punți de hidrogen). Forțele sunt dependente de poziția spațială a atomilor. Fiecare dintre metodele mecanicii moleculare (câmpurile de forță) au un set extins de reguli pentru determinarea tipului atomilor. Utilizând ferestrele de dialog se pot alege câmpurile de forțe, care vor fi utilizate în calcul.

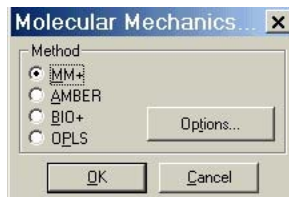


Fig. 13.6: Meniul *Molecular Mechanics*

MM+ este cea mai generală metodă de calcul a mecanicii moleculare, funcțională în principal pentru moleculele organice ca extensie a modelului *MM2*.

Amber este o metodă de mecanică moleculară bazată pe un câmp de forță și calcule chimice. Este concepută în principal pentru proteine și acizi nucleici.

Bio+ este o metodă de mecanică moleculară bazată pe un câmp de forță și calcule chimice, concepută în principal pentru proteine care corespund modelului CHARMM și care permite atribuirea parametrilor CHARMM.

OPLS este o metodă concepută pentru proteine și acizi nucleici, este similară cu AMBER-ul, dar nu este o metodă cu acuratețe ridicată pentru interacțiunile intermoleculare.

Semi-empirical Methods (fig. 13.7) se bazează pe rezolvarea ecuației lui Schrödinger, folosind metode numerice aproximative și descriind proprietățile electronilor, atomilor și moleculelor.

Iau în considerare doar electronii de valență, utilizând parametrii derivați din experimente și bazându-se pe funcțiile orbitalilor electronici:

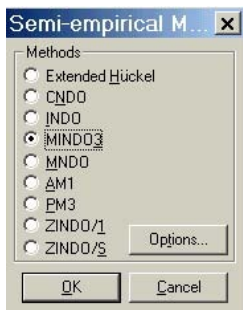


Fig. 13.7: Meniul metodei Semi-empirical

Metoda *Extended Hückel*, utilizată de programul HC, se bazează pe calcule cuantice și nu face optimizări de geometrie moleculară și nici calcule de dinamică moleculară.

CNDO și *INDO* sunt metode specifice utilizate pentru optimizarea geometriei și energiei totale a particulelor.

MINDO3 este utilizată pentru molecule organice, cationi și polinitrocompuși.

MNDO este folosită pentru molecule organice care conțin elemente din perioada 4 și 5 a sistemului periodic al elementelor, dar nu și metale tranziționale.

AMI este folosită pentru molecule care conțin elemente din perioada 4 și 5 a sistemului periodic al elementelor, dar nu și metale tranziționale.

PM3 a fost parametrizată pentru mai multe categorii de elemente, dar nu pentru cele tranziționale.

ZINDO/1 și *ZINDO/S* calculează energia moleculelor ce conțin metale tranziționale.

Metoda *Ab Initio* este prezentată în fig. 13.8.



Fig. 13.8: Meniul metodei *Ab Initio*

Metodele de calcul se găsesc grupate în meniul *Compute*:

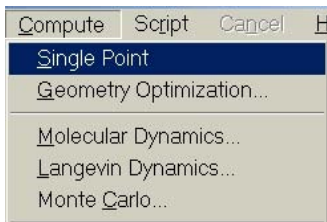
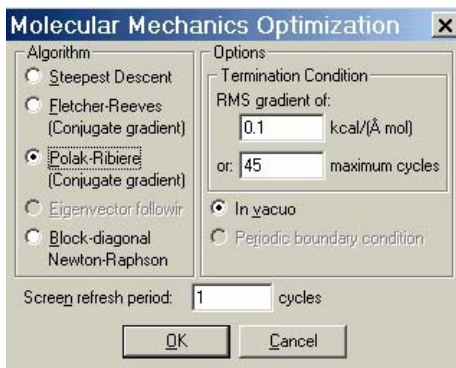


Fig. 13.9: Meniul *Compute*

Single Point calculează energia pentru o geometrie dată a moleculei (poziții date ale nucleelor). Poate folosi orice metodă de calcul: mecanica moleculară (de exemplu cu câmp MM + sau altul), alcule semiempirice sau ab initio.



Geometry Optimization (fig. 13.10) calculează geometria optimă a moleculei, adică pozițiile atomilor care corespund energiei minime a sistemului:



Molecular Dynamics Options [X]

Times		Temperature	
Heat time:	0 ps	Starting temperature:	0 K
Run time:	1 ps	Simulation temperature:	300 K
Cool time:	0 ps	Final temperature:	0 K
Step size:	0.001 ps	Temperature step:	1 K

Options

In *vacuo*
 Periodic boundary conditions
 Constant temperature

Bath relaxation time: 0.1 ps
 Random seed: -1110
 Friction coefficient: 0 ps⁻¹

Data collection period: 1 time steps
 Screen refresh period: 1 data steps
 Playback
 Restart

[Snapshots...] [Averages...] [Proceed] [Cancel]

Langevin Dynamics Options [X]

Times		Temperature	
Heat time:	0 ps	Starting temperature:	0 K
Run time:	1 ps	Simulation temperature:	300 K
Cool time:	0 ps	Final temperature:	0 K
Step size:	0.001 ps	Temperature step:	1 K

Options

In *vacuo*
 Periodic boundary conditions
 Constant temperature

Bath relaxation time: 0.1 ps
 Random seed: -1110
 Friction coefficient: 0 ps⁻¹

Data collection period: 1 time steps
 Screen refresh period: 1 data steps
 Playback
 Restart

[Snapshots...] [Averages...] [Proceed] [Cancel]

Monte Carlo Options [X]

Times		Temperature	
Heat	0	Starting temperature:	0 K
Run steps:	100	Simulation temperature:	300 K
Cool	0	Final temperature:	0 K
Max delta:	0.05 Å	Temperature step:	1 K

Options

In *vacuo*
 Periodic boundary conditions
 Constant temperature

Bath relaxation time: 0.1 ps
 Random seed: -1110
 Friction coefficient: 0 ps⁻¹

Data collection period: 1 time steps
 Screen refresh period: 1 data steps
 Playback
 Restart

[Snapshots...] [Averages...] [Proceed] [Cancel]

Fig. 13.10: Optimizarea geometriei moleculelor

Molecular Dynamics simulează mișcarea moleculară, de unde se pot deduce conformațiile de echilibru și stările de tranziție, deci cinetica de reacție.

Langevin Dynamics calculează modul de mișcare a atomilor pentru toți atomii moleculei, într-un interval de timp de ordinul picosecundelor.

Monte Carlo înglobează mediile atomilor selectați sau a tuturor atomilor din moleculă și efectuează calculele conform modelelor de mecanică moleculară, semiempirice sau ab initio.

Se salvează fișierele (fig. 13.11) într-un format recunoscut de aplicații *RasMol* și *gNMR* (vezi aceste aplicații):

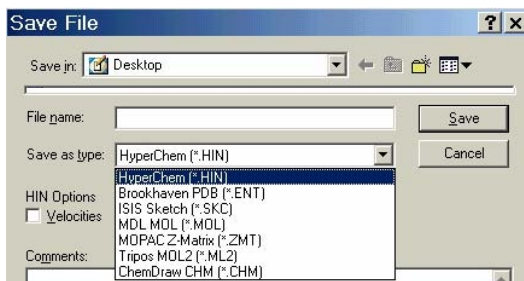


Fig. 13.11: Salvarea fișierelor

Se va folosi programul *RasMol* pentru vizualizarea spațială a geometriei (<http://www.umass.edu/microbio/rasmol/>).[54] Se încarcă aplicația folosind scurtătura acesteia, după care apare meniul aplicației (fig. 13.12):

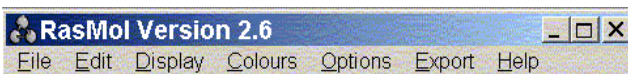


Fig. 13.12: Meniul principal

Cu ajutorul meniului *File* se deschid fişierele create cu *HyperChem* (fig. 13.13):

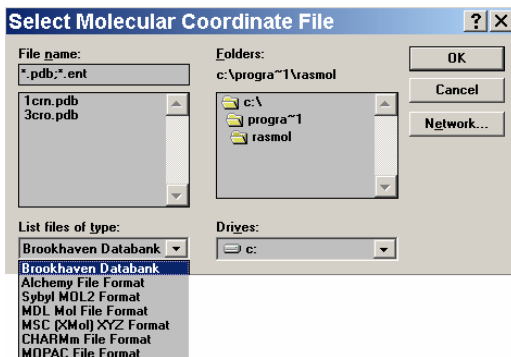


Fig. 13.13: Deschiderea fişierelor

Se folosesc meniurile de mai jos (fig. 13.14) pentru selectarea formei dorite de prezentare și export:

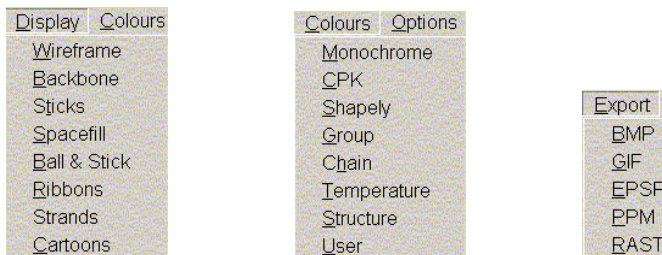


Fig. 13.14: Selectarea și exportarea moleculelor

Se vor importa moleculele optimizate geometric în programul gNMR (<http://www.adeptsience.co.uk/products/lab/gnmr/>) care simulează spectrele RMN, de unde se vor nota deplasările semnalelor (în ppm).[55]

Se încarcă aplicația de pe scurtătura:



Se importă molecula (*File/Import Molecule*)(fig. 13.15):

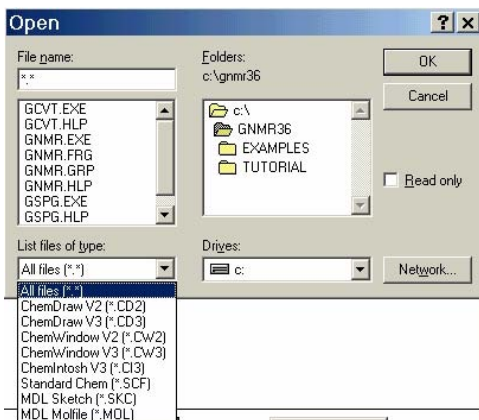


Fig. 13.15: Importarea moleculelor

În urma importării se activează o fereastră de forma (fig. 13.16):

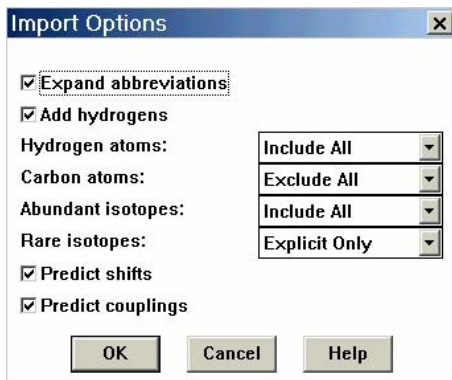


Fig. 13.16: Opțiunile de import a moleculelor

Se pot modifica opțiunile de simulare de pe această fereastră de dialog, funcție de specificul simulării. Se acceptă apoi opțiunile (Ok).

Molecula se importă și va fi vizualizată în forma (fig. 13.17):

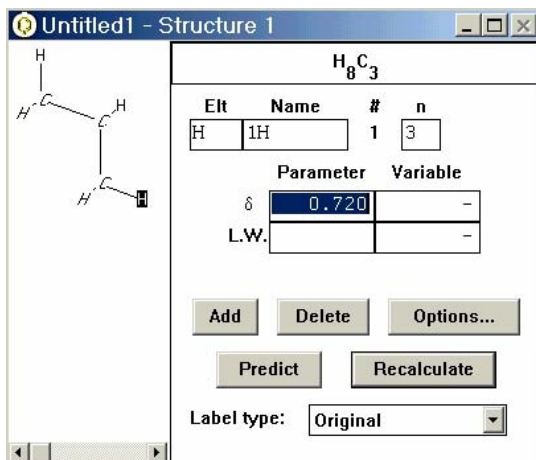


Fig. 13.17: Vizualizarea moleculei

Pentru generarea spectrului RMN se acționează butonul Recalculate. Se obține spectrul din fig. 13.18:

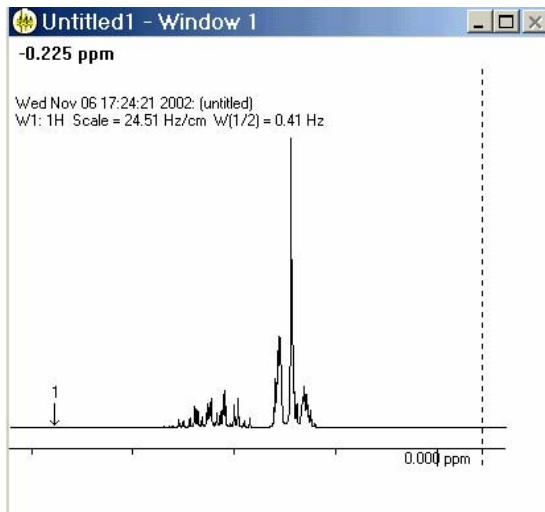


Fig. 13.18: Spectrul RMN al moleculei

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

13.3. Algoritmul de lucru

13.3.1. Se încarcă aplicația *HyperChem*;

13.3.2. Se desenează molecula de CH₄ (simbolizată printr-un singur atom de carbon în modul de vizualizare fără atomii de hidrogen);

13.3.3. Se optimizează modelul și se adaugă atomii de hidrogen (*Add H & Model build*);

13.3.4. Se construiește geometria cu unul din modelele de mecanică cuantică (*Setup* și *Compute*);

13.3.5. Se pornește modelarea și se așteaptă până când algoritmul găsește soluția (optimum geometric) pe modelul considerat;

13.3.6. Se notează energia de legătură și simetria moleculară;

13.3.7. Se salvează molecula într-un fișier compatibil cu celelalte aplicații (de exemplu *MDL MOL*);

13.3.8. Se încarcă aplicația *RasMol*;

13.3.9. Se importă molecula de CH_4 ;

13.3.10. Se alege convenabil modul de vizualizare;

13.3.11. Se rotește spațial molecula astfel încât să fie pusă în evidență clasa de simetrie; programul permite vizualizarea spațială a moleculei;

13.3.12. Se încarcă aplicația *gNMR*;

13.3.13. Se importă molecula de CH_4 în *gNMR*;

13.3.14. Se generează spectrul;

13.3.15. Se notează deplasările chimice;

13.3.16. Se efectuează corelația cu structura, asociindu-se fiecărui pic semnificația (vezi 13.2. *Echipamente utilizate*);

13.3.17. Se repetă pașii 13.3.2-13.3.16 pentru celelalte molecule.

13.4. Interpretarea rezultatelor

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:

$$\delta B = -\sigma \cdot B \quad (13.1)$$

unde σ se numește *constantă de ecranare* pentru nucleul studiat. De obicei σ este pozitiv. Ceea ce se manifestă asupra nucleului B_{loc} este diferența dintre câmpul aplicat și câmpul magnetic suplimentar:

$$B_{loc} = B + \delta B = (1-\sigma)B \quad (13.2)$$

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

$$\nu_L = (1-\sigma) \cdot \frac{\gamma \cdot B}{2\pi} \quad (13.3)$$

ceea ce face ca frecvența Larmor ν_L să fie diferită pentru același tip de nuclee situate în înconjurări diferite (după cum se știe că 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 izotopul 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. Pentru alte nuclee se folosesc alte standarde de referință. Pentru izotopul ^{13}C se folosește ca standard frecvența de rezonanță a izotopului ^{13}C din TMS, iar pentru izotopul ^{31}P frecvența de rezonanță a izotopului ^{31}P din soluție H_3PO_4 85%. 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:

$$\delta = \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0} \cdot 10^6 \quad (13.4)$$

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. 13.19 și 13.20 sunt redată aceste intervale de deplasare chimică posibilă ale nucleului izotopului ^1H și respectiv izotopului ^{13}C , pentru câteva grupări frecvent întâlnite.

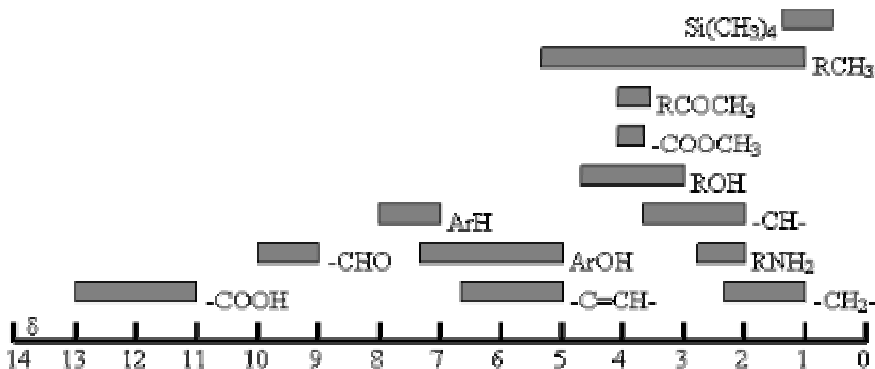


Fig. 13.19: Domeniul de deplasări chimice δ ale ^1H în diferite grupări funcționale

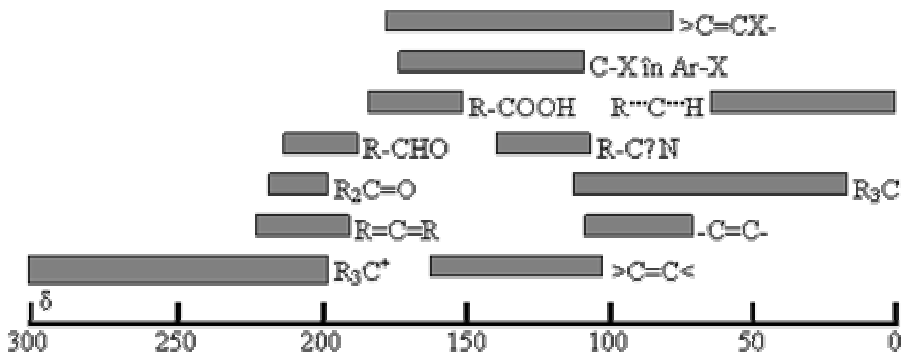


Fig. 13.20: Domeniul de deplasări chimice ale izotopului ^{13}C în diferite grupări funcționale

Un exemplu de spectru pentru etanol este redat în fig. 13.21. Existența deplasării chimice justifică apariția semnalelor în spectru. Atomii de hidrogen, având diferite ecranări electronice pentru diferite poziții în moleculă, furnizează semnale diferite. Are loc scindarea semnalului (structura fină a spectrului) în urma cuplajului spin-spin cu protonii de la atomul vecin. Linia protonului din grupa $-\text{OH}$ este

scindată în trei datorită celor doi H de la C vecin. Linia se despică în $N + 1$ ($N = \text{nr. protonilor de la atomul vecin}$).

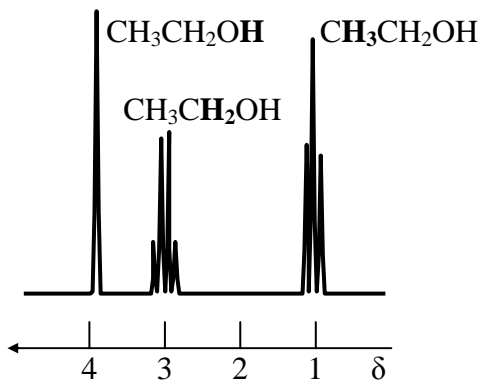


Fig. 13.21: Spectrul ^1H -RMN al etanolului

Atomii îngroșați sunt cei care produc liniile în spectru.

Integrarea numerică a spectrului permite determinarea cantitativă a grupărilor în moleculă. Din acest punct până la identificarea structurii moleculare nu mai este decât o problemă de reconstrucție grupare cu grupare a ansamblului molecular.[56]

13.5. Teste de verificare

1. Care sunt lungimile de undă caracteristice RMN?

- A. $(10^{-3} - 10^{-4})$ cm;
- B. $(10^2 - 10^3)$ cm;
- C. $(10^{-9} - 10^{-10})$ cm;

- D. ($10^{-1} - 10^{-2}$) cm;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Cum se denumește domeniul spectral pentru RMN?

- A. radio;
- B. microunde;
- C. vizibil;
- D. raze X;
- E. ultraviolet.

3. Ce tipuri de tranziții au loc în cazul rezonanței magnetice nucleare?

- A. rotații moleculare;
- B. vibrații moleculare;
- C. tranziția electronilor de valență;
- D. reorientări de spin nuclear;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

4. Spinul nuclear este caracterizat printr-un număr cuantic de spin nuclear, care pentru diferite nuclee are valoarea:

- A. 1;
- B. $\frac{1}{2}$ sau multiplu al acesteia;
- C. -1;
- D. 0;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

5. Câte orientări poate adopta momentul magnetic nuclear în cazul

protonului?

- A. două perpendiculare pe câmpul magnetic;
- B. perpendiculară pe câmpul magnetic;
- C. una paralelă cu câmpul magnetic;
- D. una paralelă cu câmpul magnetic și alta antiparalelă;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Care este nivelul de energie mai stabil pentru un proton?

- A. nivelul $-1/2$ de energie joasă;
- B. nivelul $+1/2$ de energie ridicată;
- C. nivelul de energie zero;
- D. nivelul de energie pentru momentul magnetic zero;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. Ce aparat nu intră în alcătuirea unui spectrometru de rezonanță magnetică nucleară?

- A. electromagnet;
- B. generator de radiofrecvență;
- C. detector-amplificator;
- D. înregistrator;
- E. spectrofotometru.

8. Ce se poate determina dintr-un spectru RMN al unei substanțe?

- A. numărul protonilor cu vecinătăți identice dintr-o moleculă;
- B. numărul neutronilor cu vecinătăți identice dintr-o moleculă;

- C. masa atomică a moleculei;
- D. volumul moleculei;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

9. Despicarea semnalelor RMN este datorată:

- A. cuplării dipol-dipol a protonilor vecini;
- B. cuplării spin-spin a unor protoni vecini;
- C. legăturii de hidrogen;
- D. legăturii de tip Van der Waals;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

14. VOLTAMETRIA CICLICĂ

14.1. Considerații teoretice

Dintre tehnicile electrochimice de investigare, voltametria este cea mai utilizată, principalele aplicații bazându-se pe posibilitatea de-a diagnostica mecanismele reacțiilor electrochimice, de-a identifica speciile prezente în soluție și de-a analiza semicantitativ vitezele de reacție.

Principiul de bază al voltametriei constă în aplicarea unui baleiaj de potențial electrodului de lucru. Parametrii de interes sunt prezentați în fig. 14.1.

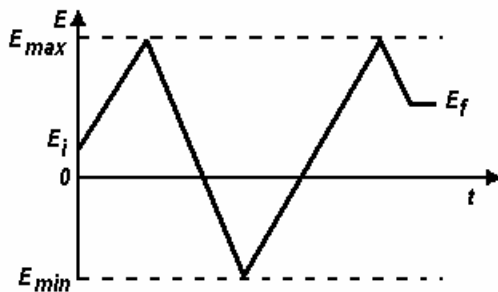


Fig. 14.1: Variația potențialului aplicat cu timpul în voltametriea ciclică

Ei sunt: potențialul inițial E_i ; potențialul maxim E_{\max} ; potențialul minim E_{\min} ; potențialul final E_f ; viteza de baleiaj $v = |dE / dt|$. În voltametria ciclică, direcția de baleiaj este inversată când se atinge $t = t_1$, se baleiază la E_{\min} și pe urmă la E_{\max} etc. Uneori, valorile pentru E_{\max} și E_{\min} se pot schimba între cicluri succesive.[57]

Semnalul de răspuns este dat de curentul înregistrat în cursul baleiajului de potențial (voltamogramă). O voltamogramă tipică pentru un sistem reversibil în soluție este prezentată în fig. 14.2.

Parametrii importanți ai unei voltamograme reversibile sunt:

- curentul de pic (anodic și catodic), I_{pa} , I_{pc}
- potențialul de pic (anodic și catodic), $\varepsilon_{p,a}$, $\varepsilon_{p,c}$
- potențialul formal $\varepsilon^{0'}$, definit pentru un cuplu reversibil ca:

$$\varepsilon^{0'} = \frac{\varepsilon_{p,a} + \varepsilon_{p,c}}{2} \quad (14.1)$$

- distanța dintre potențialele de pic ($\Delta\varepsilon_p$) [58]:

$$\Delta\varepsilon_p = \varepsilon_{p,a} - \varepsilon_{p,c} \quad (14.2)$$

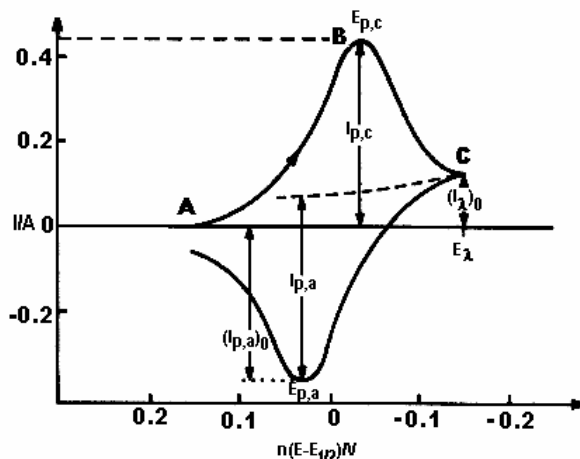


Fig. 14.2: Voltamograma ciclică pentru un sistem reversibil în soluție

Curentul de pic pentru un sistem reversibil în soluție poate fi calculat cu ecuația Randles-Sevčík:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 z^{3/2} S D^{1/2} c v^{1/2} \quad (14.3)$$

unde z este numărul de electroni; S , suprafața electrodului (cm^2); D , coeficientul de difuzie (cm^2/s); c , concentrația (mol/cm^3); v , viteza de baleiaj (V/s).[59]

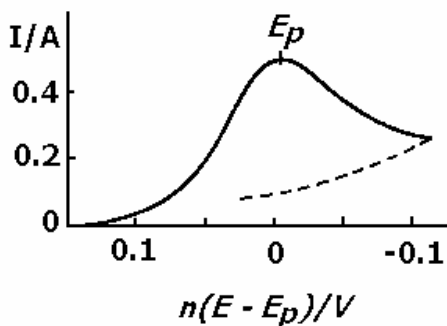


Fig. 14.3: Voltamograma ciclică pentru un sistem ireversibil

Curentul de pic pentru un sistem ireversibil în soluție (fig. 14.3) are expresia:

$$I_{p,c} = -2.99 \cdot 10^5 z(\alpha_c z)^{1/2} ScD_0^{1/2} v^{1/2} \quad (14.4)$$

unde α_c este coeficientul de transfer polielectronic în sens catodic, iar celelalte mărimi au semnificațiile amintite anterior [59].

Pentru sisteme cvasi-reversibile soluția matematică este mai complexă, dar sunt cunoscute soluții numerice [57].

Gradul de ireversibilitate crește cu viteza de baleiaj, în timp ce curentul de pic scade relativ la cazul reversibil și apare o separare crescută între picurile anodic și catodic, ca în fig. 14.4. [57]:

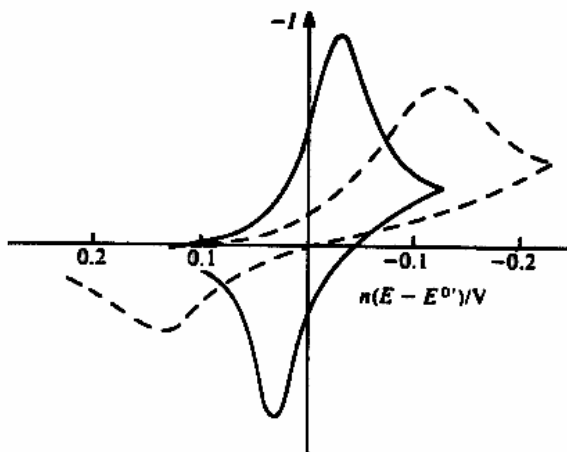


Fig. 14.4: Efectul creșterii ireversibilității asupra formei voltamogramei ciclice; — reversibil; --- cvasi-reversibil

Celula electrochimică utilizată în voltametria ciclică conține trei electrozi: electrodul de lucru, electrodul de referință și contraelectrodul. Speciile electroactive reacționează la suprafața electrozului de lucru. Electrozii de lucru utilizați pot fi confecționați din diferite materiale de electrod (cărbune sticlos, platină, grafit, mercur, aur, etc). Electrozii cu film de mercur sunt rar utilizați, datorită ușurinței cu care se oxidează mercurul. Cei mai frecvent utilizați electrozi de referință sunt electrodul de calomel saturat (ECS) și electrodul de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$. Firul de platină este cel mai utilizat contraelectrod.

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 necesară reglarea temperaturii celulei prin circulația unui flux de apă prin cămașa exterioară vasului cu soluția de analizat.

Un generator de oscilații produce semnalul de potențial aplicat. Semnalul este transmis prin potențiostat celulei cu trei electrozi, iar răspunsul este înregistrat pe un înregistrator X-Y.

Instalațiile moderne sunt computerizate, permițând achiziția datelor în memoria calculatorului. În fig. 14.5 este redată schema unei instalații de voltametrie ciclică.

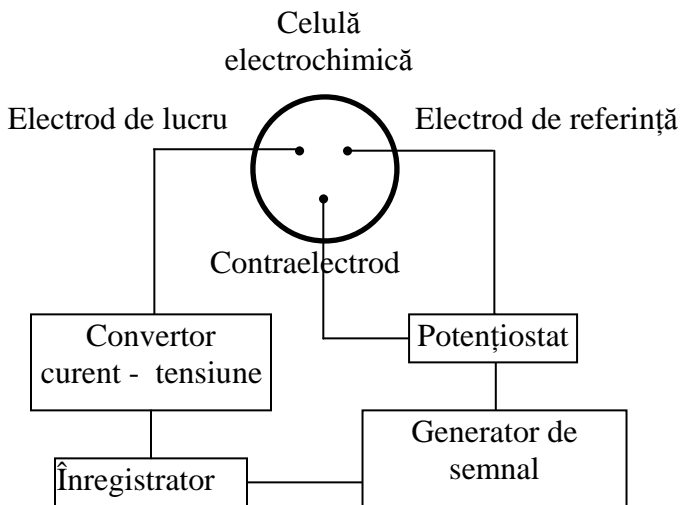
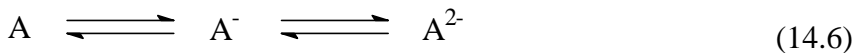


Fig. 14.5: Schema bloc a unei instalații de voltametrie

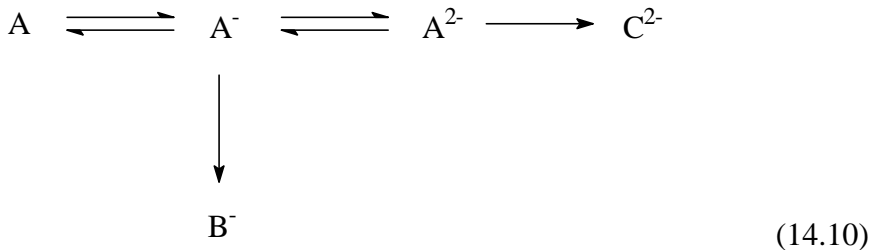
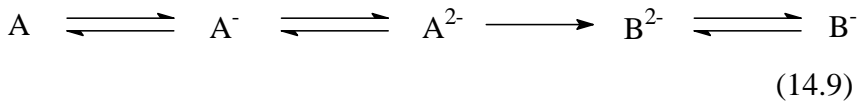
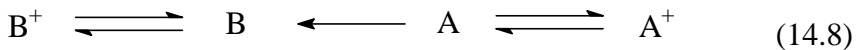
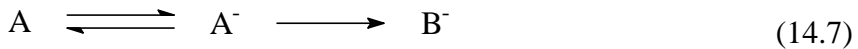
14.2. Echipamente utilizate

Pentru simularea unei voltamograme ciclice se va folosi un program software CyclicVoltSim, care poate fi găsit la adresa: <http://colossus.chem.umass.edu/bvining/downloads/CyclicVoltSim.CAB>. [60]

Programul conține rutine pentru simularea reacțiilor chimice reversibile de tipurile (14.5) și (14.6):



și a reacțiilor chimice ireversibile de tipurile (14.7-14.10):



14.3. Algoritmul de lucru

Se urmează pașii:

14.3.1. Se lansează programul în execuție (*Start/Programs/CyclicVoltSim*);

14.3.2. Se intră în meniul aplicației;

14.3.3. Se accesează rutinele de simulare (*Enter Cyclic VoltSim*);

14.3.4. Pentru fiecare model (ecuațiile 14.5-14.10) se execută:

14.3.4.1. Se alege modelul (*click pe icon-ul reacției*);

14.3.4.2. Se aleg parametrii de semnal (*fereastra de dialog afișată implicit*);

14.3.4.3. Se aleg parametrii celulei (*click pe icon-ul signal options*);

14.3.4.4. Se rulează experimentul (*click pe icon-ul Run Experiment*);

14.3.4.5. Se urmărește influența parametrilor de pic asupra formei voltamogramei ciclice;

14.3.4.6. Se notează concluziile referitoare la modelul ales;

14.3.5. Se notează concluziile generale asupra simulării voltamogramei ciclice.

14.4. Teste de verificare

1. Care sunt parametrii de interes în voltametrie?

- A. potențialul minim E_{\min} , viteza de baleiaj, v ;
- B. potențialul minim E_{\min} , potențialul final E_f ;
- C. potențialul inițial E_i , potențialul maxim E_{\max} , potențialul minim E_{\min} , potențialul final E_f , viteza de baleiaj, v ;

- D. potențialul inițial E_i , potențialul maxim E_{\max} ;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Care sunt parametrii importanți ai unei voltamograme reversibile?

- A. curentul de pic, potențialul de pic, potențialul formal, distanța dintre potențialele de vârf ;
- B. curentul de pic, potențialul de pic;
- C. potențialul de pic, potențialul formal;
- D. curentul de pic, distanța dintre potențialele de vârf;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect;

3. Care sunt componentele unei celule electrochimice folosite în voltametria ciclică?

- A. electrodul de lucru și contraelectrodul;
- B. electrodul de lucru, electrodul de referință și contraelectrodul;
- C. electrodul de lucru și electrodul de referință;
- D. electrodul de referință și contraelectrodul;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

4. Potențialul formal ϵ' pentru un cuplu reversibil, este definit:

A.
$$\epsilon^{0'} = \frac{\epsilon_{p,a} + \epsilon_{p,c}}{2} ;$$

B.
$$\epsilon^{0'} = \frac{\epsilon_{p,a}}{2} ;$$

C. $\varepsilon^{0'} = \frac{\varepsilon_{p,c}}{2}$;

D. $\varepsilon^{0'} = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_c}{2}$;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

5. Distanța dintre potențialele de vârf ($\Delta\varepsilon_p$) este definită:

A. $\Delta\varepsilon_p = \varepsilon_a - \varepsilon_c$;

B. $\Delta\varepsilon_p = \varepsilon_{p,c} - \varepsilon_{p,a}$;

C. $\Delta\varepsilon_p = \varepsilon_{p,a} - \varepsilon_{p,c}$;

D. $\Delta\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_{p,a} - \varepsilon_{p,c}}{2}$;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Intensitatea de pic pentru un sistem reversibil este dată de relația:

A. $I_p = 2.69 \cdot 10^5 z^{3/2} SD^{1/2} cv^{1/2}$;

B. $I_{p,c} = -2.99 \cdot 10^5 z(\alpha_c z)^{1/2} ScD_0^{1/2} v^{1/2}$;

C. $I_p = 2.69 \cdot 10^5 SD^{1/2} cv^{1/2}$;

D. $I_{p,c} = -2.99 \cdot 10^5 z(\alpha_c z)^{1/2} D_0^{1/2} v^{1/2}$;

E. toate răspunsurile sunt corecte.

7. Gradul de ireversibilitate al voltamogramei ciclice crește cu:

- A. potențialul inițial;
 - B. potențialul final;
 - C. viteza de baleiaj;
 - D. curentul de pic;
 - E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.
8. Care sunt cei mai frecvent utilizați electrozi de referință?
- A. electrodul de calomel saturat (ECS);
 - B. electrodul de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$;
 - C. electrodul de hidrogen;
 - D. electrodul de calomel saturat (ECS) și electrodul de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$;
 - E. nici unul din răspunsuri nu este corect.
9. Care este cel mai utilizat material pentru contraelectrod?
- A. aur;
 - B. cărbune sticlos;
 - C. platina;
 - D. grafitul;
 - E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

15. SEMICONDUCTORI

15.1. Considerații teoretice

Modelul benzilor de energie permite explicarea conductibilității electrice diferențiate la substanțele semiconductoare și cele izolatoare (neconductive). Spre deosebire de conductoarele metalice, în care banda de valență și cea de conducție sunt alăturate, în izolatoare și semiconductoare, banda de valență – ocupată complet – este distanțată de banda de conducție – vacantă – printr-o zonă interzisă, a cărei lățime reprezintă diferența de energie între marginea superioară a benzii de valență și marginea inferioară a benzii de conducție. Această zonă interzisă rezultă în urma unei puternice localizări a electronilor. Diferențierea între un izolator și un semiconductor este numai cantitativă și provine din lățimea zonei interzise. Dacă zona interzisă este atât de lată încât, sub influența unei excitări electrice, termice sau prin absorbție de lumină, nu are loc o promovare de electroni din banda de valență în banda de conducție, substanța respectivă este un izolator.[61]

Conductibilitatea electrică a unui semiconductor poate fi cauzată – în cazul substanțelor elementare foarte pure – de electronii proprii (conductibilitate intrinsecă), dar poate fi influențată puternic și de

prezența unor impurități adăugate special (conductibilitate extrinsecă).[62]

Atomii străini inserați în structura monocristalului vor aduce o contribuție proprie la benzile permise ale structurii. Din acest punct de vedere, două situații sunt reprezentative pentru semiconductori (fig. 15.1).

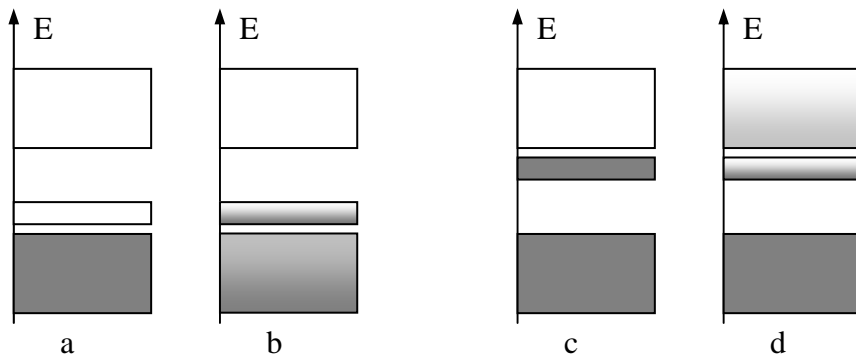


Fig. 15.1. Impurificarea semiconductoarelor cu atomi străini și apariția benzilor permise suplimentare

- (a) Impuritate cu bandă acceptoare la $T = 0 \text{ K}$ care permite semiconductibilitate de tip p (de goluri).
- (b) Impuritate cu bandă acceptoare la $T > 0 \text{ K}$ care produce semiconductibilitate de tip p (de goluri).
- (c) Impuritate cu bandă donoare la $T = 0 \text{ K}$ care permite semiconductibilitate de tip n (de electroni).

(d) Impuritate cu bandă donoare la $T > 0$ K care permite semiconductibilitate de tip n (de electroni).

15.2. Echipamente utilizate

Se utilizează programul de simulare *SimWindows 1.5.0* care poate fi accesat la adresa:

<http://ocs.colorado.edu/SimWindows/simwin.html>. [63]



Pe lângă programul de simulare propriu-zis, pachetul software conține și un tutorial bine documentat și ilustrat cu desene.

Programul poate fi rulat pe un calculator ce are instalat Windows 95, 98 sau NT.

Programul SimWindows reprezintă un simulator de difuzie 1-D, făcând calcule numerice. Caracteristicile programului SimWindows sunt:

- *Calculule cuantice*: Funcțiile de undă și densitatea 2D a stărilor.
- *Emisia termoionică și efectul de tunelare*: Emisia termoionică și tunelarea, în locul difuziei la interfețele de heterojuncțiune.
- *Generarea căldurii interne*: Se rezolvă o ecuație a fluxului de energie, pentru a produce temperatura internă.

- *Generarea optică externă:* Lumina poate fi aplicată generatorului și se obțin grafice de intensitate luminoasă transmisă în funcție de lungimea de undă.
- *Funcții generale:* Funcțiile algebrice arbitrare pot fi utilizate pentru a modifica parametrii materialului și structura dispozitivului.
- *Materiale arbitrare:* Se pot ușor adăuga materiale noi.

Este prezentată o secvență de ecran din programul SimWindows. Ea arată diagrama benzilor și viteza totală de recombinare a unei diode simple de tip p-n, AlGaAs/GaAs. Fereastra *Trace* (butonul din stânga) este utilizată pentru a accesa datele direct dintr-un grafic.

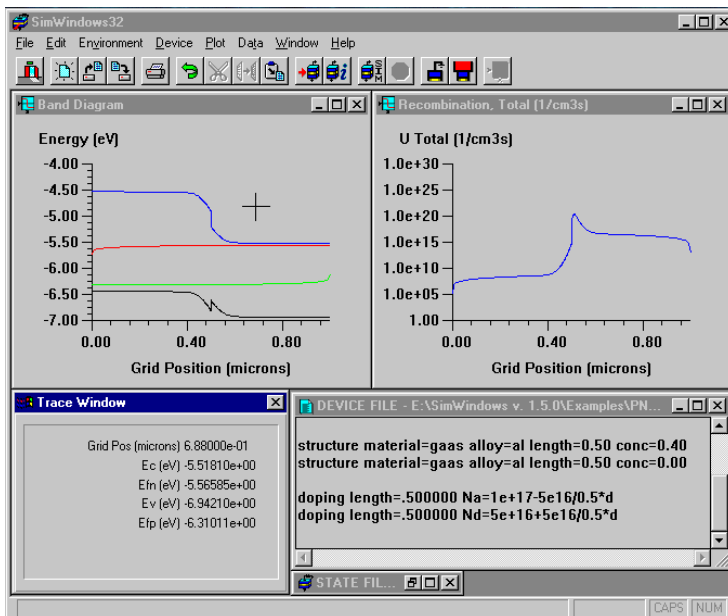


Fig. 15.2: Secvență din rularea programului SimWindows

În fig. 15.2 este prezentată diagrama corespunzătoare poziției cursorului *cross-haired*. Fereastra *device* (butonul din dreapta) prezintă un câteva stări utilizate pentru a specifica structura dispozitivului.

Lista de opțiuni ale meniului și scopul fiecăreia:

- *File* – pentru deschidere, listare și salvarea fișierelor;
- *Edit* – pentru editarea fișierelor dispozitivului;
- *Environment* – pentru controlul parametrilor mediului (temperatura, intrarea optică, etc);
- *Device* – pentru controlul parametrilor dispozitivului (polarizarea aplicată, temperatura suprafeței, condițiile limită) și simulările realizate;
- *Plot* – pentru reprezentarea graficelor și accesarea directă a datelor;
- *Data* – pentru citirea și scrierea datelor de pe dischetă;
- *Window* - pentru ferestrele directoare;
- *Help* - pentru informația versiunii vizuale.

Cele mai importante componente ale interfeței SimWindows sunt *meniul*, *toolbar*-ul și cele trei tipuri de ferestre (fereastra dispozitiv, fereastra stării și fereastra graficului) și fereastra *status bar*.

15.3. Algoritmul de lucru

15.3.1. Se pornește programul pe calea *Start/Programs/SimWindows versiunea 1.5.0* (fig. 15.3);



Fig. 15.3: Pagina de start a programului

15.3.2. Se intră în meniul aplicației.

15.3.3. Se deschide fișierul cu parametrii materialului (material.prm) pentru Si și $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

15.3.4. Următoarele secțiuni cuprind un tutorial simplu pentru programul SimWindows. Se conturează interfața de bază a programului SimWindows și se încarcă un fișier *device*, afișând simulările realizate.

15.3.5. Fișierul *device* pentru acest tutorial este comalgpn.dev și reprezintă o diodă simplă de tip p-n, AlGaAs. Subdirectoarele *examples/comments* pentru programul SimWindows conțin acest fișier.

15.3.6. Pentru încărcarea fișierului *device*, se setează *File/Open*. Aceasta va afișa cutia *Open File*. Extensia *default* pentru fișierele *device* este DEV.

15.3.7. Se deplasează subdirectorul *examples\comments* și se deschide fișierul *comalgpn.dev*. Programul SimWindows va crea o fereastră care conține textul în fișierul *device*. Fereastra poate fi numită *device window* și este una din cele trei tipuri de ferestre pe care le utilizează programul SimWindows. Prima parte a subtitlului ferestrei este *DEVICE FILE*, care indică faptul că fereastra crează și editează

fișiere *device*. Fișierele *device* sunt fișiere ASCII care conțin o descriere a dispozitivului. Ele conțin parametrii materialului, dimensiuni și dopanți.

15.3.8. Se pot edita mai multe fișiere *device* simultan și opțiunile din meniul *Edit* se pot șterge și înlocui selecțiile dintr-un fișier *device* cu un altul.

15.3.9. Se închide fereastra cu meniul principal cu ajutorul *File/Exit*.

15.4. Interpretarea rezultatelor

15.4.1. În primul rând, programul *SimWindows* salvează fișierul *device* pe disc. Dacă fișierul este unul nou și nu are denumire, programul *SimWindows* va cere un nou nume al fișierului. Dacă fișierul are deja un nume, atunci se salvează fișierul utilizând numele curent al acestuia.

15.4.2. Apoi programul *SimWindows* citește fișierul *device*, distribuie memoria și realizează calculele inițiale.

15.4.3. Programul *SimWindows* va crea o a doua fereastră. Fereastra *state* reprezintă starea dispozitivului. Dacă totul este bine, fereastra *state* va afișa mesajul “*Device successfully created*”.

15.4.4. Ferestrele *Plot* sunt de trei tipuri în programul *SimWindows*. Meniul *plot* listează diferitele tipuri de opțiuni legate de reprezentări grafice. Majoritatea opțiunilor din acest meniu sunt

disponibile numai când dispozitivul este încărcat. Excepția o constituie graficul spectrului optic extern, permis programului SimWindows, atunci când mediul include generarea optică externă.

15.4.5. Se selectează *Plot/Band Diagram* pentru a vizualiza diagrama de bandă a dispozitivului comalgpn.

15.4.6. Pentru modificarea scării pentru axele x și y, se dă dublu click pe grafic sau se alege opțiunea *Plot/Scale* din meniu. Aceasta va activa cutia *Scale* pentru graficul selectat. Cutia acceptă intrarea pentru valorile minime și maxime pentru valorile x și y și dă opțiunile pentru axele y liniare sau logaritmice.

15.4.7. A doua cale de-a obține date dintr-un grafic este de a selecta graficul și de a alege opțiunea *File/Save*. Programul SimWindows va cere numele fișierului și va scrie valorile pentru x și y pe fișierul *file*. Formatul fișierului este o coloană delimitată prin virgulă care poate încărca orice tip de analiză.

15.4.8. Când graficele sunt vizibile și programul SimWindows simulează un dispozitiv, el apdatează datele graficelor automat, pentru a prezenta noi rezultate. Pentru a preveni aceasta, se alege opțiunea *Plot/Freeze Plot*. Graficul este acum afișat pe ecran, conținând datele curente.

15.5. Teste de verificare

1. Următoarele elemente au proprietăți semiconductoare tipice:

- A. Na, Mg, Ca;
- B. H, He, Ar;
- C. F, Cl, Br;
- D. Si, Ge, Sn;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

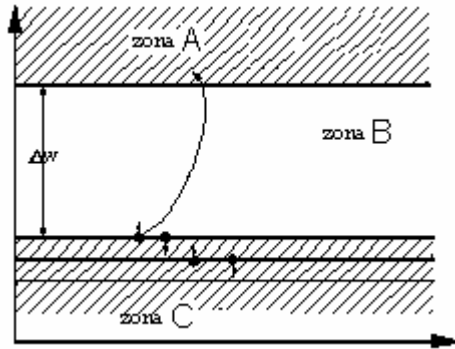
2. Semiconductorii intrinseci sunt semiconductorii:

- A. cu impurități;
- B. metale;
- C. fără impurități;
- D. cu conductivitate mare;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. Metalele cu cea mai bună conductibilitate la temperatura camerei sunt:

- A. Mg, Na;
- B. Li, Be, Cu;
- C. Sn, Pb;
- D. Cl, Br, I;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

4. Zona A a unui semiconductor intrinsec din figura următoare, reprezintă:



- A. zona de valență;
- B. zona de transfer;
- C. zona de tranziție;
- D. zona interzisă;
- E. zona de conducție.

5. Zona B a unui semiconductor intrinsec din figura de la întrebarea 4, reprezintă:

- A. zona de valență;
- B. zona de transfer;
- C. zona de tranziție;
- D. zona de conducție;
- E. zona interzisă.

6. Zona C din figura de la întrebarea 4, reprezintă:

- A. zona de valență;
- B. zona de transfer;
- C. zona de tranziție;

- D. zona de conducție;
- E. zona interzisă.

7. Metalele supraconductoare la temperatură ridicată sunt:

- A. Na, Be, Al;
- B. Nb, Tc, Pb;
- C. Cl, Br, I;
- D. Ar, Kr, Xe ;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. Dacă în zona interzisă nu are loc o promovare de electroni din banda de valență în banda de conducție, substanța respectivă este:

- A. gaz monoatomic;
- B. un metal;
- C. un semiconductor;
- D. un izolator;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

9. Într-o joncțiune p-n difuziunea sarcinilor negative (deplasarea electronilor) și difuziunea sarcinilor pozitive (deplasarea golurilor) ajung la o stare de:

- A. echilibru dinamic;
- B. preechilibru;
- C. neechilibru;
- D. complex activat;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

16. MATERIALE CERAMICE

16.1. Considerații teoretice

Materialele ceramice se definesc ca fiind materiale nemetalice, de natură anorganică, naturale sau obținute artificial la temperaturi ridicate. Marea majoritate a materialelor ceramice sunt cristaline. Sticla poate fi considerată o „ceramică” amorfă.[64]

După domeniul de utilizare, materialele ceramice pot fi grupate în:

- ceramici de uz casnic (oale, tuburi, rezervoare, conducte, robinete);
- ceramici pentru construcții (cărămizi, țiglă, faianță, oale, conducte);
- ceramici tehnice pentru filiere de trefilat, inele de etanșare, rotoare de turbină, rulmenți cu bile, pistoane, recipiente și agitatoare chimice, galerii pentru evacuarea gazelor fierbinți, etc.

Materialele ceramice tehnice sunt caracterizate prin proprietăți fizico-mecanice superioare celor ale materialelor metalice dure și extradure prin: densitate redusă (1/3 din densitatea materialelor metalice), rezistență la uzură de 2 – 3 ori mai mare decât cea a materialelor metalice, stabilitatea dimensională și de formă geometrică până la temperaturi ridicate.

Aceste proprietăți fizico-mecanice depind de compoziția chimică a materialului ceramic, cât și de procedeul și tehnologia de obținere a diferitelor produse.

Din punct de vedere al compoziției chimice și al domeniului de utilizare, ceramicele tehnice pot fi grupate în:

- a) ceramici silicatici (SiO_2 , M_nO_m)
- b) ceramici oxidice de forma Al_2O_3 99%; ZrO_2 , Fe_2O_3 , ZnO ; BeO ; MgO ; TiO_2 , ZrO_2 , etc.
- c) oxizi complecși (ceramici cu proprietăți magnetice, electrice) constituite din ferită de forma MFe_2O_4 , în care fierul este trivalent, iar metalul M este bivalent. Aceste materiale sunt folosite la fabricarea feritelor pentru memorii magnetice în construcția de calculatoare electronice de mare capacitate și viteză de reacție;
- d) ceramici neoxidice, caracterizate prin structuri metalografice complexe, obținându-se produse cu densitate de 90 – 100% din densitatea teoretică;
- e) sticle și vitroceramuri obținute prin cristalizarea dirijată a sticlelor cu ajutorul unor agenți de nucleație (catalizator) metalici, halogenuri sau compuși oxidici;
- f) ceramici metalice cu cermeți, foarte rezistente la solicitări, temperaturi ridicate și coroziune (Al_2O_3 cu W);

16.2. Echipamente utilizate

Pentru vizualizarea materialelor ceramice, a compoziției și proprietăților acestora, se folosește aplicația Ceramic Wares (<http://www.e-dition.net/welcome.html>).[65] Aplicația este organizată pe seturi de termeni ordonați alfabetic din domeniul materialelor ceramice și este destinată domeniului educațional.

16.3. Algoritmul de lucru

16.3.1. Se încarcă aplicația (Start/Programs/E-dition/Ceramic Wares/Ceramic Wares);

16.3.2. Se navighează în aplicație folosind butonul Index;

16.3.3. Se accesează pe rând termenii alfabetici de la A la E pentru care:

16.3.3.1. Se vizualizează aspectul și coloritul ceramicilor;

16.3.3.2. Pentru materialele ceramice a căror compoziție este disponibilă se notează compoziția acestora;

16.3.3.3. Se reprezintă grafic diagrama de compoziție, folosind aplicația Microsoft Excel;

16.3.4. După parcurgerea întregului set de materiale ceramice se vor tabela proprietățile fizice, chimice și compoziția pentru o clasă de materiale ceramice la alegere.

16.4. Interpretarea rezultatelor

Folosind informațiile dobândite, se întocmește un buletin de analiză pentru o ceramică cu o compoziție dată.

16.5. Teste de verificare

1. Materialele ceramice se definesc ca fiind:

- A. metale greu solubile în apă;
- B. semiconductori;
- C. materiale nemetalice, greu solubile în apă;
- D. materiale obținute la temperatură și presiune normală;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

2. Ce sunt carburile de siliciu?

- A. combinații ale carbonului cu siliciul;
- B. combinații ale dioxidului de carbon cu siliciul;
- C. combinații ale monoxidului de carbon cu siliciul;
- D. combinații ale siliciului cu oxigenul;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. Cea mai răspândită categorie de materiale ceramice tehnice sunt:

- A. hidracizii;
- B. oxizii;
- C. hidruri metalice;
- D. halogenuri metalice;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect

4. Materialele ceramice tehnice sunt caracterizate de:

A. densitate mare, rezistență la uzură mare, stabilitate dimensională și de formă geometrică chiar la temperaturi ridicate;

B. densitate redusă, rezistență la uzură mică, stabilitate dimensională și de formă geometrică chiar la temperaturi ridicate;

C. densitate redusă, rezistență la uzură mare, instabilitate dimensională și de formă geometrică doar la temperatura ambiantă;

D. densitate redusă, rezistență la uzură mare, stabilitate dimensională și de formă geometrică chiar la temperaturi ridicate;

E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

5. În ce domeniu se utilizează feritele și materialele feromagnetice:

A. cauciucuri;

B. materiale sinterizate;

C. materiale polimerice;

D. ceramică;

E. nici unul din răspunsuri nu este corect.

6. Osul:

A. este un compozit natural;

B. conține hidroxiapatită;

C. conține cristale anorganice;

D. conține fibră organică, colagen;

E. toate răspunsurile sunt corecte.

7. Barbotina este:

- A. un gel;
- B. un sol care și-a pierdut o parte din lichid;
- C. o dispersie într-un lichid a unor particule mai mici de 100 nm;
- D. o dispersie lichidă a unor particule de 1-50 μm ;
- E. un sol.

8. Ce este vitroceramul?

- A. substanță amorfă;
- B. este o substanță transparentă;
- C. are o cristalizare dirijată;
- D. masă ceramică de tip porțelan;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

9. Legătura chimică în materialele ceramice prezintă un caracter intermediar între legătura ionică și covalentă, este: și

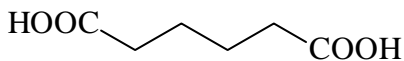
- A. neorientată și stabilă;
- B. orientată și stabilă;
- C. orientată și instabilă;
- D. neorientată și instabilă;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

17. MATERIALE PLASTICE

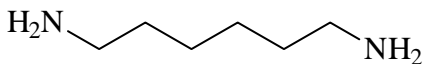
17.1. Considerații teoretice

Se poate afirma că astăzi nu există nici o ramură a tehnicii care să nu beneficieze de descoperirile și cercetările care au dus la obținerea polimerilor și pe această bază a materialelor plastice.[10]

Unul dintre cei mai cunoscuți polimeri, nylonul, este produsul de condensare al acidului adipic și a hexametilendiaminei:

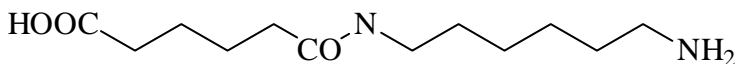


acid adipic



hexametilendiamina

Prin eliminarea unei molecule de apă între două astfel de molecule se formează celula de bază din structura nylonului. Prin repetarea alternativă a radicalilor proveniți de la acidul adipic și hexametilendiamina, rezultă o moleculă lungă:



celula elementară în structura nylonului

Nylonul este un material fibros care constă din aceste molecule lungi, aranjate într-o orientare aproximativ paralelă.

Prin reacții similare de condensare se prepară și alte fibre artificiale și mase plastice. Procesul de condensare a mai multe astfel de molecule se numește *policondensare*. [1]

Polimerii s-au afirmat datorită proprietăților lor deosebite (*rezistență mecanică și termică, rezistență la coroziune, densitate mică, prelucrabilitate ușoară, conductivitate electrică și termică reduse*) ca materiale noi, utilizabile în condiții în care materialele clasice nu făceau față.

Tabelul 17.1: Primii polimeri sintetizați și produși industrial

Polimerul	Anul sintezei	Anul începerii producției
Polistiren	1839	1930
Poliformaldehida	1859	1958
Policlorura de vinil	1872	1935
Fenoplaste	1872	1909
Poliizopren	1879	1956
Creoplaste	1884	1925
Poliacrilonitril (orlon, melana)	1893	1943
Poli-ε-capro-amidă (poliamidă 6)	1899	1939
Polibutadienă	1911	1931
Polihexametilendipamidă (poliamidă 6.6)	1935	1938
Poli co-undecamina (rilsan)	1935	1950

Moleculele polimerilor (numite și macromolecule) sunt formate în mod uzual din 1000-10000 și chiar 100000 de unități structural identice, care se repetă, denumite *meri*. Natura merilor diferențiază tipurile de polimeri. Macromoleculele obținute nu au toate aceeași lungime și același număr de monomeri.

Există o varietate imensă de polimeri cu compoziție chimică diferită.[66] Aceștia pot fi împărțiți în următoarele clase:

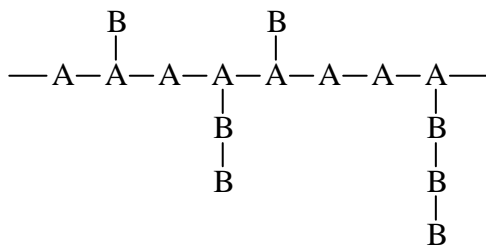
- *polimeri organici* (alcătuiți din carbon și alte elemente organofile: hidrogen, oxigen, azot, sulf, halogeni);
- *polimeri anorganici* (nu conțin atomi de carbon în moleculă);
- *polimeri elemento-organici* (pe lângă carbon și elemente organofile mai conțin și alte elemente: siliciu, seleniu, bor, aluminiu, staniu, plumb, titan).

După tipul reacțiilor prin care se obțin polimerii sintetici, ei se clasifică în:

- polimeri obținuți prin reacții de policondensare;
- polimeri obținuți prin reacții de poliadiție.[67]

Polimerizarea a două specii diferite A și B se numește *copolimerizare* și se poate efectua după una din schemele:

- alternativ: $-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-$
- întâmplător: $-A-B-B-A-A-B-B-B-A-B-A-A-B-$
- bloc: $-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-$



- ramificat:

Din punct de vedere al structurii, polimerii pot fi:

- *liniari* (filiformi) – lanțuri macromoleculare ce au crescut pe o singură direcție; lungimea este mult mai mare decât dimensiunile transversale;
- *ramificați* – lanțurile macromoleculare au crescut pe două direcții, asemănător ramurilor unei crengi;
- *tridimensionali* – macromoleculele au crescut pe toate cele 3 direcții ale spațiului și se formează o rețea spațială.

Procedeele tehnice de polimerizare prin mecanism radicalic sunt :

- polimerizarea „în bloc”* care se realizează dizolvând în monomer mici cantități de promotor și conservând o perioadă de timp amestecul la temperatura optimă a reacției;
- polimerizarea în soluție* care se practică mai rar deoarece gradul de polimerizare este mic din cauza reacțiilor de transfer de lanț cu moleculele dizolvantului, acesta îndepărtându-se greu din polimer;
- polimerizarea în emulsie* care este aplicată la fabricarea cauciucului sintetic, monomerul fiind foarte puțin solubil în apă,

se dispersează sub formă de picături în apă în care s-a dizolvat în prealabil un agent emulgator și un promotor;

- d) *polimerizarea în picături sau în perle* care se deosebește de polimerizarea în emulsie prin faptul că picăturile sunt mult mai mari (de la 0,5 până la câțiva mm). Nu se folosesc agenți emulgatori ci doar promotori solubili în monomer.

17.2. Echipamente utilizate

Se poate utiliza un calculator PC 75MHz (sau mai mare) minim 8 MB memorie, fiind instalat programul Windows 95 și Microsoft Excel versiunea 5.0.

Pentru studiul modelelor de polimerizare cu ajutorul simulării dinamice a proceselor de polimerizare se va folosi programul software PolyPro PVC (<http://www.polythink.com>), fiind un program ușor de utilizat, foarte simplu de calibrat și de rulat, implicând costuri minime.[68]

Modelul este astfel alcătuit încât se pot modifica parametri de intrare și condițiile de operare, astfel încât reactorul să funcționeze la parametri optimi. Interfața PolyPro PVC permite modificarea parametrilor termodinamici, cinetici și fizici, astfel încât în câteva secunde, rulând acest program, să obținem rezultatele simulării utilizând Microsoft Excel.

Modelul PolyPro PVC include: conversia monomerului și inițiatorului, temperatura și presiunea, viteza de producție a polimerului, distribuția masei moleculare, factori de stabilitate, precum și porozitatea și densitatea polimerului obținut.

17.3. Algoritmul de lucru

17.3.1. Se pornește programul pe calea Start/Programs/Polythink;

17.3.2. Se intră în meniul aplicației (fig. 17.1)

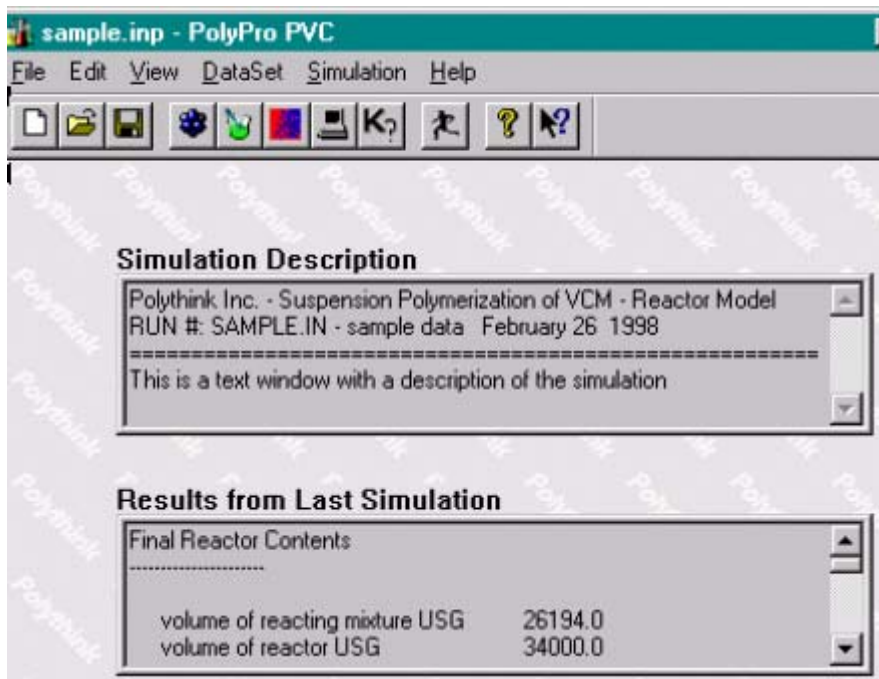


Fig. 17.1: Fereastra cu meniul principal

17.3.3. Se accesează rutinele de simulare din File/ Open (un caz de simulare existent) sau File/New (se creează un nou caz de simulare).

17.3.4. Se deschide setul de date în ordinea care urmează:

- *Ingredient Parameters* – se afișează sau se editează parametri (inițiator, monomer, polimer, coloid, apă, impurități);

- *Reactor and Operation Parameters* (fig. 17.2) – se pot modifica datele reactorului, ale condensatorului, temperatura monomerului și a apei;

Parameter	Value	Unit
Volume	34000	USG
Head Volume	2671.6	USG
Dish Volume	2671.6	USG
Diameter	13.78	ft
Length	25.919	ft
Head Height	3.545	ft
Dish Height	3.545	ft
Impeller Type		
Impeller Diameter	3.56	ft
Impeller Speed	100	rpm

Fig. 17.2: Date ale reactorului și parametri de operare

- *Thermodynamic Partition Coefficients* (fig. 17.3) - Coeficienții termodinamici de partiție;
- *Program Operation Parameters* –afișează parametri de operare ai programului de simulare;
- *Kinetic Rate Constant Parameters* – afișează pe ecran parametri cinetici și constantele de viteză.

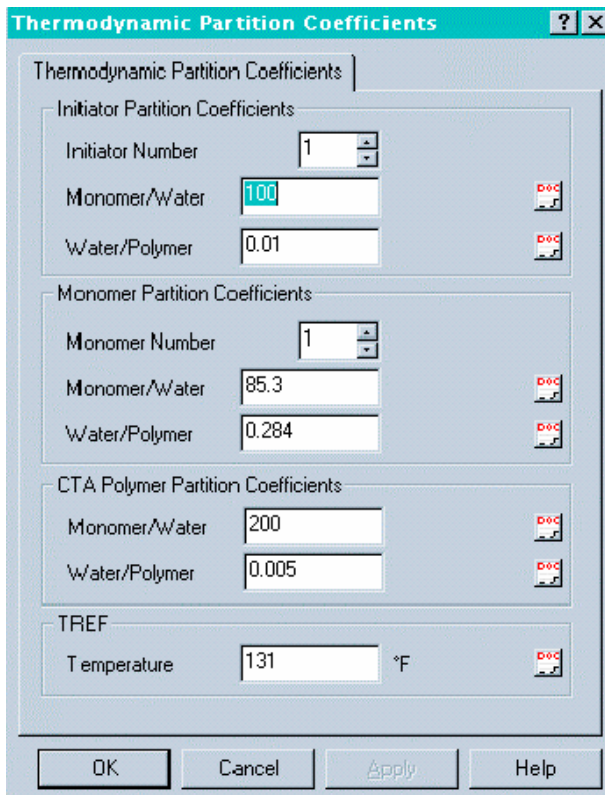


Fig. 17.3: Coeficienții termodinamici de partiție

17.3.5. Se rulează programul de simulare „Simulation Run” .

17.3.6. Dacă utilizatorul dorește mai multe informații despre programul de simulare se poate utiliza opțiunea „*Help*”;

17.3.7. Datele obținute se pot salva și tipări;

17.3.8. Se închide fereastra cu meniul principal, cu ajutorul File/Exit.

17.4. Interpretarea rezultatelor

Funcționarea acestui program este proiectată să furnizeze utilizatorului flexibilitate deplină în controlul tuturor condițiilor care variază în timp și o simulare particulară. Fiecare valoare din coloana timp reprezintă o modificare în una sau mai multe condiții care variază în timp. Toate valorile, cu excepția temperaturii, sunt tratate ca modificări în etape. Astfel, valoarea timpului corect este utilizată ca model, în timp ce timpul actual este atins când fiecare valoare a acestuia este modificată instantaneu.

Numai unele valori ale temperaturii urmează o schemă diferită. Când regulatorul PID este pe poziția ON, temperatura este utilizată ca un set de puncte de temperatură pentru regulatorul PID și temperatura de intrare a apei este reglată prin regulatorul PID. Când regulatorul PID este pe poziția OFF, temperatura devine temperatură a masei de reacție și astfel modelul presupune controlul perfect al temperaturii. Modelul presupune și interpolarea liniară a temperaturii între modificările de timp.

Următoarele exemple furnizează unele explicații:

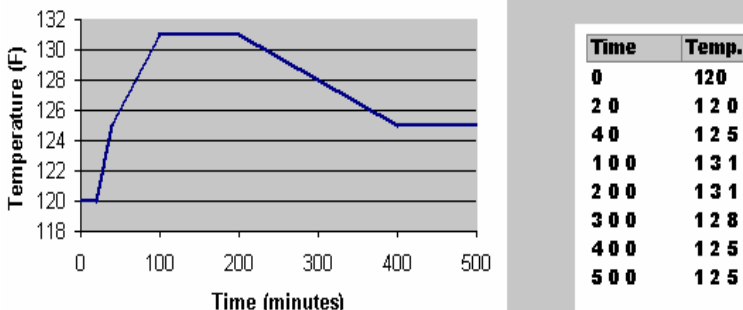


Fig. 17.4: Reprezentare grafică Temperatură = $f(\text{time})$

Exemplul 1: Se prezintă schema de programare pentru viteza de curgere a Inițiatorului 1. Aceeași schemă este aplicată vitezei de curgere în flux a oricărei specii.

Time	Inițiator 1
0	0
20	2
30	2
100	0
200	0
300	10
400	0
500	0

Fig. 17.5: Schema de programare pentru viteza de curgere

Exemplul 2: Se prezintă schema de programare a fluxului de apă la condensator. Controlurile pentru Adiabatic Flag, Reset Time, Controller Gain și Derivative Time operează pe aceleași principii.

Time	Condenser Flow
0	0
20	0
30	- 1
100	- 1
200	10
300	10
400	0
500	0

Fig. 17.6: Schema de programare a fluxului de apă

De îndată ce datele au fost introduse, studenții pot porni modelul și pot obține rezultatele de simulare.

Rezultatele simulării se pot observa în fișier Excel, putând fi reprezentată grafic viteza de schimb a căldurii în funcție de timp (fig. 17.7).

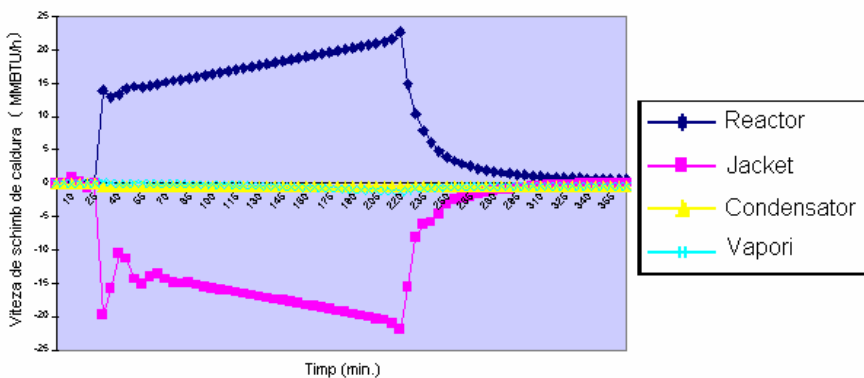


Fig. 17.7: Dependența vitezei de schimb a căldurii în funcție de timp

17.5. Teste de verificare

1. Prin ce tipuri de reacții se pot obține polimerii?

- A. reacții de policondensare;
- B. reacții de polimerizare;
- C. reacții de copolimerizare;
- D. reacții de poliadiție;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

2. Una din proprietățile de bază ale materialelor plastice este aceea că sunt apte de-a cristaliza, datorită aranjamentului spațial regulat al monomerilor și ai substituenților acestora. Acest fapt le conferă:

- A. rezistență mecanică și termică superioară materialelor plastice atactice (nestereoregulate);
- B. rezistență mecanică și termică inferioară materialelor plastice atactice (nestereoregulate);
- C. proprietăți electrice inferioare materialelor plastice atactice (nestereoregulate);
- D. rezistență la coroziune mică față de materialele plastice atactice (nestereoregulate);
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

3. Care dintre următoarele proprietăți sunt caracteristice materialelor plastice:

- A. prelucrabilitate ușoară;
- B. rezistență la coroziune;
- C. rezistență mecanică și termică;
- D. densitate mare;
- E. conductivitate electrică și termică reduse.

4. Numărul de molecule ale monomerului, care se leagă pentru a forma polimerul, se numește:

- A. grad de hidroliză;
- B. grad de polimerizare;
- C. grad de libertate;
- D. grad de ionizare;
- E. grad de disociere.

5. Materia primă utilizată pentru obținerea unui polimer se numește:

- A. ion;
- B. foton;
- C. monomer;
- D. mezon;
- E. moleculă.

6. Se utilizează schimbătoare de căldură cu tuburi din politetrafluoretilenă:

- A. pentru încălzirea lichidelor corozive;
- B. pentru răcirea lichidelor corozive;
- C. pentru topirea substanțelor solide;
- D. pentru sublimarea substanțelor solide;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. În ce tip de fișier se pot salva datele obținute după accesarea rutinelor de simulare ?

- A. Excel;

- B. Word;
- C. Corel Draw;
- D. JPG;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. Modelul PolyPro PVC nu include:

- A. conversia monomerului și inițiatorului;
- B. viteza de producție a polimerului;
- C. distribuția masei moleculare;
- D. factori de stabilitate;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

9. Câteva dintre cele mai interesante domenii de aplicare a materialelor plastice sunt:

- A. industria de ambalaje;
- B. materiale de construcții;
- C. electronică și electrotehnică;
- D. industria construcțiilor de mașini și autovehicule;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

18. LUCRARE DE SINTEZĂ

18.1. Considerații teoretice

Lucrarea de față reprezintă o sinteză a lucrărilor prezentate anterior. Ea cuprinde programe referitoare la sistemul periodic al elementelor, calcule moleculare, reprezentarea tridimensională a unor molecule, calculul coeficienților stoechiometrici pe baza legii conservării masei, curbe de miscibilitate, calcule termochimice și electrochimice, calculul constantei de aciditate/bazicitate a unor acizi slabi/baze slabe, determinarea structurii unor compuși organici din calcule spectroscopice (IR, RMN) și simularea graficelor unor funcții.

18.2. Echipamente utilizate

Programul utilizat se numește Chemix și poate fi accesat la adresa: <http://www.standnes.no/chemix/chemix.htm>. [69]

Se folosesc meniurile de mai jos (fig. 18.1) pentru a putea vizualiza ferestrele *Periodic Table*, *Molecular Calculator*, *Gas Equations*, *Molecular 3-D View*, *Balance*, *Ternary Plot*, *Thermochemistry*, *Electrochemistry*, *Solubility Product*, *Weak acid/base*, *Spectroscopy* și *Curve fit & Function plot*.

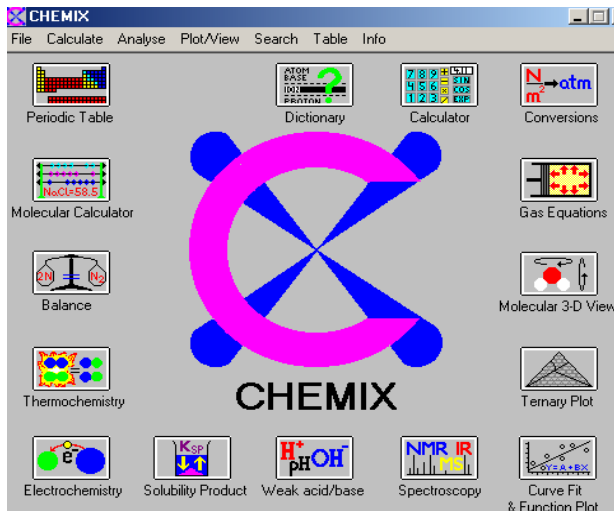


Fig. 18.1: Pagina de prezentare a programului (fereastra cu meniul principal)

18.3. Algoritmul de lucru și interpretarea rezultatelor

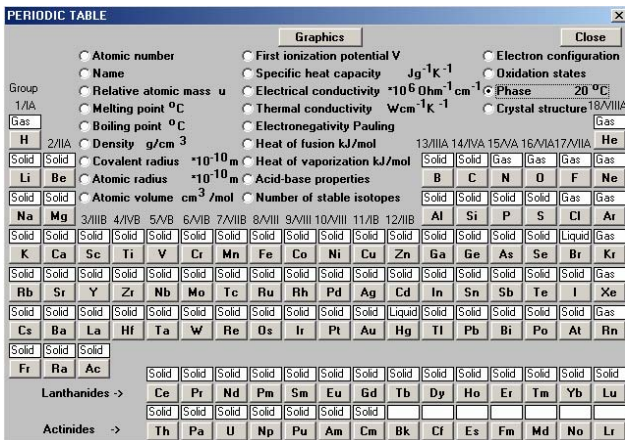


Fig. 18.2: Sistemul periodic al elementelor

18.3.1. Pentru a studia sistemul periodic al elementelor (fig. 18.2), prin selectarea unei opțiuni din meniu (atomic number, name, relative atomic mass, etc.) se pot vizualiza proprietățile tuturor elementelor din sistemul periodic.

18.3.2. Pentru a efectua calcule moleculare (fig. 18.3), se selectează din meniul din dreapta ferestrei *Molecular calculator* substanța pe care dorim să o studiem, după care programul calculează automat numărul de atomi constituenți ai substanței, masa și procentele lor de masă și prezintă masa moleculară a substanței.

Atom	Mol	Mass(g)	Mass(%)
H	2	2.01588	2.05354
O	4	63.9976	65.250752
S	1	32.066	32.693894

Fig. 18.3: Calcule moleculare

18.3.3. Pentru a studia legile gazelor (fig. 18.4), se dau valori unor parametrii, după care programul calculează automat ceilalți parametrii, în cazul legii gazului ideal, legii generale a gazelor, legii difuziei a lui Graham și ecuației energiei cinetice.

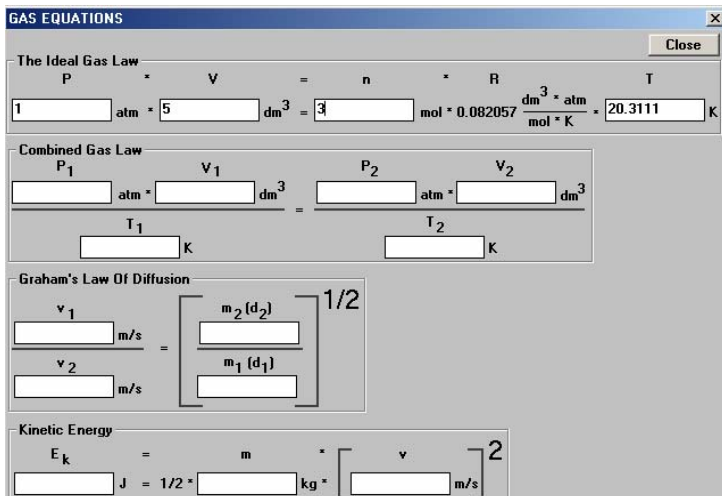


Fig. 18.4: Legile gazelor

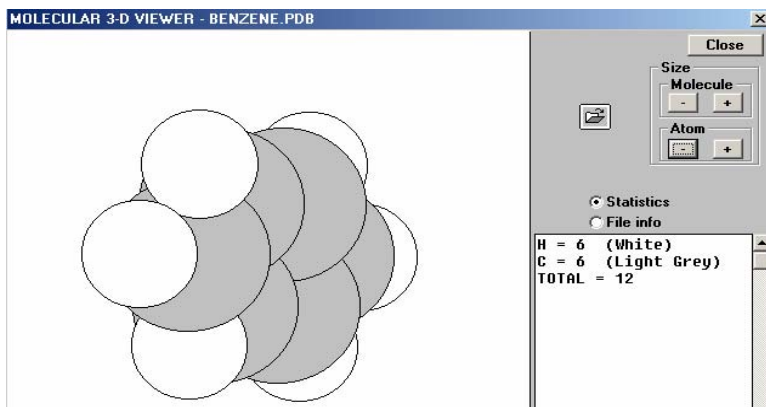


Fig. 18.5: Reprezentarea tridimensională a unor molecule

18.3.4. Pentru vizualizarea reprezentării tridimensionale a unor molecule (fig. 18.5), se deschide din meniu fereastra *Open*, de unde se selectează substanța, iar programul va afișa reprezentarea

tridimensională a substanței, numărul de atomi de fiecare tip constituenți ai substanței, numărul total și culoarea lor în reprezentarea tridimensională.

18.3.5. Pentru calcularea coeficienților stoichiometrici pe baza legii conservării masei (fig. 18.6), se selectează din meniu, din opțiunea *Unbalanced chemical equations*, o ecuație a unei reacții chimice, după care programul calculează automat numărul de moli și masa fiecărei substanțe și afișează ecuația reacției chimice cu coeficienții stoichiometrici corespunzători.

BALANCE

Unbalanced equation Close

$\text{NO}_3\text{-(aq)} + \text{Al(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + \text{OH-(aq)} > [\text{Al(OH)}_6\text{]-3(aq)} + \text{NH}_3\text{(g)}$

Calculate

Examples: 1 2 3 4 5 6

Balanced equation

$3\text{NO}_3\text{-(aq)} + 8\text{Al(s)} + 18\text{H}_2\text{O(l)} + 21\text{OH-(aq)} = 8[\text{Al(OH)}_6\text{]-3(aq)} + 3\text{NH}_3\text{(g)}$

Compound	Mol	Mass (g)
NO3-(aq)	3	186.016
Al(s)	8	215.852
H2O(l)	18	324.275
OH-(aq)	21	357.166
[Al(OH)6]-3(aq)	8	1032.22
NH3(g)	3	51.0917

Unbalanced chemical equations

$\text{NO}_3\text{-(aq)} + \text{Al(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + \text{OH-(aq)} > [\text{Al(OH)}_6\text{]-3(aq)} + \text{NH}_3\text{(g)}$

$\text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O} > \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{H}_2 + \text{e-}$

$\text{Cr}^{+3} + \text{OH-} + \text{H}_2\text{O}_2 > \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{Br-} > \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$

$\text{I-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ > \text{I}_2 + \text{Cr}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Si}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 > \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Edit list box (add/delete equation)

Add equation

Before After Replace Delete

Fig. 18.6: Calculul coeficienților stoichiometrici pe baza legii conservării masei

18.3.6. Pentru reprezentarea curbelor de miscibilitate ale unor amestecuri (fig. 18.7), se deschide fereastra *Ternary plot*, putându-se vizualiza curba de miscibilitate a amestecului ternar $\text{CH}_3\text{COOH-}$

CH₃Cl-H₂O. Din meniul *Edit list box* se pot adăuga alte exemple de curbe de miscibilitate.

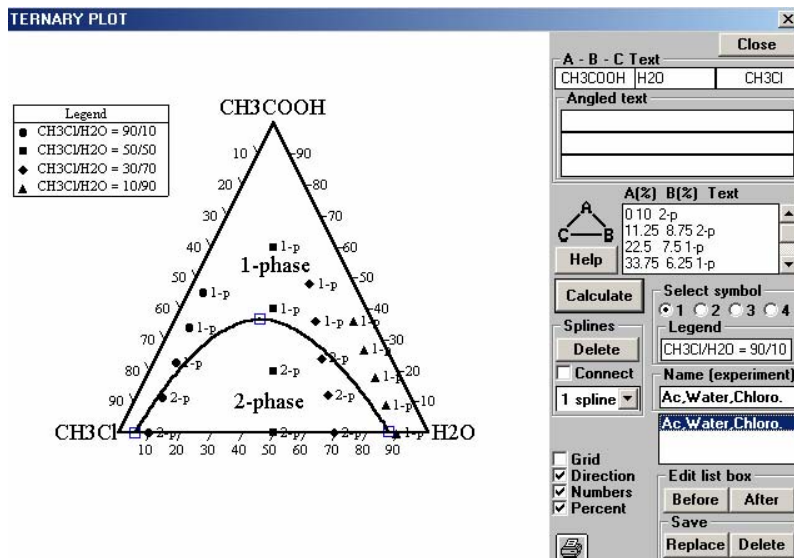


Fig. 18.7: Curbe de miscibilitate

18.3.7. Pentru efectuarea unor calcule termochimice (fig. 18.8), se selectează din meniul *Unbalanced thermochemical equations* o ecuație a unei reacții chimice, după care programul calculează coeficienții stoichiometrici și pe baza calculelor termochimice, cunoscând valorile unor mărimi termodinamice în condiții standard, se pot calcula alte mărimi termodinamice. Din meniul *Edit list box* se pot adăuga alte exemple de ecuații ale unor reacții chimice.

HERMOCHEMISTRY

Unbalanced thermochemical equation Close

$\text{Cu(s)} + \text{NO}_3\text{(aq)} + \text{H}^+\text{(aq)} > \text{Cu}^2\text{(aq)} + \text{NO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)}$

Balanced thermochemical equation Calculate

$\text{Cu(s)} + 2\text{NO}_3\text{(aq)} + 4\text{H}^+\text{(aq)} = \text{Cu}^2\text{(aq)} + 2\text{NO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 26.0699\text{kJ}$

Compound[state]	$\Delta_f H^\circ$ (kJ)	Delta Gf0 [kJ]
Cu (s)	0	Mol
NO3- (aq)	-414.32	Mass(g)
H+ (aq)	0	Delta Gf0 [kJ]
Cu+2 (aq)	64.81	S0 (J/K)
NO2 (g)	66.4	Cp0 (J/K)
H2O (l)	-571.6	102.6
		-474.2

Unbalanced thermochemical equations $\Delta H^\circ = -26.0699$ kJ $\Delta S^\circ = 194.828$ J/K

N2O4(g) > NO2(g)
 Fe(s) + O2(g) > Fe2O3(s)
 Cl2(g) + I-(aq) > Cl-(aq) + I2(g)
Cu(s) + NO3-(aq) + H+(aq) > Cu+2(aq) + NO2(g) + H2O(l)
 C2H5OH(l) + O2(g) > CO2(g) + H2O(l)

Edit list box [add/delete equation]
 Add equation

Thermochemical data Before After Replace Delete

Fig. 18.8: Calcule termochimice

ELECTROCHEMISTRY

Turn eq. by selection Turn eq. by selection Close

Ac+3 + 3e- > Ac
 Ag+ + e- > Ag
 Ag+2 + e- > Ag+
 AgBr + e- > Ag + Br-
 AgBrO3 + e- > Ag + BrO3-
 Ag2C2O4 + 2e- > 2Ag + C2O4-2
 AgCl + e- > Ag + Cl-
 AgCN + e- > Ag + CN-
 Ag2CO3 + 2e- > 2Ag + CO3-2
Ag2CrO4 + 2e- > 2Ag + CrO4-2
 AgF + e- > Ag + F-
 Ag4[Fe(CN)6] + 4e- > 4Ag + [Fe(CN)6]-4

Erase text Calculate Examples: 1 2 3 4

Half cell reactions

Ag2CrO4 + 2e- > 2Ag + CrO4-2 Turn 0.4470 V

Ag2CrO4 + 2e- > 2Ag + CrO4-2 Turn V

Ag2CrO4 + 2e- > 2Ag + CrO4-2 Turn 0.4470 V

Balance-Options

Remove mult. species ΔG = -n * F * E⁰

Water Calculate-> 86257.6 J = 2 mol * 96485 C/mol * 0.4470 V

H + OH = H2O $-\Delta G$ = R * T * ln K

Calculate-> 86257.6 J = 8.31451 J/(mol K) * 298.15 K * 34.7957

Electrochemical data K = 1.29298E+015

Fig. 18.9: Calcule electrochimice

18.3.8. Pentru efectuarea unor calcule electrochimice (fig. 18.9), se selectează din fereastra *Electrochemistry* o ecuație de reducere, după

care programul calculează valoarea entalpiei libere, pe baza forței termodinamice standard și constanta de echilibru a reacției respective.

18.3.9. Pentru a calcula produsul de solubilitate al unor săruri greu solubile (fig. 18.10), se selectează o sare greu solubilă, după care programul calculează produsul de solubilitate la 25⁰ C, pe baza datelor de solubilitate.

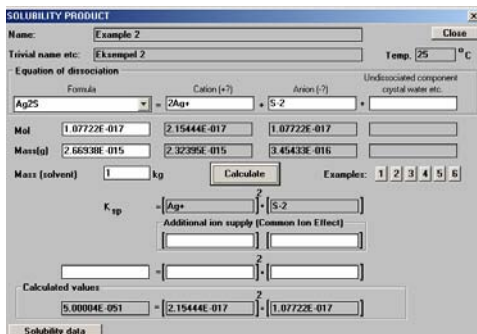


Fig. 18.10: Calculul produsului de solubilitate al unor săruri greu solubile

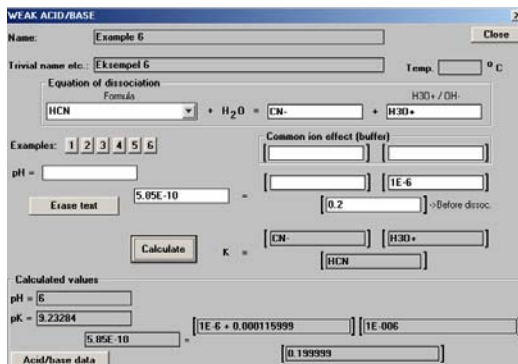


Fig. 18.11: Calculul constantei de aciditate / bazicitate a unor acizi slabi / baze slabe

18.3.10. Cu ajutorul programului *Weak acid/base*, se poate calcula constanta de aciditate / bazicitate a unor acizi slabi / baze slabe (fig. 18.11). Se selectează acidul sau baza din meniul *Examples*, după care programul calculează, pe baza reacției de disociere, valoarea constantei de aciditate, pH-ul și pK-ul.

18.3.11. Cu ajutorul programului *Spectroscopy* (fig. 18.12), se poate determina structura unor compuși organici din calcule spectroscopice. Se selectează din meniul *Name (experiment)* un exemplu, care redă rezultatele spectrometriei de masă, după care programul prezintă posibilitățile de structuri ale compusului respectiv, pe baza datelor IR și RMN. Din meniul *Edit list box* se pot adăuga alte exemple.

The screenshot shows the SPECTROSCOPY software interface. At the top, there are input fields for MS (fragment mass) with values 77, 78, 79, 104, 107 and a tolerance of +/- 400 m/e. Below this is the chemical formula C[12]20H[14]2N[14]5O[16]5. The interface includes sections for IR (cm-1), NMR H[1] (ppm), and NMR C[13] (ppm). A central panel has buttons for LPHV, Hit%, and Data (MS, IR, H1, C13). On the right, there is a 'Name (experiment)' dropdown menu with options from 'problem 1' to 'problem 8', and an 'Edit list box' section with 'Add experiment', 'Before', 'After', 'Replace', and 'Delete' buttons. The main display area shows the following text:

```

HASS*****MS-ASSIGNMENT*****
77.0391 C6H5
78.047 C6H5 + H
78.9183 Br[79]=50.69% (Br[81]=49.31%)
79.0548 C6H5 + 2H
104.035 C2H5-CHONO2
107.05 Ph-CH2O , CH2-Ph-OH
CM-1*****IR-ASSIGNMENT*****
3300 (1/2)Alkynyl C-H & C-C Stretch (strong,variable)
3300 (2/2)Alcohol/Phenol O-H & C-O Stretch (strong-broad,strong-broad)
3300 (2/2)Amine (prim,ali) N-H Stretch (2*medium,strong-broad)
3300 (2/3)Amine (prim,aromat) (2*medium,strong,medium-broad)
3300 (2/2)Ammonium ion (strong,strong)
2990 (1/2)Carboxylic Acid C=O & O-H Stretch unconj.(strong,strong-broad)
2990 (3/3)CH3-C=O- ketone (CH3) (weak,medium,medium)

```

Fig. 18.12: Determinarea structurii unor compuși organici din calcule spectroscopice

18.3.12. Cu ajutorul programului *Curve fit & function plot* (fig. 18.13), se pot simula graficele unor funcții, pe baza ecuațiilor acestora. Se selectează funcția din meniul *Name* (XY data), programul prezintă datele în meniul *Data* (XY), valorile minime și maxime pentru X și Y, după care, pe baza ecuației funcției respective, simulează graficul funcției respective. Din meniul *Edit list box* se pot adăuga alte exemple de funcții.

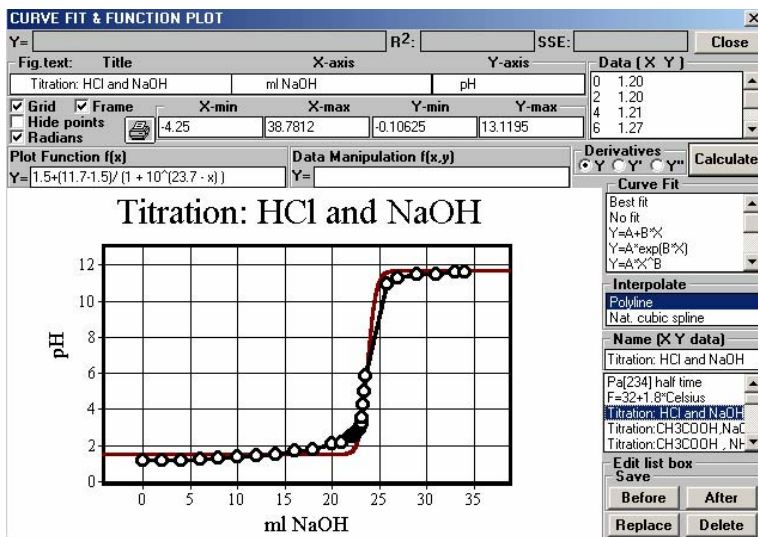


Fig. 18.13: Simularea graficelor unor funcții

18.4. Teste de verificare

1. Câtă apă rezultă prin arderea a 8 g H_2 ?

- A. 34 g;
- B. 1 g;

- C. 72 g;
- D. 36 g;
- E. 18 g.

2. Câte grame de clorură de amoniu se formează când se amestecă 7,3 g HCl cu 4 g NH₃?

- A. 10,7 g;
- B. 1,07 g;
- C. 107 g;
- D. 1070 g;
- E. 0,107 g.

3. Se tratează 117 g soluție de clorură de sodiu cu concentrația de 10%, cu azotat de argint. Ce cantitate de clorură de argint se formează?

- A. 2,7 g AgCl;
- B. 287 g AgCl;
- C. 2870 g AgCl;
- D. 0,287 g AgCl;
- E. 28,7 g AgCl.

4. Un amestec de metan și etan în raport molar de 2:3 reacționează cu oxigenul din aer. Volumul amestecului gazos de metan și etan este 112 l la presiunea de 0,5 atm. și 273 K. Se cere volumul de aer necesar arderii amestecului gazos.

- A. 81,2 l aer;
- B. 812 l aer;
- C. 8,12 l aer;

- D. 8120 l aer;
- E. 0,812 l aer.

5. Cunoscându-se că la 20°C presiunea unei cantități de azot dintr-un recipient este de 2 atm., să se afle la ce temperatură azotul din recipient va avea presiunea de 6 atm?

- A. 273 K;
- B. 297 K;
- C. 873 K;
- D. 879 K;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

6. Peste 100 ml HCl 10^{-1}M se adaugă 300 ml soluție CH_3COOH 10^{-1}M ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Determinați pH-ul soluției obținute.

- A. $\text{pH} = -\lg(2,5 \cdot 10^{-2}) = 1,6$;
- B. $\text{pH} = -\lg(10^{-2}) = 2$;
- C. $\text{pH} = -\lg(10^{-4}) = 4$;
- D. $\text{pH} = -\lg(10^{-7}) = 7$;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

7. Câte grame de CH_3COONa trebuie adăugate la 100 ml CH_3COOH $2 \cdot 10^{-1}\text{M}$ astfel încât pH-ul să devină 5,3?

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2 \cdot 10^{-5}.$$

- A. 1 g/100 ml;
- B. 6 g/100 ml;
- C. 656 g/100 ml;

- D. 6,56 g/100 ml;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

8. Știind că puterea calorică a acetilenei este egală cu $57995,7 \text{ kJ/m}^3$ și că entalpia de formare standard a dioxidului de carbon este $H_{f_{\text{CO}_2(\text{g})}}^0 = -393,129 \text{ kJ/mol}$, iar a apei $H_{f_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}}^0 = -285,5776 \text{ kJ/mol}$, se cere entalpia de formare standard a acetilenei.

- A. $H_{f_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})}}^0 = 2,263 \text{ kJ/mol}$;
- B. $H_{f_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})}}^0 = 22,638 \text{ kJ/mol}$;
- C. $H_{f_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})}}^0 = 2263,822 \text{ kJ/mol}$;
- D. $H_{f_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})}}^0 = 0,268 \text{ kJ/mol}$;
- E. $H_{f_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})}}^0 = 226,38 \text{ kJ/mol}$.

9. Ce volum de gaz (condiții standard) se degajă la anod în timpul electrolizei soluției NiCl_2 , la trecerea a 10 A prin soluție, timp de 15 min.

- A. $V = 105 \text{ l}$;
- B. $V = 10,5 \text{ l}$;
- C. $V = 1,05 \text{ l}$;
- D. $V = 1050 \text{ l}$;
- E. $V = 0,1 \text{ l}$.

BIBLIOGRAFIE

1. Beral E., Zapan M., *Chimie anorganică*, București, Ed. Tehnică, 1977.
2. Rhoda R. N., *Properties and the periodic table*, J. Chem. Ed., 30, 260, 1953.
3. Katz G., *The Periodic Table: An Eight Period Table For The 21st Century*, Chem. Educator 6/6, 324-332, 2001.
4. Jăntschi L., Gligor D. M.,
http://vl.academicdirect.ro/periodic_system/, Cluj-Napoca, România, 2004.
5. Ungureșan M. L., Nașcu H., Pică E. M., Marta L., *Probleme de chimie*, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca, 1999.
6. Aldea V., Ulvaroti V., *Chimie anorganică - Elemente și combinații*, București, Ed. Medicală, 1999.
7. Aldea V., Ulvaroti V., *Chimie anorganică - Principii fundamentale*, București, Ed. Medicală, 2000.
8. Jăntschi L., Ungureșan M. L., *Capitole speciale de Chimie pentru Automatică*, U.T. Pres, Cluj-Napoca, 2003.
9. ***, <http://www.chemistryteaching.com>, Atoms, Symbols and Equations v4.0 ©Ray Le Couteur, United Kingdom, 1996-2003.

10. Nenițescu C. D., *Chimie generală*, București, Ed. Did. și Ped., 1980.
11. Sirotin I. I., Șaskolskaia M. P., *Fizica Cristalelor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1981.
12. Buzdugan Gh., *Rezistența materialelor*, Ed. Tehnică, București, 1980.
13. Phillips F. C., *An introduction to Crystallography*, J. Wiley, New York, USA, 1963.
14. Zet Gh., Ursu D., *Fizica stării solide, aplicații în inginerie*, București, Ed. Tehnică, 1989.
15. Simoes R., <http://matvis.htmlplanet.com>., Matvis v.2.0, U.S.A., 2001.
16. Jäntschi L., Gligor D. M., Ungureșan M. L., *Acid–base Titration Numerical Simulator*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, PHYSICA, Special Issue 1, p.278 – 284, 2003.
17. Jäntschi L.,
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/titration/v1.1/, Cluj-Napoca, România, 2002.
18. Gănescu I., Pătroescu C., Răiloeanu M., Florea S., Cioncioc A., Brănzan Gh., *Chimie pentru definitivat*, Editura didactică și pedagogică, București, 1989.
19. Hendrickson E., *The abundance of nuclides: A lab simulation using pennies*, J. Chem. Ed., 65, 986, 1988.

20. Kotz J. C., Treichel Jr. P., *Chemistry and Chemical Reactivity*, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1996.
21. Novak I., *Electronic States and Configurations: Visualizing the Difference*, J. Chem. Ed., 76, 135, 1999.
22. Bodner G. M., Rhea T. A., *Natural sources of ionizing radiation*, J. Chem. Ed., 61, 687, 1984.
23. Jäntschi L., Ungureșan M.L., http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/radio_isotopes, Cluj-Napoca, România, 2003.
24. Hawryluk R. J., Batha S., Blanchard W., *Fusion plasma experiments on TFTR: A 20 year retrospective*, Physics of Plasmas, 5, 1577, 1998.
25. Ungureșan M. L., Jantschi L., *Interactive Students Training and Evaluation Software for Radioisotopes*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, PHYSICA, Special Issue 1, p.274- 277, 2003.
26. Murgulescu I. G., Păun J., *Introducere în Chimia-Fizică, vol. I-3*, Nucleul Atomic, Reacții Nucleare, Particule Elementare, Ed. Academiei, București, 1982.
27. Atkins P.W., *Tratat de Chimie Fizică*, Ed. Tehnică, București, 1996.
28. Jäntschi L., Ungureșan M. L., *Chimie fizică. Cinetică și dinamică moleculară*, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca, 2001.

29. Niac G., Horovitz O., Vermeșan E., Pică E. M., Marta L., Damian L., *Chimie pentru ingineri*, vol I, Ed. U.T. Pres, Cluj-Napoca, 2000.
30. Jäntschi L., Ungureșan M. L.,
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/free_enthalpy/,
Cluj-Napoca, România, 2003.
31. Jäntschi L., Ungureșan M. L., *Computer Implementation of Thermodynamic Functions for Using in the Labs*, BRAMAT 2003, 13 –14 march, Transilvania University Publishing House, vol. III, Brașov, Romania, p. 131-136, 2003.
32. Ungureșan M. L., *Chimie-fizică. Experimente de CINETICĂ ȘI Dinamică Moleculară*, Ed. Amici, Cluj-Napoca, 2003.
33. Niac. G, Voiculescu V., Bâldea I., Preda M., *Formule, tabele, probleme de chimie-fizică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
34. Denbigh K. G., *The Principle of Chemical Equilibrium*, England, Cambridge University Press, 1971.
35. Niac G., Schonberger E., *Chimie-fizică*, vol. III, București, Editura Tehnică, 1970.
36. Bâldea I., *Some Advanced Topics in Chemical Kinetics*, Cluj University Press, Cluj-Napoca, 2000.
37. Moore W. J., *Physical chemistry*, 5-th edition, Longmans Scientific and Technical, London, 1987.
38. Verweij W., <http://home.tiscali.nl/cheaqs/regdownl.html>, CHEAQS Pro, Groningen University, Netherlands, 2004.

39. Dumitrescu V., Cameniță Al., Enache D., Gruia S., *Cinetică chimică, Adsorbție, Sisteme disperse – Lucrări practice*, Univ. Petrol-Gaze Ploiești, 2002.
40. Niac G., Horovitz O., Mureșan I., Ungureșan M. L., *Chimie Fizică – Îndrumător pentru lucrări de laborator*, lito - Universitatea Tehnică Cluj-Napoca, 1998.
41. Ungureșan M. L., Jäntschi L.,
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics
Cluj-Napoca, România, 2003.
42. Ungureșan M. L., Jantschi L., *Training Software for Reaction Kinetics via Web*, AQTR 2004 - THETA 14, IEEE-TTTC, Tome I, Cluj-Napoca, Romania, p. 383-388, 2004.
43. Tarhon A., *Elemente teoretice și aplicații numerice în chimia fizică*, Ed. Tehnică, București, 1987.
44. Oyama S. T., Somorjai G. A., *Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis*, J. Chem. Ed., 65, p. 765, 1988.
45. ***, ZUST 52/KINETIC software, Germania, 2001.
46. Skoog D. A., Leary J. J., *Principles of Instrumental Analysis*, Sanders College Publishing, Fort Worth, 1992.
47. Jandel Scientific, <http://www.jandel.com>, SigmaGel, Jandel Scientific Software 2591 Kerner Blvd. San Rafael, U.S.A., 2004.
48. Liteanu C., Gocan S., Bold A., *Separatologie analitică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.

49. Spaziani M. A., Fermann J. T., Vining W. J.,
<http://soulcatcher.chem.umass.edu>, Chemland, © The Chemical Educator, Massachusetts University U.S.A., 1996-2004.
50. Abrams C. B.,
<http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/tutorial.html>, IR Tutor, Perkin Elmer și Columbia University U.S.A., 2004.
51. Haworth O., *Special edition of RMN spectroscopy*, Chemistry in Britain, 29, 589, 1993.
52. Sanders J. K. M., Hunter B. K., *Modern NMR spectroscopy*, Oxford University Press, 1987.
53. ***, <http://www.hyper.com>, HyperChem, HyperCube, U.S.A., 2003.
54. ***, <http://www.umass.edu/microbio/rasmol/>, RasMol, Morrill IV North, Massachusetts University, Amherst, USA, 2002.
55. ***, <http://www.adeptscience.co.uk/products/lab/gnmr/>, gNMR, Anglia, Germania și Danemarca, 2003.
56. Pfrommer B. G., Mauri F., Louie S. G., *NMR Chemical Shifts of Ice and Liquid Water: The Effects of Condensation*, Journal of the American Chemical Society, p. 123-129, Vol. 122, Issue 1, 2000.
57. Brett C., Brett A.M., *Electrochemistry, principles, methods, and applications*, Oxford University Press, 1993.
58. Oniciu L., Mureșan L., *Electrochimie aplicată*, Presa Universitară Clujeană, 1998.

59. Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1980.
60. ***,
<http://colossus.chem.umass.edu/bvining/downloads/CyclicVoltSim.CAB>,
CyclicVoltSim, Nord Carolina University (pentru partea de algoritmică), Massachusetts University (pentru partea de implementare în Visual Basic), 1998.
61. Kadhim Najah J., Laurie Stuart H., Mukherjee D., *Chemical Etching of Group III – V Semiconductors*, J. Chem. Educ. 75, 840, 1998.
62. Weller Paul F., *An introduction to principles of the solid state. Extrinsic semiconductors*, J. Chem. Ed., 48, 831, 1971.
63. Winston D., <http://ocs.colorado.edu/SimWindows/simwin.html>,
Colorado University, Denver, 2004.
64. Kingsbury P. C., *Ceramics and chemistry*, J. Chem. Ed., 795, 9, 1932.
65. ***, <http://www.e-dition.net/welcome.html>, Ceramic Wares, U.S.A., 1998-2004.
66. Wang S. F., Grossman S. J., *Plastic materials for insulating applications*, J. Chem. Ed., 64, 39, 1987.
67. Wei Y., *Nonclassical or Reactivation Chain Polymerization: A General Scheme of Polymerization*, J. Chem. Ed., 78, 551, 2001.

68. ***, <http://www.polythink.com>, PolyPro PVC, Polythink, U.S.A., 2004.
69. ***, <http://www.standnes.no/chemix/chemix.htm>, CHEMIX School 2.81, Arne Standnes 5848 Ytre Laksevaag, Norvegia, 2004.