

**UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**  
**FACULTATEA DE CHIMIE ȘI TEHNOLOGIE CHIMICĂ**

**Catedra Chimie Anorganică și Fizică**

**Tatiana ISAC-GUȚUL, Elena TUTOVAN**

# **Lucrări practice la cataliza moleculară**

*Îndrumar metodic*

*Aprobat*  
*de Consiliul Facultății de*  
*Chimie și Tehnologie Chimică*

**CHIȘINĂU, 2013**

**CEP USM**

CZU

Recomandat de catedra Chimie Anorganică și Fizică

Recenzent – *Maria Gonța, dr. hab., prof. univ.*

DESCRIEREA CIP AL CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

© Tatiana Isac-Guțul,

Elena Tutovan, 2013

© USM, 2013

ISBN

## CUPRINS

**Introducere**

**Lucrarea I. Determinarea compoziției și a constantelor de instabilitate ale compușilor complecși în sistemul  $Cu(II)$ -Salicilat de sodiu**

**Lucrarea II. Determinarea constantelor de stabilitate ale compușilor complecși în sistemul  $Cu^{2+}-NH_3-H_2O$  prin metoda potențiometrică**

**Lucrarea III. Cinetica procesului de hidroliză al clorurii de trans-diclorobis(etilenediamin)-cobalt III)**

**Lucrarea IV. Cinetica oxidării acidului ascorbic cu hexacianoferrat(III) de potasiu**

**Lucrarea V. Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II)**

**Lucrarea VI. Reacții oscilante. Cinetica reacției Briggs-Rauscher**

**Lucrarea VII. Cinetica și mecanismul reacției de hidroliză catalitică a p-nitroanilid N-benzoil-L-argininei cu tripsina**

**Lucrarea VIII. Determinarea specificității glucozooxidazei și studiul cineticii reacției de oxidare a glucozei în prezența oxigenului**

**Bibliografie**

## Introducere

Îndrumarul *Lucrări practice la cataliză moleculară* este destinat masteranzilor Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică la specialitățile *Chimie Coordinativă* și *Protecția Mediului*.

Scopul îndrumarului este de a aplica aspectele teoretice fundamentale obținute în cadrul disciplinelor *Aspecte aplicative ale chimiei coordinative* și *Cataliza moleculară în ecochimie*, pentru realizarea lucrărilor practice, și de a forma conceptul general cu privire la principiile, metodologia și domeniile de aplicare a compușilor coordinativi și a enzimelor.

În prezent, practic nu există domenii ale activității umane în care să nu fie utilizați compuși coordinativi și enzimele, în structura moleculelor celor din urmă, în centrii activi conținându-se metale de tranziție. Cel mai frecvent, compușii coordinativi și enzimele se întrebuințează în analiza chimică, în industria chimică, alimentară și metalurgică, în farmacologie, în procesele de depunere electrochimică a metalelor, la sinteza organică, la producerea coloranților, la purificarea apei etc. Datorită proprietăților catalitice, compușii coordinativi și enzimele imobilizate, de asemenea, își găsesc o aplicare largă în cataliza moleculară.

Abilitățile practice obținute la lucrările de laborator vor putea fi aplicate pentru a explica acțiunea catalizatorului asupra mecanismului reacției catalitice redox studiate, a rezolva aplicații numerice și pentru a determina practic mecanismul unui proces chimic complex.

Îndrumarul este alcătuit în conformitate cu programul curricular al disciplinelor *Aspecte aplicative ale chimiei coordinative* și *Cataliza moleculară în ecochimie* la specialitățile nominalizate și conține 8 lucrări de laborator ce se referă la *Termodinamica formării compușilor complecși în soluție*, izomerizarea acestora, cinetica chimică a proceselor redox și stabilirea mecanismelor proceselor catalitice redox, reacțiilor oscilante, cinetica reacțiilor enzimatiche.

Autorii își exprimă speranța că editarea acestei lucrări va facilita corelarea cunoștințelor predate la curs cu aplicațiile experimentale ce le ilustrează, determinând în acest fel o însușire profundă și creatoare a unui capitol important din Chimia Fizică.

Recenzent – **Maria Gonța, dr. hab., prof. univ., sef catedră Chimie Industrială și Ecologică**

## Lucrarea I. Determinarea compoziției și a constantelor de instabilitate ale compușilor complecși în sistemul $Cu(II)$ -Salicilat de sodiu

**Scopul lucrării:** Determinarea compoziției și a constantelor de stabilitate ale compușilor complecși, ce se formează în sistemul  $Cu(II)$ -salicilat de sodiu.

### Noțiuni teoretice

Compoziția unor ioni complecși în soluție se determină prin analiză fizico-chimică, care constă în studierea unei proprietăți a sistemului cercetat în funcție de compoziția acestuia. Acest principiu a fost propus de D. Mendeleev și în continuare perfectat de N. Kurnakov, și se aplică în special la cercetarea echilibrelor eterogene prin intermediul diagramelor „compoziție-proprietate” [1].

Una din proprietățile ce depind de compoziție și, deci, stau la baza analizei fizico-chimice a soluțiilor este absorbanta acestora,  $A$ , care se determină prin metoda spectrofotometrică. La trecerea unui fascicul de lumină cu intensitate  $I_0$  printr-o soluție are loc scăderea intensității luminii în urma absorbției de particulele ale soluției și transformării unei părți de energie luminoasă în energia nivelelor electronice excitate. Pentru lumina monocromatică intensitatea luminii transmise prin soluție,  $I$ , conform legii Boogher-Lambert-Beer, este redată de următoarea expresie matematică [2]:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot c \cdot l}, \quad (I.1)$$

unde  $c$  reprezintă concentrația soluției,  $mol/l$ ;  $l$  – grosimea stratului absorbant,  $cm$ .

Logaritmând expresia (I.1) și trecând la logaritmul zecimal, se obține expresia pentru absorbanta  $A$ :

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (I.2)$$

unde  $\varepsilon = k / 2,303$  reprezintă coeficientul molar de absorbție care este egal cu absorbanta unei soluții cu  $c = 1 \text{ mol/l}$  la  $l = 1 \text{ cm}$ . Legea dată este valabilă în cazul soluțiilor diluate, pentru care dependența  $A = f(c)$  este liniară. De regulă, această condiție se realizează dacă  $A < 1,5$ , adică dacă  $I_0 < I < 100$ .

Absorbanta este o mărime extensivă și pentru soluții compuse din mai multe tipuri de particule cu concentrațiile  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ , mărimea  $A$ , măsurată experimental, va reprezenta suma absorbanțelor corespunzătoare:  $A_1 + A_2 + \dots + A_n$ . Așadar, determinarea compoziției ionilor complecși poate fi efectuată construind diagrama „Absorbanta-compoziție”. Această metodă a fost propusă de P.P. Ostromyslensky în 1910. Mai târziu, Job a concretizat concluziile lui Ostromyslensky. Metoda nu este universală și poate fi utilizată în cazul în care sunt îndeplinite următoarele condiții:

1) decurge doar reacția chimică între reactanți cu formarea compusului complex și nu mai au loc alte procese (hidroliză, asociere etc.);

- 2) în sistem are loc formarea unui singur compus complex;
- 3) tăria ionică a soluțiilor seriei izomolare trebuie să rămână constantă.

Metoda dată se bazează pe determinarea raportului concentrațiilor izomolare a reagenților ce corespunde randamentului maxim al compusului complex  $M_mR_n$  ce se formează. Dependența grafică a randamentului compusului complex format în funcție de compoziția soluției se caracterizează prin prezența maximului. Acest punct corespunde concentrației maxime a complexului  $M_mR_n$ , a cărui formare are loc conform reacției  $mM + nR \leftrightarrow M_mR_n$ , iar abscisa acestui punct este nemijlocit legată de coeficienții stoechiometrici  $m$  și  $n$  [3]:

$$x_{\max} = \frac{C_R}{C_M + C_R} = \frac{n}{m + n} \quad , \quad (\text{I.3})$$

unde  $C_M$  și  $C_R$  – concentrațiile inițiale ale componentelor reactanți  $M$  și  $R$ .

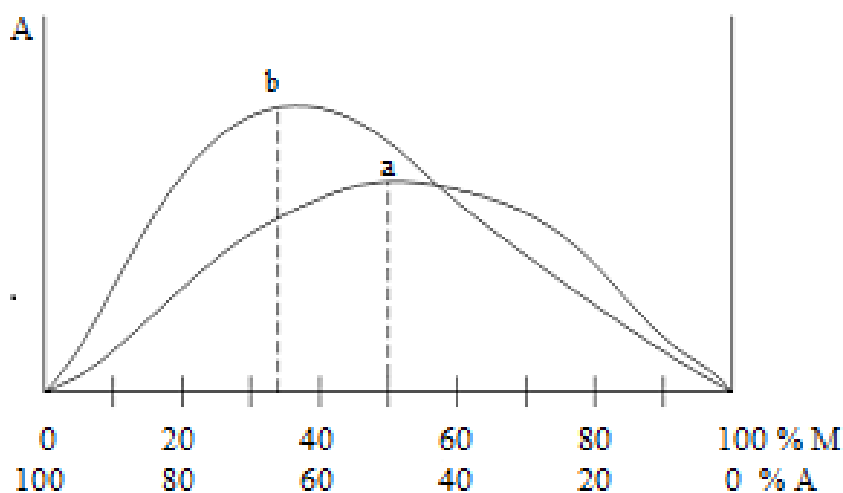
Pentru realizarea analizei se prepară soluțiile ambilor componenți de concentrații molare egale. Acestea se amestecă în raporturi de la 1 : 9 până la 9 : 1, astfel încât volumul total al soluțiilor obținute să rămână constant ( $V_M + V_R = V = \text{const}$ ). În acest caz, suma numărului de moli ai ambilor componenți în volumul total al amestecului se menține constantă ( $C_M + C_R = C = \text{const}$ ).

Determinarea absorbantei soluțiilor se realizează la aceleași valori ale tăriei ionice și pH-ului. Soluția tampon ce se utilizează pentru menținerea valorii constante a pH-ului soluției se alege astfel încât să se excludă procesul de formare a compușilor complecși între componenții seriei izomolare și amestecului tampon.

În urma măsurătorilor absorbantei soluțiilor preparate a seriei izomolare se construiește dependența grafică a absorbantei ( $A$ ) în funcție de raportul concentrațiilor sau volumelor componenților seriei izomolare:  $A = f\left(\frac{C_R}{C_M}\right)$  sau  $A = f\left(\frac{V_R}{V_M}\right)$ , sau  $A = f\left(\frac{C_R}{C_R + C_M}\right)$ , din care se determină poziția maximului corespunzător curbei izomolare.

O absorbantă maximă manifestă acea soluție în care conținutul compusului complex ce se formează este cel mai mare. De aceea raportul volumelor componenților seriei izomolare în punctul maximului corespunde raportului stoechiometric al compușilor ce interacționează.

În cazul în care maximul curbei obținute nu este evident, poziția lui se determină printr-un procedeu de extrapolare – din punctele inițiale ale ramurilor curbei se trasează linii drepte care se continuă până la intersectarea lor reciprocă. Punctul obținut în urma extrapolării corespunde maximului pentru curba izomolară.



**Fig. I.1.** Dependența absorbanței ( $A$ ) sau concentrației compusului complex ( $[M_mR_n]$ ) în funcție de compoziția soluției izomolare ( $\frac{C_R}{C_R + C_M}$ );  $a$  – în cazul formării compusului complex de tipul  $MR$ ;  $b$  – în cazul formării compusului complex de tipul  $MeR_2$

În caz mai general, în care la o lungime de undă dată absoarbe nu doar numai compusul complex  $M_mR_n$ , dar și componentii inițiali  $M$  și  $R$ , se determină diferența absorbantei aditive corespunzătoare absorbantei amestecului și absorbanțelor fiecărui component, ( $\Delta A$ ):

$$\Delta A = A_{am} - A_M - A_R, \quad (I.4)$$

unde  $A_{am}$  reprezintă absorbanta aditivă a soluției în care se conțin toți trei componenți;  $A_M$ ,  $A_R$  – absorbantele soluției ce conține componentul  $M$  și, respectiv,  $R$  în concentrații egale cu cele din seria izomolară dată. Se construiește dependența grafică  $\Delta A = f\left(\frac{C_R}{C_M}\right)$  sau  $\Delta A = f\left(\frac{V_R}{V_M}\right)$ , sau

$\Delta A = f\left(\frac{C_R}{C_R + C_M}\right)$ , și în continuare se procedează în modul similar celui descris mai sus.

Dacă în dependențele  $A = f\left(\frac{C_R}{C_R + C_M}\right)$  obținute pentru diferite concentrații ale seriilor izomolare punctele maxime coincid, rezultă că compoziția compusului complex este aceeași.

Forma curbei obținute depinde de stabilitatea compusului complex format, de concentrația reagenților și de mărimea coeficienților stoechiometrici. Astfel, în cazul formării compusului complex puțin stabil forma maximului este ștearsă. La formarea compușilor complecși cu număr de coordonare mare,  $MR_n$  ( $n \geq 4$ ), sau compușilor polinucleari cu coeficienți stoechiometrici fracționari, punctele maxime se deplasează spre limitele diagramei și devin puțin pronunțate.

În astfel de cazuri în care determinarea maximului din grafic devine problematică se utilizează metoda analitică. Pentru aceasta se calculează ecuațiile ambelor ramuri ale curbei izomolare și se realizează soluționarea acestui sistem de ecuații în urma căreia se determină raportul volumelor corespunzător.

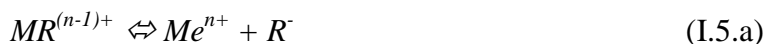
Pentru obținerea unor rezultate exacte se recomandă de a prepara câteva serii izomolare de concentrații sumare diferite și de a realiza măsurătorile la lungimi de undă diferite cu tratarea statistică ulterioară a rezultatelor obținute.

Poate fi considerat că compoziția compusului complex este stabilită în cazul în care: 1) raporturile stoechiometrice obținute sunt egale cu numere aproximativ întregi; 2) aceste raporturi sunt confirmate de proprietatea compusului dat; 3) determinarea ulterioară a constantei de echilibru confirmă formarea produsului de reacție presupus.

Reacțiile de formare a substanțelor complexe reprezintă reversibile, iar pe măsura creșterii concentrației produșilor se intensifică procesul opus, de descompunere a lor (pentru simplitate vom considera ionii de metal  $M^{n+}$  și un ligand cu sarcina egală cu -1):



O caracteristică de bază a substanțelor complexe reprezintă constanta de instabilitate,  $K_{ins}$ , care, de fapt, este constanta de disociere a complexului conform reacției (I.5 a):

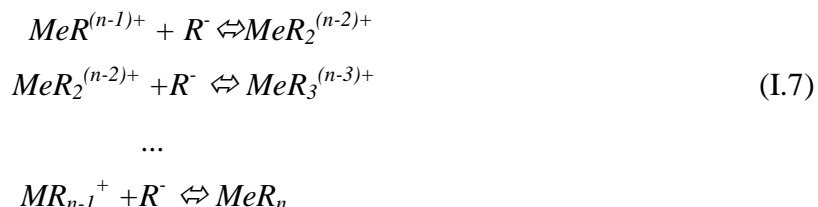


Această constantă este egală cu raportul dintre concentrațiile componentelor sistemului la echilibru:

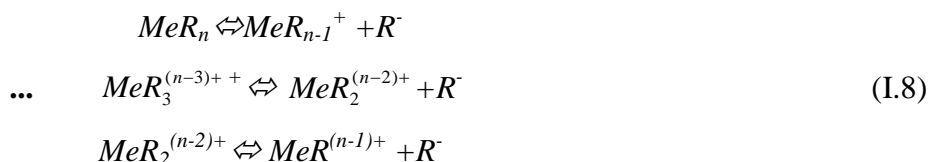
$$K_{ins} = \frac{[Me^{n+}][R^-]}{[MeR^{(n-1)+}]} \quad (I.6)$$

Complexul este cu atât mai stabil, cu cât mai mică este valoarea constantei  $K_{ins}$ .

Formarea substanțelor complexe de tipul  $MeR_n$ , unde  $n > 1$ , decurge consecutiv, în trepte ce succed echilibrul (I.5.).



Prin urmare, și disociația are loc în trepte:





Fiecare dintre acești compuși complecși va fi caracterizat printr-o constantă de instabilitate corespunzătoare:

$$K_{ins,2} = \frac{[MeR^{(n-1)+}][R^-]}{[MeR_2^{(n-2)+}]}, K_{ins,3} = \frac{[MeR_2^{(n-2)+}][R^-]}{[MeR_3^{(n-3)+}]},$$

$$\dots K_{ins,n} = \frac{[MeR_{n-1}^+][R^-]}{[MeR_n]} \quad (I.9)$$

Conform echilibrului (I.7) și relațiilor (I.8), mărirea concentrației substanțelor reactante deplasează echilibrele reacțiilor spre dreapta și stimulează formarea unor complecși cu un număr  $n$  mai mare.

În lucrarea dată de laborator se realizează studiul echilibrelor în soluție pe exemplul sistemului Cupru(II) – Salicilat de sodiu. Acidul salicilic este un acid bibazic  $H_2Sal$ . El posedă două grupări funcționale și disociază în trepte conform echilibrelor următoare [4]:

Anionul salicilat, ce se formează în urma disocierii conform treptei a doua, în continuare îl vom nota prin  $Sal^{2-}$ . Constantele de disociere corespunzătoare sunt egale cu:

$$K'_s = \frac{[HSal^-][H^+]}{[H_2Sal]} = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$K''_s = \frac{[Sal^{2-}][H^+]}{[HSal^-]} = 10^{-14} \text{ mol/l}$$

Din aceste expresii rezultă că concentrațiile ionilor  $HSal^-$  și mai ales a  $Sal^{2-}$ , depind în mare măsură de concentrația ionilor de hidrogen (la mărirea acesteia scad concentrațiile ionilor de salicilat), deci de pH-ul soluției (creșterea pH-ului va duce la mărirea concentrației ionilor de salicilat).

Cuprul formează cu anionii  $Sal^{2-}$  două tipuri de compuși complecși:  $CuSal$  și  $Cu(Sal)_2^{2-}$ , conform echilibrelor:





Constantele de instabilitate ale acestor compuși complecși sunt redate de următoarele ecuații:

$$K_1 = \frac{[Cu^{2+}][Sal^{2-}]}{[CuSal]} \quad (I.12)$$

$$K_2 = \frac{[CuSal][Sal^{2-}]}{[CuSal_2^{2-}]}$$

Valorile lor urmează să fie determinate experimental.

### **Partea experimentală**

**Utilaj si reactivi:** Spectrofotometrul *UV-Vis*, *pH*-metru, soluții de 0,1M, 1M de  $Cu(NO_3)_2$  și silicilat de sodiu, soluții de *HCl*, *NaOH*, soluție tampon cu *pH* = 4,6 ( $CH_3COOH+CH_3COONa$ ).

### **Modul de lucru**

#### **I.1. Determinarea compoziției compușilor complecși**

Pentru a determina compoziția compușilor complecși (a raportului Me:R) în soluție se aplică metoda seriilor izomolare. Se prepară două serii izomolare – A și B (câte 10 probe), din soluțiile de nitrat de cupru și salicilat de natriu, în conformitate cu datele din tabelul I.1. Concentrațiile soluțiilor pentru seriile A și B sunt următoarele:

<b>Seria A</b>	<b>Seria B</b>
0.1 M $Cu(NO_3)_2$	1M $Cu(NO_3)_2$
0.1 M $Na_2Sal$	1M $Na_2Sal$

La fiecare probă se adaugă câte 15 ml soluție tampon cu *pH* = 4,6 (acid acetic + acetat de sodiu). Se măsoară absorbanta soluțiilor cu ajutorul spectrofotometrului la lungimea de undă 450 nm (filtru albastru), folosind cuve de diferite grosimi: 3 cm pentru seria A și 0,5 cm pentru seria B. În domeniul indicat al spectrului ionii de cupru practic nu absorb, de aceea nu este necesar de a stabili această componentă a absorbantei. Absorbanta măsurată este determinată de absorbția luminii de compusul complex. Valorile absorbantei măsurate se introduc în tabel (tabelul I.1) și se construiesc dependențele  $A = f(C)$  pentru ambele sisteme izomolare. Din punctele corespunzătoare ale maximurilor de pe aceste curbe se trasează perpendiculare pe axa absciselor și se determină compoziția compușilor complecși, ce corespunde raportului cantităților de  $Cu^{2+}$  și  $Sal^{2-}$  pentru aceste puncte.

**Tabelul I.1.** *Dependența absorbantei soluțiilor compușilor complecși de compoziție și concentrația reagenților*

Numărul probei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_1 (Cu(NO_3)_2), ml$	0,5	1,0	1,4	1,7	2,0	2,5	3,0	4,0	4,5	5,0
$V_2 (Na_2Sal), ml$	4,5	4,0	3,6	3,3	3,0	2,5	2,0	1,0	0,5	0,0
A (A) - seria A										
A (B) - seria B										

**I.2. Dependența constantelor de instabilitate ale complecșilor  $CuSal$  și  $Cu(Sal)_2^{2-}$  de  $pH$ -ul soluției**

Acidul salicilic este un acid slab și concentrația anionilor  $Sal^{2-}$  în soluție este determinată de valoarea  $pH$ -ului. La mărirea acestuia crește și concentrația anionilor  $Sal^{2-}$ , datorită intensificării procesului de disociere a grupărilor  $OH$  (fenolice), iar acest fapt, la rândul său, contribuie la transformarea complexului  $CuSal$  în  $Cu(Sal)_2^{2-}$ .

Pentru a studia influența  $pH$ -ului asupra formării compușilor complecși se prepară o serie de soluții de aceeași compoziție. Pentru aceasta se amestecă câte 2 ml soluție de 0,1 M  $Cu(NO_3)_2$  și câte 18 ml soluție de  $Na_2Sal$ . Mai apoi cu ajutorul  $pH$ -metrului, se ajustează valorile  $pH$ -ului (adăugând câteva picături de acid sau de bază) conform valorilor din tabelul I.2.

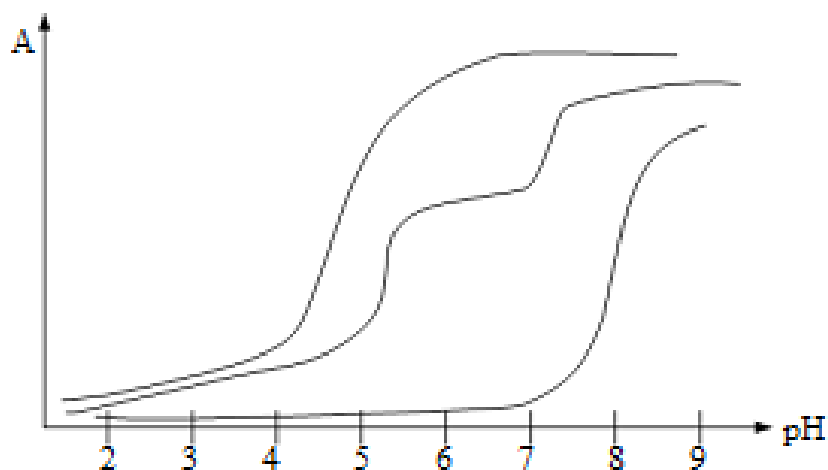
Se măsoară absorbanta soluțiilor cu ajutorul spectrofotometrului la diferite lungimi de undă cu filtru albastru, roșu și verde, folosind o cuvă cu lățimea de 1cm. Filtrul albastru permite detectarea complexului  $CuSal$ , cel verde – a  $Cu(Sal)_2^{2-}$ , iar cel roșu – a ambilor compuși.

La modificarea filtrului este necesar de testat spectrofotometrul în referință cu solventul (în ambele compartimente se plasează cuve cu solvent). De aceea este mai rațional de efectuat măsurările cu un filtru pentru toate soluțiile, după care se schimbă filtrul și iarăși se măsoară absorbanta pentru toate soluțiile. Valorile experimentale ale absorbantei la diferite lungimi de undă se introduc în tabelul I.2.

**Tabelul I.2.** *Dependența absorbantei de valoarea  $pH$ -ului*

Numărul probei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$pH$ -ul soluției	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
A (1) (albastru)											
A (2) (roșu)											
A (3) (verde)											

Se construiesc dependențele absorbantei în funcție de valoarea  $pH$ -ului (fig. I.2).



**Fig.I.2.** Dependența absorbanței de valoarea  $pH$ -ului: 1 – albastru; 2 – roșu; 3 – verde

Din dependențele obținute se determină concentrațiile anionilor  $Sal^{2-}$  necesare pentru calculul constantelor  $K'_s$  și  $K''_s$  conform relațiilor I.12. Procedura de prelucrare a datelor o vom exemplifica pentru complexul  $CuSal$ . Se consideră că saltul absorbăanței corespunde legării maxime a ionilor de metal în compusul complex și punctul de inflexiune pe curba 1 din figura I.2. indică condițiile în care concentrațiile de echilibru ale ionilor de cupru(II) și ale complexului sunt egale:  $[Cu^{2+}] = [CuSal]$ . Prin urmare, rezultă:

$$K_1 = \frac{[Cu^{2+}][Sal^{2-}]}{[CuSal]} = [Sal^{2-}] \quad (I.13)$$

Concentrația anionilor  $Sal^{2-}$  la un anumit  $pH$  și o concentrație cunoscută a salicilatului de sodiu poate fi calculată reieșind din echilibrele de disociere a acidului salicilic în două trepte:

$$[Sal^{2-}] = q \cdot [Sal], \quad (I.14)$$

în care

$$c_{Sal} = \frac{N_{sal} \cdot V_{sal}}{V_{sol}}, \quad (I.15)$$

unde  $N_{sal}$  – concentrația normală a soluției de  $Na_2Sal$ , echiv·g/l;  $V_{sal}$  – volumul soluției de  $Na_2Sal$ , ml;  $V_{sol}$  – volumul total al soluției, ml.

Mărimea  $q$  este redată de ecuația:

$$q = \frac{K'_s \cdot K''_s}{[H^+]^2 + K'_s[H^+] + K'_s \cdot K''_s}, \quad (I.16)$$

unde  $K'_s$  și  $K''_s$  reprezintă constantele de ionizare a grupelor funcționale ale acidului salicilic, – a grupelor carboxilice și fenolice, sau constantele de disociere după treapta I și, respectiv, a II-a (valorile lor au fost indicate în partea teoretică);  $[H^+]$  – concentrația ionilor de  $H^+$  la echilibru, care se determină din valoarea  $pH$ -ului ce corespunde punctului de inflexiune (mijlocul saltului) de pe curba  $A = f(pH)$ .

În mod analog se determină constanta de instabilitate  $K_2$ , reieșind din considerentele că, saltul absorbției pe curba  $A = f(pH)$ , pentru filtrul verde corespunde echilibrului (I.11.a), adică egalității concentrațiilor  $[CuSal] = [CuSal^{2-}]$ , prin urmare:

$$K_2 = \frac{[CuSal][Sal^{2-}]}{[CuSal_2^{2-}]} = [Sal^{2-}], \quad (I.17)$$

și, deci,  $[H^+]$  se determină din valoarea  $pH$ -ului, ce corespunde punctului de inflexiune de pe curba dată.

Valorile obținute ale constantelor de instabilitate se compară cu cele teoretice și se fac concluziile respective.

## Lucrarea II. Determinarea constantelor de stabilitate ale compușilor complecși în sistemul

### $Cu^{2+} - NH_3 - H_2O$ prin metoda potențimetrică

**Scopul lucrării:** Determinarea constantelor de stabilitate globale și a cotei compușilor complecși în sistemul  $Cu^{2+} - NH_3 - H_2O$ .

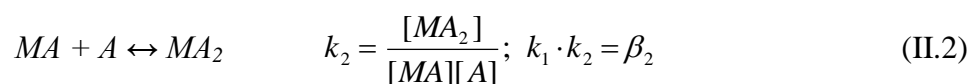
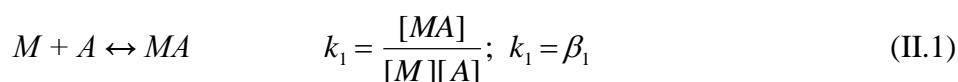
#### Noțiuni teoretice

Metoda a fost propusă de Bjerrum în anul 1941, pentru cercetarea sistemelor în care decurg procesele de formare a compușilor complecși mononucleari în trepte [5,6].

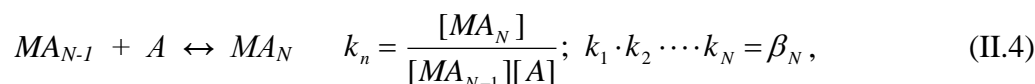
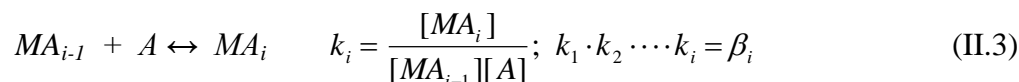
Inițial, această metodă se utiliza pentru studiul sistemelor compușilor complecși cu  $NH_3$  și cu alți liganzi cu proprietăți acidobazice și se baza pe măsurătorile  $pH$ -ului soluțiilor. Pentru a stabili concentrația de echilibru a ligandului este necesar de a determina activitatea ionilor de hidrogen.

Metoda dată poate fi cu succes implementată pentru determinarea constantelor de stabilitate grație simplității și exactității ei. La aplicarea metodei Bjerrum este necesar de a cunoaște concentrația ligandului liber (concentrația de echilibru), care poate fi determinată în baza măsurătorilor  $pH$ -ului soluțiilor (în cazul în care rolul ligandului îl joacă  $NH_3$ , sau mono- sau diamine organice), sau prin determinarea solubilității, prin extracție sau la aplicarea metodelor spectrofotometrică, tonometrică ș.a.

Vom considera procesul de formare a compușilor complecși, fiecare fiind caracterizat de constante de stabilitate intermediare (indiviuale),  $k_n$ , și constante globale,  $\beta_n$ :



...



unde  $M$  reprezintă ionul metalului central, iar  $A$  – ligandul.

Ecuatiile date au fost scrise considerând că activitățile sunt egale cu concentrațiile componentelor, ceea ce este admisibil în cazul în care valorile tăriei ionice a soluției sunt mari.

Funcția de formare,  $\bar{n}$ , care reprezintă numărul mediu de liganzi legați cu un ion al metalului poate fi redată cu ajutorul ecuației:

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M} = \frac{[MA] + 2[MA_2] + \dots + N[MA_N]}{[M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_N]} = \frac{\sum_{i=1}^N i[MA_i]}{[M] + \sum_{i=1}^N [MA_i]} \quad (\text{II.5})$$

sau

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{k_1[A] + 2k_1k_2[A_2]^2 + \dots + ik_1k_2\dots k_i[A]^i + \dots + Nk_1k_2\dots k_N[A]^N}{1 + k_1[A] + k_1k_2[A]^2 + \dots + k_1k_2\dots k_N[A]^N} = \\ &= \frac{\beta_1[A] + 2\beta_2[A]^2 + \dots + i\beta_i[A]^i + \dots + N\beta_N[A]^N}{1 + \beta_2[A] + \beta_2[A]^2 + \dots + \beta_N[A]^N} \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

unde  $C_A$  – concentrația totală a ligandului;  $C_M$  – concentrația totală a metalului;  $[M]$  – concentrația metalului liber (de echilibru);  $[A]$  – concentrația ligandului liber (de echilibru);  $[MA]$ ,  $[MA_2]$ , ...,  $[MA_N]$  – concentrațiile de echilibru ale compușilor complecși  $MA$ ,  $MA_2$ , ...,  $MA_N$ ;  $N$  – numărul de coordonare maxim (numărul maxim de liganzi legați cu un ion al metalului).

Valorile  $C_M$ ,  $C_A$  sunt cunoscute din condițiile experimentului, iar valoarea  $[A]$  se determină experimental, sau se admite că  $C_A \cong [A]$ .

În cazul în care  $C_A \cong [A]$ , este util de a calcula gradul de formare a sistemului,  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\bar{n}}{N} \quad (\text{II.7})$$

iar gradul de formare al complexului individual,  $\alpha_i$ , va fi dat de relația:

$$\alpha_i = \frac{[MA_i]}{C_M} = \frac{\beta_i[A]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i[A]^i} \quad (\text{II.8})$$

De menționat că 
$$\sum_{i=1}^N \alpha_i = 1 \quad (\text{II.9})$$

și că 
$$\sum_{i=1}^N i\alpha_i = \bar{n} \quad (\text{II.10})$$

Diferențiind ecuația (II.8) după concentrația ligandului, se va obține:

$$\frac{d\alpha_i}{d[A]} - i\beta_i[A]^{i-1} + \frac{d\alpha_i}{d[A]} \sum_{i=1}^N \beta_i[A]^i + \alpha_i \sum_{i=1}^N i\beta_i[A]^{i-1} = 0 \quad (\text{II.11})$$

$$\frac{d\alpha_i}{d[A]} (1 + \sum_{i=1}^N \beta_i[A]^i) + \alpha_i \sum_{i=1}^N i\beta_i[A]^{i-1} - i\beta_i[A]^{i-1} = 0 \quad (\text{II.12})$$

Dar, deoarece

$$\frac{d \lg \alpha_i}{dp[A]} = -\frac{d \ln \alpha_i}{d \ln [A]} = -\frac{[A]d\alpha_i}{\alpha_i d[A]}, \quad (\text{II.13})$$

poate fi obținută ecuația pentru  $\bar{n}$  sub următoarea formă:

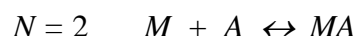
$$\bar{n} = i + \frac{d \lg \alpha_i}{dp[A]} = i - \frac{d \ln \alpha_i}{d \ln [A]} \quad (\text{II.14})$$

Cunoscând concentrația metalului sau concentrația unuia dintre compușii complecși  $MA_i$  la diferite concentrații ale lui  $[A]$ , și construind dependența  $\lg \alpha = f(p[A])$ , valoarea lui  $\bar{n}$  poate fi determinată din panta tangentei trasate la curba obținută.

Fiecare sistem este caracterizat de o anumită mărime a funcției de formare, dar, în general, valorile acesteia pot varia de la zero până la o valoare maximă egală cu numărul de coordonare  $N$ , și reprezintă valoarea medie a numărului de liganzi legați în compuși complecși.

Curba ce redă dependența  $\bar{n} = f(p[A])$ , unde  $p[A] = -\lg[A]$ , se numește curba de formare a sistemului.

Pentru a obține o informație asupra formei curbei de formare, să considerăm un caz cel mai simplu în care are loc formarea a doi compuși complecși. Adică:



Să admitem că tendința ligandului  $A$  de a se desprinde de compusul complex crește proporțional cu  $i$ , iar tendința de aderare a noilor liganzi este proporțională cu  $[N - i]$ . În acest caz există un număr  $N$  de

constante de formare succesive care sunt proporționale următorilor termeni:

$$\frac{N}{1}; \frac{N-1}{2}; \dots; \frac{N-i+1}{i}; \frac{N-i}{i+1}; \dots; \frac{2}{N-1}; \frac{1}{N} \quad (\text{II.15})$$

Dacă se admite că raportul a două constante de formare succesive este determinat doar de factorul statistic, atunci

$$\frac{k_1}{k_{i+1}} = \frac{(N-i+1)(i+1)}{(N-i)i} \quad (\text{II.16})$$

La  $N = 2$  se obține:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(2-1+1)(1+1)}{(2-1)1} = \frac{2 \cdot 2}{1} = 4 \quad (\text{II.17})$$

Prin intermediul ecuației

$$\frac{k_1}{k_2} = 4 \cdot x^2 \quad (\text{II.18})$$



vom introduce noțiunea de factor de dispersie,  $x$ , care poate fi definit astfel: cazul în care  $x = 1$  caracterizează cazul statistic, iar cazul în care  $x \neq 1$  caracterizează o anumită deviere de la acesta.

Astfel, constantele  $k_1$  și  $k_2$  pot fi exprimate printr-o constantă medie,  $k$ :

$$k_1 = 2x \cdot k ; \quad k_2 = \frac{1}{2x} \cdot k \quad (\text{II.18a})$$

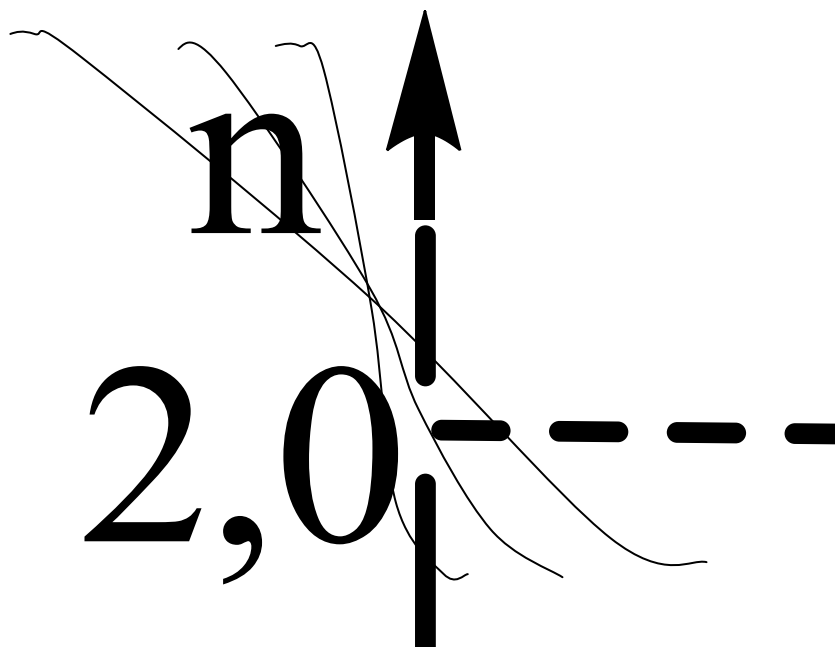
Introducând relațiile pentru  $k_1$  și  $k_2$  în ecuația (II.6), pentru funcția de partiție se obține:

$$\bar{n} = \frac{2x \cdot k[A] + 2k^2[A]^2}{1 + 2xk + k^2[A]^2} \quad (\text{II.19})$$

La  $\bar{n} = 1$ , adică în punctul situat la mijlocul curbei,  $k[A] = 1$  și  $k = \frac{1}{[A]}$ . Constanta medie a sistemului este egală cu mărimea reciprocă a concentrației libere a ligandului la gradul de formare 0,5.

În figura II.1. sunt prezentate curbele de formare a sistemului (dependențele  $\bar{n} = f(p[A])$ ) la  $N = 2, k = 1$  pentru cazurile  $x = 0, 2, 100$ .

Din figura II.1. poate fi observat că, la  $x \geq 100$  două trepte ale curbei de formare sunt total separate una de alta. Valorile constantelor sistemului în aceste condiții sunt invers proporționale concentrației ligandului la  $\bar{n} = 0,5$  și  $\bar{n} = 1,5$ . Pe măsura micșorării valorii lui  $x$ , cele trei puncte de inflexiune de pe curba de formare se apropie, iar în punctul mediu al curbei se contopesc într-un singur punct. Aceasta are loc la  $x = 2$  și, în acest caz, curba are formă asemănătoare cu litera S.



**Fig. II.1.** Dependența  $\bar{n} = f(p[A])$  la  $N = 2, k = 1$  pentru cazurile  $x = 0, 2, 100$

Forma curbei de formare depinde de raportul constantelor de formare individuale. În cazul în care stabilitatea compușilor complecși în sistem diferă mult, curba de formare are o formă ondulentă cu pantă minimă în apropierea valorilor întregi ale lui  $\bar{n}$  și – pantă maximă în apropierea valorilor înjumătățite ale lui  $\bar{n}$ . Iar dacă compușii complecși în sistem posedă o stabilitate apropiată, se obține o curbă de formare sub forma literei S cu un singur punct de inflexiune în punctul mediu. Dependența dintre valoarea pantei curbei în punctul mediu și factorul de dispersie,  $x$ , este redată în felul următor:

$$\text{la } N=2 \quad - \quad x = \frac{1-\Delta}{\Delta}; \quad \text{la } N=3 \quad - \quad x = \frac{9-4\Delta}{12\Delta-3}, \quad (\text{II.20})$$

unde  $\Delta$  – valoarea pantei curbei de formare în punctul mediu.

Panta curbei poate fi determinată din dependența grafică  $\bar{n} = f(p[A])$ , din care poate fi stabilit factorul de dispersie. În caz general, ecuațiile pentru  $\Delta$  și  $\bar{n}$  au forma:

$$\Delta = \frac{\sum_{i=1}^N i(i - \frac{N}{2}) \frac{N!}{(N-i)!i!} x^{i(N-i)}}{1 + \sum_{i=1}^N \frac{N!}{(N-i)!i!} x^{i(N-i)}} \quad (\text{II.21})$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i \frac{N!}{(N-i)!i!} k^i [A]^i x^{i(N-i)}}{1 + \sum_{i=1}^N \frac{N!}{(N-i)!i!} k^i [A]^i x^{i(N-i)}} \quad (\text{II.22})$$

Există unele ecuații care permit cu aproximație de a stabili relația între  $\Delta$  și  $x$  la  $N > 3$ . Dintre acestea face parte ecuația Liderstream-Lang:

$$\Delta = \frac{1}{2 \lg x + \frac{n}{N}} \quad (\text{II.23})$$

Această relație este cu atât mai exactă, cu cât mai apropiat este sistemul de cazul statistic.

Pentru determinarea constantelor de stabilitate globale  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i, \beta_N$ , este necesar de a obține dependența  $\bar{n} = f(p[A])$  și de a determina constantele de stabilitate individuale  $k_1, k_2, \dots, k_i, k_N$ . Determinarea celor din urmă este posibilă pe două căi.

1. În cazul în care stabilitatea compușilor complecși ce se formează este diferită, este comod de a utiliza valorile inverse ale concentrațiilor ligandului la valori ale lui  $\bar{n}$  înjumătățite. La  $\bar{n} = i - 1/2$ , cantitățile  $MA_{i-1}$  și  $MA_i$  sunt aproximativ egale și  $k_i = \left( \frac{1}{[A]} \right)_{\bar{n}=i-1/2}$ .

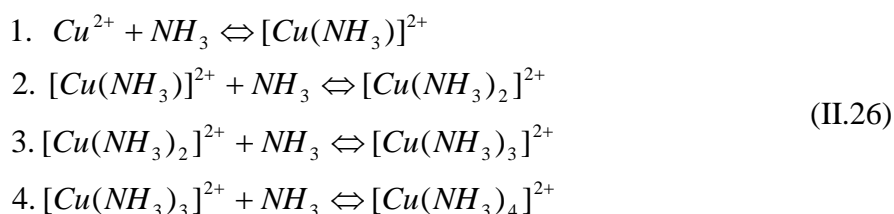
$$\beta_i = k_1 \cdot k_2 \dots k_i \quad (\text{II.24})$$

2. În cazul în care stabilitatea compușilor complecși ce se formează este apropiată, atunci poate fi determinată panta curbei de formare în punctul mediu. Deoarece  $k = \left( \frac{1}{[A]} \right)_{n=\frac{N}{2}}$ , se calculează factorul de dispersie,  $x$ , după care se calculează valorile constantelor individuale de stabilitate cu relația:

$$k_i = \frac{N-i+1}{i} k x^{N+1-2i}, \quad (\text{II.25})$$

iar  $\beta_i = k_1 \cdot k_2 \dots k_i$ .

Procesul de formare a compușilor complecși între  $\text{Cu}^{2+}$  și amoniac decurge fără formarea compușilor polidentati și hidroxocompușilor. În sistemul menționat este posibilă formarea a patru compuși complecși [7]:



Constantele de formare individuale se calculează conform ecuațiilor:

$$k_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}]^{2+}[\text{NH}_3]} \quad (\text{a}) \quad k_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}[\text{NH}_3]} \quad (\text{b}) \quad (\text{II.27})$$

$$k_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}[\text{NH}_3]} \quad (\text{c}) \quad k_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}[\text{NH}_3]} \quad (\text{d})$$

Constantele de stabilitate globale sunt legate de constantele de stabilitate individuale ale fiecărui compus complex prin următoarele formule:

$$\beta_1 = k_1 \quad \beta_2 = k_1 \cdot k_2 \quad \beta_3 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \quad (\text{II.28})$$

Determinarea experimentală a constantelor de stabilitate se realizează prin metoda potențiomtrică, iar aparatul de calcul se bazează pe metoda Bjerrum.

Este cunoscut că, la concentrația amoniacului egală cu  $10^{-2} M$  în soluție în mare măsură sunt prezenți ionii  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$  (circa 65%) și  $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$  (în cantitate de 25%), iar concentrația celorlalți compuși este neînsemnată. La concentrația amoniacului de  $0,1 M$  în soluție predomină tetraammoniacat de cupru(II).

Pentru reacția  $Cu^{2+} + 4NH_3 \Rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$  valorile entalpiilor standard de formare și entropiilor standard ale componentelor reacției sunt următoarele (din date bibliografice [8]):

Substanța	$\Delta H_{298,f}^0, kJ/mol$	$S_{298}^0, J/mol \cdot K$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	-364,5	280,5
$Cu^{2+}$	66,9	-92,7
$NH_3(l)$	-69,87	0

Variația entalpiei pentru reacția menționată în condițiile standard este egală cu:

$$\Delta H_{298,r}^0 = -364,5 - 66,9 + 4 \cdot (69,87) = -151,92 kJ/mol \quad (II.29)$$

Din valoarea căldurii de reacție rezultă că procesul de formare a compusului complex este exoterm.

Variația entropie în reacția dată în condiții standard este:

$$\Delta S_{298,r}^0 = 280,5 + 92,7 - 4 \cdot 0 = 373,2 J/K \cdot mol \quad (II.30)$$

Variația energie Gibbs la 298 K este egală cu:

$$\Delta G_{298,r}^0 = \Delta H_{298,r}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298,r}^0 = -228600 - 298 \cdot 373,2 = -339813,6 J/mol, \quad (II.31)$$

și rezultă că formarea compusului complex în condițiile standard decurge spontan.

### **Partea experimentală**

**Utilaj și reactivi:** pH-metru, 17 baloane cotate de 50 ml; 2 baloane cotate de 500 ml; 1 balon cotate de 1000 ml; 1 balon cotate de 100 ml. Pipete gradate de 25 ml, 20 ml, 1ml; 2 pahare de 50 ml.

### **Modul de lucru**

În baloane cotate de 50 ml se prepară soluțiile de lucru. Pentru aceasta, în fiecare balon se adaugă câte 25 ml soluție de  $CuSO_4$  de concentrație  $0,1 M$ , după care câte 20 ml soluție de  $NH_4NO_3$

de concentrație 5 M. După aceasta, în fiecare balon se introduce soluție de  $NH_4OH$  de concentrația 2 M în următoarele cantități: în primul balon – 0,25 ml, în al 2-lea – 0,5 ml, în al 3-lea – 0,75 ml și tot așa în continuare, măbind volumul soluției de  $NH_4OH$  cu 0,25 ml în fiecare balon care urmează, astfel încât volumul soluției de  $NH_4OH$  introdus în ultimul balon va fi egal cu 5 ml. Volumul soluțiilor în fiecare balon se aduce până la cotă cu apă distilată.

**În timpul preparării soluțiilor este necesar de a ține cont de ordinea în care se introduc în baloane fiecare component. Prima soluție ce se introduce în balon este soluția de  $CuSO_4$ , după care urmează soluția de  $NH_4NO_3$ , după care – de  $NH_4OH$ , și doar în final se adaugă apa distilată.**

Pentru toate probele preparate se măsoară valoarea  $pH$ -ului cu ajutorul  $pH$ -metrului ( $\pm 0,05 pH$ ), care în prealabil se calibrează cu ajutorul soluțiilor tampon: 0,1 n  $HCl$  ( $pH = 1,10$ );  $KC_4H_5O_6$  ( $pH = 3,56$ );  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  ( $pH = 9,18$ ).

### Prezentarea rezultatelor

În baza valorilor determinate ale  $pH$ -ului se calculează concentrația de echilibru a ligandului și funcția de formare Bjerrum:

$$[NH_3] = \frac{7,1 \cdot 10^{-10} [NH_4^+]}{[H^+]} \quad (II.32)$$

$$\bar{n} = \frac{C_{NH_3} - [NH_3]}{C_{Cu^{2+}}}, \quad (II.33)$$

unde  $C_{NH_3}$  și  $C_{Cu^{2+}}$  sunt concentrațiile inițiale (totale) ale amoniacului și, respectiv, ale ionilor de  $Cu^{2+}$  în soluție. Concentrația ionilor de hidrogen se calculează din valoarea  $pH$ -ului cu următoarea formulă:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (II.34)$$

La efectuarea calculelor se consideră că concentrația ionilor  $NH_4^+$  este egală cu concentrația  $NH_4NO_3$ . Datele experimentale și calculele se introduc în tabelul II.1.

Din datele tabelului II.1. se construiește curba cinetică de formare  $\bar{n} = f(p[NH_3])$  ( $p[NH_3] = -\lg[NH_3]$ ).

Constantele de formare individuale ale compușilor complecși se calculează cu ajutorul ecuației:

$$\lg k_n = p[NH_3]_n = n - \frac{1}{2} \quad (II.35)$$

Deci la formarea primului compus complex conform reacției (1) din ecuațiile (II.26), constanta de stabilitate se calculează conform formulei (II.27.a). Luând în considerație că  $[Cu^{2+}] = [Cu(NH_3)]^{2+}$ , din relația (II.27.a) rezultă că:

$$k_1 = \frac{1}{[NH_3]}, \quad (II.36)$$

iar 
$$\lg k_1 = -\lg[NH_3] = p[NH_3] \quad (II.37)$$

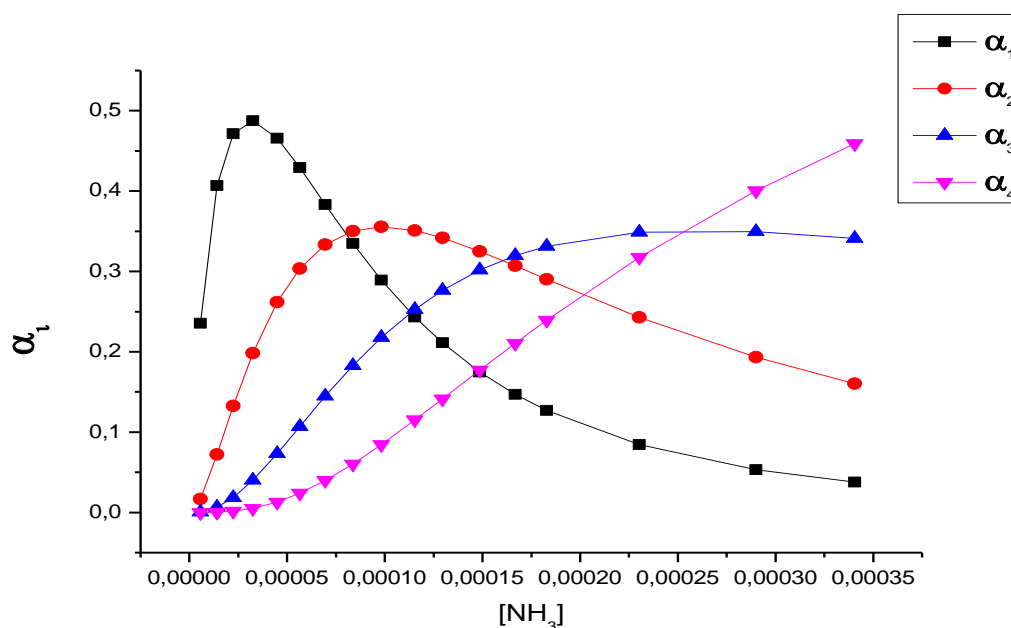
Deoarece la 2 mol  $Cu^{2+}$  îi revine 1 mol de  $NH_3$ , atunci la 1 mol  $Cu^{2+}$  se referă  $\frac{1}{2}$  mol  $NH_3$ . Deci prima constantă de complexare se determină din curba de formare la  $\bar{n} = 0,5$ .

În mod asemănător, din ecuațiile (II.26) și (II.27) rezultă că valoarea  $\lg k_2 = -\lg[NH_3]$  la  $\bar{n} = 1,5$ ;  $\lg k_3 = -\lg[NH_3]$  la  $\bar{n} = 2,5$ ;  $\lg k_4 = -\lg[NH_3]$  la  $\bar{n} = 3,5$ .

Constantele globale de formare se calculează conform formulelor (II.28) și se introduc în tabelul II.2. Cunoscând constantele globale de formare, se calculează cota fiecărui compus complex la diferite concentrații ale amoniacului:

$$\alpha_n = \frac{\beta_n [NH_3]^n}{1 + \sum_{n=1}^4 \beta_n [NH_3]^n} \quad (II.38)$$

Valorile obținute se introduc în tabelul II.3. În baza tabelului II.3 se construiește curba de dependență a cotei compusului complex de concentrația ligandului  $\alpha_n = f([NH_3])$  (Fig. II.2).



**Fig. II.2.** Determinarea distribuției cotelor compuşilor complecşi în sistemul  $Cu^{2+} - NH_3 - H_2O$

**Tabelul II.1.** Determinarea funcției de formare  $\bar{n}$  în sistemul  $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

N	$C_{\text{Cu}^{2+}}, M$	$V_{\text{Cu}^{2+}}, ml$	$V_{\text{NH}_3}, ml$	$C_{\text{NH}_3}, M$	$C_{[\text{NH}_4]^+}, M$	$V_{[\text{NH}_4]^+}, ml$	pH	$[\text{H}^+], M$	$[\text{NH}_3], M$	$\bar{n}$	$p[\text{NH}_3]$
1	0,05	25	0,25		2	20					
2	0,05	25	0,5		2	20					
3	0,05	25	0,75		2	20					
4	0,05	25	1,00		2	20					
...	...	...	...		..	..					
17	0,05	25	5,00		2	20					

**Tabelul II.2.** Determinarea constatelor de stabilitate în sistemul  $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Numărul de coordinare	$\lg k_n$	$k_n$	$\beta_n$
$n = 1$			
$n = 2$			
$n = 3$			
$n = 4$			

**Tabelul II.3.** Determinarea cotelor compuşilor complecşi în sistemul  $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$

### Lucrarea III. Cinetica procesului de hidroliză a clorurii de

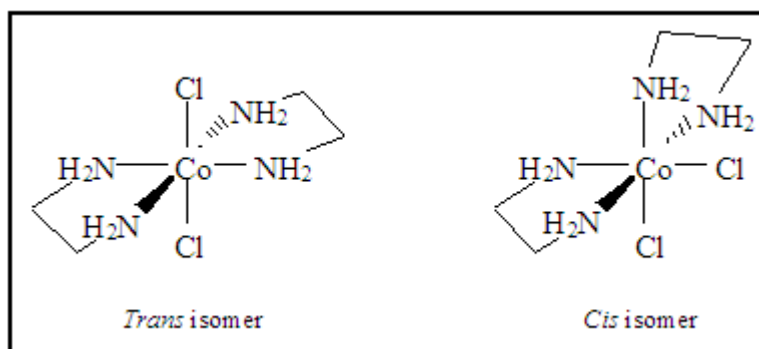
#### **trans-diclorobis(etilenediamin)-cobalt(III)**

**Scopul lucrării:** Sinteza clorurii de trans-diclorobis(etilenediamin)-cobalt(III), determinarea constantei de viteză a procesului de hidroliză acidă a compusului dat și a ordinului parțial de reacție în raport cu  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ , determinarea energiei de activare și a factorului preexponențial al procesului de hidroliză.

#### **Notiuni teoretice**

Compușii coordinativi ai metalelor de tranziție iau parte la diverse reacții, printre care pot fi menționate reacțiile ce decurg prin transfer de electroni, reacțiile de substituție, izomerie ș.a. Multe din reacțiile numite au fost riguros studiate și mecanismele acestora, în general, sunt cunoscute [9].

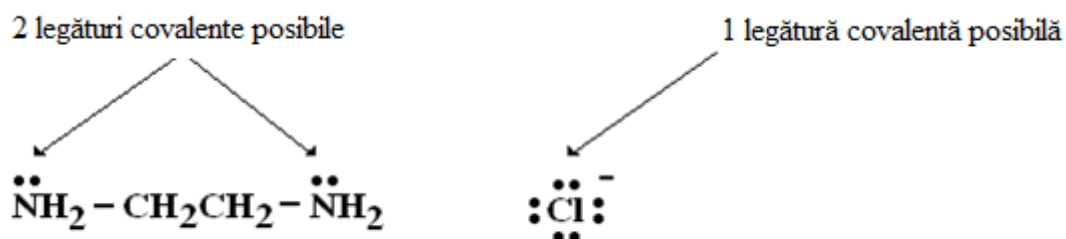
Izomerii geometrici, de regulă, se caracterizează prin poziții spațiale diferite ale atomilor sau grupelor de atomi în jurul atomului central. Acești izomeri manifestă proprietăți chimice și fizice diferite. Izomerii octaedrici *cis-* și *trans-* ai compușilor complecși ai cobaltului reprezintă unul dintre cele mai răspândite exemple. Izomerii compușilor complecși ai *Co(III)* sunt suficient de stabili și pot fi separați. De exemplu, diclorobis(etilenediamin)-cobalt(III),  $[Co(en)_2Cl_2]^+$ , există sub două forme izomere, ale căror structuri sunt prezentate în schemă:



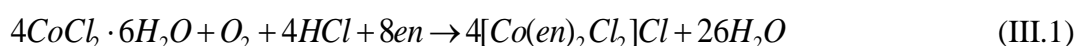
Etilenediamina (en) reprezintă un ligand bidentat, care are capacitatea de a coordona la metal prin intermediul atomilor de azot. Compusul complex  $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$  are culoarea roșie, iar compusul *trans-* este de culoare verde. În cazul dat, între ionul *Co(III)* și liganzi se formează legături coordinative covalente, liganzii acționând ca bazele Lewis și donând câte o pereche de electroni la metal, care acționează ca acidul Lewis. Două perechi de electroni sunt donate de fiecare ion *Cl*, iar celelalte 4 perechi de etilendiamină, care formează 2 legături cu metalul. Starea electronică a atomului



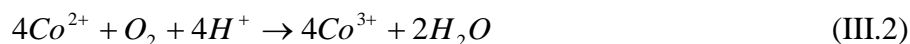
de  $Co(III)$  în compusul dat este echivalentă cu  $[Ar] 3d^6$ . Modul de coordinare a liganzilor utilizați este prezentat în schema următoare [10]:



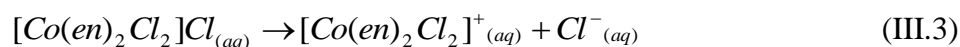
Reacția de sinteză a  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$  poate fi prezentată în felul următor:



Sinteza include reacția de oxido-reducere a  $Co(II)$  în  $Co(III)$ , iar oxigenul se reduce din  $O_2^0$  până la  $O^{2-}$ :



Ionul  $Co(III)$  nu este stabil în soluțiile apoase și rapid se transformă în  $Co(II)$ , însă în prezența etilendiaminei acest grad de oxidare se stabilizează. La dizolvarea compusului studiat în apă are loc reacția [11]:



La concentrații mici,  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$  se hidrolizează conform cineticii de ordinul 1 cu formarea unui amestec de izomeri *cis*- și *trans*- ai  $[Co(en)_2(H_2O)Cl]^{2+}$  de culoare maro, care se obține conform schemei:



De asemenea, este cunoscut faptul că cationul *cis*-  $[Co(en)_2Cl_2]^+$  poate fi transformat în *trans*-  $[Co(en)_2Cl_2]^+$  în prezența excesului ionilor de  $Cl^-$  în mediul de metanol conform mecanismului asociativ sau disociativ. Pentru fiecare tip de mecanism este cunoscută expresia vitezei procesului nominalizat, dedusă cu ajutorul metodei aproximațiilor cvasistaționare.

### **Partea experimentală**

**Utilaj și reactivi:** Etilenediamina,  $H_2NC_2H_4NH_2$ , 10 %;  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ; acid clorhidric concentrat  $HCl(aq)$ ,  $1,0 \text{ mol} \cdot l^{-1}$  acid sulfuric  $H_2SO_4(aq)$ ; o ceașcă de porțelan; baie cu vapori de apă; două pahare gradate de 25 ml; o pipetă de 10 ml; un cilindru gradat de 25 ml; fotocolorimetru sau spectrofotometru  $UV-Vis$ ; cuve pentru spectrofotometru.

## Modul de lucru

### **III.1. Sinteza clorurii de *trans*-diclorobis(etilenediamin)-cobalt(III)**

1. Într-o ceașcă de porțelan se dizolvă 1,6 g de clorură de cobalt(II),  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , în 5,0 ml de apă. Dizolvarea se realizează în baie de apă sub nișă.

2. Se introduce în ceașcă 9,0 ml soluție de etilendiamină cu concentrația de 10% (tot în baie de apă).

3. După aceasta, ceașca de porțelan cu soluția obținută se introduce într-o baie cu vapori de apă pentru 40 de minute. Volumul soluției se menține constant prin adăugarea unor cantități mici de apă fierbinte. În procesul dat,  $Co(II)$  se oxidează cu oxigenul din aer în  $Co(III)$ , de aceea este necesară o agitare intensă a soluției pentru a intensifica procesul de dizolvare a oxigenului în soluție.

4. Se adaugă 10 ml de acid clorhidric concentrat,  $HCl$ , și continuă încălzirea soluției la agitare (fără a adăuga apă) până la formarea stratului fin de cristale.

5. Se usucă cristalele formate în baie cu vapori până la eliminarea totală a  $HCl$  și  $H_2O$ .

6. Se cântărește masa cristalelor obținute și se calculează randamentul reacției.

7. Se înregistrează spectrul de absorbție a compusului  $trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl$  în regiunea vizibilă a spectrului în domeniul lungimilor de undă 300 nm - 900 nm. Pentru aceasta se utilizează soluția de concentrație 0,0150 M (în prealabil se calculează masa necesară). Se notează lungimea de undă a maximumului de absorbție.

8. Cunoscând concentrațiile molare exacte ale compusului dat și utilizând legea Boogher - Lambert - Beer (a se vedea expresiile I.1. și I.2. din lucrarea I), se determină coeficientul molar de extincție.

9. Se răspunde la întrebarea: „Câți *d*-electroni sunt prezenți în ionii de  $Co(II)$  și  $Co(III)$ ?”

### **III.2. Cinetica reacției de hidroliză a clorurii de *trans*-diclorobis(etilenediamin)-cobalt(III)**

1. Într-o eprubetă se dizolvă 0,10 g de  $trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl$  în 5,0 ml de apă.

2. Se introduc 2 ml de soluție obținută în cuva pentru măsurarea absorbției și se înregistrează absorbția inițială a soluției  $A_0$  la timpul  $t_0$ , la lungimea de undă 620 nm, utilizând în acest scop spectrofotometrul *UV-Vis*.

3. Se introduc 0,20 g de  $trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl$  în paharul gradat și se adaugă 10,0 ml de 1,0 M  $H_2SO_4$ .

4. Se transferă 2 ml de soluție obținută în punctul 3 în cuva pentru măsurarea absorbției și se înregistrează absorbția soluției cu intervale de 10 minute timp de 90 de minute de la începutul

reacției la lungimea de undă 620 nm, utilizând în acest scop spectrofotometrul UV-Vis. Datele obținute se introduc în tabelul III.1.

**Tabelul III.1.** Determinarea cineticii de hidroliză a clorurii de *trans*-diclorbis(etilendiamin)-cobalt(III)

Timpul, min	Absorbanța, $A_t$	$\ln(A_t / A_0)$
0		
10		
20		
...		

### III.3. Determinarea ordinului parțial în raport cu *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> prin metoda timpului de înjumătățire [12]

1. Se prepară 60 ml de soluție de acid sulfuric prin amestecarea a 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu concentrația 3 M cu 50 ml de apă bidistilată.

2. Se prepară soluția inițială prin amestecarea compusului *trans* cu concentrația 0,05 M prin dizolvarea a 170 mg de acest complex în 12 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentrație 0,5 M într-un balon de 100 ml. Soluția obținută se păstrează în baie de gheață pentru a evita procesul de hidroliză a compusului dat.

3. Cu o pipetă gradată se introduce în vasul reactant Nr. 1 1,5 ml de soluție verde a *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> obținută în p. 2 din III.3., după care, într-un alt vas, Nr. 2, se transferă 3 ml de aceeași soluție. Acest vas se plasează în baie de gheață. În punctele III.3. și III.4. se va compara culoarea soluțiilor de lucru obținute la încălzire cu soluția de referință preparată în p.2 (din III.3.) și p. 4 (din III.3.). Pentru a face concluzii adecvate privind culoarea soluțiilor, în toate experiențele se utilizează vase de aceeași dimensiune.

4. În mod similar cu p.2 se prepară soluțiile mai diluate ale compusului *trans* cu concentrația 0,01 M prin dizolvarea 33 mg de acest complex în 12 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu concentrația 0,5 M. Se transferă în 2 vase reactante diferite exact 1,5 ml (soluția Nr. 3) și 3,0 ml (soluția Nr. 4) de soluție verde a *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> cu concentrația 0,01 M și soluția Nr. 4 se plasează în baie de gheață.

5. Se încălzesc soluțiile din vasele Nr.1 și Nr.3 în baie de apă timp de 5-10 minute, în acest caz are loc transformarea totală a compusului *trans*- în compusul aquatat roșu. După aceasta, soluțiile din vase se răcesc până la temperatura camerei și în fiecare soluție se introduc soluțiile respective inițiale, care conțin concentrațiile corespunzătoare ale complexului original (a se vedea tabelul III.2.). Ambele soluții preparate se plasează în baia de gheață.

6. În total se prepară 6 vase reactante conform tabelului III.2, fiecare conținând 3 ml soluție. În final se obțin 2 seturi a câte 3 vase. În unul din seturi, concentrația compusului studiat este de 5 ori mai mare decât în celălalt. Fiecare 2 vase din același set conțin soluția pură a compusului *trans*. Al treilea vas din fiecare set conține soluția maro, obținută la amestecarea a 1,5 ml soluție de aqua compus roșu obținut la încălzire și 1,5 ml soluție de compus inițial verde. Soluțiile maro se păstrează în baia de gheață pentru a reduce la minim transformarea la aqua compus complex.

7. Prin încălzire se modifică temperatura în baia de apă aproximativ până la 55 °C. Se iau 2 vase cu soluțiile inițiale de compus *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl, unul dintre acestea este vasul din setul cu concentrația 0,05 M, iar altul – din 0,01 M (de exemplu, Nr. 2 și Nr. 5). Ambele vase se plasează în baie de apă sau în termostat, se cronometrează timpul și se agită fiecare soluție. Se menține o temperatură constantă și se notează timpul apariției culorii maro, care și reprezintă timpul de înjumătățire al reacției de hidroliză. (Se compară culoarea soluțiilor în vasele Nr. 2 și Nr. 5 cu soluțiile în vasele Nr. 1 și, respectiv, Nr. 4). Pentru o comparație mai adecvată, vasul se scoate din baia de apă și culoarea se examinează pe un fon alb.

8. Se repetă experimentul din p.7 pentru celelalte 2 vase din fiecare set – Nr.3 și Nr. 6. Se calculează valoarea medie a timpului de înjumătățire obținut în fiecare experiență din p.7 și p.8 și se calculează erorile respective.

9. Soluția care conține 0,05 M compus complex pe jumătate reacționat (de exemplu Nr. 1) se păstrează pentru a realiza partea III.4 a experimentului.

**Tabelul III.2.** Modul de preparare a soluțiilor conform procedurii pe scurt

Nr. vasului	Conținutul vasului	Procedeu pe scurt
1	1,5 ml 0,05 M <i>trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	Fierbere – apariția culorii roșie + 1,5 ml, 0,05 M <i>trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl, apoi τ <sub>1/2</sub> a 3 ml de culoare maro se compară cu soluție standard de 0,05 M
2	3 ml 0,05 M <i>trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	0,05 M
3	3 ml 0,05 M <i>trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	0,05 M
4	1,5 ml 0,01 M <i>trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	Fierbere – apariția culorii roșie + 1,5 ml, 0,01 M <i>trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl, apoi τ <sub>1/2</sub> a 3 ml de culoare maro se compară cu soluție standard de

		0,01 M
5	3 ml 0,01 M <i>trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	0,01 M
6	3 ml 0,015 M <i>trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	0,01 M

### III.4. Determinarea energiei de activare a reacției [13]

1. În punctul III.3. se determină timpul de înjumătățire pentru o temperatură aproximativ de 55 °C. Însă temperatura nu e constantă pe parcursul experimentului. În acest punct se realizează determinarea timpului de înjumătățire mai riguroasă. Prin urmare compusul solid se adaugă direct în soluțiile termostatate la o temperatură exactă.

2. În șase vase se introduc câte 3 ml de acid sulfuric 0,5 M preparat în p.1 din II.3.

3. Într-o fiolă se cântărește 40 mg de *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl. Acest compus se va utiliza pentru prepararea soluției de referință. Soluția de referință se plasează la locul de muncă alături de o cantitate oarecare de compus complex verde. Fiecare experiență se realizează luând cu spatula o cantitate aproximativ de 40 mg de compus prin evaluarea vizuală față de proba de referință. De ce nu are importanță exactitatea masei?

4. Experiența se efectuează în perechi. Unul dintre studenți determină  $\tau_{1/2}$  la temperatura de 80 °C, 75 °C și 55 °C, iar altul – la 80 °C, 65 °C și 45 °C. La temperatura de 80 °C, experiența pentru determinarea timpului de înjumătățire  $\tau_{1/2}$  se efectuează de ambii studenți, în scopul reducerii erorilor, deoarece la temperaturi mai ridicate reacția se desfășoară mult mai rapid și viteza acesteia crește considerabil. Se ajustează temperatura în termostat; se termostatează timp de 5-10 minute vasul cu 3 ml de acid sulfuric 0,5 M, după care în vas se introduce proba de *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl cântărită în prealabil. Este necesar de a agita conținutul eprubetei atâta timp cât aceasta este în baia de apă pentru a asigura dizolvarea completă a compusului solid. Pentru a determina  $\tau_{1/2}$  la temperatura dată, se compară culoarea soluției din această eprubetă cu cea ce se conține în eprubeta cu compusul reacționat pe jumătate și care corespunde p.9 din III.1. Se notează timpul necesar pentru apariția culorii maro la amestecare.

5. Fiecare pereche de studenți realizează experiența la 5 temperaturi. Pentru temperatura de 80 °C se ia valoarea medie a timpului de înjumătățire determinată de fiecare dintre cei doi studenți.

#### **Prelucrarea datelor:**

##### **III.1. Calculul randamentului de *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl**

Masa molară a *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]  $M = 335,49 \text{ g/mol}$ ;

$M(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 237,93 \text{ g/mol}$ ;

Masa utilizată a  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $m = 1,604 \text{ g}$ ;

Masa obținută a  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} = \dots \text{ m g}$ .

Randamentul teoretic se calculează în modul următor:

$$\eta_{teor} = 1,604 \times \frac{1 \text{ mol } CoCl_2 \cdot 6H_2O}{273,93 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol } trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl}{1 \text{ mol } CoCl_2 \cdot 6H_2O} \times \frac{335,49 \text{ g}}{1 \text{ mol } trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl} = 2,262 \text{ g } trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl \quad (III.5)$$

$$\text{Randamentul real: } \eta = \frac{m \text{ g } trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl}{\eta_{teor}} \times 100 \% = \frac{m \text{ g}}{2,262} \times 100 \% . \quad (III.6)$$

### III.2. Calculul constantei de viteză a procesului de hidroliză a $trans-[Co(en)_2Cl_2]$

1. Se trasează dreapta  $\ln(A_t/A_o) = f(t)$ .
2. Din panta dreptei obținute se determină constanta de viteză.
3. Se explică că valoarea absorbanței poate fi folosită în locul concentrațiilor. Luând în considerație Legea Boogher – Lambert – Beer (a se vedea expresiile I.1. și I.2. din Lucrarea I), putem deduce că:

$$\ln \frac{A}{A_o} = \ln \frac{\epsilon c l}{\epsilon c_0 l} = \ln \frac{c}{c_0} . \quad (III.7)$$

Se fac concluziile respective.

### III.3. Calculul ordinului parțial în raport cu $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ prin metoda timpului de înjumătățire

Se trasează dependența timpului de înjumătățire de concentrația  $trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl$  (Fig. III.1) [12]. Se determină ordinul de reacție în raport cu compusul studiat și utilizând metoda timpului de înjumătățire. Dacă dependența  $\tau = f(c)$  este liniară, atunci ordinul parțial este 1 (tabelul III.3). În general, ordinul parțial se poate determina folosind dependențele grafice  $\tau = f(1/c)$  (dependența e liniară în cazul reacțiilor de ordinul 2 – fig. III.2.) sau  $\lg \tau = f(\lg (trans - Co(en)_2Cl_2]Cl)$  – fig. III.3.

**Fig. III.1.** Dependența  $\tau = f(c)$  pentru reacții elementare de ordinul 1

**Fig. III.2.** Dependența  $\tau = f(1/c)$  pentru reacții de elementare ordinul 2

Utilizând fig. III.3, din tangenta unghiului de înclinație se determină ordinul parțial  $n$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = -(n-1). \quad (\text{III.8})$$

La fel se poate utiliza metoda analitică de determinare a ordinului parțial, utilizând ecuația Ostwald –Noiess [12]:

$$n = \frac{\lg \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\lg \frac{c_1}{c_2}} + 1, \quad (\text{III.9})$$

unde  $\tau_1$  și  $\tau_2$  – timpul de înjumătățire a compusului examinat caracteristic concentrațiilor  $c_1$  și  $c_2$ .

**Tabelul III.3.** Ecuațiile pentru calculul timpului de înjumătățire pentru reacțiile elementare

Ordinul de reacție	Timpul de înjumătățire
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

**Fig. III.3.** Determinarea ordinului de reacție prin metoda timpului de înjumătățire

### III.4. Calculul energiei de activare și a coeficientului preexponențial al reacției.

Pentru fiecare din cele cinci experiențe efectuate la diferite temperaturi se determină constantele de viteză conform p. III.2. și se trasează dependența  $\ln k = f(1/T)$ . Din panta drepte se determină valoarea energiei de activare, iar din ordonata la origine se determină logaritmul natural din factorul preexponențial –  $\ln A$  (Fig. III.4) [13]. Se arată că dependența  $\ln(\tau_{1/2})$  în funcție de  $1/T$  este liniară și tangenta unghiului de înclinație are aceeași valoare ca și în figura III.4.

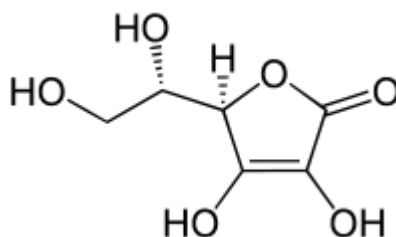
**Fig. III.4.** *Determinarea energiei de activare prin metoda grafică*



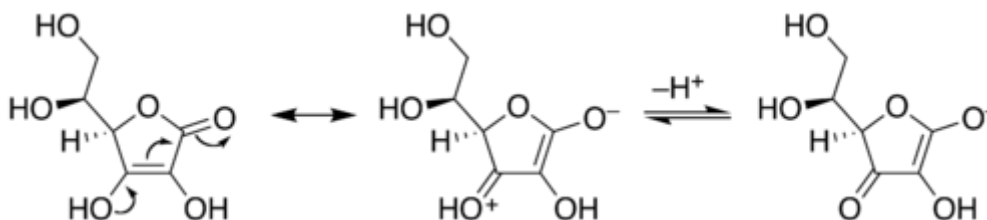
## Lucrarea IV. Cinetica oxidării acidului ascorbic cu hexacianoferrat (III) de potasiu

*L*-acidul ascorbic, cunoscut și sub denumirea vitaminei *C* (*E* 300), reprezintă un compus care joacă un rol foarte important în activitatea vitală a organismului uman. Acest compus îndeplinește funcția de antioxidant, protejând organismul de acțiunea unor oxidanți puternici, ceea ce este determinat de proprietatea lui de a se supune ușor oxidării.

Formula de structură a *L*-acidului ascorbic poate fi prezentată astfel:



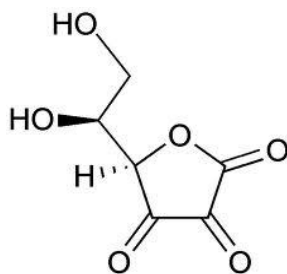
Cele două grupări hidroxilice ( $-OH$ ) prezente în ciclu, legate de atomii de carbon legați prin legătură dublă reprezintă enoli. În cazul în care o grupare enolică pierde o pereche de electroni, aceasta se transformă într-o grupare oxoniu ( $=OH^+$ ). În cazul dat are loc formarea unei legături duble cu atomul de carbon. Simultan, legătura dublă carbon-carbon (dintre grupările enolice) își transferă electronii pentru a forma o legătură dublă cu următorul atom de carbon. Electronii legăturii duble din gruparea carbonilică sunt primiți de oxigenul carbonilului, pentru a forma un enolat. Oxoniul se deprotează prompt pentru a produce un carbonil, iar această pierdere de protoni determină caracterul acid al acidului ascorbic. Deprotonarea enolului cu formarea de enolat, în care sarcina negativă a acestuia este delocalizată de sistemul carbonil ( $C=O$ ) și de dubla legătură ( $C=C$ ). Această delocalizare face ionul mult mai stabil și devine mai puțin probabil ca el să își reprimească protonul [14]:



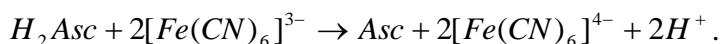
Schema IV.1

Acidul ascorbic se transformă prin oxidare în acid dehidroascorbic prin eliminarea a 2 electroni și 2 protoni. Pentru oxidare pot fi utilizați diverși agenți oxidanți. În dependență de natura oxidantului și aciditatea mediului, din punct de vedere cinetic, la reacția de oxidare poate participa acidul ascorbic

( $H_2Asc$ ), ascorbat-anionul ( $HAsc^-$ ) sau ascorbat-dianionul ( $Asc^{2-}$ ). Printre oxidanții cunoscuți se întâlnesc compușii complecși ai metalelor, compușii complecși cu metale în starea excitată și radicalii fenotiazinici. Acidul *L*-dehidroascorbic are următoarea formulă de structură:



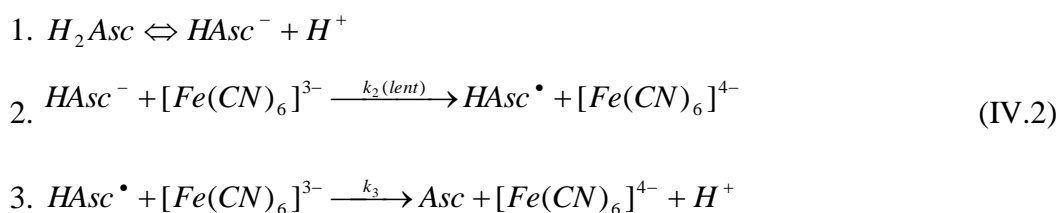
În lucrarea dată se va studia cinetica oxidării acidului ascorbic prin ionii de hexacianoferrat(III) de potasiu,  $Fe(CN)_6^{3-}$  (cunoscut și sub denumirea de ferricianid). Reacția va fi realizată într-un exces esențial de reducător (concentrația reducătorului va fi de 10 ori mai mare față de cea a oxidantului). În studiul acestei reacții se utilizează metoda spectrofotometrică. Ionul de ferricianid colorează soluția în culoare galbenă aprins ( $\lambda_{max} = 416 \text{ nm}$ ), care dispare la reducerea sa până la ionul de ferrocianid (hexacianoferrat(II),  $Fe(CN)_6^{4-}$ ) în prezența căruia soluția este incoloră. Reacția stoichiometrică de oxidare (dacă notăm acidul *L*-dehidroascorbic prin  $H_2Asc$ ) poate fi prezentată în felul următor [15]:



Legea empirică pentru viteza la *pH*-ul constant este următoarea:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[Fe(CN)_6]^{3-}}{dt} = k_{exp} [Fe(CN)_6]^{3-} [H_2Asc] \quad (IV.1)$$

Mecanismul reacției în concordanță cu cinetica formală conține următoarele etape:



Ascorbat-ionul ( $HAsc^-$ ) se formează rapid la ionizarea acidului ascorbic conform etapei 1. Etapa limită constă în transferul de electron de la  $HAsc^-$  la hexacianoferrat(III)-anion conform etapei numărul 2. Reacția finală 3 include transferul bielectronic de la radicalul  $HAsc^\bullet$  la hexacianoferrat(III)-anionul, care se realizează rapid [16].

## Partea experimentală

**Reactivii utilizați:** *L*-acidul ascorbic (în continuare se va nota prin  $H_2Asc$ ); hexacianoferat(III) de potasiu (ferricianid de potasiu),  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; acid clorhidric,  $HCl$  ( 0,12 mol/l); apă distilată.

**Utilaj și veselă:** Spectrofotometru *UV- Vis*, balanță analitică ( $\pm 0.0001$  g); baloane cotate de 10 ml sau de 25 ml; spectrofotometru. Cuve spectrofotometrice cu grosimea stratului optic de 1 cm; 4 pipete gradate de 1 ml.

### Modul de lucru

#### IV.1. Determinarea ordinului de reacție în raport cu ionii $Fe(CN)_6^{3-}$

1. Se prepară soluțiile inițiale de acid ascorbic ( $\sim 0.060$  mol/l) și ferricianid de potasiu ( $\sim 6.0 \times 10^{-3}$  mol/l) (câte 10 ml sau 25 ml fiecare soluție). Concentrația se scrie cu precizie până la a patra cifră după virgulă).

2. În cuva spectrofotometrică, cu ajutorul pipetelor gradate se introduce 0,75 ml de apă distilată, 1,50 ml de acid clorhidric și 0,5 ml de acid ascorbic. Soluția de comparație se prepară exact în același mod în altă cuvă spectrofotometrică.

3. În una din cuve se introduce cu pipeta 0,25 ml de ferricianid. Momentul adăugării ferricianidului se consideră drept începutul reacției și, concomitent, se pune în funcțiune cronometrul. Foarte rapid cuva se închide cu dopul și amestecul reactant se agită bine.

4. Cuvele se introduc în spectrofotometru, și la lungimea de undă 416 nm se măsoară absorbanta soluției la diferiți timpi de la începutul reacției (primele măsurări se realizează peste fiecare 10 s, iar, pe măsura încetinerii reacției, măsurările se efectuează peste 30 s sau peste intervale mai lungi de timp). Măsurătorile se realizează timp de 10 minute de la începutul reacției.

Conform legii acțiunii maselor, viteza reacției de oxidare a acidului ascorbic poate fi redată de ecuația [17]:

$$W = k [H_2Asc]^{n_{H_2Asc}} [Fe(CN)_6^{3-}]^{n_{Fe(CN)_6^{3-}}}, \quad (IV.3)$$

unde  $n_{H_2Asc}$  și  $n_{Fe(CN)_6^{3-}}$  reprezintă ordinele parțiale de reacție în raport cu acidul ascorbic și ferricianid.

În această reacție toți reagenții se iau într-un exces cel puțin de 10 ori mai mare față de ferricianid, astfel încât doar concentrația ferricianidului variază semnificativ în decursul reacției, iar variația concentrației acidului ascorbic este neînsemnată, și, deci, poate fi considerată constantă ( $[H_2Asc] = const$ ). Prin urmare, se poate scrie că:  $k \cdot [H_2Asc]^{n_{H_2Asc}} = const = k_{ap}$ ,

iar ecuația vitezei de reacție poate fi scrisă sub forma:

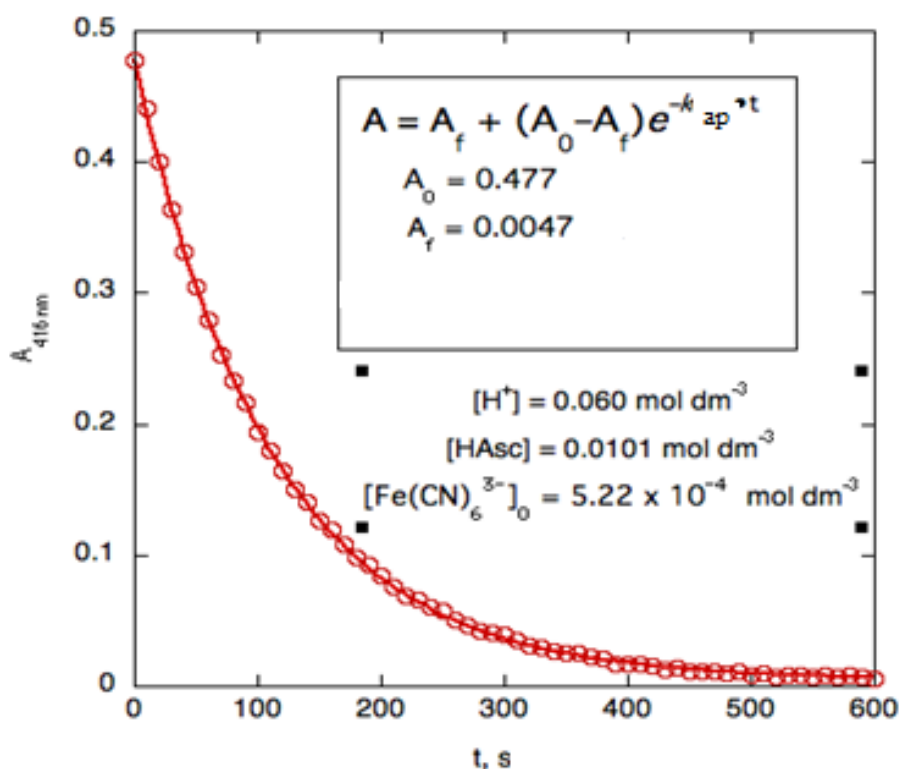
$$W = k_{ap} \cdot [Fe(CN)_6^{3-}]^{n_{Fe(CN)_6^{3-}}}, \quad (IV.4)$$

unde  $k_{ap}$  – constanta aparentă de viteză.

Ordinul de reacție în raport cu ferricianid poate fi determinat prin analiza dependenței absorbției (care este corelată cu concentrația ferricianidului) în funcție de timp. Una din modalitățile moderne care permit determinarea ordinului de reacție pe această cale constă în trasarea dependenței  $A_t = f(t)$  ( $A_t$  – valoarea absorbției la momentul de timp  $t$ ) la calculator, utilizând un program special (de exemplu, Microsoft Excell) și aplicând aproximarea adecvată pentru această dependență. Astfel, dacă reacția este de ordinul unu în raport cu  $Fe(CN)_6^{3-}$ , este de așteptat că dependența  $A_t = f(t)$  este descrisă de ecuația

$$A_t = A_f + (A_0 - A_f) \cdot e^{-k_{ap} t}, \quad (IV.5)$$

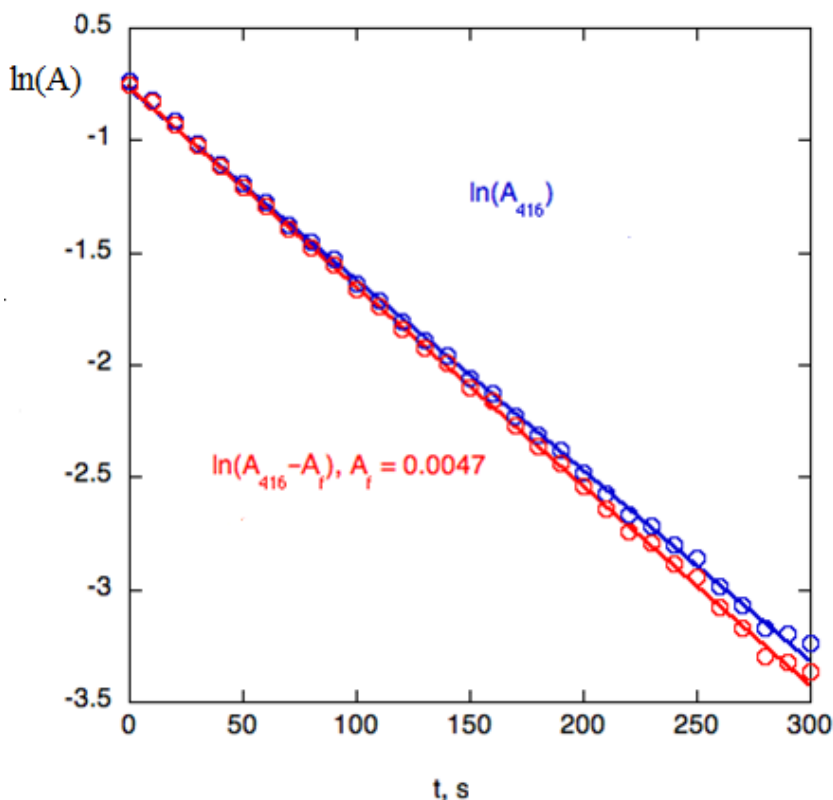
unde  $A_0$  și  $A_f$  reprezintă absorbția la momentul inițial al reacției ( $t = 0$ ) și, respectiv, absorbția finală (la  $t = \infty$ ). În cazul dat, această dependență în coordonatele corespunzătoare are următoarea formă (fig. IV.1).



**Fig. IV.1.** Dependența absorbției  $A_t = f(t)$

Pe lângă aceasta poate fi construită și dependența  $\ln(A_t - A_f) = f(t)$ , care trebuie să fie lineară în cazul în care ordinul de reacție în raport cu ferricianid este egal cu unu ( fig. IV.2).

Construind dependența în baza datelor experimentale, se fac concluziile corespunzătoare referitor la ordinul de reacție în raport cu ferricianid, iar din panta dreptei se determină constanta aparentă de viteză ( $\operatorname{tg} \alpha = -k_{ap}$ ,  $k_{ap} = -\operatorname{tg} \alpha$ ).



**Fig. IV.2.** Dependența  $\ln(A_t - A_f) = f(t)$

În această reacție produșii de reacție sunt practic incolori, astfel încât valoarea  $A_f$  este apropiată de zero, dar în realitate se obține o valoare mică pozitivă de  $A_f$ . Neglijarea acestui fapt duce la o eroare sistematică de  $\sim 5\%$  în determinarea constantei de viteză.

De menționat că, dependența  $A_t = f(t)$  prezentată în fig. IV.1. este mai preferabilă, deoarece este mai puțin sensibilă privind erorile care rezultă la măsurarea valorilor  $A_f$  (fiindcă mărimea  $A_f$  poate fi privită ca un parametru ajustabil) și, deoarece, dependența  $A_t = f(t)$  evidențiază ponderea statistică a măsurătorilor absorbantei efectuate mai devreme (când are loc scăderea considerabilă a absorbantei, viteza reacției fiind mai mare). Pe când mărimea  $\ln(A - A_f)$  redă o importanță considerabilă măsurătorilor efectuate spre sfârșitul reacției, în cazul valorilor mici ale diferenței  $(A - A_f)$  determină modificări esențiale ale valorilor logaritmului, ceea ce duce la creșterea erorilor.

#### **IV.2. Determinarea ordinului de reacție în raport cu $H_2Asc$**

Pentru a determina ordinul de reacție în raport cu  $H_2Asc$ , reacția se realizează încă la două concentrații  $H_2Asc$  (în total se utilizează 3 concentrații de  $H_2Asc$ , inclusiv și cea din punctul IV.1) (concentrațiile  $H_2Asc$  variază în limitele 0.005–0.015 mol/l) și aceeași concentrație de  $H^+$  și  $Fe(CN)_6^{3-}$ . Experiențele se realizează în modul similar celui descris în IV.1 (în punctele 2-4). Într-o experiență, în amestecul reactant se introduc 0,25 ml de soluție de  $H_2Asc$ , iar în cealaltă experiență – 0,75 ml de soluție de  $H_2Asc$ , volumele soluțiilor de  $HCl$  și ferricianid se iau aceleași ca și în punctul IV.1. Volumul apei se recalculează reieșind din condiția că volumul total al amestecului reactant constituie 2,75 ml.

În tabelul de mai jos sunt date volumele fiecărui component al amestecului reactant.

**Tabelul IV.1.** *Volumele soluțiilor componentelor amestecului reactant*

Nr. experienței (în toate experiențele $V(K_3[Fe(CN)_6]) = 0,25 \text{ ml}$ )	$V(H_2O), \text{ ml}$	$V(HCl), \text{ ml}$	$V(H_2Asc), \text{ ml}$
1	0,75	1,50	0,50
2	1,00	1,50	0,25
3	0,50	1,50	0,75

Se construiește dependența  $k_{ap} = f([H_2Asc])$  (la  $[H^+] = \text{const}$ ) și se face concluzia referitor la ordinul de reacție în raport cu  $H_2Asc$ .

#### IV.3. Dependența vitezei de reacție de concentrația ionilor de $H^+$

Dependența vitezei de reacție de concentrația ionilor  $H^+$  este complexă și explicația plauzibilă a acestui fapt constă în ceea ce și acidul ascorbic și ionul ascorbat ( $HAsc^-$ ) care posedă activitate diferită pot fi oxidați de către ionul hexacianoferrat(III).

Concentrațiile  $H_2Asc$  și  $HAsc^-$  pot fi deduse din relația constantei de disociere a acidului ascorbic:

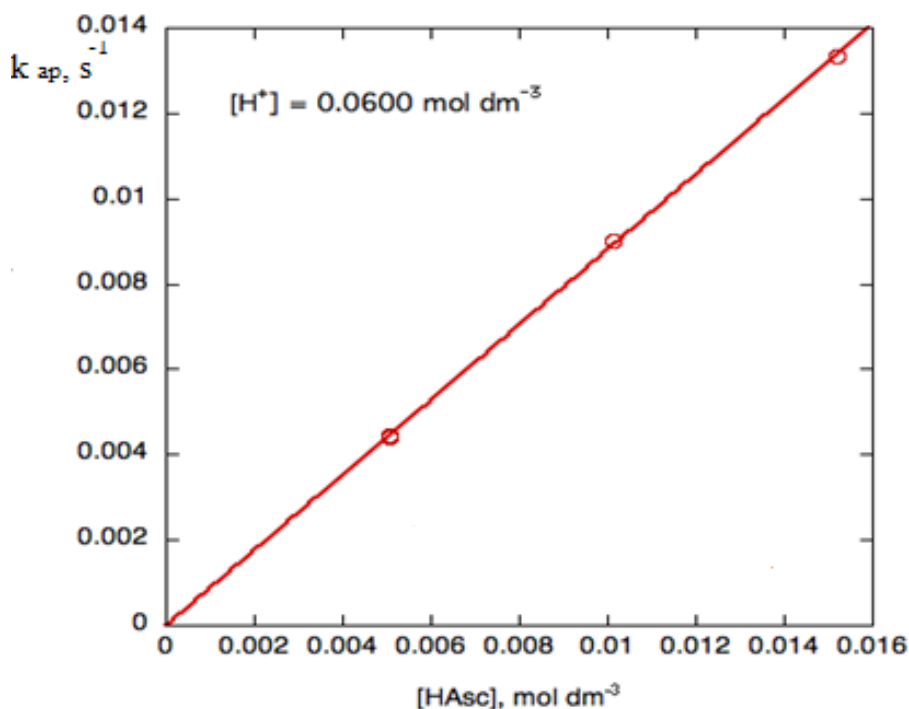
$$K_d = \frac{[H^+][HAsc^-]}{[H_2Asc]}, \quad (IV.6)$$

de unde

$$[HAsc^-] = \frac{K_d [H_2Asc]}{[H^+]} \quad (IV.7)$$

(deoarece în această experiență  $[H^+] \gg K_d$  și, practic, tot acidul ascorbic este sub formă nedisociată,

iar concentrația  $HA_{sc}^-$  este mică, putem considera că concentrația  $H_2Asc$  la echilibru este egală cu concentrația inițială a acestuia).



**Fig. IV.3.** Dependența constantei aparente de concentrația  $H_2Asc$

În cazul în care ambele forme ale acidului ascorbic se oxidează cu viteze diferite, se poate scrie:

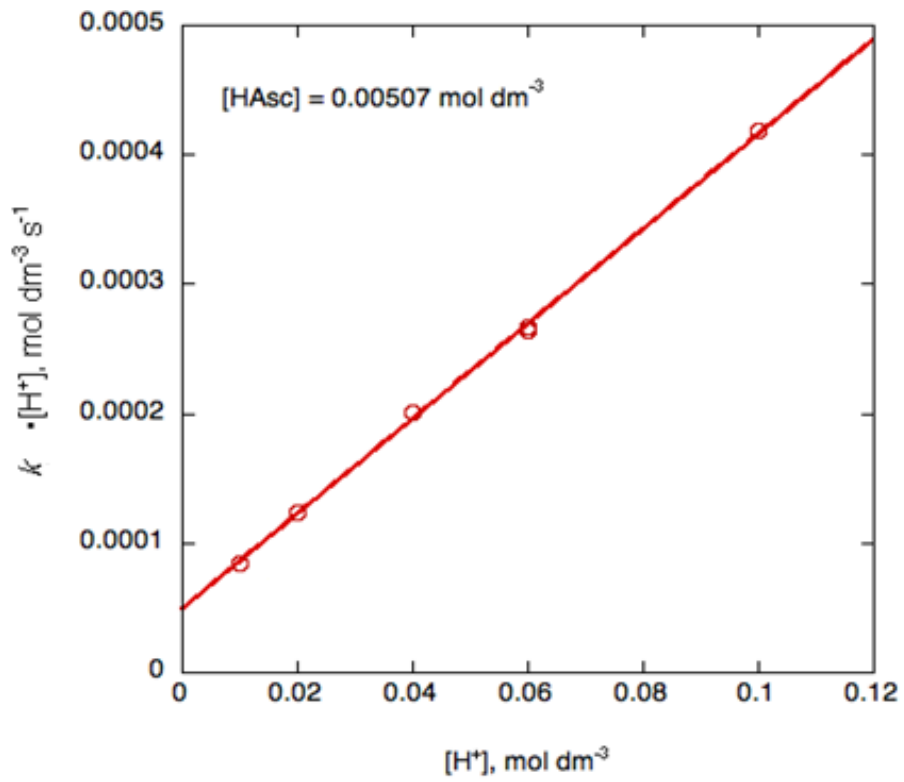
$$k_{ap} = k_1 [H_2Asc] + k_2 [HA_{sc}^-] = k_1 [H_2Asc] + \frac{k_2 K_d [H_2Asc]}{[H^+]} \quad (IV.8)$$

$$k_{ap} = [H_2Asc] \left\{ k_1 + \frac{k_2 K_d}{[H^+]} \right\} \quad (IV.9)$$

Înmulțind relația (III.8) cu  $[H^+]$ , se obține ecuația următoare:

$$k_{ap} [H^+] = [H_2Asc] \{ k_1 [H^+] + k_2 K_d \} \quad (IV.10)$$

Se construiește dependența  $k_{ap} [H^+] = f([H^+])$  – (figura IV.4). Din panta dreptei se determină valoarea  $k_1$  ( $tg \alpha = k_1 [H_2Asc]$ ), iar din intersecția dreptei obținute cu axa ordonatelor se determină valoarea  $k_2$  și se face concluzia respectivă.



**Fig. IV.4.** Determinarea constantelor de viteză  $k_1$  ( $\text{tg } \alpha = k_1 [H_2Asc]$ ) și  $k_2$



## Lucrarea V. Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II)

**Scopul lucrării:** studierea proprietăților catalitice ale ionilor de fier(II) în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen; stabilirea mecanismului procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în sistemul  $Fe^{2+} - H_2O_2$ ; determinarea vitezei de oxidare a unui colorant și a constantei de viteză  $k_{OH+S}$ .

### Notiuni teoretice

Mai mult de 100 de ani în urmă Henry John Fenton a publicat lucrarea *Oxidarea acidului tartric în prezența fierului*, în care a fost demonstrat că ionii  $Fe(II)$  în prezența peroxidului de hidrogen manifestă o capacitate puternică de a oxida acizii organici [18]. Această reacție a fost numită „reacția Fenton”. Mai târziu, a fost depistat un număr mare de procese în care are loc reacția Fenton și s-a stabilit că răspândirea acestora este foarte largă [19]. În urma reacției nominalizate se formează radicali hidroxilici – particule ce manifestă o capacitate sporită de oxidare și tocmai datorită acțiunii oxidative puternice a acestor radicali, sistemul Fenton găsește o vastă aplicare în chimie, biologie, ecologie.

Cea mai largă aplicare a reacției studiate în sinteza chimică reprezintă reacția de hidroxilare a compușilor aromatici cu participarea radicalilor  $\dot{OH}$ . Drept un alt exemplu poate servi reacția de transformare a benzenului în fenol [20]. Similar se desfășoară și reacțiile de hidroxilare a enzimelor în sistemul Hamilton [21].

Radicalii hidroxilici ce se formează în reacția menționată duc la apariția radicalilor superoxid,  $H_2O_2$ , a oxigenului în stare singlet. Particulele nominalizate sunt capabile de a participa la un număr foarte mare de reacții, printre care poate fi menționată și reacția Haber-Weiss catalizată de metale [22].

Reacția Fenton se desfășoară într-o multitudine de procese biologice cum ar fi, de exemplu, procesele de oxidare a lipidelor în membrane, a aminoacizilor și a tiolilor în prezența reducătorilor [23] ș.a. Există presupuneri că decurgerea proceselor Fenton reprezintă unul din factorii ce provoacă apariția maladiilor cardiace și a altor boli, a stresurilor oxidative.

În scopul degradării compușilor nocivi din apele naturale, din sol și atmosferă se aplică un număr mare de procese chimice și fotochimice în vederea mineralizării lor complete. Drept criteriu al gradului de mineralizare poate servi consumul chimic al oxigenului (CCO).

Sistemele în care se generează radicalii  $\dot{OH}$  sunt unele dintre cele mai eficiente privind distrugerea poluanților.

În ultimii ani, sistemul Fenton și foto-Fenton se aplică cu succes pentru purificarea apelor naturale și a solului. Aceste sisteme se utilizează în scopul eliminării din sol a compușilor care cu greu se supun biodegradării clorului, nitrobenzenului și nitrofenolilor. De exemplu, tetracloretiena se descompune în mediul ambiant în decurs de câțiva ani. Iar în prezența  $FeSO_4$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) și  $H_2O_2$  ( $2,1 \text{ mol/l}$ ), un gram de tetracloretienă ce se conține într-un kilogram de sol se supune mineralizării complete doar timp de trei ore.

Utilizarea  $Fe(II)$  și  $H_2O_2$  în scopul degradării poluanților nu necesită cantități mari de reagenți și nu duce la formarea derivaților dăunători. Pe lângă aceasta, procedeul realizării procesului este foarte simplu, iar în urma desfășurării acestuia are loc formarea radicalilor ce manifestă o capacitate sporită de oxidare. Condițiile de realizare a experimentului depind de valoarea  $pH$ -ului.

Decurgerea reacției Fenton în apele naturale depinde de cantitatea ionilor  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$  și peroxidului de hidrogen [24]. În cazul în care acești componenți sunt prezenți în apele superficiale în cantități mici, sistemul Fenton nu duce la formarea radicalilor hidroxilici, care aduc un aport considerabil la procesele de autopurificare a apelor naturale.

În ultimii 20 de ani s-a conturat o direcție nouă în realizarea proceselor de oxidare avansată a coloranților industriali cu agenți chimici omogeni și eterogeni, printre care se menționează și sistemele  $Fe(III)$  ( $Fe(II)$ )/ $H_2O_2/h\nu$  (foto-Fenton) [25]. Pe lângă aceasta se menționează că fierul nu este toxic și poate fi eliminat din apele supuse tratării prin aplicarea metodelor de coagulare, iar peroxidul de hidrogen reprezintă un oxidant pur din punct de vedere ecologic și se consumă practic total în procesul de degradare. Introducerea iradierii  $UV-Vis$  accelerează viteza procesului de oxidare a coloranților în sistemul Fenton [26]. Utilizarea sistemului foto-Fenton pentru degradarea coloranților reactivi este foarte promițătoare, mai ales prin combinarea ei cu procesele biologice de purificare [27-29].

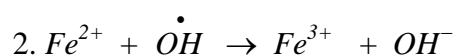
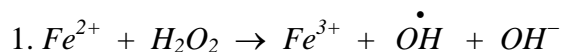
În literatura de specialitate există informații numeroase privind reducerea considerabilă a valorii  $CCO$  în sisteme ce conțin diferite substanțe organice (coloranți) supuse acțiunii reagentului Fenton [30]. Sistemul Fenton s-a dovedit a fi eficient în procesele de descompunere a coloranților ce fac parte din cinci clase diferite ale acestor compuși ce își găsesc aplicarea practică la vopsirea și finisarea țesăturilor în industria textilă. În tabelul V.1. sunt prezentate condițiile optime pentru realizarea procesului de oxidare a diferitor clase de coloranți.

**Tabelul V.1.** Condițiile optime pentru realizarea procesului de oxidare a diferitor clase de coloranți

Tipul coloranților	$[H_2O_2]_0, \text{ mg/l}$	$[FeSO_4]_0, \text{ mg/l}$
Reactivi	584	250
Direcți	292	83
Acizi	875	500

În final, putem concluziona că cercetarea și cunoașterea proceselor legate de reacțiile Fenton și foto-Fenton ajută considerabil la înțelegerea mai profundă și detaliată a proceselor biotice și abiotice ce au loc în natură.

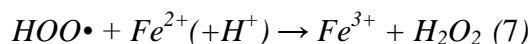
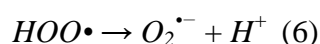
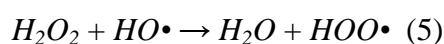
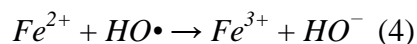
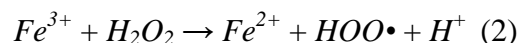
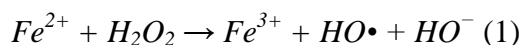
În următorii 100 de ani, cinetica și mecanismul procesului Fenton au fost studiate de mai mulți savanți. A fost stabilit că, în funcție de raportul  $[Fe^{2+}]_0 / [H_2O_2]_0$ , mecanismul procesului este constituit dintr-un număr diferit de reacții elementare. Astfel, în cazul în care  $[Fe^{2+}]_0 / [H_2O_2]_0 > 2$ , schema mecanismului procesului include următoarele reacții:



### Schema V.1

(În acest caz nu are loc descompunerea catalitică a peroxidului, ci se realizează oxidarea ionilor de  $Fe^{2+}$  la ionii de  $Fe^{3+}$  de către peroxidul de hidrogen.)

În cazul în care  $0,5 < [H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 < 200$ , schema mecanismului de reacție este următoarea:



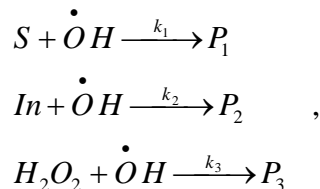
### Schema V.2

În acest caz are loc descompunerea catalitică a  $H_2O_2$  care se desfășoară ca un proces ciclic cu participarea ionilor și radicalilor.

În cazul în care  $200 < [H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 < 1 \cdot 10^4$ , mecanismul procesului include reacțiile elementare 1, 3, 4, 5 prezentate în schema V.2. La descompunerea catalitică a peroxidului în sistemul  $Fe^{2+} - H_2O_2$ , unul din produșii de reacție reprezintă oxigenul (a se vedea schema V.2), deci în studiul cinetic al acestui proces poate fi utilizată metoda volumetrică descrisă în modul de lucru, punctul V.3.

După cum a fost menționat, sistemul Fenton manifestă o capacitate de oxidare eficientă și a diferitor coloranți industriali solubili în apă (S). În lucrare, studiul acestui proces fi realizat prin aplicarea metodei spectrofotometrice, descrise în punctul V.4. a modului de lucru.

Pentru determinarea constantei de viteză de interacțiune a radicalilor  $\dot{O}H$  cu colorant  $-k_{OH+S}$ , poate fi aplicată metoda cu acceptori concurenți. Esența metodei constă în următoarele. Se admite existența a trei reacții concurente ( în cazul cercetat, în reacția cu radicalii  $\dot{O}H$  concurează mai mulți acceptori):



### Schema V.3

unde  $S$  reprezintă reactantul (colorantul sau substratul), iar  $In$  – inhibitorul, acceptor de  $\dot{O}H$  (acceptor concurent).

În cazul în care constantele de viteză  $k_2$  și  $k_3$  sunt cunoscute, constanta de viteză  $k_1$  (sau  $k_{OH+S}$ ) poate fi determinată în baza ecuației:

$$\frac{1}{\Delta C_S} = a + \frac{a}{k_1} \left\{ \frac{k_2 [In] + k_3 [H_2O_2]}{[S]} \right\}, \quad (V.1)$$

unde  $\Delta C_S$  reprezintă variația concentrației substratului în decursul reacției în prezența anumitei cantități (cunoscute) de inhibitor (de regulă timin sau p-nitrosodimetilanilină (PNDMA));  $a$  – coeficientul empiric identic pentru substanțele cercetate (se determină în baza datelor experimentale).

Dacă se introduc următoarele notații:  $\frac{1}{\Delta C_S} = y$ ,  $\frac{a}{k_1} = b$ ;  $\frac{k_2 [In] + k_3 [H_2O_2]}{[S]} = x$ , ecuația

(V.1) poate fi prezentată sub forma:

$$y = a + b x \quad (V.2)$$

(aceasta este ecuația unei drepte). Din graficul  $y = f(x)$  pot fi determinate valorile  $a$  (ordonata la origine – segmentul obținut la intersecția dreptei cu axa ordonatelor) și  $b$  ( $b = \text{tg } \alpha$ , a se vedea fig.

V.1), iar valoarea  $k_1$  ( $k_{OH+S}$ ) se calculează în felul următor:  $k_1 = \frac{a}{b}$ . Deci, pentru determinarea

constantei de viteză  $k_1$ , în mod experimental se stabilește valoarea  $\Delta C_S$  pentru un anumit interval de timp în prezența diferitor cantități de  $In$ , când concentrația inițială a peroxidului de hidrogen este de regulă cunoscută (în acest scop se utilizează metoda spectrofotometrică).

**Fig. V.1.** Dependența  $y = f(x)$

### **Partea experimentală**

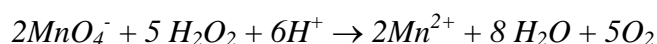
**Utilaj și reactivii:** instalația pentru studiul cinetic al reacțiilor catalitice omogene (fig. V.2); spectrofotometrul *UV-Vis*; soluții de:  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  ( $1 \cdot 10^{-1} mol/l$ ;  $1 \cdot 10^{-3} mol/l$ );  $H_2O_2$  ( $2 mol/l$ ;  $0,02 mol/l$ );  $Fe(NO_3)_3$  ( $1 \cdot 10^{-2} mol/l$ );  $KSCN$  ( $0,35 mol/l$  în  $HCl$  cu concentrația  $0,05 mol/l$ ); colorant disazoic direct ( $1 \cdot 10^{-3} mol/l$ ); timin ( $1 \cdot 10^{-3} mol/l$ ) sau  $PNDMA$  ( $1 \cdot 10^{-3} mol/l$ );  $HClO_4$  ( $2 mol/l$ ).

### **Modul de lucru**

#### **V.1. Determinarea concentrației soluției inițiale de peroxid de hidrogen**

Într-un balon cotat de  $50 ml$  se introduce cu pipeta un anumit volum ( $5-15 ml$ ) de soluție inițială de  $H_2O_2$  de concentrație  $15-20 \%$ . Volumul soluției se aduce până la cotă cu apă distilată, conținutul balonului se agită bine. Se obține soluția I. Din soluția I, cu pipeta, se ia  $10 ml$  și se introduce într-un balon cotat de  $100 ml$ . Volumul soluției se aduce până la cotă cu apă distilată. Se obține soluția II. După aceasta, cu pipeta se ia câte  $2 ml$  de soluție II și se introduce în baloane conice, în care în prealabil s-a introdus câte  $5 ml$  de  $H_2SO_4$   $2N$ . Fiecare probă se titrează cu soluție de  $KMnO_4$   $0,2 N$  până la apariția culorii roz, care nu dispare timp de  $30$  secunde.

Concentrația molară a  $H_2O_2$  în soluția cercetată se determină în felul următor. Din ecuația reacției:



rezultă că la  $1 mol$  de  $KMnO_4$  îi revin  $2,5 mol$  de  $H_2O_2$ . Dacă pentru titrarea a  $2 ml$  de soluție de  $H_2O_2$  se consumă un volum de  $KMnO_4$   $0,2 N$ , concentrația soluției II este egală cu

$$n' H_2O_2 = (V_{KMnO_4} / V_{H_2O_2}) \cdot n KMnO_4 = (V_{KMnO_4} / 2) \cdot 0,2 = 0,1 \cdot V_{KMnO_4} \quad (V.3)$$

iar concentrația soluției I ( în 50 ml de soluție) poate fi determinată prin relația:

$$n = 10 \cdot n' H_2O_2 = 10 \cdot 0,1 \cdot V_{KMnO_4} \quad (V.4)$$

sau

$$C_{H_2O_2} = n/2 = V_{KMnO_4}/2, \quad (V.5)$$

unde  $V_{KMnO_4}$  – volumul soluției  $KMnO_4$  consumat pentru titrarea a 2 ml de soluție II de  $H_2O_2$ ;

$n KMnO_4$  – concentrația soluției  $KMnO_4$  0,2N.

### V.2. Prepararea soluției inițiale de $Fe^{2+}$ și determinarea concentrației ei

2-3 g de  $Fe$  metalic (redus) se dizolvă în soluție de  $HClO_4$  (1:2). Soluția se lasă pentru 24 de ore (soluția I).  $Fe(ClO_4)_2$  ce se formează are culoare verde. Concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  în soluția obținută ( soluția I) se determină prin metoda spectrofotometrică cu  $\alpha, \alpha'$ - dipiridila ( $10^{-2} M$ ) (Dipy) [31]. Din soluția inițială (I) de  $Fe(II)$  se ia cu pipeta 1 ml și se introduce într-un balon cotat de 100 ml. Conținutul balonului se aduce la cotă cu apă distilată. Se obține soluția II. După aceasta, din soluția II se prepară 4 soluții în pahare de 50 ml. Volumele componentilor în fiecare dintre aceste patru soluții sunt indicate în tabelul V.2.

**Tabelul V.2.** Volumele soluțiilor de  $Fe^{2+}$ , Dipy,  $H_2O_2$

$V(Fe^{2+}), ml$	$V(Dipy), ml$	$V(H_2O), ml$
0,1	5	4,9
0,2	5	4,8
0,3	5	4,7
0,4	5	4,6

Cu ajutorul spectrofotometrului  $UV-Vis$  se măsoară absorbanta soluțiilor preparate la lungimea de undă  $\lambda_{max}=522 nm$ . Se calculează concentrația în fiecare dintre cele patru soluții cu ajutorul relației I.2. din lucrarea I.

Se calculează concentrația ionilor de  $Fe^{2+}$  ( $X_i$ ) în soluția II ținând cont de diluția acesteia la prepararea celor patru soluții:

$$X_i = \frac{10 \cdot C_i}{V_i (Fe^{2+})}, \quad (V.6)$$

unde  $V_i (Fe^{2+})$  reprezintă volumul soluției II utilizat la prepararea soluțiilor 1-4 (ml).

Se determină valoarea medie a concentrației ionilor  $Fe^{2+}$  ( $X$ ):

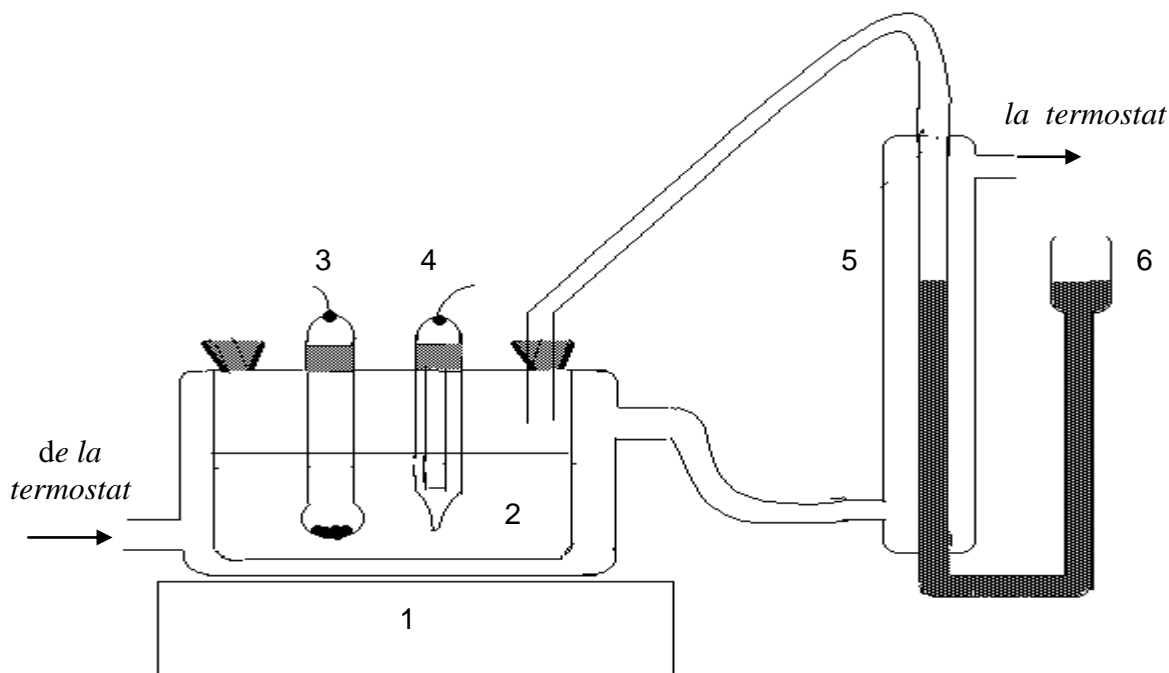
$$X = \frac{\sum_{i=1}^4 X_i}{4}. \quad (V.7)$$

Concentrația ionilor de  $Fe^{2+}$  în soluția inițială (soluția I) se calculează ținând cont de diluția acesteia la prepararea soluției II (s-a diluat de 100 de ori):

$$C = 100 \cdot X \quad . \quad (V.8)$$

### V.3. Metoda volumetrică de determinare a vitezei de reacție

Această metodă se utilizează în studiul cinetic al diferitor reacții în cazul în care unul dintre produșii formați reprezintă o substanță gazoasă (de exemplu, în reacția de descompunere a  $H_2O_2$  se formează  $O_2$ ). Instalația ce se utilizează la aplicarea acestei metode este prezentată în figura V.2,[32].



**Fig. V.2.** Instalația pentru studiul cinetic al reacțiilor chimice prin metoda volumetrică. 1 – agitator magnetic, 2 – vas de reacție termostatat, 3, 4 – electrozi, 5 – biuretă gradată, 6 – vas comunicant

Reacția se realizează într-un vas de reacție termostatat 2 care prin intermediul unui furtun, este legat cu o biuretă 5 ce la rândul său, de asemenea, printr-un furtun este conectată de un vas comunicant 6. Amestecul reactant se agită cu ajutorul unui agitator magnetic 1. Construcția vasului de reacție permite de a introduce în amestecul reactant electrozii 3, 4 cu ajutorul cărora se realizează verificarea valorii  $pH$ -lui în timpul reacției.

Studiul cinetic este precedat de verificarea etanșeității instalației. În acest caz, toate orificiile vasului de reacție se închid cu dopuri și se modifică poziția vasului comunicant. Instalația este etanșă în cazul în care nivelul lichidului din biureta 5 se va deplasa lent, iar peste un timp oarecare nivelul lichidului va înceta să se modifice fără a avea loc egalarea nivelurilor de lichid în biuretă și în vasul

comunicant. După aceasta, unul din orificiile vasului de reacție se deschide și cu ajutorul pipetei gradate în vas se introduce un volum necesar (calculat) de soluție a catalizatorului (sau succesiv se introduce volumul calculat al soluției de ligand după care se introduce volumul necesar al soluției ce conține ioni metalici corespunzători). După aceasta se pune în funcțiune termostatul și agitatorul magnetic. Peste 7-10 minute necesare pentru termostatarea amestecului de reacție (reacția de obicei se realizează la o temperatură încadrată în limitele 293 K-308 K, și este indicată de profesor), în vasul de reacție se introduce volumul calculat de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Acest moment este considerat drept începutul reacției și, concomitent, se pune în funcțiune cronometrul, foarte rapid se închide cu dopul orificiul vasului de reacție. Mai apoi, repede vasul comunicant 6 se aduce cu mâna la biureta 5, se egalează nivele de lichid în biuretă și vasul comunicant și se notează poziția inițială a nivelului lichidului în biuretă („zero convențional” – de la această poziție se va calcula volumul gazului degajat).

După aceasta, peste anumite intervale de timp, de exemplu, la fiecare 15 s, sau 30 s, sau 60 s (în funcție de viteză eliminării gazului în sistemul reactant) vasul comunicant se aduce în apropierea biuretei și, egalând nivelele lichidului în brațuri, se notează poziția nivelului lichidului din biuretă la momentul de timp dat. Măsurătorile se realizează timp de 6-10 minute de la începutul reacției (în funcție de scopul corespunzător). Se oprește agitatorul magnetic, amestecul din vasul de reacție se aruncă, vasul se spală bine cu apă, după care se clătește cu apă distilată și experiența se repetă încă de două ori. Volumul oxigenului degajat  $V_t^{O_2}$  (în cm<sup>3</sup>) la timpul dat în fiecare experiență se calculează ca diferența între poziția nivelului lichidului din biuretă la timpul dat și poziția inițială a lichidului din biuretă. Se determină valoarea medie a volumul de oxigen degajat  $V_m^{O_2}$  (în cm<sup>3</sup>) la timpul dat și, în baza datelor experimentale, se construiește curba cinetică de eliminare a gazului  $V_m^{O_2} = f(t)$ .

În baza acestui grafic se calculează viteza de reacție  $W_t^{O_2}$  cu ajutorul relației:

$$W_t^{O_2} = \frac{\Delta V_m^{O_2}}{\Delta t \cdot K \cdot V_r} \quad (\text{mol} / \text{l} \cdot \text{s}), \quad (\text{V.9})$$

unde  $\Delta V_m^{O_2}$  (cm<sup>3</sup>) reprezintă variația volumului de gaz degajat în intervalul de timp  $\Delta t$ (s) ( $\Delta V_m^{O_2} = V_{m,2}^{O_2} - V_{m,1}^{O_2}$ ;  $\Delta t = t_2 - t_1$ ),  $V_r$  – volumul total al amestecului reactant, ml;  $K = 24,5$  – coeficientul de corelare al volumului de oxigen în condiții normale.

#### V.4. Metoda spectrofotometrică UV-Vis în studiul cineticii oxidării coloranților în soluție

Metoda spectrofotometrică UV-Vis se utilizează în studiul cineticii proceselor în sistemele în care unul din reactanți sau produși de reacție posedă benzi individuale de absorbție (absoarbe lumină de o anumită lungime de undă). De exemplu, într-un proces de oxidare a unui colorant va avea loc scăderea absorbției amestecului de reacție pe parcursul reacției.



La realizarea studiului cinetic al procesului de oxidare a colorantului se măsoară absorbanta amestecului reactant la diferiți timpi de la începutul reacției. Se construiește curba cinetică de variație a absorbantei în timp  $A = f(t)$  (sau din valorile absorbantei se determină concentrația colorantului la momentul de timp dat și se construiește curba cinetică  $C = f(t)$ ). Viteza procesului de decolorare a colorantului se calculează în baza acestui grafic, determinând variațiile absorbantei soluției la diferite intervale de timp, utilizând ecuațiile [32]:

$$W = \pm \frac{\Delta A}{\varepsilon \cdot l \cdot \Delta t} \quad \text{sau} \quad W = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (\text{V.10})$$

unde  $\Delta A$  reprezintă variația absorbantei soluției colorantului în perioada de timp  $\Delta t$  (s);  $\Delta C$  – variația concentrației colorantului ( $M$ );  $\varepsilon$  – coeficientul molar de extincție a colorantului ( $M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );  $l$  – grosimea stratului soluției substratului (cuvei) (cm).

Pentru determinarea mecanismului transformărilor chimice într-un sistem complex, o importanță deosebită are viteza inițială  $W_0$ , deoarece doar în perioada inițială, procesele secundare pot fi neglijate. Determinarea incorectă a acesteia în unele cazuri duce la obținerea informației eronate privind mecanismul procesului și a ecuațiilor cinetice de viteză inadecvate.

Se construiește dependența  $W_t^{O_2} = f(t)$ , și prin extrapolarea curbei obținute la axa ordonatelor se determină viteza inițială de reacție  $W_0^{O_2}$  (la momentul inițial de reacție  $t = 0$ ,  $W_t^{O_2} = W_0^{O_2}$ ). Pentru porțiunea inițială a curbei cinetice se aplică metoda polinomială. Concentrația componentului reacției se modifică în timpul reacției și această modificare poate fi prezentată sub forma unei ecuații polinomiale de tipul:

$$[P] = a_0 t + a_1 t^2 + a_2 t^3 + \dots \quad (\text{V.11})$$

Viteza reală la orice moment de timp  $t$  al procesului se obține prin derivarea numerică a acestei ecuații

$$W = \frac{1}{\varepsilon \cdot l} \cdot \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{\varepsilon \cdot l} (a_0 + 2a_1 t + 3a_2 t^2 + \dots). \quad (\text{V.12})$$

Termenul liber  $\frac{a_0}{\varepsilon \cdot l}$  indică valoarea vitezei la  $t \rightarrow 0$  ( $t \rightarrow 0$ ,  $W_0 \approx a_0/\varepsilon \cdot l$ ).

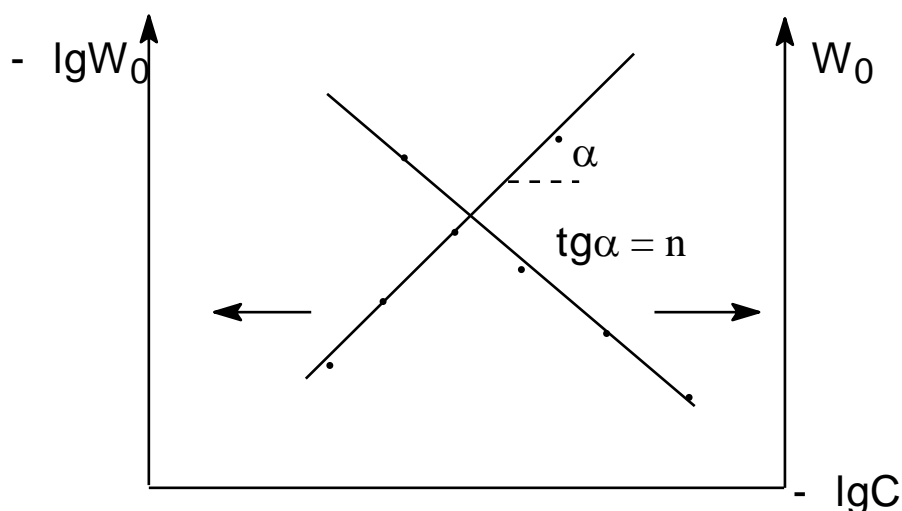
Utilizând valorile  $W_0$  determinate conform metodei descrise, se trasează dependențele  $W_0 = f(C)$  și  $\lg W_0 = f(\lg C)$ , din care se determină ordinul de reacție în raport cu parametrul cercetat prin metoda grafică van't Hoff (metoda vitezelor inițiale) (a se vedea fig. V.3).

Ordinul de reacție obținut prin metoda grafică se compară cu cel calculat cu ajutorul relației [12]:

$$n = \frac{\lg W_{01} - \lg W_{02}}{\lg C_1 - \lg C_2}, \quad (\text{V.13})$$

unde  $C_1$ ,  $C_2$  reprezintă concentrațiile inițiale ale substanței studiate;  $W_{01}$ ,  $W_{02}$  – vitezele inițiale de reacție în cazul concentrațiilor inițiale diferite ( $C_1$  și  $C_2$ ).

Ordinile parțiale de reacție determinate în raport cu fiecare din reactanți permit de a prezenta expresia generală a vitezei ca funcție de concentrația tuturor componentilor sistemului.



**Fig. V.3.** Dependenta vitezei de oxidare  $W_0$  de logaritmul concentrației parametrului studiat ( $\rightarrow$ ) și determinarea ordinului parțial de reacție după parametrul studiat ( $\leftarrow$ )

### V.5. Determinarea vitezei de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II) [31]

În vasul de reacție termostatat (fig. V.2) se introduce o cantitate calculată  $x$ , ml, de soluție de fier(II). Concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  în mediul de reacție se ia în limita  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} < [Fe^{2+}] < 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  (concentrația concretă este indicată de profesor). De exemplu, în cazul în care concentrația ionilor de fier(II) în mediul de reacție trebuie să constituie  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ , și ținând cont că volumul amestecului reactant trebuie să constituie  $25 \text{ cm}^3$  ( $V_r = 25 \text{ cm}^3$ ), în vasul de reacție se introduc  $0,25 \text{ ml}$  ( $x = 0,25 \text{ ml}$ ) de soluție de  $FeSO_4$  cu concentrația  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

După aceasta, în vasul de reacție se adaugă  $y$  ml de apă distilată. Se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Valoarea  $pH$ -lui poate varia de la 2,5 până la 3,5 și se ajustează prin adăugarea unor cantități mici de soluție de  $HClO_4$  (verificarea valorii  $pH$ -lui se realizează în mediul de reacție cu ajutorul  $pH$ -metrului). Peste 7-10 min necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă cu pipeta gradată volumul calculat,  $m$ , ml de  $H_2O_2$  (concentrația  $H_2O_2$  poate avea diferite valori ce se încadrează în limitele  $0,2 \text{ mol/l} < [H_2O_2] < 0,6 \text{ mol/l}$ ). Temperatura experimentului, valoarea  $pH$ -lui și concentrația  $H_2O_2$  este indicată de profesor.

Se atrage atenția asupra faptului că volumul amestecului reactant constituie  $V_r = 25 \text{ ml}$ , și, prin urmare,  $x + y + m = 25 \text{ ml}$ . Rezultând din aceasta, se calculează volumul necesar al apei ca fiind egal cu  $y = 25 - (x + m)$ .

Momentul adăugării peroxidului este considerat drept începutul reacției, deci, concomitent, se pune în funcțiune cronometrul și imediat se închide orificiul vasului de reacție (se utilizează metoda volumetrică descrisă în punctul V.3). În continuare, la fiecare 30s se realizează măsurătorile volumului gazului eliminat în decurs de 6-8 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori pentru reproductibilitate. Din rezultatele experimentale se calculează valorile medii de volum ale gazului degajat  $V_m^{O_2}$  la fiecare interval de timp, și în baza acestor date se trasează graficul  $V_m^{O_2} = f(t)$ .

Viteza de reacție  $W_t^{O_2}$  se determină prin modul descris în punctul V.3, utilizând relația (V.10). Se determină viteza inițială de reacție  $W_0^{O_2}$ .

În continuare sunt indicate variantele posibile ale concentrațiilor reactanților și volumelor  $x$ ,  $y$ ,  $m$  (pornind de la faptul că volumul amestecului reactant constituie 25 ml și că se utilizează soluțiile inițiale de  $FeSO_4$  de concentrația 0,1 mol/l și de  $H_2O_2$  de concentrația 2 mol/l):

1.  $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  ( $x = 2,5 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mol/l}$  ( $m = 6,25 \text{ ml}$ );  $y = 16,25 \text{ ml}$ ;  $pH = 2,5$ ;
2.  $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x = 1,25 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mol/l}$  ( $m = 6,25 \text{ ml}$ );  $y = 17,5 \text{ ml}$ ;  $pH = 2,5$ ;
3.  $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x = 0,25 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mol/l}$  ( $m = 6,25 \text{ ml}$ );  $y = 18,5 \text{ ml}$ ;  $pH = 2,5$ ;
4.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x = 0,62 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,2 \text{ mol/l}$  ( $m = 2,5 \text{ ml}$ );  $y = 21,88 \text{ ml}$ ;  $pH = 2,5$ ;
5.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x = 0,62 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,3 \text{ mol/l}$  ( $m = 3,75 \text{ ml}$ );  $y = 20,63 \text{ ml}$ ;  $pH = 2,5$ ;
6.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x = 0,62 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mol/l}$  ( $m = 5 \text{ ml}$ );  $y = 19,38 \text{ ml}$ ;  $pH = 2,5$ ;
7.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x = 0,62 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mol/l}$  ( $m = 6,25 \text{ ml}$ );  $y = 18,13 \text{ ml}$ ;  $pH = 2,5$ ;
8.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x = 0,62 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,6 \text{ mol/l}$  ( $m = 7,5 \text{ ml}$ );  $y = 16,88 \text{ ml}$ ;  $pH = 2,5$ ;

Pot fi realizate încă 7 variante posibile (variantele 9-16) în care concentrațiile de  $Fe^{2+}$  și  $H_2O_2$  sunt aceleași, iar  $pH$ -ul = 3,0, și altele 7 variante (variantele 17 – 24) cu  $pH = 3,5$  etc. Rezultatele obținute și calculate se introduc în tabelul V.3.

## V.6. Stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația ionilor de $Fe^{2+}$ . Determinarea ordinului de reacție în raport cu $[Fe^{2+}]$

Prin modul similar celui descris în p.V.5 se determină valorile  $V_m^{O_2}$ ,  $W_t^{O_2}$ , și  $W_0^{O_2}$  pentru 4-5 concentrații diferite de fier(II) (de exemplu, pot fi utilizate concentrațiile de fier(II) indicate în variantele 1, 2, 3, 7 din p. V.5, sau altele, indicate de profesor), menținând concentrațiile de  $H_2O_2$  și  $H^+$  constante în toate experiențele (de exemplu, pot fi utilizate concentrațiile propuse în variantele 1-3, 7).

Se construiește dependența  $lg W_0^{O_2} = f(lg[Fe^{2+}])$  și se determină ordinul de reacție în raport cu  $[Fe^{2+}]$  prin metoda grafică (fig. V.3) sau prin metoda de calcul van't Hoff (expresia V.13). Datele experimentale și calculate se prezintă în tabelul V.4.

### **V.7. Stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația $H_2O_2$ . Determinarea ordinului de reacție în raport cu $[H_2O_2]$**

Prin modul similar celui descris în p.V.3. se determină valorile  $V_m^{O_2}$ ,  $W_t^{O_2}$ , și  $W_0^{O_2}$  pentru 4-5 concentrații diferite de peroxid de hidrogen (pot fi utilizate concentrațiile de  $H_2O_2$  indicate în variantele 4 din p. V.5., sau altele numite de profesor), menținând concentrațiile ionilor de fier(II) și  $H^+$  constante în toate experiențele.

În baza datelor obținute se construiește dependența  $lg W_0^{O_2} = f(lg [H_2O_2])$  și în baza acesteia se determină ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$  (în modul similar descris celui în p. V.4).

Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul V.5.

### **V.8. Determinarea mecanismului de reacție**

**A. Evidențierea ionilor de  $Fe^{3+}$  în timpul reacției.** Din schema V.2. ce redă mecanismul descompunerii peroxidului de hidrogen în sistemul  $Fe^{2+} - H_2O_2$  rezultă că, în timpul reacției, în sistemul dat se formează ionii de  $Fe^{3+}$ . Detectarea acestor ioni și determinarea concentrației lor poate fi realizată prin aplicarea metodei spectrofotometrice. Această metodă se bazează pe interacțiunea ionilor de  $Fe^{2+}$  cu ionii  $SCN^-$  cu formarea compusului de culoare roșie. În cazul în care concentrația ionilor  $SCN^-$  este mai mare de 0,2 mol/l, în soluție are loc formarea ionilor complecși cu sarcină negativă care se caracterizează prin  $\lambda_{max} = 480 \text{ nm}$ . Pentru determinarea concentrației ionilor de  $Fe$  (III) se utilizează graficul de calibrare.

Pentru evidențierea ionilor de fier(III) în sistemul  $Fe^{2+} - H_2O_2$  și determinarea concentrației lor se procedează în modul următor. În patru pahare de laborator se introduc câte 20 ml de soluție acidă de rodanură de potasiu (0,35 mol/l). Prin modul descris în p. V.5. se realizează experiența conform unei dintre variantele posibile ale concentrațiilor reactanților (se indică de profesor):

1.  $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ;  $pH = 2,5$  sau  $pH = 3,0$
2.  $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ;  $pH = 2,5$  sau  $pH = 3,0$
3.  $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ;  $pH = 2,5$  sau  $pH = 3,0$

La realizarea experienței, în cazul dat nu se efectuează măsurători ale volumului de oxigen degajat, dar la fiecare minut din vasul de reacție se extrage cu pipeta gradată câte 5 ml de amestec reactant și se introduc în cele 4 pahare de laborator cu soluție de  $KSCN$  pregătite în prealabil. După aceasta se măsoară absorbanta soluțiilor la  $\lambda_{max} = 480 \text{ nm}$ . Utilizând curba de etalonare, se determină concentrația ionilor de fier(III). Rezultatele obținute și calculate se introduc în tabelul V.6. și se prezintă sub formă grafică (se construiește dependența  $[Fe^{3+}] = f(t)$ ).

**B. Detectarea radicalilor  $\dot{OH}$ .** Pentru detectarea formării radicalilor  $\dot{OH}$  în timpul reacției de descompunere a  $H_2O_2$  în sistemul  $Fe^{2+} - H_2O_2$  pot fi utilizați acceptorii specifici de radicali hidroxilici – p-nitrosodimetilanilina sau timinul. La introducerea acestor substanțe în mediul reactant are loc procesul de oxidare eficientă a compușilor nominalizați cu radicalii  $\dot{OH}$  (în cazul în care în sistemul cercetat are loc formarea acestor radicali). În urma interacțiunii radicalilor  $\dot{OH}$  cu  $PNDMA$  sau cu timinul are loc reducerea concentrației acceptorilor de radicali în soluție, ceea ce duce la reducerea absorbantei soluției (în cazul  $PNDMA$ ,  $\lambda_{max} = 440 \text{ nm}$ ; în cazul timinului,  $\lambda_{max} = 265 \text{ nm}$ ).

Se realizează reacția utilizând concentrațiile reactanților indicate în p. V.5, variantele 1-24 (se indică de profesor), iar concentrația acceptorului specific al radicalilor  $\dot{OH}$  variază în limitele  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Volumul necesar de soluție de  $PNDMA$  de concentrație  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (se calculează) se introduce în vasul de reacție înainte de adăugarea  $H_2O_2$  (în acest caz volumul apei bidistilate se recalculează și va fi mai mic față de cel indicat în p. V.5.).

Modificarea concentrației  $PNDMA$  (timinului) în decursul reacției se urmărește prin metoda spectrofotometrică. Peste fiecare minut, timp de 10 min se măsoară absorbanta soluției. Datele experimentale obținute se introduc în tabelul V.7, iar în baza lor se construiește graficul  $A = f(t)$ .

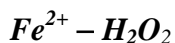
În baza dependenței obținute se poate calcula viteza de reacție la oxidarea  $PNDMA$  (sau timinului) utilizând relația V.10 (pentru timin,  $\varepsilon_{265} = 7,95 \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ ; pentru  $PNDMA$ ,  $\varepsilon_{440} = 3,5 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ ).

Similar cu modul descris în p.V.5 se determină  $W_0(PNDMA)$ . Utilizând valoarea  $W_0(PNDMA)$ , poate fi calculată concentrația aproximativă a radicalilor în mediul de reacție cu ajutorul următoarei expresii:

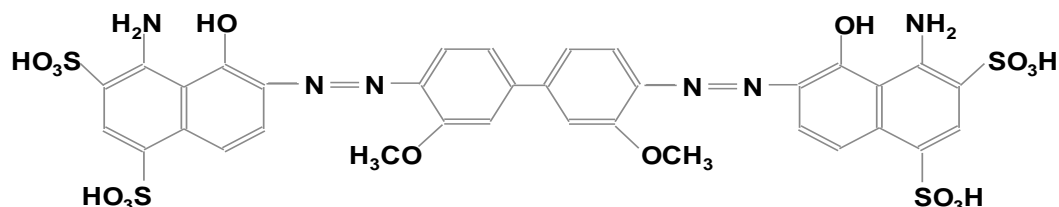
$$[\dot{OH}] = \frac{W_0(PNDMA)}{k_{OH+PNDMA} \cdot [PNDMA]}, \quad (V.15)$$

unde  $k_{OH+PNDMA} = 1,25 \cdot 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ .

## V.9. Determinarea vitezei de oxidare a colorantului disazoic direct în sistemul



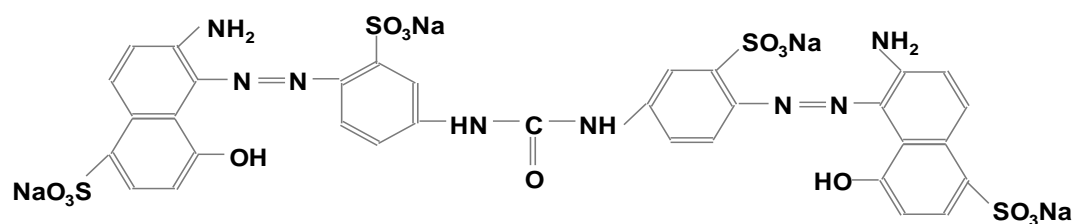
Experiența se realizează prin modul descris în p.V.5, dar în cazul cercetat, înainte de adăugarea  $H_2O_2$  în vasul de reacție se introduce un volum calculat de soluție de colorant ( $S$ ), iar viteza de reacție se determină prin aplicarea metodei spectrofotometrice la  $\lambda_{max}$ . Pentru realizarea experienței pot fi alese concentrațiile reactanților indicate în p. V.5. Concentrația colorantului poate avea valoarea ce se încadrează în limitele  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  (este indicată de profesor). Se pot alege următorii coloranți:



*Direct blue 1*

$$\lambda_{max} = 616 \text{ nm}$$

$$\varepsilon = 30,1 \cdot 10^3, M \cdot l \cdot cm^{-1}$$



*Direct rose*

$$\varepsilon = 23,2 \cdot 10^3, M \cdot l \cdot cm^{-1}$$

$$\lambda_{max} = 521 \text{ nm}$$

Modul de lucru la aplicarea metodei spectrofotometrice este descris în punctul V.4. Măsurătorile absorbantei la  $\lambda_{max}$  se efectuează peste fiecare minut, timp de 10 min de la începutul reacției V.10.

Se construiește dependența  $W_t(S) = f(t)$  din care se determină  $W_0(S)$  ( $W_0(S) = W_t(S)$  la  $t = 0$ ). Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul V.8.

### V.10. Determinarea constantei de viteză $k_{OH+S}$

Experiența se realizează în modul următor. În vasul de reacție termostatat (fig. V.2) se introduc succesiv volumele calculate de soluție de  $FeSO_4$  ( $n, ml$ ), apă bidistilată ( $l, ml$ ), soluție de colorant ( $p, ml$ ) și soluție de PNDMA (timin (TM)) ( $q, ml$ ). După aceasta, se pune în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. După termostatarea amestecului (peste 8 – 10 min), în vasul de reacție se introduce volumul calculat de soluție de  $H_2O_2$  ( $m, ml$ ). Volumul total

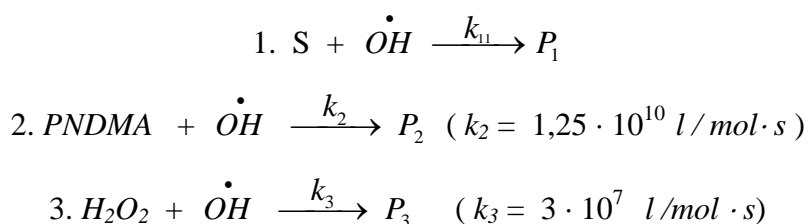
al amestecului reactant constituie 25 ml, adică suma volumelor fiecărui component  $n + l + m + p + q = 25$  ml.

Pentru realizarea studiului cinetic se alege una din variantele concentrațiilor reactanților egale cu  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l;  $4 \cdot 10^{-5}$  mol/l;  $6 \cdot 10^{-5}$  mol/l;  $8 \cdot 10^{-5}$  mol/l;  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Concentrația colorantului poate avea o valoare ce se încadrează în limitele  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $< [S] < 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

În momentul adăugării soluției de  $H_2O_2$ , care se consideră drept începutul reacției, se pune în funcțiune cronometrul. Pentru determinarea constantei de viteză  $k_{OH+S}$  se aplică metoda cu acceptori concurenți descrisă în subcapitolul *Noțiuni teoretice* ale capitolului dat. În cazul cercetat se determină valorile  $\Delta C_S$  (prin metoda spectrofotometrică) pentru o serie de experiențe, în care concentrațiile tuturor reactanților se mențin constante, iar concentrațiile PNDMA (timinului) sunt diferite (în una din experiențe, concentrația PNDMA (timinului) este  $[PNDMA] = 0$  ( $[TM] = 0$ ), iar în celelalte se modifică de la  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l până la  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l).

Experimental, timp de 10 min de la începutul reacției, se determină valorile absorbanței amestecului reactant peste fiecare minut. Concentrațiile colorantului la timpul corespunzător se determină cu ajutorul curbei de etalonare.

În cazul studiat au loc următoarele reacții concurente:



#### Schema V. 4

Ecuția (V.1) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{1}{\Delta C_S} = a + \frac{a}{k_1} \left\{ \frac{k_2 [PNDMA] + k_3 [H_2O_2]}{[S]} \right\} \quad (\text{V.16})$$

sau 
$$y = a + bx, \quad (\text{V.17})$$

$$\text{unde } y = \frac{1}{\Delta C_S}; x = \frac{k_2 [PNDMA] + k_3 [H_2O_2]}{[S]}; b = a / k_1.$$

În baza datelor obținute se determină valorile  $\Delta C_S$  ( $\Delta C_S = C'_S - C_S^0$ ), unde  $C_S^0$  reprezintă concentrația colorantului la momentul de timp  $t$  de la începutul reacției, în cazul în care în sistem nu se adaugă PNDMA (timin), iar  $C'_S$  – concentrația colorantului la același timp în prezența unei anumite

cantități de *PNDMA* (timin). Se calculează valorile  $y$  și  $x$ , se construiește dependența  $y = f(x)$  (a se vedea fig. V.1). Din parametrii dreptei obținute se calculează valorile  $a$  și  $b$ , după care se determină constanta  $k_{OH+S}$  (a se vedea *Noțiuni teoretice*).

Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul V.9.

Una din variantele posibile de concentrații ale reactanților utilizate la realizarea studiului cinetic pentru determinarea  $k_{OH+S}$ :

$[Fe^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  ( $n = 0,5 \text{ ml}$ , se utilizează soluția de  $FeSO_4$  de concentrație  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ );

$[H_2O_2] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $m = 1,8 \text{ ml}$ , se utilizează soluția de  $H_2O_2$  de concentrație  $0,02 \text{ mol/l}$ );

$[S] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  ( $p = 2,5 \text{ ml}$ );

Concentrația *PNDMA* este egală cu  $0$ ;  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  ( $q$  este egal corespunzător cu  $0 \text{ ml}$ ;  $0,5 \text{ ml}$ ;  $1,0 \text{ ml}$ ;  $1,5 \text{ ml}$ ;  $2,0 \text{ ml}$ ;  $2,5 \text{ ml}$ ).

Volumul apei,  $l$ , pentru fiecare experiență se calculează în felul următor:  $l = 25 - (m + n + p + q)$ .

Alte variante pot include următoarele concentrații ale reactanților:

$1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} < [Fe^{2+}] < 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} < [H_2O_2] < 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;

$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} < [S] < 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} < [PNDMA] < 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

### V.11. Verificarea mecanismului de reacție prin datele experimentale

1. În baza datelor experimentale obținute în p.V.6 și p.V.7 rezultă o ecuație cinetică fundamentală de forma (în cazul în care  $0,5 < [H_2O_2] / [Fe^{2+}] < 200$ ):

$$W_{0,\text{exp}}^{O_2} = f([Fe^{2+}]^{n_1} \cdot [H_2O_2]^{n_2}).$$

2. Conform principiului staționarității, în baza schemei (V.2) se obține ecuația pentru viteza de reacție  $W_{\text{chem}}^{O_2}$ , care se compară cu cea obținută pe cale experimentală.

3. Se argumentează de ce procesul dat este ciclic și decurge prin mecanism ion-radicalic și nu reprezintă un proces în lanț linear.

### Forma de prezentare a rezultatelor

**Tabelul V.3.** *Calculul vitezei de reacție prin metoda volumetrică*

... ml soluție de  $FeSO_4$ ,  $[Fe^{2+}] = \dots \text{ mol/l}$ ;

... ml soluție de  $H_2O_2$ ,  $[H_2O_2] = \dots \text{ mol/l}$ ;

$T = \dots \text{ K}$ ;

$pH = \dots$ .



$t, s$	1	2	3	$V_m^{O_2}, cm^3$	$W_t^{O_2}, mol/l \cdot s$	$W_0^{O_2}, mol/l \cdot s$
	$V_1^{O_2}, cm^3$	$V_2^{O_2}, cm^3$	$V_3^{O_2}, cm^3$			

Se trasează graficile  $V_m^{O_2} = f(t)$ ;  $W_t^{O_2} = f(t)$ .

**Tabelul V.4. Ordinul de reacție în raport cu  $[Fe^{2+}]$**

$[H_2O_2] = \dots mol/l$ ;

$T = \dots K$ ;

$pH = \dots$

$[Fe^{2+}], mol/l$ ;	
$lg [Fe^{2+}]$	
$W_0^{O_2}, mol/l \cdot s$	
$lg W_0^{O_2}$	

Se trasează graficul  $lg W_0^{O_2} = f(lg [Fe^{2+}])$ ;

$n_{graf} = \dots$ ;

$n_{calc} = \dots$

**Tabelul V.5. Ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$**

$[Fe^{2+}] = \dots mol/l$ ;

$T = \dots K$ ;

$pH = \dots$

$[H_2O_2], mol/l$ ;	
$lg [H_2O_2]$	
$W_0^{O_2}, mol/l \cdot s$	
$lg W_0^{O_2}$	

Se trasează graficul  $lg W_0^{O_2} = f(lg [H_2O_2])$ ;

$$n_{graf} = \dots;$$

$$n_{calc} = \dots$$

**Tabelul V.6.** Determinarea  $[Fe^{3+}]$  în decursul reacției

$$[Fe^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$$

$$[H_2O_2] = \dots \text{ mol/l};$$

$$T = \dots \text{ K};$$

$$pH = \dots$$

$t, s$	
$A$	
$[Fe^{3+}], \text{ mol/l}$	

Se trasează graficul  $[Fe^{3+}] = f(t)$ .

**Tabelul V.7.** Consumul PNDMA (modificarea absorbantei,  $A$ , al amestecului reactant la

$$\lambda_{max} = 440 \text{ nm}) \text{ în decursul reacției}$$

$$[Fe^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$$

$$[H_2O_2] = \dots \text{ mol/l};$$

$$[PNDMA]_0 = \dots \text{ mol/l};$$

$$T = \dots \text{ K};$$

$$pH = \dots$$

$t, s$	
$A$	

$$[\dot{OH}] = \dots \text{ mol/l};$$

Se trasează graficul  $A = f(t)$ .

**Tabelul V.8.** Viteza de reacție de oxidare a colorantului (S)

$$[Fe^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$$

$$[H_2O_2] = \dots \text{ mol/l};$$

$$[S]_0 = \dots \text{ mol/l};$$

$$T = \dots \text{ K};$$

$$pH = \dots$$

$t, s$	
$A$	
$W_t(S), \text{ mol/l} \cdot s$	

$W_0(S) = \dots \text{ mol/l} \cdot s$ . Se trasează graficele  $A = f(t)$ ;  $W_t(S) = f(t)$ .

**Tabelul V.9.** Constanta de viteză  $k_{OH+S}$

$$[Fe^{2+}] = \dots \text{ mol/l} (n = \dots \text{ ml});$$

$$[H_2O_2] = \dots \text{ mol/l} (m = \dots \text{ ml});$$

$$[S]_0 = \dots \text{ mol/l} (p = \dots \text{ ml});$$

$$[PNDMA] = \dots \text{ mol/l} (q = \dots \text{ ml});$$

$$T = \dots \text{ K};$$

$$pH = \dots$$

$[PNDMA]_0, \text{ mol/l}$	
$A_S$	
$C_S, \text{ mol/l}$	
$y$	
$x$	

Se trasează graficele  $A = f(t)$ ;  $y = f(x)$ .

$$a = \dots;$$

$$b = \dots;$$

$$k_I = k_{OH+S} = \dots$$

## Lucrarea VI. Reacții oscilante. Cinetica reacției Briggs-Rauscher

**Scopul lucrării:** Determinarea cineticii reacției Briggs–Rauscher, perioadei de inducție, numărului de oscilații și duratei reacției.

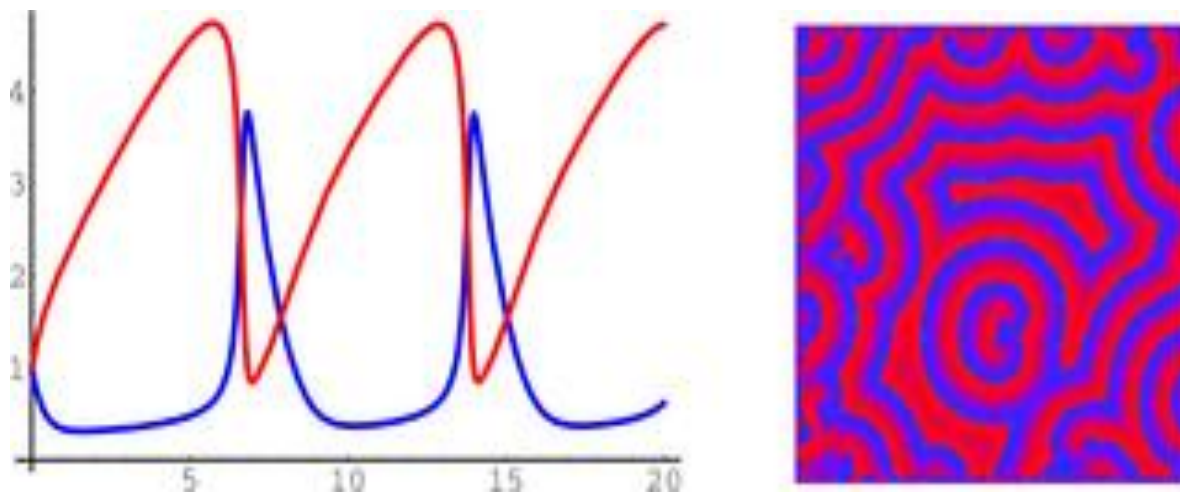
### Notiuni teoretice

Procesele oscilante sunt foarte răspândite și deja de mult timp reprezintă obiectul atenției în diverse domenii ale științei și industriei. Dintre aceste procese fac parte, de exemplu, oscilațiile mecanice, acustice și electromagnetice. Procesele ce se caracterizează de o periodicitate oarecare joacă un rol important și în biologie. Printre acestea fac parte fenomenul de ceas biologic, oscilațiile nivelului populațiilor ș.a.

Studiul intens al reacțiilor chimice oscilante în soluții omogene a început relativ nu demult, în anii 50 ai secolului XX, când B. Belousov a descoperit reacția oscilantă de oxidare a acidului citric cu ionii bromat în mediul acid în prezența ionilor de ceriu(III) în calitate de catalizator. În timpul reacției se observă modificarea periodică a culorii soluției de la incoloră ( $Ce^{3+}$ ) la culoarea galbenă și invers, ceea ce este determinat de oscilația concentrației ionilor de  $Ce^{4+}$ . Acest efect este mai pronunțat în prezența feroinei în calitate de indicator. Un aport considerabil la studiul reacțiilor oscilante a fost adus de A. Jabotinskii care a cercetat reacția de oxidare în sistemul în care în locul acidului citric se utilizează acidul malonic, iar ceilalți componenți sunt identici cu cei din sistemul menționat mai sus. Grupul de cercetare condus de Jabotinski a realizat cercetări minuțioase ale diferitor variante ale acestei reacții și a propus primul model matematic pentru descrierea acesteia. În 1969 a fost observat că, la efectuarea reacției într-un strat subțire au loc modificări oscilante ale concentrației, care pot fi observate foarte bine cu ochiul liber. În monografia [33] sunt expuse informații privind istoria descoperirii reacțiilor oscilante, cercetările experimentale ale multiplelor reacții analoge, mecanismele și modelarea matematică a acestora, importanța istorică a descoperirii respective.

Din punct de vedere cinetic, reacțiile oscilante reprezintă procese complexe ce decurg prin mai multe etape succesive și paralele. Una din particularitățile caracteristice ale acestor reacții reprezintă oscilația concentrației unor compuși intermediari ce se formează în timpul procesului.

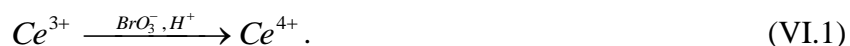
Să examinăm reacția Jabotinskii – oxidarea acidului malonic cu bromatul de potasiu în prezența sulfurii de ceriu în mediul acid [34]. Autooscilația concentrației ionilor de  $Ce^{4+}$  în timp este prezentată în figura VI.1. Oscilațiile sunt autoatenuante și decurg cu o perioadă  $T$  care este constituită din două faze:  $T_1$  – perioada de creștere, și  $T_2$  – perioada de scădere a concentrației  $Ce^{4+}$ .



**Fig. VI.1.** Autooscilațiile concentrației  $Ce^{4+}$

Cercetările acestor reacții reprezintă o problemă experimentală dificilă și continuă până în prezent. Unul din mecanismele propuse este constiuit din 80 de etape elementare și este cel mai complet din toate mecanismele propuse.

Reacția Jabotinski decurge conform unui mecanism foarte complex, dar pentru a înțelege natura oscilațiilor pot fi examinate unele scheme mult mai simple. Conform uneia dintre acestea, mecanismul reacției este constituit din două etape: în prima etapă ionii de  $Ce^{3+}$  sunt oxidați de ionii  $BrO_3^-$  în mediul acid:

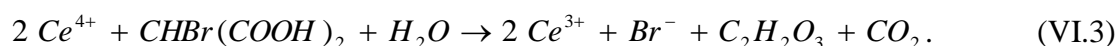


În a doua etapă ionii de  $Ce^{4+}$  sunt reduși de acidul malonic (AM):



Produceii reducerii bromatului formați în prima etapă sunt implicați în bromurarea acidul malonic [35].

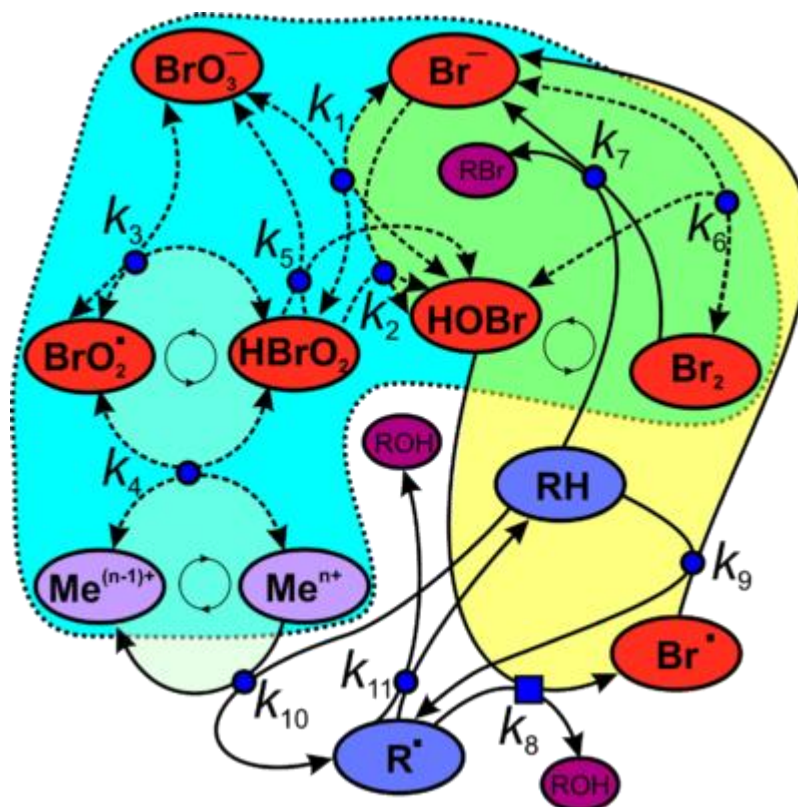
În mod calitativ, acest proces oscilant poate fi descris în felul următor. Să considerăm că în sistem este prezentă o cantitate oarecare de ioni  $Ce^{4+}$ . Aceștia sunt implicați pe lângă reacția (2) și în interacțiunea cu acidul brom-malonic cu formarea ionilor  $Br^-$ :



Ionii  $Br^-$  fiind inhibitori puternici ai reacției (VI.1), interacționează cu componentii activi ai acestei reacții și cu o anumită viteză dispar din sistem. În cazul în care concentrația ionilor  $Br^-$  este suficient de mare, reacția (VI.1) este total inhibată. Reducerea concentrației ionilor de  $Ce^{4+}$  în urma

decurgerii reacției (VI.2) duce la reducerea cantității ionilor  $Br^-$  ce se formează în reacția (VI.3), și concentrația ionilor  $Br^-$  scade. Drept consecință, reacția (VI.1) începe să decurgă cu o viteză mai mare, concentrația ionilor  $Ce^{4+}$  crește, ceea ce duce, conform reacției (VI.3), la creșterea concentrației ionilor  $Br^-$ . Ca rezultat, reacția (VI.1) iarăși este autoinhibată și ciclul se repetă.

Schema reacției autooscilante de oxidare a acidului malonic cu ionii  $BrO_3^-$  în prezența ionilor de ceriu drept catalizator poate fi prezentată astfel [36]:



Schema VI.1

Cauza apariției oscilațiilor de concentrație este determinată de legătura inversă între diferite etape ale reacției complexe: pozitive, în cazul în care produsul reacției accelerează procesul (autocataliza), și negative, în cazul în care în timpul reacției se formează inhibitor al etapelor inițiale.

În prezent este cunoscut un număr mare de sisteme cu reacții oscilante. În calitate de reducător, în afară de acidul citric și acidul malonic, pot fi utilizați acizii brom-malonic, oxalo-acetic, malonic, acetondicarbonic ș.a. Rolul oxidantului pe lângă bromat-ioni îl pot juca iodat-ionii, clorat-ionii și peroxidul de hidrogen. Drept catalizatori pot fi utilizați ionii  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , compuși ai  $Fe^{2+}$ ,  $Ru^{2+}$ .

Reacția Belousov-Jabotinski reprezintă una din cele mai cunoscută reacții oscilante în chimie, iar studiul ei se efectuează de un număr mare de savanți, specialiști în diferite domenii și direcții de

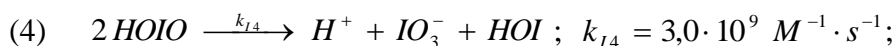
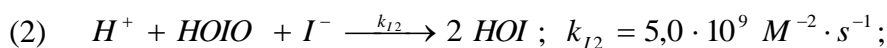
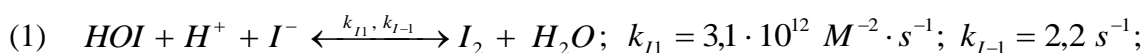
cercetare: matematică, chimie, fizică, biologie. Au fost depistate diferite reacții analoage celei nominalizate în sisteme chimice solide. Există un număr foarte mare de articole științifice și monografii în care sunt expuse informații privind studiul acestor procese, au fost susținute o multitudine de teze de doctor și de doctor habilitat la această temă. Descoperirea acestor reacții de fapt a stat la baza dezvoltării domeniilor moderne de cercetare – sinergeticii, teoriei sistemelor dinamice și haosului determinat.

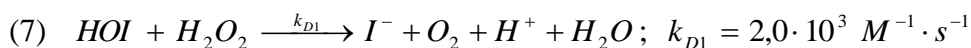
### Reacția Briggs-Rauscher

În această reacție depistată în 1973, acidul malonic se oxidează de peroxidul de hidrogen în prezența catalizatorului – ionilor de mangan. La utilizarea amidonei drept indicator pot fi observate oscilațiile culorii soluției de la transparentă la galbenă și, ulterior, la albastră (ciclu oscilant tricolor), determinate de oscilațiile concentrației ionilor de  $I^-$  [37]. Compusul complex format de iod și amidonă este de culoare albastră. Modificarea culorilor soluției are loc după perioade exacte de timp, astfel încât această reacție mai este cunoscută sub denumirea de „ceas de iod”. Exactitatea perioadelor, stabilitatea și reproductibilitatea oscilațiilor sunt determinate de anumite valori ale concentrațiilor. Este foarte important de menționat și faptul că de valorile concentrațiilor depinde și posibilitatea oscilațiilor, deoarece există un domeniu anumit de concentrații în care apar oscilațiile. În afara limitelor acestui domeniu de concentrații oscilațiile nu apar. Reacția sumară poate fi prezentată de următoarea ecuație:



Pentru a înțelege în ce mod se desfășoară această reacție să considerăm mecanismul simplificat, care constă din 7 etape și este descris de 11 variabile [38]:





## Schema VI.2

Apariția oscilațiilor poate fi urmărită pe exemplul cuplului redox  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . Dacă concentrația ionului  $\text{I}^-$  în sistem este mică, atunci conform etapei (1) din schema VI.2, viteza de formare a  $\text{I}_2$  are o valoare foarte mică. În urma decurgerii reacțiilor (6) și (7), concentrația ionului  $\text{I}^-$  crește, iar concentrația iodului molecular, că rezultat al reacției (6) și reacției reversibile (1), duce la scăderea valorii concentrației  $\text{I}^-$ . Concentrația mare a acestuia duce la majorarea vitezei de consum  $\text{I}^-$ . Prin urmare, concentrația  $\text{I}^-$  iarăși se reduce. Astfel, sistemul se întoarce în starea de bază, după care ciclul descris se repetă.

### Partea experimentală

#### Modul de lucru

În lucrare se utilizează trei soluții. În tabelul VI.1. este prezentată componența fiecărei soluții și concentrațiile substanțelor. Înainte de a prepara soluțiile de lucru se calculează masa  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , amidonului, volumele soluțiilor inițiale de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %,  $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$ ) și  $\text{H}_2\text{O}_2$  (33 %,  $\rho = 1,46 \text{ g/cm}^3$ ).

#### Prepararea soluțiilor

**Soluția nr.1.** Într-un balon cotat de 250 ml se introduc 50-60 ml de apă distilată, precum și se introduce volumul calculat de acid sulfuric. Apoi se adaugă  $\text{KIO}_3$ , cântărit la balanța analitică sau electronică. Pentru a dizolva mai rapid sarea introdusă se recomandă de a încălzi soluția utilizând baia de apă. După dizolvarea completă a  $\text{KIO}_3$  volumul soluției se aduce până la cotă cu apă distilată.

**Soluția nr.2.** Într-un balon conic de 250 ml se introduc 20-30 ml de soluție de amidon preparată în prealabil. Apoi se introduc cantitățile corespunzătoare de acid malonic și  $\text{MnSO}_4$ . După dizolvarea completă a acidului și sulfatului de mangan volumul soluției se aduce până la cotă cu apă distilată.

**Soluția nr.3.** Într-un balon cotat de 250 ml se prepară soluția de 7 M a  $\text{H}_2\text{O}_2$  cu concentrația inițială de 33 %.

Cantitatea soluțiilor preparate este suficientă pentru efectuarea experimentul de către 3 persoane.

**Tabelul VI.1.** *Compoziția și concentrațiile componentelor soluțiilor utilizate*

Soluția nr. 1		Soluția nr. 2			Soluția nr. 3
$[\text{KIO}_3]$ ,	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ ,	$[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ ,	$[\text{MnSO}_4]$ ,	$\omega$ (amidonul),	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , mol/l
mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	%	



0,067	0,053	0,05	0,0067	0,01	7
-------	-------	------	--------	------	---

Reacția se realizează în jurul temperaturii de 20 °C.

Într-un pahar de 250 cm<sup>3</sup> se introduce cu ajutorul unui cilindru 40 ml de soluție nr. 1 și se pune în funcțiune agitatorul magnetic (pentru ca modificarea culorii să se producă brusc, agitarea trebuie să fie intensă). În alt pahar se introduc 20 ml de soluție nr.2 și în al treilea pahar – 20 ml soluție nr. 3. Simultan și rapid se introduc soluțiile nr. 2 și nr.3 în soluția nr.1 (fără a întrerupe agitarea) și se pune în funcțiune cronometrul.

Să se fixeze și să se noteze timpul apariției primei culori – galbene – perioadei de inducție. După aceasta să se fixeze și să se noteze timpul apariției culorii albastre. Să se determine perioadele oscilațiilor, adică timpul între aparițiile culorii albastre, numărul oscilațiilor, precum și durata reacției, adică timpul de la momentul amestecării soluțiilor până la finalizarea oscilațiilor.

De repetat experiența încă o dată, luând volumul peroxidului de hidrogen de două ori mai mare față de prima dată. Rezultatele obținute se introduc în tabelul VI.2.

**Tabelul VI.2. Rezultatele obținute**

Nr. experienței	Perioada de inducție, s	Perioada oscilațiilor, s	Numărul oscilațiilor	Durata reacției, min

Factorii ce pot influența asupra rezultatelor experiențelor:

1. Puritatea veselei.
2. Prezența ionilor Cl<sup>-</sup> chiar în cantități foarte mici duce la absența oscilațiilor.

Să nu se umezească degetele cu soluțiile utilizate și să nu se atingă părțile interioare ale pereților paharelor.

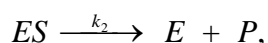
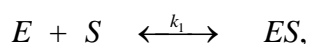
## Lucrarea VII. Cinetica și mecanismul reacției de hidroliză catalitică a p-nitroanilid N-benzoil-L-argininei cu tripsina

**Scopul lucrării:** determinarea vitezei de reacție,  $W_{max}$ , a constantei Michaelis,  $K_m$ , și a constantei de viteză,  $k_2$ .

### Noțiuni teoretice

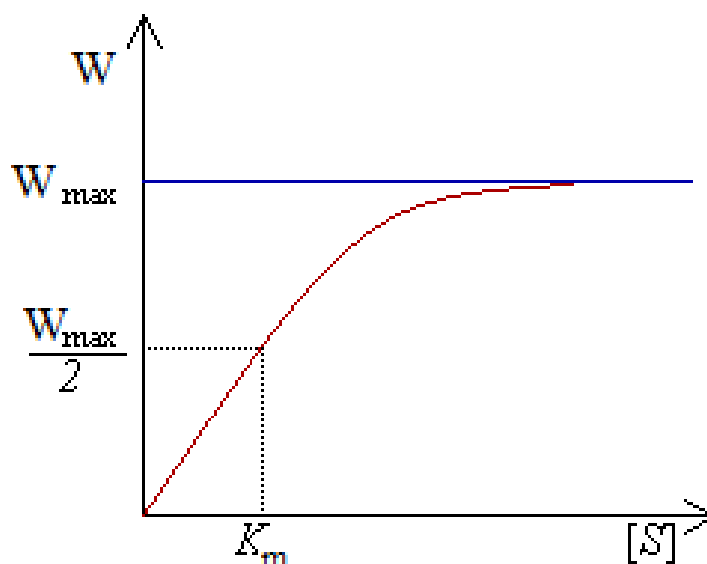
Tripsina este o enzimă proteolitică ce este secretată sub formă inactivă pentru a preveni autodigestia pancreasului. Enzimele proteolitice atacă proteinele fără discriminare. Ele nu fac distincție între proteinele organismului și cele provenite din alimentație. Pe lângă acest mecanism de protejare, pancreasul secretă o substanță – antitripsina. Aceasta este o antienzimă ce are proprietatea de a neutraliza și distruge tripsina, dar previne și activarea altor enzime proteolitice. Dacă canalele de eliminare a sucului pancreatic sunt blocate, atunci se adună cantități mari de suc pancreatic, iar inhibitorul tripsinei nu mai poate face față. În acel moment, enzimele proteolitice sunt activate și în câteva ore pancreasul este autodigerat – se produce pancreatită acută, adesea fatală. La un  $pH$  de 7-8, tripsina devine activă. În intestin tripsina este activată de enterokinază, o proteină secretată de mucoasa duodenului. Tripsinogenul, forma inactivă, devine tripsină, forma activă, prin pierderea a 6 aminoacizi din structura moleculei sale [39, 40].

Vom considera o reacție catalitică la care participă o enzimă  $E$  (tripsina) și un substrat  $S$  ( $p$  – nitroanilid N-benzoil-L-arginina). La ciocnirea (cu anumită viteză și sub un anumit unghi) unei molecule de enzimă cu o moleculă de substrat se formează o moleculă de compus intermediar enzimă-substrat notat  $ES$  (enzima se „atașează” substratului); moleculele  $ES$  pot, în unitatea de timp, fie să se descompună în molecule de  $E$  și  $S$ , fie să dea naștere unui produs  $P$ , cu eliberarea enzimei, fie să rămână în forma de compus intermediar  $ES$ . Enzima joacă astfel rolul de catalizator pentru transformarea substratului  $S$  în produsul  $P$ . Desigur, descrierea de mai sus este sumară; în fapt trebuie adăugate o serie de ipoteze legate de constanța temperaturii,  $pH$ -lui etc. Pentru reacțiile enzimatiche curba de dependență a vitezei de reacție de concentrația substratului tinde spre saturație, fapt legat de mecanismul reacțiilor examinate (Fig. VII.1). Schematic, mecanismul reacției poate fi prezentat reieșind din modelul Michaelis-Menten în felul următor [41]:



### Schema VII.1

unde  $E$  reprezintă enzima (tripsina),  $S$  – substratul (p-nitroanilid N-benzoil-L-arginina).



**Fig. VII.1.** *Dependența vitezei reacțiilor enzimice de concentrația substratului*

Pentru a deduce ecuația de viteză a reacției se utilizează metoda concentrațiilor cuazistaționare, deoarece în majoritatea reacțiilor enzimice constanta  $k_2$  este cu mult mai mare decât  $k_1$ . Viteza reacției de transformare a intermediarului  $ES$  va fi dată de relația:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0. \quad (\text{VII.1})$$

Prinind de la aceea că enzima fiind inițial în stare liberă, în timpul reacției (la echilibru) o parte din  $E$  se află în legătură cu substratul și parțial în stare liberă, putem să introducem următoarea ecuație:

$$[E]_0 = [E] + [ES]. \quad (\text{VII.2})$$

Evaluând din ecuația VII.2 concentrația  $[E]$  și substituind în VII.1, după transformări se obține:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E]_0[S] - (k_1[S] + k_{-1} + k_2)[ES] = 0. \quad (\text{VII.3})$$

Din ecuația VII.3, concentrația intermediarului este evaluată în modul următor:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}. \quad (\text{VII.4})$$

Viteza reacției enzimice (viteza de formare a produsului  $P$ ) se evaluează din etapa a doua din schema VII.1. conform cineticii de ordinul 1:

$$W = k_2[ES] \quad . \quad (\text{VII.5})$$

Substituind valoarea  $[ES]$  din ecuația VIII.4. în VII.5, se obține:

$$W = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]_0} \quad . \quad (\text{VII.6})$$

Pentru exprimarea vitezei inițiale de reacție poate fi neglijată micșorarea concentrației substratului în timp, și atunci viteza de reacție inițială, conform schemei VII.1, este exprimată de relația:

$$W_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_m + [S]_0} \quad , \quad (\text{VII.7})$$

unde  $K_m$  reprezintă constanta Michaelis ( $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ ) care este egală cu concentrația substratului,

la care viteza reacției enzimatică este de două ori mai mică decât valoarea maximă a acesteia.

În cazul în care  $[S]_0 \gg K_m$ , relația (VII.7) se transformă în:

$$W = W_{\max} = k_2[E]_0 \quad . \quad (\text{VII.7.a})$$

Deci, determinând experimental valoarea  $W_{\max}$ , din relația (VII.7.a) poate fi calculată valoarea constantei de viteză  $k_2$ :

$$k_2 = \frac{W_{\max}}{[E]_0} \quad . \quad (\text{VII.7.b})$$

Ținând cont de ecuația (VII.7.a), relația (VII.7) poate fi scrisă astfel:

$$W_0 = \frac{W_{\max}[S]_0}{K_m + [S]_0} \quad (\text{VII.7.c})$$

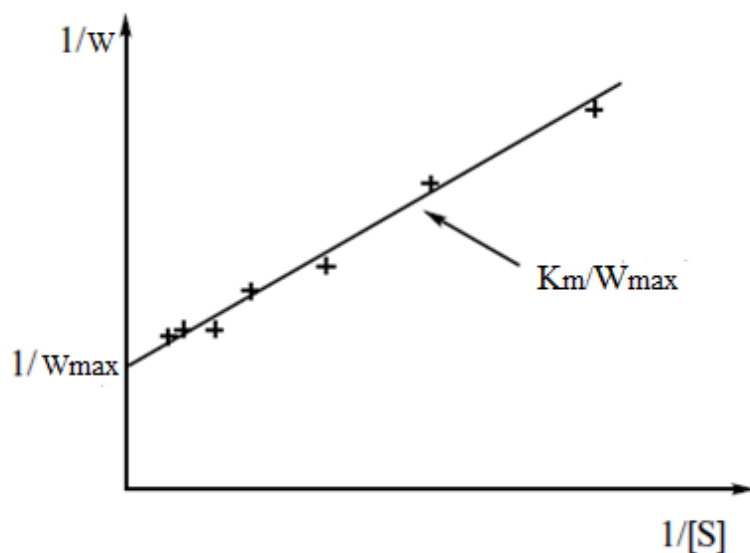
Această relație poate fi adusă la forma liniarizată prin inversarea sa, astfel încât se poate scrie ecuația Lanuiver-Berk:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{K_m}{W_{\max}[S]_0} \quad . \quad (\text{VII.8})$$

În baza acestei ecuații pot fi determinate valorile  $K_m$  și  $W_{\max}$  prin metoda grafică, construind în baza datelor experimentale dependența  $\frac{1}{W_0} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$ . Extrapolând dreapta obținută la axa

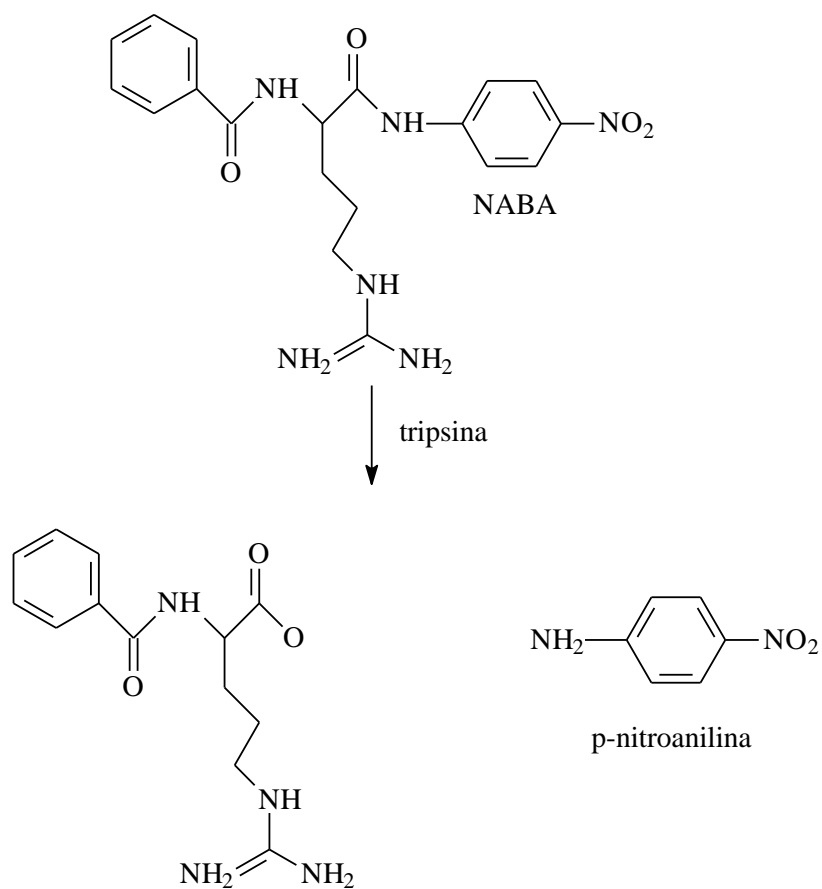
ordonatelor, se determină valoarea  $W_{\max}$ , iar din panta dreptei se determină  $K_m$  ( $\text{tg } \alpha = \frac{K_m}{W_{\max}}$ ), de unde

$$K_m = W_{\max} \cdot \text{tg } \alpha \quad - \text{Fig. VII.2}.$$



**Fig. VII.2.** Determinarea vitezei maxime a reacției enzimatice și a  $K_m$

Revenind la reacția enzimatică de hidroliză a p-nitroanilid N-benzoil-L-argininei în prezența tripsinei unul dintre produșii de reacție este p-nitroanilina [42]:



Deoarece p – nitroanilina poate fi determinată prin metoda spectrofotometrică ( $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon_{410} = 0,88 \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$ ), iar ceilalți componenți ai reacției sunt incolori, în studiul cineticii acestei reacții se aplică metoda spectrofotometrică descrisă în lucrarea 1.

## **Partea experimentală**

### **Modul de lucru**

**Utilajul și reactivii:** celulă termostată pentru studiul cinetic al reacțiilor chimice (fig. V.2); spectrofotometru *UV-Vis*; *pH*-metru; cronometru; soluție de p-nitroanilid N-benzoil-L-arginină ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ); tripsină (0,5 mg); soluții de *HCl* de concentrații 0,01 *n* și 0,001 *n*; soluție tampon (*pH* = 8,2).

**Modul de preparare a soluției de enzimă.** 0,5 mg de tripsină se dizolvă în 4,5 ml de soluție de *HCl* de concentrație 0,001 *n* ( $[E]_0 = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ). Soluția obținută se păstrează la rece.

**Modul de preparare a soluției de substrat.** 43,5 mg de p-nitroanilid N-benzoil-L-arginină (NABA) se dizolvă într-un ml de dimetilsulfoxid, după care se adaugă la agitare și încălzire la baia de apă ( $T = 303 - 313 \text{ K}$ ) 99 ml de soluție tampon (*pH* = 8,2). Soluția se prepară înainte de a începe experiența. Soluția de NABA se păstrează nu mai mult de 24 de ore la temperatura de 303-313 *K* (la răcire, NABA se precipită). Soluția obținută conține ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) de substrat.

**Modul de preparare a soluției tampon.** Într-un balon cotat de 250 ml se dizolvă 1,512 g de tris-oximetilamino-metan și 0,555 g de *CaCl*<sub>2</sub> în apă bidistilată, *pH*-ul soluției obținute se aduce până la 8,2 cu ajutorul soluției de *HCl* cu concentrația de 0,01 *n*.

### **I. Determinarea vitezei de reacție**

În vasul de reacție se introduc succesiv 3,1 ml de substrat și 26,9 ml de soluție tampon. Apoi se pune în funcție termostatul (temperatura de la 298 *K* până la 308 *K* indicată de profesor). După 7-10 minute (necesare pentru termostatarea amestecului de reacție), în mediul de reacție se introduce 1 ml soluție de tripsină ( $[E]_0 = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) și, concomitent, se pune în funcțiune cronometrul. Momentul introducerii tripsinei se consideră drept începutul reacției. Timp de 10-12 minute de la începutul reacției, la fiecare 2 minute, din amestecul reactant se iau probe de soluție care se introduc în cuva spectrofotometrică și se determină absorbanta la  $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$ . După determinarea valorii absorbantei proba se introduce înapoi în mediul de reacție. Drept soluție de comparație se utilizează amestecul ce conține substrat (3,1 ml), soluție tampon (26,9 ml) și 1 ml de *HCl* de concentrație 0,001 *n* care se ia în locul tripsinei.

Datele experimentale se introduc în tabel (tabelul VII.1) și în baza lor se construiește dependența  $A = f(t)$ . În cazul cercetat, concentrația substratului în mediul de reacție constituie  $[S]_0 = 1 \cdot$

$10^{-4} \text{ mol/l}$ . Concentrația substratului poate fi variată în intervalul  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ - $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Viteza reacției enzimatică se determină cu ajutorul relației V.10, în care  $\Delta A_{410}$  reprezintă variația absorbanței soluției în intervalul de timp  $\Delta t$ ;  $\varepsilon_{410}$  – coeficientul molar de extincție a p-nitroanilinei la lungimea de undă maximă,  $l/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ;  $l$  – grosimea cuvei,  $\text{cm}$ .

Din figura  $W_t = f(t)$ , prin extrapolarea dreptei obținute la  $t = 0$ , se determină valoarea inițială a vitezei de reacție  $W_0$ . Datele experimentale și calcule se introduc în tabelul VII.1.

## II. Determinarea vitezei maxime de reacție $W_{\max}$ și a constantelor $K_m$ și $k_2$

Prin modul descris în punctul I se determină valorile  $W_0$  pentru 8 concentrații inițiale diferite ale substratului (concentrațiile substratului sunt încadrate în limita  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ - $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ; volumul soluție de substrat introdusă variază între 3,1 ml și 24,8 ml).

Concentrația enzimei în toate cazurile se menține constantă –  $7,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$  (1 ml). Datele experimentale obținute se introduc în tabelele VII.1. și VII.2. Se prezintă graficele  $W_0 = f([S]_0)$  și  $1/W_0 = f(1/[S]_0)$ , din care se determină  $W_{\max}$  și  $K_m$ , iar  $k_2$  se calculează din expresia (VII.7.b). Datele experimentale și calcule se introduc în tabelul VII.2.

### Forma de prezentare a rezultatelor

**Tabelul VII.1.** Viteza de reacție

... ml S de concentrație inițială de ... mol/l;

... ml E de concentrație inițială de ... mol/l;

... ml de soluție tampon;

$T = \dots K$ ;

$l = \dots \text{ cm}$ .

$t, s$	$A$	$\Delta A/\Delta t$	$W_t = \frac{\Delta A_{410}}{\Delta t \cdot \varepsilon_{410} \cdot l},$ $\text{mol/l}$	$W_0, \text{mol/l}\cdot\text{s}$

**Tabelul VII.2.** Viteza maximă de reacție

$[S]_0, \text{mol/l}$	
$1/[S]_0, \text{mol/l}$	
$W_0, \text{mol/l}\cdot\text{s}$	
$1/W_0$	

$W_{\max} = \dots$  ;

$K_m = \dots$  ;

$k_2 = \dots$  .

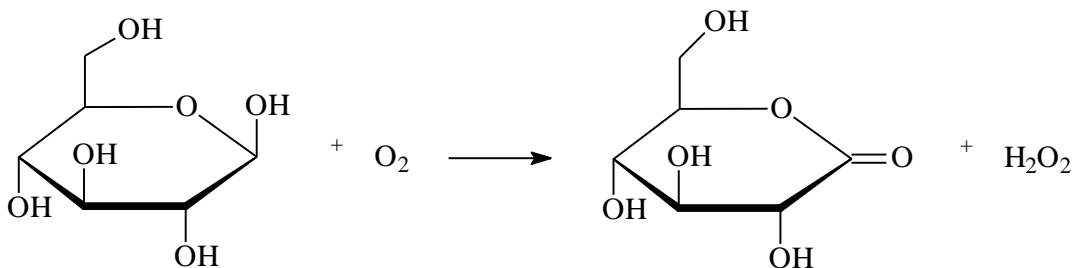
## Lucrarea VIII. Determinarea specificității glucoxidazei și cineticii reacției de oxidare a glucozei în prezența oxigenului

**Scopul lucrării:** Determinarea specificității glucoxidazei și a vitezei reacției de oxidare a glucozei,  $W_{max}$ , a constantei Michaelis,  $K_m$ .

### Notiuni teoretice

Enzimele ca catalizatori naturali ai multiplelor procese care decurg în celulă vie posedă proprietățile unice, printre care, în primul rând, se enumeră chemo-, regio- și stereospecificitate în raport cu substrat  $S$  și produs  $P$ . Anume stereospecificitatea biocatalizatorului față de substrat (transformarea  $D$ - sau  $L$ -izomerului) și de produs, în care cantitatea unuia din izomeri poate atinge practic 99 %, este una din diferențele principale și din avantajele catalizei enzimatice în comparație cu cataliza omogenă și eterogenă. Datorită acestei proprietăți enzimele se utilizează în chimia analitică pentru determinarea selectivă a compusului necesar într-un sistem policomponent. De exemplu, glucoxidaza se utilizează pentru determinarea conținutului glucozei în sânge (plasmă, serum) la bolnavii cu diabet zaharat [43, 44].

Glucoxidaza catalizează reacția de oxidare a  $\beta$ - $D$ -glucozei cu oxigenul din aer la temperaturi apropiate cu temperatura camerei conform reacției [45]:



Schema VIII.1

Molecula enzimei  $E$  cu masa moleculară de 150 000 Dalton are o structură terțială și constă din 2 sau din 4 subunități în dependență de proveniență (bacterii, mucegaiuri). Este o flavoenzimă care conține doi moli de flavinadeninucleotid ( $FAD^+$ ) ca grupare prostetică/mol enzimă, utilizând flavinele și oxigenul molecular ca acceptor de hidrogen. Încă din 1957 se știe că glucoxidaza are efecte benefice în maturizarea făinii și în îmbunătățirea calității produselor de panificație. Preparatele comerciale se obțin din *Aspergillus niger* (SUA), *Penicillium amagasakiense* (Japonia), *Penicillium vitale* (Rusia) [46].



Reacția enzimatică decurge conform „ping-pong” mecanismului, adică succesiv prin adiția glucozei, apoi a oxigenului fără formarea compusului complex triplu enzimă-glucoză-oxigen [47]. La prima etapă are loc oxidarea glucozei de coferment. Prin formarea legăturilor covalente în aductul  $FAD^+$ – Glucoza are loc transferul a doi electroni (doi atomi de hidrogen) între glucoză și grupare flavinică. La etapa a doua are loc descompunerea compusului substrat-enzimă cu formarea produsului final *D*-glucono-1,5-lacton și formei reduse a enzimei  $FAD\cdot H_2/GO$ . La ultima etapă are loc oxidarea formei reduse cu oxigenul din aer în starea inițială  $FAD^+/GO$  și eliminarea peroxidului de hidrogen ca al doilea produs.

Reacția generală pentru cinetica staționară în modul simplificat se descrie prin ecuația următoare:

$$\frac{[E]}{W} = K_1 + \frac{K_2}{[GU]} + \frac{K_3}{[O_2]}, \quad (\text{VIII.1})$$

unde  $[E]$  – concentrația enzimei;  $W$  – viteza reacției enzimaticice;  $K_1, K_2, K_3$  – constantele de viteză, care se calculează din constantele de viteză a etapelor elementare.

### **Partea experimentală**

**Aparate și reactivi**: Spectrofotometru *UV-Vis*; *pH*-metru; micropipete automate de 5 (10, 20)  $\mu$ l; pipetă automatizată cu volumul 200  $\mu$ l; un șir de glucide; molidatul de sodiu – 9 %; *NaOH* – soluție; *KI*; soluția de glucozoxidază (se păstrează la rece).

### **Modul de lucru**

#### **VIII.1. Prepararea soluțiilor**

1. Prepararea soluției-tampon cu concentrația 0,05 *M* cu *pH*=6. *PH*-metru se calibrează utilizând soluția standard cu *pH*= 6,86 la 25 °C. Apoi 1,71 g de fosfat potasiu se dizolvă în 200 ml de apă. Se ajustează *pH*-ul soluției obținute cu ajutorul soluției de *NaOH*. Volumul soluției obținute se transferă în vasul cotate de 250 ml și se aduce până la cotă.
2. Prepararea soluției de *KI* (soluția trebuie să fie pregătită nemijlocit până la experiență și se utilizează imediat). 0,83 g de *KI* se dizolvă în 8 ml de soluție–tampon cu *pH*=6, se introduc 2 ml soluție de molidat de sodiu de 9 % și se amestecă.
3. Prepararea soluțiilor de glucide. Se prepară soluțiile glucidelor de 10 %. Pentru aceasta, 0,5 g de zaharoză se dizolvă în 5 ml de soluție-tampon preparată în punctul 1.
4. Prepararea soluției de *D*-glucoză. Se prepară soluția de 10 %. Pentru aceasta, 1g de *D*-glucoză se dizolvă în 10 ml soluție-tampon și se așteaptă 2 ore până la mutarotația ei cu formarea soluției de  $\beta$ -*D*-glucoza.

#### **VIII.2. Cinetica reacției enzimaticice în prezența glucidelor diferite**

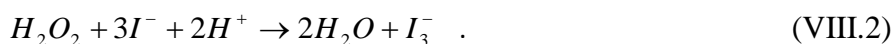
Se utilizează soluțiile 1-3. În cuvă de cuarț cu grosimea de 1 cm se introduce:

- 0,4 ml soluție de zaharoză de 10 %;
- 0,5 ml soluție KI preparată în p. VIII.1;
- 1,1 ml soluție-tampon cu  $pH=6,0$ .

Pentru determinarea specificității enzimei se utilizează un șir de glucide ( glucoza, mannoza, galactoza) și se compară vitezele reacției enzimatică în prezența substratelor date. Determinarea vitezelor de reacție se efectuează nemijlocit în cuva spectrofotometrului. Pentru aceasta se amestecă reagenții preparați în prealabil (KI, soluția de glucid, soluție-tampon), se termostatează până la temperatura dorită. Apoi începe reacția: se adaugă o alicvotă de enzimă (5-10  $\mu l$ ) și la agitare intensă se înscrie curba cinetică. Înregistrarea se efectuează timp de 1-5 min în dependență de cantitatea enzimei utilizate. Fiecare experiment se repetă de 2-4 ori pentru reproducerea rezultatelor.

Volumul total al soluției în cuvă este de 2 ml, iar concentrația zaharozei devine egală cu 2%. Soluția se termostatează timp de 5-10 minute la temperatura de 25 °C. Cu ajutorul pipetei automatizate se introduc 5 sau 10  $\mu l$  soluție de enzimă, se agită intens și se înregistrează curba ( $2860\text{ cm}^{-1}$ ) în timpul de 2-4 minute.

Determinarea concentrației de peroxid de hidrogen se realizează cu reactivul KI conform reacției:



Ca rezultat al reacției se obține ionul  $I_3^-$ , care posedă coeficientul de extincție  $\varepsilon = 2,5 \cdot 10^4\text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  și punctul maxim de absorbție la lungimea de undă 350 nm. Rezultatele se introduc în tabelul VIII.1.

**Tabelul VIII.1. Vitezele inițiale ale reacțiilor și activitatea relativă, %**

Substrat	W inițială ( $\mu\text{mol } H_2O_2 \text{ } 1 \text{ min}/1\mu\text{l soluție GO}$ )	Activitatea relativă, %
$\beta$ -D-glucoza		<b>100</b>

În urma rezultatelor obținute se fac concluziile despre specificitatea de acțiune a glucooxidazei.

### **VIII.3. Determinarea parametrilor cineticii reacției de oxidare enzimatică ai glucozei cu oxigen în prezența glucozoxidazei**

În condițiile date, la concentrația constantă a oxigenului în soluție reacția dată decurge conform mecanismului Michaelis-Menten (a se vedea VII, ecuația VII.7.c). Pentru determinarea

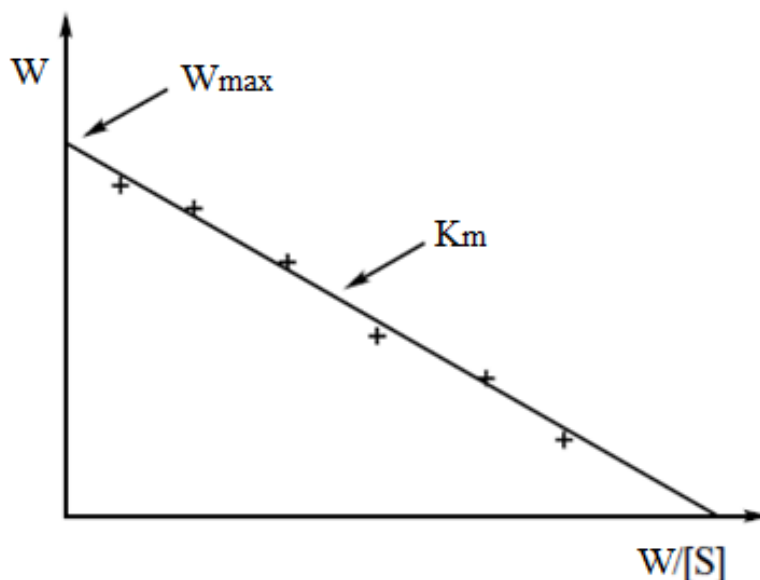
parametrilor cinetici se utilizează soluțiile 1, 2, 4, preparate în p.VIII.1. Modul de lucru este identic cu p. VIII.2, iar în cuva spectrofotometrului se introduce 0,5 ml de soluție de KI, apoi soluție de 10 % glucoză și soluție tampon cu pH=6 în următoarele proporții:

Vgluc, $\mu l$	10	20	30	40	50	60	70
Vsol-tampon, ml	1,5	1,5	1,45	1,4	1,3	1,1	0,5

După înregistrarea curbelor cinetice se determină viteza inițială de oxidare a glucozei, care este egală cu viteza de formare a peroxidului de hidrogen, la fel ca în p.VII.2. Se desenează figura de dependență a vitezei inițiale  $W_0$ , exprimată în  $\mu mol$  de peroxid de hidrogen format într-un minut/ $1\mu l$  soluție de enzimă în funcție de concentrația inițială a substratului,  $mol/l$ . Prelucrarea datelor experimentale se realizează în mod grafic folosind coordonatele Lanuiver-Berc ( $1/W_0 = f(1/[S]_0)$ -ecuația VII.8.) și Cornish-Bouden ( $W_0 = f(W_0/[S]_0)$ ):

$$W_0 = W_{max} - K_m \times \frac{W_0}{[S]_0}. \quad (\text{VIII.3})$$

În baza ecuației VIII.3 pot fi determinate valorile  $K_m$  și  $W_{max}$  prin metoda grafică. Extrapolând dreapta obținută la axa ordonatelor, se determină valoarea  $W_{max}$ , iar din panta drepte se determină  $K_m$  ( $tg \alpha = K_m$ ).



**Fig. VIII.1.** Determinarea constantei Michaelis folosind coordonatele Lanuiver-Berc

## Bibliografie

1. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. *Физическая химия*. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010, 1032 с.
2. Крупнова Т.Г., Сухарёв Ю.И. *Аналитическая химия: Учебное пособие по лабораторным работам*. – Челябинск: Изд. ЮурГУ, 2004, с. 40-48.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. *Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. – Ленинград: «Химия», 1972, с. 186-190.
4. Munteanu S.A. *Lucrări practice la termodinamica chimică. Îndrumar metodic*. – Chişinău: USM, 1994, p. 59-60.
5. Vjerrum J. *Metal-ammine formation in aqueous solution*. – Copenhagen: Haase, 1941.
6. Rossotti F.J.C., Rossotti, H. *The Determination of Stability Constants*. McGraw-Hill, 1961.
7. Шарнин В.А. *Термодинамика реакций образования аминных и карбоксилатных комплексов в водно-органических растворителях*. Автореф. дисс. докт. хим. наук. – Кишинёв: 1996. – 20с.
8. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добриян М.А., Даценко В.В., Пшеничная С.В. Процесс химического растворения меди в аммиачных растворах. // В: *Вестник Харьковского ун-та*. 2006, № 731. Химия. Вып. 14 (37), с. 230-238.
9. Sharma R. J., Sharma R., Bala R, Salas J. M., Quiros M. Second sphere coordination complexes via hydrogen bonding: Synthesis, spectroscopic characterisation of [trans-Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]CdX<sub>4</sub> (X=Br or I) and single crystal X-ray structure determination of [trans-Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]CdBr<sub>4</sub>. // In: *Journal of Molecular Structure*, 2006, vol. 794, p. 342-344.
10. Jolly W.L. *Encounters in Experimental Chemistry*. – Harcourt, Brace and Jovanovich. New York, 1972.
11. Saim Özkar *Preparatory Problems 43rd International Chemistry Olympiad.-Middle East Technical University. Problem 31 Preparation of trans-dichlorobis(ethylenediamine)-cobalt(III)chloride and kinetics of its acid hydrolysis*, p. 87.
12. Isac V., Hurduc N. *Chimie fizică. CINETICĂ CHIMICĂ ŞI CATALIZĂ*. – Chişinău: Ştiinţa, 1994, p. 46-48.
13. Isac V., Hurduc N. *Chimie fizică. CINETICĂ CHIMICĂ ŞI CATALIZĂ*. – Chişinău: Ştiinţa, 1994, p. 100-104.
14. *Kinetics of the oxidation of ascorbic acid by hexacyanoferrate(III) ion. The effect of sodium nitrate on the reaction rate*. Department of Chemistry .- 5.311 Introductory Chemical Experimentation, Massachusetts Inst.
15. Mehrotra U.S., Agrawal M.C., Mushran S.P.// *J. Phys. Chem.*, 1969.- vol. 73, p. 1996-1999.
16. Sime, R.J. *Physical Chemistry: Methods, Techniques, and Experiments*. – Saunders College Publishing: Philadelphia, PE, 1990, p.-628-640.

17. Майкл П.Д., Ведерников А. *Тренировочные задачи 44-й Международной химической олимпиады. Задача 32. Кинетика окисления феррицианидом аскорбиновой кислоты.* – США, 21-30 июля, 2012, с.67.
18. Fenton H.J.H. Oxidation of tarttric acid in presence or iron // In: *J. Chem. Soc*, 1894.-vol. 65. p. 899.
19. Prousek J. Fenton reaction after a century // *Chem. Lisy*, 1995.- vol.89, p. 11-21.
20. Sîciov A., Isac V.. *Cataliza moleculară. Partea I. Cataliza omogenă prin combinațiile coordinative ale metalelor de tranziție.* – Chişinău, 1997, 96p.
21. Сычев А.Я., Исак В.Г. *Гомогенный катализ соединениями железа.* – Кишинёв: Штиинца, 1988, 216с.
22. Сычев А.Я., Исак В.Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и окисления органических субстратов.// *Успехи химии*, 1995.- т.64, № 12, с.1183- 1209.
23. Hideyuki Katsumata, Syunya Koike, Satoshi Kaneco, Tohru Suzuki, Kiyohisa Ohta. Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light // In: *Journal of Environmental Sciences* , 2010, no. 22(9), p. 1455–1461.
24. Sundararaman T.R., Ramamurthi V., Partha N. Decolorization and COD Removal of Reactive Yellow 16 by Fenton Oxidation and Comparison of Dye Removal with Photo Fenton and Sono Fenton Process//*Modern Applied Science*, 2009, Vol. 3, No. 8, p.15-22.
25. Kuo.W.G. Decolorizing Dye waste water with Fenton’s Reagent // In: *Water Res.*, 1992.-vol.26, no.7, p. 881- 886.
26. Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk, V.V. Decolourization azodye solutions by Fenton’s oxidation. // In: *Water Res.*, 1995.-no.29(9), p. 2206-2210.
27. Muruganandham.M, Swamination.M. *Decolorisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton oxidation technology //Dyes Pigments*, 2004, vol. 63, p.315-321.
28. Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V., Decolourization azodye solutions by Fenton’s oxidation// *Water Res*, 1995, no. 29 (9), p. 2206-2210.
29. Duca Gh., Skurlatov Iu. ş.a. *Chimie ecologică.* – Chişinău: CE USM, 2003, 303p.
30. Neamţu M., Simiceanu I., Kettrup A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in wastewater by advansed oxidation process.//*Analele Ştiinţifice ale Universităţii „Al. I. Cuza”*. Seria Chimie. Iaşi, 2000, vol. VIII, nr.1, p. 163-170.
31. Аникина Ж.О. *Каталитическое окисление альдегидов ферропероксидными системами.* Дисс. канд. хим. наук. – Кишинёв: 1997, 146с.
32. Isac V., Hurdac N. *Chimie fizică. CINETICĂ CHIMICĂ ŞI CATALIZĂ.* – Chişinău: Ştiinţa, 1994, p. 463-466; p. 474-485.

33. Belousov B.P. *A Periodic Reaction and Its Mechanism*. Sbornik Referatov po Radiatsionni Meditsine. – Moscow: Medgiz, 1958, p. 145.
34. Zhabotinskii A.M. *Периодические окислительные реакции в жидкой фазе*. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1964, no.157(2), p. 392-393.
35. Shakhashiri B.Z. *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*. University of Wisconsin Press, Madison, WI., 1992, vol. II, p. 248–256.
36. Szalai Istvan, Szalai Istvan Briggs–Rauscher Reaction with 1,4-Cyclohexanedione Substrate.// *Z. Phys. Chem*, 2006, no. 220(8), p. 1071-1082.
37. Cervellati R., Höner K., Stanley D., Furrow C., Neddens and S. Costa. The Briggs–Rauscher Reaction as a Test to Measure the Activity of Antioxidants. // In: *Helvetica Chimica Acta*, 2001, no.84(12), p. 3533-3547.
38. Cervellati R., Renzulli C., Guerra M.C. and Speroni E., Evaluation of Antioxidant Activity of Some Natural Polyphenolic Compounds Using the Briggs–Rauscher Reaction Method.// In: *J. Agric. Food Chem*, 2002, no.50(26), p. 7504-7509.
39. Tsunematsu H., Imamura T., Makisumi S. Kinetics of hydrolysis of Na-benzoyl-p-guanidino-L-phenylalanine p-nitroanilide by trypsin.// In: *J. Biochem*, 1983, no.94(1), p.1238.
40. Beynon, R.J.; Bond, J.S. *Proteolytic Enzymes: a Practical Approach*. Oxford: Oxford University Press, 1989.
41. Isac V., Hurduc N. *Chimie fizică. CINETICĂ CHIMICĂ ȘI CATALIZĂ*. – Chișinău: Știința, 1994, p. 356-361; p. 522-525.
42. Johnson, A., Gautham, N., Pattabhi V. *Biochim. Biophys. Acta*, 1999, no.1435, p. 7–21.
43. Odebunimi E.O., Owulude S.O. Kinetic and thermodynamic studies of glucose oxidase catalysed oxidation reaction of glucose.// In: *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, no.11(4), p. 95 – 100. Full-text available online at [www.bioline.org.br/ja](http://www.bioline.org.br/ja).
44. Julio Raba and Horacio A. Mottola. Glucose Oxidase as an Analytical Reagent.// In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1995, no.25(1), p. 1-42.
45. Coulthard C.E., Michaelis R., Short W.F., Sykes G. // In: *Biochem. J*, 1945, vol.39(1), p. 24–36.
46. Keilin D., Hartree E.F. Specificity of glucose oxidase (notatin).// In: *Biochem J.*, 1952, no. 50(3), p. 331-41.
47. Broom W.A., Coulthard C.E., Gurd M.R., Sharpe M.E. Some pharmacological and chemotherapeutic properties of notatin. // In: *Br J Pharmacol Chemother*, 1946.-no.1(4), p. 225–233.

**Tatiana ISAC-GUȚUL, Elena TUTOVAN**

# **Lucrări practice la cataliza moleculară**

Îndrumar metodic

Redactare: Nina Croitoru

Asistență computerizată:

Bun de tipar . Formatul . Coli de tipar . Comanda 88. Tirajul 50 ex.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM

str. Al. Mateevici. 60, Chișinău, MD 2009