

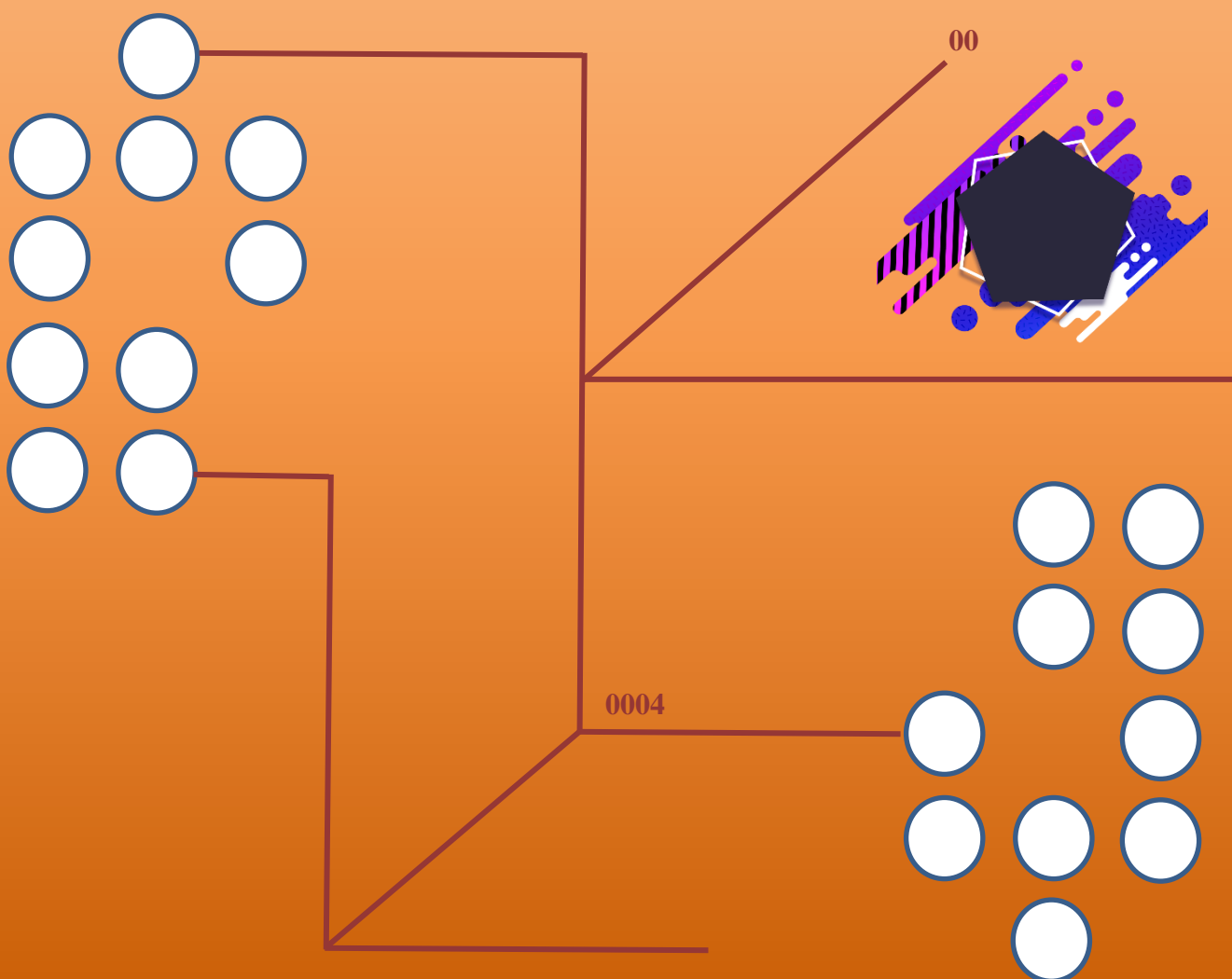


UMFT
Universitatea de
Medicină și Farmacie
„Victor Babeș”
din Timișoara

FLORIN BORCAN
CARMEN TOMOROGA

ADRIANA VIOLETA LEDEȚI
DENISA-LAURA CÎRCIOBĂN

TEHNICI DE ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ



MANUALE

Editura “Victor Babeș”
Timișoara, 2020



**FLORIN BORCAN
ADRIANA VIOLETA LEDEȚI
CARMEN TOMOROGA
DENISA-LAURA CÎRCIOBAN**

TEHNICI DE ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ

**EDITURA VICTOR BABEȘ
TIMIȘOARA
2020**

Editura „Victor Babeș”

Piața Eftimie Murgu 2, cam. 316, 300041 Timișoara

Tel./ Fax 0256 495 210

e-mail: evb@umft.ro

www.umft.ro/editura

Director general: Prof. univ. emerit dr. Dan V. Poenaru

Colecția: MANUALE

Coordonator colecție: Prof. univ. dr. Sorin Eugen Boia

Referent științific: Prof. univ. dr. Cristina A. Dehelean

Indicativ CNCSIS: 324

© 2020 Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate.

Reproducerea parțială sau integrală a textului, pe orice suport, fără acordul scris al autorilor este interzisă și se va sancționa conform legilor în vigoare.

ISBN 978-606-786-199-0

**Editura “Victor Babeș”
Timișoara, 2020**



CUPRINS

CUVÂNT ÎNAINTE	5
----------------------	---

I. NOTE DE CURS

1. Analiza calitativă și cantitativă	7
2. Analiza calitativă anorganică. Grupele analitice de cationi	18
3. Analiza calitativă anorganică. Identificarea anionilor	24
4. Analiza elementară a compușilor organici. Formula procentuală, brută și moleculară ...	29
5. Introducere în chimia analitică cantitativă. Prelucrarea datelor experimentale	34
6. Titrimetria acido-bazică. Punctul de echivalență. Aplicații	44
7. Metode spectrofotometrice de analiză. Generalități	55
8. Spectrofotometria UV-Viz, IR	61
9. Metode termice de analiză. Introducere	68
10. Analiza termogravimetrică și calorimetrică diferențială	75
11. Metode cromatografice de separare și analiză. Principii generale	82
12. Cromatografia în strat subțire	88
13. Cromatografia lichidă și de gaze	94

II. LUCRĂRI PRACTICE

14. Protecția muncii în laboratorul de chimie	102
15. Materiale și aparatură de laborator	109
16. Tehnici și operații fundamentale	112
17. Recoltarea și păstrarea probelor. Tipuri de probe în analiza calitativă	117
18. Referatul lucrării de laborator	119
19. Observarea proprietăților fizice ale unei probe necunoscute	122

20. Identificarea cationilor în flacără	124
21. Identificarea cationilor și anionilor dintr-un amestec complex	126
22. Prepararea unei soluții de KOH ~0,1N și determinarea concentrației reale a acesteia	129
23. Identificarea unor substanțe pe baza spectrelor UV-Viz, IR și de masă	132
24. Identificarea picurilor unei termograme	135
25. Separarea componentelor unui amestec prin cromatografie în strat subțire	138
26. Electroforeza unui amestec de substanțe active	141
Bibliografie	144

CUVÂNT ÎNAINTE

MOTTO:

„Când ești bolnav, natura te obligă la cunoaștere; te pomenești că știi fără voia ta. Totul ți se dezvăluie indiscret, căci tainele și-au pierdut pudoarea în știința involuntară care e boala”.

Emil CIORAN

Progresul tuturor științelor, apariția altora noi, la granița dintre cele consacrate, determină o restrângere a celor existente, iar extinderea preocupărilor de natură analitică și solicitările crescânde exercitate asupra acestui domeniu așează Chimia analitică la loc de frunte în sfera obținerii de informații valoroase, absolut necesare progresului propriu, progresului altor științe și progresului în general.

Chimia analitică s-a dezvoltat ca ramură a chimiei, care cercetează și aplică metodele chimice, fizico-chimice și instrumentale de analiză pentru studiul materiei, dobândind astfel un rol important în dezvoltarea modernă a științei în general și a chimiei în special.

În prezent, calea cea mai bună pentru învățarea chimiei analitice pare a fi stabilirea locului acestei discipline la începutul studiilor universitare, cu un conținut care să ofere studenților cunoștințe concrete din domeniu. Volumul redus care este programat pentru predare și exersare în laborator impune o densitate maximă de informație ce trebuie expusă logic și sistematic.

Având în vedere și aceste probleme considerăm că pentru o bună pregătire în domeniul chimiei analitice trebuie să existe, pentru cei care se pregătesc, posibilitatea consultării unor surse bibliografice cât mai accesibile și diverse. Această lucrare poate fi de ajutor atât celor care se formează în domeniu sau domenii adiacente și formatorilor lor, cât și celor care au o formare de specialitate în chimie, farmacie, medicină, chimie alimentară, biologie.

Cartea a fost scrisă pentru a veni în sprijinul celor care se pregătesc pentru a deveni asistenți de farmacie, pentru cursul de chimie analitică, pentru a-i face, în primul rând, să înțeleagă și să-și însușească mai ușor și mai bine principiile fundamentale întâlnite în metodele de analiză chimică, și, în al doilea rând, pentru a-i ajuta să-și formeze metode și deprinderi practice fără de care determinările experimentale rămân fără valoare.

Lucrarea cuprinde, în partea de început, studiul electroliților și soluțiilor de electroliți, teoriile acido-bazice în mediu apos. Sunt expuse cunoștințe despre reacțiile de echilibru, reacțiile totale acido-bazice de neutralizare, reacțiile de precipitare, redox și de chelatizare. Urmează informații din analiza calitativă anorganică, principii generale, prezentarea grupelor analitice de cationi și anioni, reactivii de grupă, separarea și identificarea lor prin reacții specifice. Analiza elementală a compușilor organici, aflarea formulei procentuale, brute și moleculare sunt descrise înainte de a se face introducerea în chimia analitică cantitativă și prelucrarea datelor experimentale. Un capitol separat este acordat titrimetriei acido-bazice și noțiunilor aferente urmat de capitole care

se referă la spectrofotometrie, la metode termice de analiză și metode cromatografice. Sunt prezentate metodele de separare și principiile comune pentru toate procedeele cromatografice, începând cu cromatografia pe coloană, cromatografia plană, cromatografia de gaze sau prin schimb ionic.

O parte importantă a cărții este dedicată lucrărilor de laborator. Prin aceasta, noi ne propunem ca studenții:

- să își însușească operațiile de bază în laboratorul de analiză calitativă, corelând noțiunile teoretice cu condițiile practice de efectuare a lucrărilor, precum și cu aptitudinile practice dobândite în cadrul lucrărilor practice de laborator;

- să înțeleagă și să-și însușească principalele caracteristici ale ionilor și principalele reacții utilizate în chimia analitică;

- să dobândească cunoștințe necesare interpretării rezultatelor obținute în determinările efectuate cu ajutorul schemelor de separare;

- să dobândească deprinderi cu privire la metodele de separare și de identificare a cationilor și anionilor de interes farmaceutic;

- să fie capabili să desfășoare o analiză fizico-chimică și să interpreteze statistic rezultatele obținute.

Am încercat să dăm lucrării forma și conținutul adecvat situației chimiei în învățământul actual, dar în același timp să contribuie la dezvoltarea gândirii științifice a studenților, la formarea unor deprinderi de muncă intelectuală, să ofere posibilitatea operaționalizării cunoștințelor, a aplicării lor în situații noi, să formeze deprinderi practice, să dezvolte spiritul de observație.

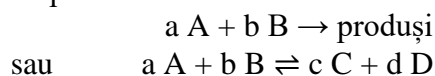
iunie 2020

Autorii

1. Analiza calitativă și cantitativă

Reacții în mediu umed

Reacțiile chimice sunt transformări ale unor substanțe în altele cu proprietăți noi, diferite de cele ale substanțelor inițiale. Înțelegerea reacțiilor chimice este fundamentală pentru a putea dezvolta și aplica metode moderne de analiză, chimice și fizice, și pentru a realiza separări sau măsurări. Schematic, o reacție poate fi reprezentată astfel:



În prima situație este reprezentată o reacție ireversibilă, iar în a doua o reacție reversibilă.

Reacțiile chimice pot fi clasificate în multe moduri, în funcție de criteriul ales. Din punct de vedere al mediului în care au loc, reacțiile pot fi: a) reacții în mediu gazos; b) reacții în mediu lichid; c) reacții în mediu solid. Cele mai multe reacții au loc în mediu lichid, mai precis în soluții apoase, apa fiind un solvent ieftin și bun pentru foarte multe substanțe. Pentru a putea fi folosită în chimia analitică, o reacție trebuie să îndeplinească câteva condiții și anume: a) să fie stoechiometrică ca pe baza ei să se poată determina cantitățile de substanțe analizate; b) să aibă loc rapid; c) să fie cantitativă, adică cel puțin 99,90 % din reactanți să se transforme în produși și d) să permită o metodă convenabilă prin care se poate preciza momentul când reacția este completă. Exemple de reacții în mediu umed care îndeplinesc aceste condiții sunt numeroase și ele vor fi întâlnite pe parcursul celor ce urmează.

Teoria disocierii electrolitice

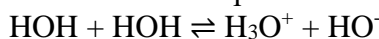
Electroliti sunt particulele care transportă curentul electric prin intermediul ionilor. Disocierea electrolitică presupune un proces de punere în libertate a ionilor într-un mediu ionizant. La dizolvarea unui electrolit oarecare ($B_m A_n$) într-un solvent, acesta se disociază în ioni, într-o măsură mai mare sau mai mică, în funcție de natura sa chimică și în funcție de caracterul ionizant al solventului. Procesul este reversibil și, făcând abstracție de disocierea în trepte, poate fi scris astfel:



Gradul de ionizare sau de disociere reprezintă partea ionizată dintr-un mol, sau numărul de molecule ionizate raportat la numărul total de molecule și se notează cu λ . Procentul de ionizare, sau de disociere, este $100 \cdot \lambda$ și se notează $\lambda\%$. În general, apa se consideră a fi un compus nedisociat, unul dintre dielectricii tipici. S-a constatat experimental că apa cea mai pură conduce curentul electric, chiar dacă într-o măsură foarte redusă. Conductibilitatea specifică a apei depinde de temperatură. Valorile conductibilității și dependența conductibilității de temperatură se explică prin disocierea ionică a apei, care se desfășoară conform ecuației reacției de ionizare:



Protonul nu se poate afla în soluție în stare liberă, fapt dovedit de constanta reacției de hidratare a acestuia, care are valoarea de 10^{146} indicând un echilibru total deplasat în sensul formării ionului hidroniu, H_3O^+ , și confirmat de măsurători spectrale. Protonul se hidratează, astfel:



O substanță care disociază în ioni de hidrogen este denumită disprotidă, deci apa este un disprotid, dar apa poate și să primească ioni de hidrogen și din această cauză este un emprotid, așadar apa (și alte lichide) este un compus amfiprotolitic sau protolitic. Aplicând legea acțiunii

maselor echilibrului descris de ecuația de mai sus și folosind concentrațiile în locul activităților (ele fiind egale în apa pură, nu și în soluțiile apoase ale electroliților), constanta de echilibru se poate scrie:

$$K = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]^2}$$

Deoarece gradul de disociere al apei este foarte mic, concentrația apei rămasă nedisociată se poate considera constantă ($55,5 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, la 25 °C) și atunci:

$$K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

notăm $K \cdot [H_2O]^2 = K_{H_2O}$ și rezultă:

$$K_{H_2O} = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

produs care este constant la temperatură constantă și care este denumit produsul ionic al apei. Produsul ionic al apei are valoarea $1,00 \cdot 10^{-14}$, la temperatura de 22 °C. K_{H_2O} nu reprezintă o constantă de aciditate, cum este K pentru echilibrul ionizării apei și între cele două există relația: $K_{H_2O} = K \cdot 55,5$. Constanta de aciditate a apei poate fi calculată din $K = \frac{K_{H_2O}}{55,5}$, și pentru temperatura de 22 °C, $K = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{55,5} = 1,801 \cdot 10^{-16}$. Produsul ionic al apei poate fi măsurat prin diferite metode, de exemplu metode de conductibilitate sau metode potențimetrice, și are valori care depind de temperatură. Valoarea produsului ionic al apei, respectiv concentrația ionilor hidroniu, crește cu creșterea temperaturii. În apa pură concentrația (activitatea) ionilor de hidrogen este egală cu concentrația (activitatea) ionilor hidroxil și egală cu $10^{-7} \frac{\text{ion-g}}{\text{dm}^3}$, la 22 °C.

În toate procesele tehnice și biologice, care au loc în soluții apoase sau în dizolvanți analogi apei, ionii de hidrogen au o mare importanță și de aceea activitatea (concentrația) lor trebuie bine cunoscută.

Teoria disociației electrolitice a fost aplicată la acizi și baze (S. Arrhenius, 1887, W. Ostwald și alții după 1890). Conform acestei teorii, acizii sunt substanțele care, în soluție apoasă, formează ioni de hidrogen, H^+ , iar bazele, în soluție apoasă, formează ioni hidroxil, HO^- . În absența apei, acizii și bazele sunt considerate molecule neutre, nedisociate. Cauzele disocierii la dizolvarea în apă nu sunt explicate satisfăcător prin această teorie. Limitele acestei teorii și dezvoltarea cercetării au condus la o altă teorie, teoria transferului de protoni (J.N. Brønsted, T.N. Lowry, 1923), conform căreia „acizii sunt substanțe capabile de a ceda protoni, iar bazele sunt substanțe capabile de a accepta protoni”, rezumând proprietatea acidă sau bazică doar la transferul de protoni, fără a admite disocierea acestora. Acizii și bazele sunt definiți de ecuația reacției:



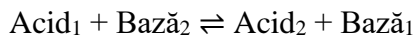
și poartă numele de „conjugate”. În conformitate cu această ecuație, una și aceeași substanță poate avea comportare acidă sau bazică, în funcție de mediul în care există și de faptul că cedează sau acceptă protoni. Asemenea substanțe se numesc amfoliți. Constanta de echilibru a unei reacții redată de ecuația de mai sus se numește constantă de aciditate, K_a și are expresia:

$$K_a = [\text{proton}] \frac{[\text{Bază}]}{[\text{Acid}]}$$

iar constanta de echilibru a reacției inverse se numește constantă de bazicitate, K_b și are expresia:

$$K_b = \frac{1}{[\text{proton}]} \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Bază}]}$$

Așa cum s-a precizat, protonul nu poate exista liber în soluție apoasă, prin urmare protonul eliberat de un acid este fixat de către o bază și invers, iar reacția care are loc este o reacție acido-bazică, sau o reacție protolitică, ce se poate scrie astfel:



Constanta protolitică a unei astfel de reacții este dată de expresia:

$$K_p = \frac{[\text{Acid}_2] \cdot [\text{Bază}_1]}{[\text{Acid}_1] \cdot [\text{Bază}_2]}$$

Constanta protolitică este produsul dintre constanta de aciditate a acidului 1 și constanta de bazicitate a bazei 2:

$$K_p = K_{\text{Acid}_1} \cdot K_{\text{Bază}_2}$$

Teoria transferului de protoni nu se limitează numai la reacțiile din mediu apos admițând transferul protonului și în solvenți neapoși.

În majoritatea cazurilor concentrația ionilor de hidrogen (hidroniu) este foarte mică și se exprimă prin numere cu multe zecimale, implicând calcule incomode. Din această cauză este mult mai practic să se exprime concentrația ionilor hidroniu dintr-o soluție apoasă în formă logaritmică. Logaritmul zecimal, cu semn schimbat, al concentrației ionilor de hidrogen (hidroniu) din soluție, a fost denumit exponent al concentrației ionilor de hidrogen (hidroniu) sau pH (Sørensen, 1909).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Calculul pH-ului când se cunoaște concentrația ionilor hidroniu și invers, calculul concentrației ionilor hidroniu când se cunoaște pH-ul se face astfel: dacă într-o soluție $[\text{H}_3\text{O}^+] = a \cdot 10^n$, $\text{pH} = -n - \log a$. Concret, dacă $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-4}$, $\text{pH} = 4 - \log 2 = 4 - 0,301 = 3,699$. Dacă o soluție are $\text{pH} = 9,26$, atunci $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,26} = 10^{-(10-0,74)} = 10^{0,74} \cdot 10^{-10} = 5,495 \cdot 10^{-10}$.

Analog cu definirea noțiunii de pH se poate defini o altă mărime, pOH-ul:

$$\text{pOH} = -\log [\text{HO}^-] = \log \frac{1}{[\text{HO}^-]}$$

Logaritmând relația $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$ obținem: $-\log K_{\text{H}_2\text{O}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{HO}^-]$. La 22 °C, $K_{\text{H}_2\text{O}}$ are valoarea de 10^{-14} , rezultă că $14 = \text{pH} + \text{pOH}$, sau $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

O soluție apoasă este neutră atunci când concentrația ionilor hidroniu este egală cu concentrația ionilor hidroxil:

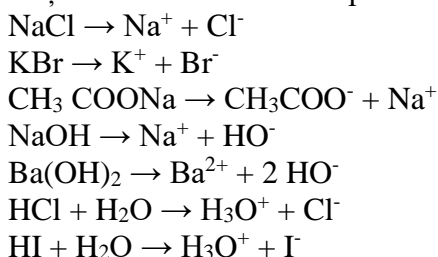
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \frac{\text{ion-g}}{\text{dm}^3}$$

Deci, punctul neutru, în soluții apoase, este la $\text{pH} = 7$, la temperatura de 22 °C. Soluțiile care au, la această temperatură, $\text{pH} < 7$ sunt acide, iar soluțiile care au $\text{pH} > 7$ sunt bazice. Dacă pH-ul unei soluții scade cu o unitate concentrația ionilor hidroniu din acea soluție crește cu factorul 10. La temperatura corpului omenesc, de 37 °C, produsul ionic al apei are valoarea $K_{\text{H}_2\text{O}} = 3,13 \cdot 10^{-14}$. Punctul neutru la această temperatură este la $\text{pH} = 6,75$. Lichidele din mediu intern al organismului uman sunt slab bazice. Sângele are $\text{pH} = 7,36$ (la 25 °C). Dacă pH-ul sângelui scade sub 7 apare starea de comă, iar dacă depășește valoarea 7,8 apare tetania (contractia involuntară a mușchilor). Sucul intestinal are $\text{pH} \cong 8$; sucul gastric este puternic acid, $\text{pH} = 1,7$, urina are pH-ul cuprins între 4,5 și 8 în funcție de alimentație, valoarea considerată normală fiind de $\text{pH} = 6,2$. Consumul de carne conduce la un pH acid, pe când consumul de legume la un pH bazic al acesteia. De-a lungul tubului digestiv pH-ul ia valorile de 6,5 – 7,5 în salivă, 1,5 – 2,5 în suc gastric, 7,36 în sânge, 8 în suc pancreatic, 7 – 8 în bilă și 4,5 – 8 în urină. Produsele cosmetice au pH-ul între 4 și 5,5, iar șamponul are pH-ul de 6,7.

Ionizarea electroliților uzuali

Electroliții sunt substanțe care conduc curentul electric în stare topită sau în soluție, aceștia purtând numele de conductori ionici. În electroliți, curentul electric este transportat prin ioni, care reprezintă atomi sau grupe de atomi purtând sarcini electrice. Ionii sunt puși în libertate atunci când substanța este topită (se distruge rețeaua cristalină) sau când este dizolvată. Electroliții sunt o vastă clasă de substanțe care cuprind sărurile, acizii și bazele.

Electroliții pot fi împărțiți în două clase: electroliți tari, la care conductibilitatea este mare chiar în soluție concentrată și nu variază decât puțin cu concentrația, deci sunt aproape total ionizați, și electroliți slabi, la care conductibilitatea este mică în soluție concentrată și crește mult prin diluarea soluției. Din categoria electroliților tari fac parte toate sărurile solubile, hidroxizii solubili ai metalelor și acizii minerali. Exemple de electroliți tari și ionii formați de către aceștia:



Din categoria electroliților slabi fac parte acizii organici, unii acizi anorganici, amoniacul și derivații organici ai lui.



Nomenclatura ionilor

Ionii sunt particule cu una sau mai multe sarcini electrice, de același fel sau diferite. Exemple: Na^+ ; Al^{3+} ; Cl^- ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; PO_4^{3-} ; $\text{H}_3\text{N}^+\text{-R-COO}^-$. Așa cum se poate observa, ionii pot fi monoatomici sau poliatomici.

Ionii care au sarcină electrică pozitivă se numesc cationi, ionii care au sarcină electrică negativă se numesc anioni, iar ionii care au ambele tipuri de sarcini se numesc amfioni sau ioni bipolari. Denumirea individuală a acestora este specifică. Astfel, denumirea cationilor metalelor se face cu numele metalului respectiv. Exemplu: Na^+ este ionul (cationul) de sodiu; K^+ este ionul (cationul) de potasiu; Ba^{2+} este ionul (cationul) de bariu. În cazul metalelor cu valență variabilă se precizează valența sau numărul sarcinilor. Exemplu: Fe^{2+} este ionul (cationul) de fier(II) sau ionul de fier(2+), Fe^{3+} este ionul de fier(III) sau ionul de fier(3+). Unii cationi au nume specifice. Exemplu: H_3O^+ este ionul (cationul) hidroniu; NH_4^+ este ionul (cationul) de amoniu; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ este ionul (cationul) de dimetilamoniu. Denumirea anionilor proveniți din hidracizi se face înlocuind sufixul „hidric” din numele acidului cu sufixul „ură”. Exemplu: Cl^- clor + ură = clorură (de la clor+hidric); S^{2-} sulfură (de la sulfhidric); NC^- cianură (de la cianhidric); Br^- bromură; I^- iodură. Denumirea anionilor proveniți de la oxiacizi se face adăugând la numele nemetalului din oxiacid sufixul „at” pentru starea de oxidare superioară și sufixul „it” pentru starea de oxidare inferioară. Exemplu: SO_4^{2-} sulf + at = sulfat; SO_3^{2-} sulf + it = sulfit; ClO_3^- clorat; ClO_2^- clorit. Denumirea anionilor proveniți de la acizii organici se face cu sufixul „at” în locul sufixului „ic” din numele acidului. Exemplu: CH_3COO^- acet+at (de la acet+ic); $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ benzoat (de la benzoic). Unii anioni au nume specific: HO^- este ionul (anionul) hidroxil; $\text{H}_3\text{N}^+\text{-R-COO}^-$ este amfionul unui aminoacid.

Legea acțiunii maselor

Reacțiile chimice pot decurge în ambele sensuri. Astfel, în anumite condiții reactanții se transformă în produși, în condiții diferite produșii reacționează regenerând substanțele inițiale, aceste reacții numindu-se reacții reversibile. Reacțiile reversibile decurg în ambele sensuri până la stabilirea unui echilibru chimic când viteza reacției directe este egală cu viteza reacției inverse. Cunoașterea compoziției amestecului de substanțe la echilibru este importantă din punct de vedere practic, fiindcă permite prevederea randamentului reacțiilor. Compoziția amestecului la echilibru este determinată de trei factori variabili: 1) concentrațiile inițiale ale reactanților; 2) temperatura; 3) presiunea. Presiunea are influență doar în cazul în care volumul (numărul de moli al) reactanților diferă de cel al produșilor. Modificarea unuia dintre acești factori conduce la deplasarea echilibrului chimic. Principiul lui Le Chatelier spune că: dacă se modifică unul dintre factorii care determină echilibrul chimic, echilibrul se deplasează în sensul în care modificarea factorului este diminuată. Adică, dacă se mărește concentrația uneia dintre substanțele componente, echilibrul se deplasează în sensul în care se consumă această substanță; dacă se mărește temperatura echilibrul se deplasează în sensul reacției endoterme, iar dacă se mărește presiunea echilibrul se deplasează în sensul reacției care conduce la formarea unui număr mai mic de moli de gaz. Concentrațiile la echilibru sunt determinate de concentrațiile inițiale ale reactanților. În 1867 Guldberg și Waage formulează legea acțiunii maselor, conform căreia, la temperatură constantă, raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților este constant. Pentru o reacție de tipul: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ expresia constantei de echilibru este:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

În această expresie K_c este constanta de echilibru în funcție de concentrație. $[A]$, $[B]$, $[C]$ și $[D]$ sunt concentrațiile de echilibru ale substanțelor exprimate în $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, iar a , b , c , d reprezintă coeficienții stoechiometrici ai acestora. Dacă reacția are loc între substanțe aflate în stare gazoasă constanta de echilibru se exprimă în funcție de presiunile parțiale ale componentelor:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

în care P_A , P_B , P_C , P_D sunt presiunile parțiale ale compușilor A , B , C , D .

În cazul echilibrelor în fază gazoasă, fără variația numărului de moli, oricare ar fi modul de exprimare al constantei de echilibru, ea are aceeași valoare numerică. În cazul echilibrelor în fază gazoasă, cu variația numărului de moli, presiunea totală, P , intră în expresia legii maselor și varierea ei modifică compoziția amestecului la echilibru, constanta de echilibru rămânând neschimbată, dacă temperatura este constantă.

Produsul de solubilitate

La dizolvarea unei substanțe greu solubile după un timp se atinge starea de echilibru, când soluția formată este saturată, la o temperatură dată. Dizolvarea nu încetează, ci la suprafața de contact dintre soluție și substanța solidă, numărul de particule care se rup din rețeaua cristalină este egal cu numărul de particule care se leagă în rețea. Dacă notăm cu BA sarea puțin solubilă, în soluția saturată există echilibrul: $(BA)_s \rightleftharpoons (BA)_l \rightleftharpoons B^+ + A^-$. Aplicând legea acțiunii maselor, constanta de echilibru are forma: $K = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]}$. Cum $[BA]$ poate fi considerată constantă se poate scrie $K[BA] = [B^+][A^-] = P_s$. Produsul de solubilitate (P_s) este produsul concentrațiilor ionilor unei sări în soluție saturată. La o anumită temperatură valoarea produsului de solubilitate este

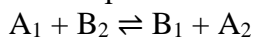
constantă. Produsul de solubilitate permite stabilirea unor condiții optime pentru formarea și dizolvarea precipitatelor cum sunt temperatura, concentrația agentului de precipitare, compoziția solventului, pH-ul și concentrația sării inerte. Din valoarea produsului de solubilitate se poate calcula solubilitatea compusului în prezența sau în absența ionilor străini sau a ionilor de hidrogen, în prezența sau în absența excesului de agent de precipitare, în prezența sau în absența unor agenți de complexare, ori a unor procese redox.

Pentru un echilibru de tipul $(BA)_s \rightleftharpoons (BA)_l \rightleftharpoons B^+ + A^-$, solubilitatea, notată cu S și exprimată în $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, este $S = [B^+] = [A^-]$, iar relația între solubilitate și produs de solubilitate este $P_s = [B^+]^2 = [A^-]^2 = S^2$, sau $S = \sqrt{P_s}$, din care se poate calcula concentrația ionilor electrolitului, în $\frac{\text{ion-g}}{\text{dm}^3}$, $[B^+] = [A^-] = \sqrt{P_s}$. O substanță chimică precipită atunci când produsul concentrațiilor ionilor ei, exprimat în $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, depășește valoarea produsului de solubilitate. Atunci când produsul concentrațiilor ionilor nu atinge valoarea produsului de solubilitate electrolitul nu precipită, iar în prezența fazei solide aceasta trece în soluție.

Reacții acido-bazice

Acizii și bazele au fost definiți în mai multe feluri, dar două sunt teoriile mai răspândite în definirea acizilor și bazelor: teoria protolitică și teoria electronică. Teoria protolitică definește acizii ca fiind speciile care cedează protoni, se deprotonează, iar bazele ca fiind speciile care acceptă protoni, se protonează, având ca mediu de disociere apa. Acizii și bazele pot fi specii neutre, cationice sau anionice. Amfoliții sunt substanțele care se comportă atât ca acizi cât și ca baze în funcție de partenerul de reacție.

Referirile următoare se vor face numai la acizii definiți de teoria protolitică. Pentru ca acidul să cedeze protonul trebuie să existe o bază care să-l accepte, deci permanent există un cuplu acido-bazic conjugat. Reacțiile cu transfer de protoni se numesc reacții protolitice. Într-o reacție protolitică transferul protonului între două cupluri acido-bazice conjugate are loc între acidul mai tare al unui cuplu și baza mai tare a celuilalt cuplu:



Speciile complet protonate, respectiv complet deprotonate, sunt acizii și bazele protice, iar speciile parțial deprotonate, sau parțial protonate sunt amfoliții acido-bazici. Acizii și bazele se diferențiază prin tăria lor. Tăria relativă a acizilor și bazelor se prezintă în mediu apos. Caracterul acid al unei soluții apoase este dat de concentrația în ioni H_3O^+ , simplificat H^+ , și se exprimă prin pH-ul ei, iar caracterul bazic este dat de concentrația ionilor hidroxil, exprimată prin pOH:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H^+] = -\log [H_3O^+] & \text{pOH} &= -\log [HO^-] \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \end{aligned}$$

Soluțiile care au pH-ul mai mic decât 7 (0 – 6,99) au caracter acid, iar cele care au pH-ul mai mare decât 7 (7,01 – 14) au caracter bazic. Acizii tari și bazele tari sunt total ionizați în apă, în soluții diluate, în care concentrația molară este mai mică decât 1. Există posibilitatea unor valori negative pentru pH ceea ce înseamnă o concentrație a ionilor hidroniu mai mare decât 1 M, dar practic acest lucru nu se petrece deoarece soluțiile foarte concentrate de acizi tari nu disociază complet. Acizii și bazele tari disociază în apă, în mod virtual, în proporție de 100 %. În apă sunt acizi tari: acidul percloric, acidul clorhidric, acidul bromhidric, acidul iodhidric, acidul azotic, acidul sulfuric (mai ales în prima treaptă de ionizare) și acizii sulfonici. În apă sunt baze tari hidroxizii metalelor alcaline, hidroxizii metalelor alcalino-pământoase care în prima treaptă de ionizare disociază total și bazele de tetraalchilamoniu de tip $[R_4N]OH$.

În funcție de tăria lor, între acizi și baze pot avea loc reacții astfel: a) acid tare + bază tare; b) acid tare + bază slabă; c) acid slab + bază tare și d) acid slab + bază slabă.

a) Reacții între acizi tari și baze tari

În soluție apoasă acizii tari, ca și bazele tari, sunt total ionizați. Un acid tare notat HA se găsește în soluție apoasă sub formă de H_3O^+ și A^- , iar o bază tare notată BOH, sub formă de B^+ și HO^- . Reacția care are loc poate fi reprezentată prin ecuația:



Cationul B^+ și anionul A^- sunt specii care nu au suferit nicio modificare, reacția având loc numai între ceilalți ioni, se poate scrie:



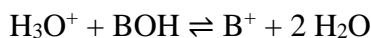
și reprezintă procesul de neutralizare. Exemplu: reacția dintre HCl și NaOH se poate scrie astfel:



Dacă unei cantități de acid tare i se adaugă exact cantitatea de bază tare necesară neutralizării integrale a acidului atunci mediul rezultat va fi neutru, având pH-ul = 7. Practic acest lucru este greu de realizat și cantitatea de bază adăugată este ori mai mică ori mai mare decât cea strict necesară, de aceea pentru a sesiza cât mai bine momentul de pH = 7, sau foarte aproape de 7, se folosesc indicatorii. Indicatorii sunt substanțe care își modifică proprietățile (culoarea, fluorescența, solubilitatea) în funcție de caracterul acid sau bazic al soluției, adică în funcție de valoarea pH-ului. O reacție se consideră practic cantitativă atunci când specia de determinat este transformată în conjugata sa în procent de, cel puțin, 99,90 %, corespunzător cantității echivalente de titrant adăugat.

b) Reacții între acizi tari și baze slabe

Ecuația reacției se poate scrie astfel:



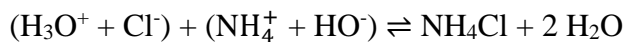
iar expresia constantei de echilibru este:

$$K = \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

și se vede că:

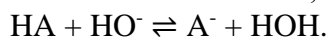
$$K = \frac{1}{K_h} = \frac{K_b}{K_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Valoarea constantei de echilibru este cu atât mai mare și echilibrul cu atât mai mult deplasat spre formarea produșilor de reacție cu cât baza este mai tare. Exemplu: reacția dintre acidul clorhidric și hidroxidul de amoniu:

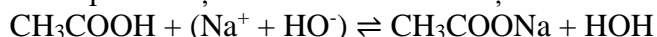


c) Reacții între acizi slabi și baze tari

Și în acest caz reacția de neutralizare este reversibilă, iar ecuația ei se poate scrie astfel:

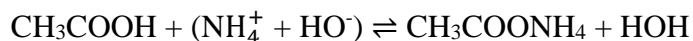


Din expresia constantei de echilibru $K = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{HO}^-]}$, se vede că, $K = \frac{1}{K_h} = \frac{K_a}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$, valoarea constantei de echilibru este cu atât mai mare și echilibrul este cu atât mai mult deplasat spre formarea produșilor de reacție cu cât acidul HA are o constantă de aciditate mai mare, adică cu cât el este un acid mai tare. Exemplu: reacția dintre acidul acetic și hidroxidul de sodiu:



d) Reacții între acizi slabi și baze slabe

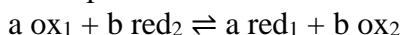
Folosind notațiile anterioare ecuația reacției se poate scrie: $\text{HA} + \text{BOH} \rightleftharpoons \text{BA} + \text{HOH}$
Exemplu: reacția dintre acid acetic și hidroxid de amoniu



Reacțiile acido-bazice sunt folosite în chimia analitică la titrări. Titrările acido-bazice au o gamă largă de aplicații în analiza multor probe industriale, biologice, farmaceutice și din alte domenii. Iată câteva exemple concrete de aplicații: determinarea conținutului de acid acetic din oțet, a sărurilor de amoniu, a nitriților, a azotului organic și anorganic din sânge, din cereale sau din îngrășăminte, a conținutului de carbonat de sodiu din soda de rufe, determinarea dioxidului de carbon, a dioxidului de sulf, a amoniacului din atmosferă, a anionului carbonat acid din tabletele antiacide, determinarea aminoacizilor, determinarea durezzații apei etc.

Reacții redox

Oxidarea a fost definită ca o cedare de electroni, iar reducerea ca o acceptare de electroni. În reacțiile la electrozi au loc oxidări la anod (polul pozitiv) sărac în electroni și prin urmare acceptor de electroni și reduceri la catod (polul negativ), donor de electroni. Orice oxidare este însoțită de o reducere. Când un reactant se oxidează, o cantitate echivalentă din alt reactant se reduce. Reactantul care se oxidează, cel care cedează electroni, este denumit agent reducător, iar reactantul care se reduce, cel care acceptă electroni, este denumit agent oxidant. Reacțiile redox cuprind două cupluri redox simple care pot fi redată astfel:



pentru care expresia constantei de echilibru este: $K_{\text{redox}} = \frac{[\text{red}_1]^a [\text{ox}_2]^b}{[\text{ox}_1]^a [\text{red}_2]^b}$, „a” și „b” sunt coeficienții stoichiometrici, ox_1 și ox_2 sunt formele oxidate, iar red_1 și red_2 sunt formele reduse ale sistemelor 1 și 2. Reactivitatea cuplurilor redox este cauzată de tendința de cedare sau de acceptare de electroni, care este cuantificată prin potențialul redox al sistemului. Potențialul redox (E) este diferența de potențial care se produce între un electrod inert și soluția care conține forma oxidată și forma redusă a sistemului redox. Potențialul standard (E^0), sau potențialul normal, este potențialul redox când activitatea (concentrația) formei oxidate este egală cu activitatea (concentrația) formei reduse, sau în cazul în care activitățile (concentrațiile) tuturor substanțelor participante la reacție sunt egale cu 1. Nernst a stabilit formula cu care se pot calcula potențialele redox:

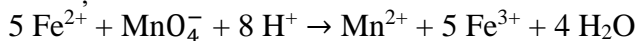
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

în care: E = potențialul redox măsurat în volți; E^0 = potențialul standard (volți); R = constanta gazelor perfecte (ideale) = $8,31434 \pm 0,00035$ J/K · mol; sau = $0,08206$ L · atm/K · mol; T = temperatura absolută în K; n = numărul electronilor transferați; F = un faraday, 96487 coulombi; ln = logaritmul natural; a_{ox} = activitatea formei oxidate; a_{red} = activitatea formei reduse. Dacă se introduc valorile constantelor și se trece la logaritmi zecimali, pentru temperatura de 22 °C, se obține:

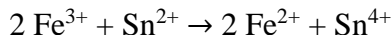
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Modificarea potențialului redox este dependentă de modificarea pH-ului, de formarea de complecși, de precipitare și de temperatură. Viteza reacțiilor redox este important să fie cunoscută pentru că sistemele redox care se desfășoară cu viteză redusă nu pot fi folosite în analiza chimică. Viteza unei reacții redox este influențată de următorii factori: a) natura speciilor participante la reacție; b) diferența dintre potențialele redox ale celor două sisteme; c) temperatură; d) concentrație; e) gradul de modificare a structurii reactanților; f) catalizatori. Reacțiile de oxido-reducere au o importanță deosebită în analiza volumetrică și cuprind procedee pentru determinări cantitative, realizate prin titrarea reducătorilor cu oxidanți și invers. Exemplu de titrare a unui

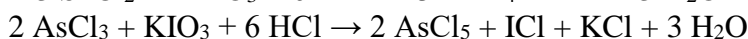
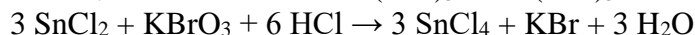
reducător cu un oxidant este reacția dintre ionii de fier divalent cu o soluție de permanganat de potasiu, conform ecuației reacției:



Titrare a unui oxidant, soluție de Fe^{3+} cu un reducător (soluție de Sn^{2+}), are loc conform ecuației reacției:



Cele mai folosite soluții de oxidanți sunt soluțiile de permanganat, dicromat, iod, ceriu, bromat, iodat pe baza cărora s-au dezvoltat permanganometria, dicromatometria, bromatometria, iodatometria, iodometria etc. Ecuațiile reacțiilor următoare stau la baza unor astfel de determinări, respectiv ale Fe(II), Sn(II), As(III):

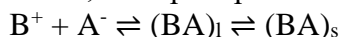


Punctul de echivalență în titrările redox poate fi sesizat chimic (vizual), folosind un indicator, sau fizico-chimic (instrumental).

Dintre titrările cu agenți reducători menționăm titrările cu soluții de iodură, de hidrazină (N_2H_4), de hidrochinonă ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$), tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) etc.

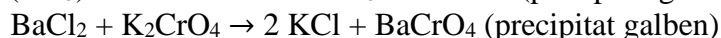
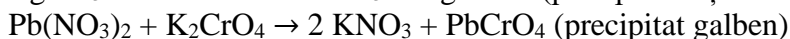
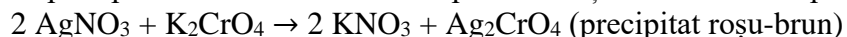
Reacții cu formare de precipitat

Reacția, prin care o substanță solubilă, este transformată într-un produs puțin solubil în mediul de reacție, produs care se numește precipitat, este o reacție de precipitare. Precipitarea unui electrolit se poate reprezenta simplu astfel, când precipitatul este în echilibru cu ionii săi:



Între ionii din soluție și precipitat (faza solidă) se stabilește un echilibru dinamic.

Precipitatul poate fi o substanță simplă, elementară, sau o substanță compusă de tip sare, combinație complexă, hidroxid etc. Cum nici un compus chimic nu este absolut insolubil rezultă că nici o reacție de precipitare nu este totală. Exemple de reacții cu formare de precipitate:

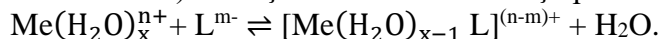


Precipitatul pe care-l obținem cu scopul de a fi folosit într-o determinare de tip gravimetric trebuie să fie greu solubil, să aibă compoziția bine definită și stabilă, ori să poată fi transformat într-un produs de compoziție stabilă, să aibă o mărime a particulelor adecvată pentru a fi ușor, rapid și complet filtrat, respectiv să permită o eliminare prin spălare practic totală a impurităților. Echilibrul reacției de precipitare poate fi deplasat când se acționează asupra precipitatului sau asupra ionilor din soluție și în funcție de modul în care vor fi modificate una sau alta dintre faze, echilibrul de precipitare se va deplasa spre formarea sau solubilizarea precipitatului. Produsul de solubilitate și solubilitatea precipitatelor au fost explicate anterior. Reacțiile cu formare de precipitate pot fi folosite la determinări prin titrare. Titrimetria bazată pe reacții de precipitare are foarte multe aplicații pentru determinarea anionilor și a cationilor. Pentru determinarea anionilor se folosesc soluțiile cationilor de argint, sub denumirea de argentometrie, soluțiile cationilor de bariu sau de plumb. Dintre cele mai folosite titrări de precipitare sunt titrarea ionilor halogenură (X^-) sau de tip pseudohalogenură (NC^- ; SCN^- ; HS^- ; RS^-) cu ioni de argint (Ag^+), ori a ionilor de argint cu ioni de halogenură sau pseudohalogenură, precum și titrarea ionilor SO_4^{2-} cu ioni de bariu

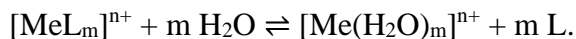
(Ba²⁺) ori a ionilor de bariu cu ioni sulfat. Exemplu: titrarea azotatului de argint cu clorură de sodiu, sau a clorurii de sodiu cu azotat de argint, pe baza reacției de precipitare: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$.

Reacții cu formare de combinații complexe

O combinația complexă este formată dintr-un atom (ion) central și liganzi, care pot fi ioni sau molecule neutre. Ca atom (ion) central poate fi orice element, dar metalele tranzitionale au tendință pronunțată de a forma complecși. Liganzii pot fi de la ioni monoatomici și până la compuși organici cu structuri complicate. De aceea, numărul combinațiilor complexe este foarte mare și în continuă creștere. Complecșii intervin în procese importante și variate, de la eliminarea durtății apei la separări de mare eficacitate, în cataliză sau în procese biologice. În reacția dintre AgNO_3 și HCl se formează AgCl , precipitat, care se dizolvă în amoniac (NH_3) formând combinația complexă denumită clorură de diammino-argint, conform ecuațiilor: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$; $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$. Ionul complex este ionul care are o parte sau toate pozițiile de coordinare ocupate prin interacțiuni de tip donator-acceptor, ionul central fiind acidul Lewis. În exemplul de mai sus ionul complex, cationul complex, este $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, iar ionul central este Ag^+ , moleculele de NH_3 fiind ligandul. Numărul de liganzi legați (coordinați) de ionul central se numește număr de coordinație (N.C.); în exemplul de mai sus N.C. = 2. Ionii metalici pot exista în stare necoordinată doar la temperaturi mari, în stare gazoasă; când sunt dizolvați se ocupă pozițiile coordinative și în jurul ionului metalic (și al anionului lui), respectiv se formează un înveliș de solvent, proces numit solvatare. Gradul de solvatare și numărul de molecule coordonate sunt determinate de tipul ionului metalic și de solvent. Reacția de formare a unui complex poate fi imaginată ca fiind reacția în care una sau mai multe molecule de solvent aflate în sfera coordinativă a ionului metalic, numit ion central, sunt înlocuite de molecule sau ioni numiți liganzi (agenți de complexare sau grupări coordinative). Ecuația unei astfel de reacții poate fi scrisă astfel:



Moleculele de apă rămase pot fi înlocuite succesiv de către liganzi. Echilibrele de complexare, în soluții apoase, decurg cu schimbarea de liganzi între speciile moleculare sau ionice complexe. Stabilitatea unui complex poate fi apreciată în măsura în care fiind dizolvat în apă, ligandul este înlocuit de moleculele apei, conservându-și numărul de coordinație, conform ecuației reacției:

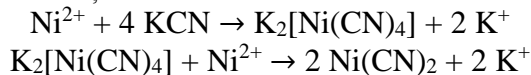


Echilibrul de complexare poate fi deplasat în sensul formării de complex nedisociat prin creșterea concentrației de ligand. Sustragerea a cel puțin unei specii rezultate din echilibrul de disociere provoacă deplasarea echilibrului în sensul disocierii complexului. Creșterea temperaturii este, de asemenea, un factor care conduce la disocierea complexului atunci când ligandul este volatil. Reacțiile cu formare de complecși pot fi grupate în: 1) reacții de formare în trepte a complecșilor și 2) reacții în care complexul nu se formează în trepte. La formarea în trepte a unui complex, înainte ca formarea primului complex să se fi terminat începe formarea celui de al doilea complex concomitent cu scăderea gradului de formare a primului complex și așa mai departe, doar formarea ultimului complex se realizează practic în întregime. Indicarea punctului de echivalență se poate face fie chimic, folosind indicatori, fie prin metode instrumentale, de tip potențiomtric, conductometric, amperometric, spectrofotometric etc. Un exemplu de formare a unui ion complex, anion complex, are loc în reacția dintre ioni iodură cu soluție ce conține ioni mercurici a cărei ecuație este: $4 \text{I}^- + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons [\text{HgI}_4]^{2-}$.

Un alt exemplu este în cazul determinării cianurilor prin reacția acestora cu ionii de argint conform ecuației: $2 \text{CN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Când toată cianura a fost transformată în complexul

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ excesul de ioni de argint vor precipita dicianoargentoatul de argint conform ecuației reacției: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Sărurile de nichel în soluție neutră formează cu soluție de cianură alcalină în exces, un complex, care se descompune cu excesul de sare de nichel și formează un precipitat verde-deschis de cianură de nichel. Ecuațiile reacțiilor care au loc sunt:



Cele mai „complexe” combinații complexe au și cationul și anionul ioni complecși. Exemplu: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, denumit Hexacianocromat(III) de hexaammincobalt(III).

În determinările bazate pe reacții în care complexul nu se formează în trepte avem de-a face cu complexometria sau chelatometria. Ca agenți de chelatizare se folosesc acizii aminopolicarboxilici și poliaminele. Acizii aminopolicarboxilici au primit denumirea de complexoni, iar complecșii interni pe care-i formează cu cationii se numesc complexonați. Din mulțimea de complexoni în chimia analitică se folosesc: a) acidul nitrilotriacetic, notat H_3X , denumit și complexon I, $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$; b) acidul etilendiaminotetraacetic, notat H_4Y , numit și complexon II, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Sarea sa disodică se mai numește și complexon III, EDTA; c) acidul 1,2-ciclohexandiaminotetraacetic, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, notat H_4T , folosit ca sare disodică sub denumirea de complexon IV; d) acidul dietilerdiaminotetraacetic, notat H_4D , cu formula $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ este folosit sub formă de sare disodică; e) acidul etilenglicol-bis-(aminoetiler)- N,N' -tetraacetic, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, notat cu H_4E , este folosit sub formă de sare disodică. Dintre complexonii menționați, complexonul III este cel mai folosit, iar complexonii I și IV au, de asemenea, importanță analitică. EDTA este folosit în reacții de determinare a aproape tuturor ionilor metalici, formând cu ei complecși stabili, și pentru mulți anioni.

Poliaminele sunt agenți de chelatizare foarte buni, dar nu sunt titranți universali pentru că formează complecși stabili numai cu ionii metalici care coordonează amoniacul. Din această grupă fac parte: etilendiamina, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, dietilentriamina, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, 1,3-diaminopropanul, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, 1,2,3-triaminopropanul, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, trietilentetramina, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, numită trien și tetraetilenpentamina, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, numită tetren. Cele mai folosite poliamine ca titranți sunt trietilentetramina și tetraetilenpentamina. Amoniaca nu se poate folosi ca titrant deoarece nu prezintă un punct de echivalență identificabil.

2. Analiza calitativă anorganică. Grupele analitice de cationi

Principii generale

În analiza calitativă a unei probe care conține substanțe necunoscute trebuie parcurse în ordine următoarele etape: a) luarea probei; b) analiza preliminară; c) dizolvarea; d) identificarea cationilor; e) identificarea anionilor; f) menționarea rezultatului. Proba pentru analiză trebuie să fie omogenă și trebuie împărțită astfel încât să existe o rezervă pentru o eventuală repetare a analizei sau a unor faze ale ei. Analiza preliminară oferă informații despre prezența / absența unor ioni, care trebuie confirmați prin reacții specifice. Analiza preliminară se face prin încălzire în tubușor, încălzire pe cărbune, colorația flăcării, formarea perlelor, încălzire cu acid sulfuric (diluat sau concentrat) sau încălzire cu amestec format din carbonat de sodiu și azotat de potasiu. Dizolvarea se face diferit în funcție de căutarea cationilor sau a anionilor. Substanțele care nu se dizolvă în apă, în acizi obișnuiți, respectiv apă regală, se trec în soluție prin dezagregare. După obținerea soluției se începe analiza propriu-zisă. La analiza cationilor prima dată se face controlul prezenței unei grupe prin reacții preliminare. Reactivul trebuie folosit în mic exces, precipitatele se spală și se prelucrează înainte de filtrare. Prezența fiecărui ion se verifică prin cel puțin două reacții de identificare. Apoi se trece la identificarea anionilor, iar atunci când identificarea tuturor este finalizată se formulează rezultatul analizei.

Prezentarea grupelor analitice. Reactivul de grupă

Cationii sunt împărțiți în cinci grupe analitice. Grupa I analitică cuprinde cationii: Ag^+ ; Hg_2^{2+} ; Pb^{2+} . Reactivul de grupă este acidul clorhidric. Grupa a II-a analitică cuprinde cationii: Hg_2^{2+} ; Pb^{2+} ; Bi^{3+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; As^{3+} ; As^{5+} ; Sb^{3+} ; Sb^{5+} ; Sn^{2+} ; Sn^{4+} . Reactivul de grupă este acidul sulfhidric. Grupa a III-a analitică cuprinde cationii: Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Mn^{2+} ; Zn^{2+} . Reactivul de grupă este sulfura de amoniu. Grupa a IV-a analitică cuprinde cationii: Ba^{2+} ; Sr^{2+} ; Ca^{2+} . Reactivul de grupă este carbonatul de amoniu. Grupa a V-a analitică cuprinde cationii: Mg^{2+} ; Na^+ ; K^+ ; NH_4^+ , fără reactiv de grupă.

Separarea cationilor dintr-o grupă prin reacții specifice

Separarea cationilor din grupa I

Se încălzește soluția și se adaugă HCl diluat până la precipitare completă, apoi se răcește și se filtrează. Filtratul conține ionii prezenți ai elementelor din celelalte grupe. Precipitatul care conține AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , se spală cu apă de câteva ori și apoi se fierbe cu apă și se filtrează la cald. Operația se repetă până când în filtrat nu mai există Pb^{2+} . După separarea Pb^{2+} se separă Ag^+ și Hg_2^{2+} .

Reacții specifice pentru Pb^{2+} : a) cu H_2SO_4 diluat formează un precipitat alb, $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$; b) cu KI rezultă PbI_2 galbenă: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2$; c) cu ditizona (difeniltiocarbazona) formează o colorație roșu-cărămiziu.

Reacții specifice pentru Ag^+ : a) cu soluția unei ioduri sau HI precipită iodura de argint, galben-deschis: $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}$; b) cu soluție de cromat de potasiu precipită cromatul de argint brun-roșiatic: $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$; c) în soluție amoniacală cu CH_2O formează Ag metalic ce se poate depune ca oglindă de argint.

Reacții specifice pentru Hg_2^{2+} : a) cu KI precipită Hg_2I_2 verde: $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2$; b) cu cromatul de potasiu, la fierbere, precipită Hg_2CrO_4 , roșu: $\text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}_2\text{CrO}_4$; c) cu soluție

clorhidrică de SnCl_2 , precipitatul alb de Hg_2Cl_2 depune Hg metalic, ca precipitat negru: $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Hg} + \text{Sn}^{4+}$.

Separarea cationilor din grupa a II-a

Soluția care trebuie să aibă pH-ul mai mic de 0,5 se încălzește la circa 60 °C și în ea se barbotează H_2S până la precipitarea completă a sulfurilor. Ioni menționați mai sus ca făcând parte din această grupă sunt împărțiți în două subgrupe: 1) subgrupa care conține ionii Hg^{2+} ; Pb^{2+} ; Bi^{3+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} (numită și a sulfobazelor) și subgrupa care conține ionii As^{3+} ; As^{5+} ; Sb^{3+} ; Sb^{5+} ; Sn^{2+} ; Sn^{4+} (numită și a sulfoacizilor). Este necesară separarea ionilor din cele două subgrupe atunci când sunt prezenți ioni din ambele subgrupe. Separarea sulfoacizilor de sulfobaze se face cu soluție NaOH 2N la încălzire. Dacă precipitatul se dizolvă integral, acesta a fost format numai din sulfoacizi.

Reacții specifice pentru Hg^{2+} : a) cu KI formează HgI_2 , roșie: $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{HgI}_2$; b) NaOH precipită HgO galben, solubil în acizi: $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$; c) cu soluție de K_2CrO_4 , în acetat de sodiu, formează un precipitat galben de HgCrO_4 : $\text{Hg}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{HgCrO}_4$. Alte reacții pentru Pb^{2+} : a) cu KOH formează un precipitat alb de Pb(OH)_2 , solubil în exces de reactiv: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Pb(OH)}_2$; b) cu K_2CrO_4 formează un precipitat galben solubil în acid azotic și hidroxid de potasiu; c) cu HCl formează la rece PbCl_2 care se dizolvă la fierbere în apă și recrystalizează prin răcire sub formă de foițe sau ace strălucitoare.

Reacții specifice pentru Bi^{3+} : a) cu NaOH precipită Bi(OH)_3 , $\text{Bi}^{3+} + 3 \text{HO}^- \rightarrow \text{Bi(OH)}_3$, alb, insolubil în exces de reactiv, ceea ce îl deosebește de Sb(OH)_3 și Sn(OH)_2 ; b) cu K_2CrO_4 precipită cromatul de bismutul, galben-portocaliu, solubil în acizi și insolubil în hidroxizi alcalini, ceea ce îl deosebește de PbCrO_4 : $2 \text{Bi}^{3+} + \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{BiO})_2\text{CrO}_4 + 4 \text{H}^+$; c) în soluție slab acidă, cu soluție de iodură alcalină formează BiI_3 , precipitat negru, solubil în benzen: $\text{Bi}^{3+} + 3 \text{I}^- \rightarrow \text{BiI}_3$.

Reacții specifice pentru Cu^{2+} : a) cu hidroxizii alcalini la rece formează hidroxid cupric albastru, care prin fierbere trece în oxid cupric, precipitat negru: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Cu(OH)}_2$; $\text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$; b) cu o soluție foarte diluată de NH_4OH formează un precipitat pulverulent verde de sulfat bazic de cupru, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, care se dizolvă extrem de ușor în exces de reactiv cu formarea unei soluții albastre-azurii care conține cationul: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (deosebire față de Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}); c) cu KI formează CuI_2 , precipitat negru, care se descompune imediat cu formare de CuI albă: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{CuI}_2$; $\text{CuI}_2 \rightarrow \text{CuI} + \text{I}$.

Reacții specifice pentru Cd^{2+} : a) cu hidroxizii alcalini formează un precipitat alb, amorf, insolubil în exces de reactiv: $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2$; b) cu NH_4OH formează un precipitat alb, gelatinos, solubil în exces de reactiv (deosebire față de Pb^{2+}), care conține cationul: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; c) cu soluție de cromat de potasiu formează un precipitat galben, de cromat de cadmiu, solubil în acizi minerali: $\text{Cd}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{CdCrO}_4$.

Presupunând că după tratarea cu soluție NaOH 2N și încălzire, urmată de dizolvarea integrală a precipitatului, am separat subgrupa sulfoacizilor, se poate trece la identificarea ionilor din această subgrupă.

Reacții specifice pentru arsenul cu N.O. = 3+: a) AgNO_3 precipită, în soluții neutre, arsenitul de argint galben, solubil în HNO_3 diluat și în amoniac: $\text{AsO}_3^{3-} + 3 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_3$; b) CuSO_4 cu soluție de arsenit, în mediu slab alcalin, precipită arsenitul acid de cupru, de culoare verde deschis (verdele lui Scheele): $\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{Cu}^{2+} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CuHAsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; c) cu clorură stanoasă soluția puternic acidă de arsenit, separă As metalic și se colorează în brun (Bettendorf): $2 \text{As}^{3+} + 3 \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{As} + 3 \text{Sn}^{4+}$.

Reacții specifice pentru arsenul cu N.O. = 5+: a) din soluțiile neutre ale arsenatilor alcalini, AgNO₃ precipită ortoarsenatul de argint, brun-roșiatic (față de Ag₃AsO₃ și Ag₃PO₄, care sunt galbene): $\text{AsO}_4^{3-} + 3 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_4$; b) MgCl₂ formează, în soluții amoniacale de arsenat, un precipitat alb-cristalin de ortoarsenat de magneziu și amoniu (diferit de As(III)): $\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_4\text{MgAsO}_4$; c) Ionul arsenat, în mediu puternic acid, oxidează KI la iod elementar și se reduce la ionul arsenit. Iodul se recunoaște cu amidon. $\text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$.

Reacții comune pentru arsenul cu N.O. = 3+ și pentru arsenul cu N.O. = 5+: a) Reacția Bettendorf: combinațiile de arsen sunt reduse la arsen metalic cu clorură stanoasă în mediu clorhidric puternic, conform ecuațiilor $\text{AsO}_3^{3-} + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{As}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$; b) Proba Marsh-Liebig, în care combinațiile de arsen sunt reduse, cu zinc în mediu acid (deci cu hidrogen în stare născândă), la AsH₃: $\text{As}_2\text{O}_5 + 16 \text{H} \rightarrow 2 \text{AsH}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_3 + 12 \text{H} \rightarrow 2 \text{AsH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, care prin încălzire formează arsen (oglinďă): $2 \text{AsH}_3 \rightarrow 2 \text{As} + 3 \text{H}_2$; c) combinațiile de arsen se reduc, în flacără reducătoare, la As metalic care se depune formând o pată neagră, solubilă în NaOCl (deosebire față stibiu).

Reacții specifice pentru stibiul cu N.O. = 3+: a) cu iodurile alcaline, în mediu slab acid, precipită SbI₃, galbenă, solubilă în HCl: $\text{Sb}^{3+} + 3 \text{I}^- \rightarrow \text{SbI}_3$; b) sărurile stibioase decolorează o soluție de iod, în prezență de bicarbonat: $\text{Sb}^{3+} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Sb}^{5+} + 2 \text{I}^-$; c) cu tiosulfatul de sodiu, la fierbere, sărurile stibioase precipită un amestec de sulfură și oxid de Sb(III), de culoare roșie intensă.

Reacții specifice pentru stibiul cu N.O. = 5+: a) cu bare sau plăci de zinc sau fier, stibiul metalic negru, spongios, este precipitat din soluțiile apoase ale combinațiilor stibice: $2 \text{Sb}^{5+} + 5 \text{Zn} \rightarrow 2 \text{Sb} + 5 \text{Zn}^{2+}$; b) combinațiile stibice sunt reduse la combinații stibioase cu KI, în mediu acid, formând iod elementar, care se separă îngălbenind soluția: $\text{Sb}^{5+} + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + \text{I}_2$; c) cu pirolgalol, soluțiile apoase, foarte slab acide, ale Sb⁵⁺, formează un precipitat alb, C₆H₃O₃Sb(OH)₂.

Reacții specifice pentru staniul cu N.O. = 2+: a) cu hidroxidul de amoniu precipită Sn(OH)₂, alb, gelatinos, greu solubil în exces de reactiv: $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_4^+$; b) cu clorura mercurică se precipită clorura mercurioasă, albă, din soluțiile clorhidrice de Sn²⁺: $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{4+} + 4 \text{Cl}^-$; c) combinațiile de Sn²⁺ reduc ionii ferici la ioni feroși, care cu dimetilglixima, în mediu amoniacal, formează un chelat roșu: $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+}$.

Reacții specifice pentru staniul cu N.O. = 4+: a) cu hidroxizii alcalini, sărurile stanice precipită hidroxidul stanic, alb, gelatinos: $\text{Sn}^{4+} + 4 \text{HO}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4$; b) sărurile clorhidrice de Sn(IV) formează cu reactivul cupferon (sarea de amoniu a fenilnitrozohidroxilaminei) un precipitat (cupferonatul de Sn⁴⁺); c) zincul, în HCl, reduce atât combinațiile de Sn²⁺, cât și cele de Sn⁴⁺, la staniu metalic sub formă de pulbere neagră-cenușie, spongioasă: $\text{Sn}^{4+} + 2 \text{Zn} \rightarrow \text{Sn} + 2 \text{Zn}^{2+}$.

Separarea cationilor din grupa a III-a

Separarea grupelor I și II s-a făcut în mediu acid, separarea, începând cu grupa a III-a se face în mediu bazic obținut prin utilizarea unui tampon amoniacal. În acest mediu prezența unor anioni împiedică separarea ionilor din grupa a III-a și de aceea înainte de a se trece la separarea grupei a III-a se identifică acești anioni și se trece la îndepărtarea lor. Elementele din această grupă precipită cu ionul de sulf, în mediu alcalin. Reactivul de grupă este sulfura de amoniu, (NH₄)₂S, iar precipitarea se face în prezență de NH₄OH. Unele dintre elementele grupei (Co, Ni, Mn, Zn, Fe) precipită ca sulfuri, iar altele precipită ca hidroxizi urmare a hidrolizei sulfurilor în mediu apos (Al, Cr).

Reacții specifice pentru Fe^{2+} : a) cu hidroxizi alcalini, în absența aerului, precipită hidroxidul feros, verde deschis: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$; b) cu fericianura de potasiu, în soluții neutre sau acide, formează un precipitat albastru închis (albastrul lui Turnbull): $3 \text{Fe}^{2+} + 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; c) cu ferocianura de potasiu, în absența aerului sau în prezența unui reducător, în soluții neutre sau acide, se formează un precipitat alb, care în aer se oxidează ușor rezultând un precipitat albastru intens, numit albastru de Berlin sau de Prusia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Reacții specifice pentru Fe^{3+} : a) cu hidroxizii alcalini precipită hidroxidul feric, roșu-brun, insolubil în exces, solubil în acizi: $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{HO}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$; b) cu sulfocianura de potasiu formează o colorație roșu-sânge, solubilă în eter: $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$; c) cu fosfatul de sodiu precipită fosfatul feric, galben, solubil în acizi minerali, insolubil în acid acetic.

Reacții specifice pentru Al^{3+} : a) cu soluții diluate de hidroxizi alcalini precipită $\text{Al}(\text{OH})_3$, alb gelatinos, solubil în exces de reactiv: $\text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$; b) cu amoniacul formează un precipitat alb gelatinos de $\text{Al}(\text{OH})_3$, care se dizolvă în acizi, parțial și în exces mare de NH_3 : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$; c) cu tiosulfatul de sodiu precipită $\text{Al}(\text{OH})_3$, în urma hidrolizei: $2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{S} + 3 \text{SO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Reacții specifice pentru Cr^{3+} : a) cu soluții diluate de hidroxizi alcalini formează un precipitat verde-cenușiu gelatinos, cu caracter amfoter: $\text{Cr}^{3+} + 3 \text{HO}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$; b) cu NH_4OH formează precipitatul verde gelatinos: $\text{Cr}^{3+} + 3 \text{HO}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$; c) cu soluție de tiosulfat de sodiu se precipită la fierbere $\text{Cr}(\text{OH})_3$ amestecat cu sulf elementar: $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{S} + 3 \text{SO}_2$.

Reacții specifice pentru Co^{2+} : a) cu soluții diluate de hidroxizi alcalini, la rece sau cu puțin reactiv, precipită sarea bazică albastră, care prin fierbere sau cu exces de reactiv trece în hidroxidul cobaltos, precipitat roz-roșu: $\text{Co}^{2+} + \text{HO}^- \rightarrow [\text{CoOH}]^+$; $[\text{CoOH}]^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2$; b) cu soluția unui oxalat se precipită oxalatul cobaltos roz, solubil în exces de reactiv: $\text{Co}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4$; c) cu KCN formează în soluții neutre un precipitat roșu-brun: $\text{Co}^{2+} + 2 \text{NC}^- \rightarrow \text{Co}(\text{CN})_2$.

Reacții specifice pentru Ni^{2+} : a) cu soluții de hidroxizi alcalini formează un precipitat verde, insolubil în exces de reactiv: $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$; b) cu dimetilglioxima ($\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NOH}$), prescurtat DH_2 , denumită reactiv Ciugaev, în mediu slab alcalin, formează un precipitat cristalin, mătășos, voluminos, roșu-carmin, solubil în acizi minerali: $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{DH}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{DH}_2)_2$; c) cu KCN formează un precipitat verde deschis, de cianură nicheloasă, solubilă în exces de reactiv: $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{NC}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{CN})_2$.

Reacții specifice pentru Mn^{2+} : a) cu hidroxizi alcalini formează un precipitat alb-roz, gelatinos, de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, care se brunifică ușor trecând în acid manganos, H_2MnO_3 : $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$; $2 \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{MnO}_3$; b) cu cianura de potasiu formează un precipitat alb, care la aer devine brun și se dizolvă în exces de reactiv: $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{NC}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{CN})_2$; c) cu iodatul de potasiu, soluțiile concentrate de Mn^{2+} , formează un precipitat roz deschis: $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{IO}_3^- \rightarrow \text{Mn}(\text{IO}_3)_2$.

Reacții specifice pentru Zn^{2+} : a) cu hidroxizi alcalini formează un precipitat alb, gelatinos, ușor solubil în exces de reactiv: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$; b) cu cianura de potasiu formează un precipitat alb, care se dizolvă în exces de reactiv: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{NC}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_2$; c) cu H_2S soluțiile neutre sau slab acetice formează un precipitat alb, insolubil în acid acetic, ușor solubil în acizi minerali diluați: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + 2 \text{H}^+$.

Separarea cationilor din grupa a IV-a

În soluția din care au fost separate elementele grupelor anterioare se face precipitarea elementelor acestei grupe. Ea se bazează pe formarea de carbonați, în mediu amoniacal și în prezență de NH_4Cl , cu carbonat de amoniu, reactivul de grupă. Soluția se concentrează la volum mic și se neutralizează. Se adaugă NH_4OH în exces, puțină NH_4Cl , se încălzește la fierbere și se precipită cu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Reacții specifice pentru Ba^{2+} : a) cu H_2SO_4 diluat sau cu sulfați alcalini formează un precipitat alb, cristalin, insolubil în acizi și baze: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$; b) cu cromatul de potasiu formează un precipitat galben, solubil în acizi minerali, insolubil în acid acetic: $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaCrO}_4$; c) cu iodatul de potasiu formează un precipitat alb, cristalin: $\text{Ba}^{2+} + 2 \text{IO}_3^- \rightarrow \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

Reacții specifice pentru Sr^{2+} : a) cu H_2SO_4 diluat sau cu sulfați alcalini formează un precipitat alb, cristalin, mai greu solubil în apă decât cel de calciu: $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SrSO}_4$; b) în soluții saturate formează cu cromatul de potasiu un precipitat galben-deschis, solubil în acid acetic: $\text{Sr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{SrCrO}_4$; c) cu iodatul de potasiu formează un precipitat alb, cristalin, parțial solubil în apă: $\text{Sr}^{2+} + 2 \text{IO}_3^- \rightarrow \text{Sr}(\text{IO}_3)_2$.

Reacții specifice pentru Ca^{2+} : a) cu soluție diluată de oxalat de amoniu, cel mai sensibil reactiv pentru Ca^{2+} , formează un precipitat alb-cristalin, aproape insolubil în apă și acid acetic (diferență față de SrC_2O_4 care este parțial solubil și BaC_2O_4 complet solubil): $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$; b) în soluții foarte concentrate formează cu H_2SO_4 un precipitat alb, cristalin, solubil în apă, insolubil în alcool: $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4$; c) în soluții saturate formează cu cromatul de potasiu un precipitat galben, relativ solubil în apă sau etanol, spre deosebire de BaCrO_4 și de SrCrO_4 , mai greu solubili: $\text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaCrO}_4$.

Separarea cationilor din grupa a V-a

În absența elementelor grupelor anterioare sau după separarea acestora, elementele grupei a V-a se caută direct în soluție.

Reacții specifice pentru Mg^{2+} : a) cu fosfatul disodic, reactivul specific al magneziului, în soluții amoniacale, formează un precipitat alb, cristalin de fosfat dublu de amoniu și magneziu, solubil în acizi: $\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{MgPO}_4$; b) cu soluțiile diluate ale hidroxizilor alcalini sau cu soluție de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ formează un precipitat alb, amorf, solubil în acizi diluați: $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$; c) cu soluția unei fluoruri formează un precipitat alb, cristalin, greu solubil în acetonă: $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{F}^- \rightarrow \text{MgF}_2$.

Reacții specifice pentru Na^+ : a) cu pirostibiatal de potasiu, în soluții neutre sau slab alcaline, formează un precipitat alb, cristalin: $\text{Na}^+ + \text{K}^+[\text{Sb}(\text{OH})_6]^- \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + \text{K}^+$. Reacția este accelerată prin frecarea pereților interiori ai vasului cu o baghetă de sticlă; b) cu acetatul de uraniu $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ și de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, în prezența acidului acetic, formează un precipitat galben cristalin, greu solubil: $\text{Na}^+ + 3 \text{UO}_2^{2+} + \text{Zn}^{2+} + 9 \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$; c) cu acidul hexafluorosilicic $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, la ușoară încălzire, formează un precipitat alb cristalin: $2 \text{Na}^+ + \text{H}_2[\text{SiF}_6] \rightarrow \text{Na}_2[\text{SiF}_6] + 2 \text{H}^+$.

Reacții specifice pentru K^+ : a) cu acidul tartric, $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COOH}$, în soluții neutre nu prea diluate, în prezența acetatului de sodiu, formează un precipitat alb, cristalin, de tartrat acid de potasiu, greu solubil în acid acetic: $\text{K}^+ + \text{HOOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COOH} \rightarrow \text{HOOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COO}^- \text{K}^+ + \text{H}^+$. Reacția este accelerată prin frecarea pereților interiori ai vasului cu o baghetă de sticlă; b) cu acidul percloric, în prezența acetatului de sodiu, formează un precipitat alb, cristalin, insolubil în alcool: $\text{K}^+ + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{H}^+$; c) cu acidul hexafluorosilicic în prezența acetatului de sodiu,

formează un precipitat alb-gelatinos, greu solubil în acizi diluați: $2 K^+ + H_2[SiF_6] \rightarrow K_2[SiF_6] + 2 H^+$.

Reacții specifice pentru NH_4^+ : a) prin încălzire cu baze tari în soluție, toate combinațiile de amoniu se descompun cu degajare de amoniac, care poate fi recunoscut după miros, prin albăstrirea hârtiei de turnesol sau prin formarea fumului alb în reacție cu HCl: $NH_4^+ + HO^- \rightarrow NH_3 + H_2O$; b) cu soluție de tetraiodomercuriat de potasiu și KOH (cu care formează reactivul Nessler), la ușoară încălzire, formează un precipitat brun-roșcat, căruia i se atribuie formula HgI_2HgNH_2I , conform ecuației: $NH_4Cl + 2 K_2[HgI_4] + 2 KOH \rightarrow HgI_2HgNH_2I + 5 KI + 5 KCl + 2 H_2O$; c) cu acidul tartric, $HOOC-(CHOH)_2-COOH$, în prezența acetatului de sodiu, formează un precipitat alb, cristalin, de tartrat acid de amoniu: $NH_4^+ + HOOC-(CHOH)_2-COOH \rightarrow HOOC-(CHOH)_2-COO^- NH_4^+ + H^+$. Reacția este accelerată prin frecarea pereților interiori ai vasului cu o baghetă de sticlă.

3. Analiza calitativă anorganică. Identificare anionilor

Principii generale

Înainte de a începe analiza propriu zisă în soluție sunt necesare o serie de probe preliminare pentru a aduna cât mai multe informații. Căutarea acizilor se face după ce s-a terminat analiza pentru găsirea cationilor și se cunosc cu precizie care sunt cationii prezenți. După terminarea analizei pentru determinarea cationilor se controlează acele probe din încercările preliminare care nu au fost prea precise și care constituie indicații foarte prețioase pentru identificarea unor acizi. Se recomandă chiar să se repete unele din probele preliminare mai ales acelea care sunt utile în reacțiile de identificare ale unor acizi. Exemple de astfel de probe sunt: căutarea carbonaților cu acid sulfuric, căutarea acidului silicic cu perla de fosfor, căutarea sulfurilor cu acid sulfuric diluat etc. Analiza anionilor în soluție începe prin îndepărtarea metalelor grele.

Prezentarea grupelor analitice. Reactivul de grupă

Analiza în soluție a anionilor are la bază tot o separare în grupe analitice. Dacă separarea în grupe se poate face, izolarea până la ultimul acid nu se poate face în toate cazurile. Acizii dintr-o grupă analitică, sau uneori din mai multe grupe, cuprind anioni cu proprietăți foarte asemănătoare, ceea ce nu permite izolarea lor. Identificarea se face fără a fi izolați, prin reacții specifice. Reactivii care sunt folosiți la stabilirea preliminară a unor anioni sunt: H_2SO_4 , diluat sau concentrat (la rece și la cald), soluția de $AgNO_3$, de $BaCl_2$, de KI , soluția apoasă de iod și soluția foarte diluată de $KMnO_4$ în H_2SO_4 diluat. Reactivii folosiți la separarea acizilor în grupe analitice sunt în general cationi, care formează cu anioni compuși insolubili, uneori și colorați.

Dintre cationii care ar putea servi ca reactivi la separarea anionilor în grupe analitice, Ag^+ și Ba^{2+} , întrebuițați în paralel, formează o serie de compuși cu solubilități diferite în apă și acizi diluați. Proprietățile diferite ale acestora fac posibilă separarea acizilor, respectiv a anionilor, în șapte grupe analitice. În tabelul următor sunt cuprinși principalii acizi ai grupelor, precum și caracterizarea grupei. Reactivii sunt Ag^+ și Ba^{2+} .

Grupa	Acizii	Caracterizarea grupei
I	HCl, HClO, HBr, HI, HCN, HSCN, $H_3[Fe(CN)_6]$, $H_4[Fe(CN)_6]$	Sărurile de argint insolubile în HNO_3 Sărurile de bariu solubile în apă
II	H_2S , HNO_2 , H_3PO_2 , HNCO, HCOOH, CH_3COOH	Sărurile de argint solubile în HNO_3 Sărurile de bariu insolubile în apă
III	HIO_3 , H_2SO_3 , H_2SeO_4 , H_3PO_3 , HPO_3 , $H_4P_2O_7$, H_3BO_3 , H_2CO_3 , $H_2C_2O_4$, tartric, citric	Sărurile de argint solubile în HNO_3 Sărurile de bariu insolubile în apă
IV	HIO_4 , $H_2S_2O_3$, H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$, H_3PO_4 , H_3AsO_3 , H_3AsO_4	Sărurile de argint colorate solubile în HNO_3 Sărurile de bariu insolubile în apă
V	$HClO_3$, $HClO_4$, H_2MnO_4 , $HMnO_4$, HNO_3	Sărurile de argint solubile în apă Sărurile de bariu solubile în apă
VI	H_2SO_4 , $H_2[SiF_6]$	Sărurile de argint solubile în apă Sărurile de bariu insolubile în apă și acizi diluați
VII	HF, H_2SiO_3 , H_2WO_4	Sărurile de argint solubile în apă Sărurile de bariu insolubile în apă

Separarea anionilor dintr-o grupă prin reacții specifice

Reacții specifice pentru Cl^- : a) cu AgNO_3 formează un precipitat alb, brânzos, solubil în NH_4OH , cianuri alcaline, tiosulfat de sodiu, cu formare de combinații complexe. $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$; b) cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ formează un precipitat alb, cristalin, solubil în apă la fierbere, iar prin răcire recrystalizează frumos clorura de plumb. $\text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbCl}_2$; c) cu dioxidul de mangan și H_2SO_4 concentrat, la cald, clorurile se descompun cu degajare de clor gazos care se recunoaște prin culoarea galben-verzuie și mirosul sufocant: $2 \text{NaCl} + \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Reacții specifice pentru Br^- : a) cu AgNO_3 formează un precipitat galben, brânzos, solubil în NH_4OH , cianuri alcaline: $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgBr}$; b) cu $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ formează un precipitat alb, solubil în HNO_3 : $\text{Br}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbBr}_2$; c) apa de clor oxidează ionul bromură la brom elementar, care colorează soluția apoasă sau organică în brun: $2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{Cl}^-$.

Reacții specifice pentru I^- : a) cu AgNO_3 formează un precipitat galben, puțin solubil în amoniac, dar ușor solubil în cianuri alcaline și în tiosulfat de sodiu. $\text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgI}$; b) cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ formează, la rece, un precipitat galben, solubil în multă apă la fierbere, iar prin răcire recrystalizează, în foițe aurii, iodura de plumb. $\text{I}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbI}_2$; c) cu puțină apă de clor se separă iodul galben în soluție apoasă, roșu-violet în sulfură de carbon (CS_2), albastru în reacție cu amidonul: $2 \text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Cl}^-$.

Reacții specifice pentru ClO^- : a) oxidează anionul I^- la iod elementar galben în soluție apoasă, violet în sulfură de carbon (CS_2) sau cloroform (CHCl_3): $\text{ClO}^- + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$; b) oxidează anionul Cl^- la clor elementar, gazos, care se degajă: $\text{ClO}^- + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; c) cu mercurul metalic formează un precipitat brun, solubil în acid clorhidric. Reacția este dată numai de acidul hipocloros: $2 \text{ClO}^- + 2 \text{Hg} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{ClHgOHgCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Reacții specifice pentru NC^- : a) cu AgNO_3 adăugat picătură cu picătură se formează precipitatul de cianură de argint, solubil în amoniac, tiosulfat de sodiu și exces de cianură: $\text{NC}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCN}$; b) cu soluția de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ formează un precipitat alb, greu solubil în exces de anioni cianură: $\text{NC}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}(\text{CN})_2$; c) cu soluție de azotat mercurous precipită la început cianura mercurousă albă, instabilă, care disproporționează la mercur metalic, cenușiu, și cianură mercurică solubilă în apă: $2 \text{NC}^- + \text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{CN})_2$; $\text{Hg}_2(\text{CN})_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{Hg}(\text{CN})_2$.

Reacții specifice pentru SCN^- : a) cu o picătură de FeCl_3 formează o colorație intensă roșu-sânge de sulfocianură (tiocianat) de fier, solubilă în eter. Reacția este foarte sensibilă: $3 \text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$; b) cu AgNO_3 formează un precipitat alb care se dizolvă în amoniac: $\text{SCN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgSCN}$; c) cu soluția de sulfat de cupru formează sulfocianura (tiocianatul) de cupru, precipitat negru: $2 \text{SCN}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{SCN})_2$.

Reacții specifice pentru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: a) cu AgNO_3 formează un precipitat portocaliu de fericianură de argint, solubil în amoniac: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; b) cu soluția de sulfat de cupru formează fericianura de cupru, precipitat verde: $2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3 \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; c) cu soluția de azotat de nichel formează fericianura de nichel, precipitat brun-roșcat: $2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3 \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Reacții specifice pentru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: a) cu AgNO_3 formează un precipitat galben de ferocianură de argint, solubil în cianuri și în tiosulfat: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 4 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; b) cu o sare solubilă de nichel formează un precipitat verde, gelatinos, care se dizolvă în amoniac: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2 \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; c) cu soluția de sulfat de cupru formează ferocianura de cupru, precipitat brun-roșcat: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2 \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Reacții specifice pentru S^{2-} : a) cu $AgNO_3$ formează un precipitat negru de sulfură de argint solubil în HNO_3 la cald: $S^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2S$; b) cu soluția apoasă roz de nitroprusiat de sodiu (nitrozopentacianoferat(III) disodic), în mediu slab alcalin, dă o colorație roșu-violet de tionitrozopentacianoferat(III) tetrasodic: $S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_5NOS]^{4-}$; c) cu $Pb(CH_3COO)_2$ formează un precipitat negru: $S^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbS$.

Reacții specifice pentru NO_2^- : a) oxidează KI, în prezența H_2SO_4 , separându-se iod care colorează soluția în brun: $2 NO_2^- + 2 I^- + 4 H^+ \rightarrow I_2 + 2 NO + 2 H_2O$; b) este oxidat de către $KMnO_4$, în mediu slab acid, la nitrat, reducând anionul permanganic la cationul manganos, concomitent cu decolorarea soluției: $5 NO_2^- + 2 MnO_4^- + 6 H^+ \rightarrow 5 NO_3^- + 2 Mn^{2+} + 3 H_2O$; c) cu $AgNO_3$ formează un precipitat alb-gălbui, cristalin de azotit de argint, ușor solubil în HNO_3 și în apă fierbinte. $NO_2^- + Ag^+ \rightarrow AgNO_2$.

Reacții specifice pentru $HCOO^-$: a) cu $AgNO_3$ formează un precipitat alb, cristalin, de formiat de argint, care prin încălzire separă argint metallic: $HCOO^- + Ag^+ \rightarrow HCOOAg$; $2 HCOOAg \rightarrow 2 Ag + CO_2 + HCOOH$; b) cu $FeCl_3$ formează o colorație verde care, în exces de reactiv, devine roșie: $6 HCOO^- + 3 Fe^{3+} \rightarrow [Fe_3(HCOO)_6]^{3+}$; c) reduce soluția de azotat de bismut la bismut metallic, brun-negru: $6 HCOO^- + 2 Bi^{3+} \rightarrow 2 Bi + 3 CO_2 + 3 CO + 3 H_2O$.

Reacții specifice pentru CH_3COO^- : a) cu $AgNO_3$, în soluții concentrate formează un compus cristalin, alb, care se dizolvă prin diluare, mai ușor la fierbere: $CH_3COO^- + Ag^+ \rightarrow CH_3COOAg$; b) cu clorura ferică formează un complex polinuclear solubil roșu-brun: $9 CH_3COO^- + 3 Fe^{3+} + 2 H_2O \rightleftharpoons [Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO + 2 CH_3COOH$; c) cu $CrCl_3$ formează, asemănător ca în cazul cu $FeCl_3$, un complex polinuclear de crom(III), stabil: $9 CH_3COO^- + 3 Cr^{3+} + 2 H_2O \rightleftharpoons [Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO + 2 CH_3COOH$.

Reacții specifice pentru IO_3^- : a) cu $AgNO_3$ formează un precipitat alb-brânzos de iodat de argint, ușor solubil în amoniac: $IO_3^- + Ag^+ \rightarrow AgIO_3$; b) cu sărurile de mangan(II) formează iodatul de mangan(II), precipitat roz-deschis: $2 IO_3^- + Mn^{2+} \rightarrow Mn(IO_3)_2$; c) cu azotatul de plumb formează iodatul de plumb, precipitat alb: $2 IO_3^- + Pb^{2+} \rightarrow Pb(IO_3)_2$.

Reacții specifice pentru SO_3^{2-} : a) cu $AgNO_3$ formează sulfitul de argint, precipitat cristalin alb, solubil în HNO_3 , amoniac și în tiosulfat: $SO_3^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2SO_3$; b) cu clorura de bariu în soluții neutre, formează sulfitul de bariu precipitat alb, solubil în acizi diluați: $SO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_3$; c) cu azotatul de plumb formează sulfitul de plumb, precipitat alb, solubil la rece în HNO_3 diluat: $SO_3^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_3$.

Reacții specifice pentru CO_3^{2-} : cu $AgNO_3$ formează carbonatul de argint, precipitat alb. $CO_3^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2CO_3$; b) cu $Mn(NO_3)_2$ formează carbonatul de mangan, precipitat roz-deschis. $CO_3^{2-} + Mn^{2+} \rightarrow MnCO_3$; c) cu sulfatul de cobalt, $CoSO_4$, formează carbonatul de cobalt, precipitat roșu-violet. $CO_3^{2-} + Co^{2+} \rightarrow CoCO_3$.

Reacții specifice pentru $C_2O_4^{2-}$: a) cu $AgNO_3$ formează oxalatul de argint, precipitat alb, ușor solubil în amoniac sau acid azotic: $C_2O_4^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2C_2O_4$; b) cu azotatul de cobalt precipită oxalatul de cobalt(II) roz, solubil în exces de oxalat. $C_2O_4^{2-} + Co^{2+} \rightarrow CoC_2O_4$; c) cu $Ni(NO_3)_2$ formează oxalatul de nichel, precipitat verde-deschis, solubil în exces de oxalat.

Reacții specifice pentru $C_4H_4O_6^{2-}$: a) cu $AgNO_3$ formează tartratul neutru de argint, precipitat alb, solubil în exces de tartrat alcalin, în amoniac și în HNO_3 diluat. $C_4H_4O_6^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2C_4H_4O_6$; b) cu soluție de clorură de bariu în exces formează tartratul de bariu, precipitat alb, solubil în acizi: $C_4H_4O_6^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaC_4H_4O_6$; c) cu soluție de clorură de potasiu, acidulată cu acid acetic, formează tartratul acid de potasiu, precipitat alb, microcristalin, solubil în acizi minerali: $C_4H_4O_6^{2-} + K^+ + H^+ \rightarrow KHC_4H_4O_6$.

Reacții specifice pentru $C_6H_5O_7^{3-}$: a) cu $AgNO_3$ formează citratul triargentic, precipitat alb, floconos, solubil în exces de ioni citrat, în amoniac și în HNO_3 : $C_6H_5O_7^{3-} + 3 Ag^+ \rightarrow Ag_3C_6H_5O_7$; b) cu soluție de clorură de bariu în exces, în prezență de hidroxid alcalin, formează citratul de bariu, precipitat alb, floconos, solubil în amoniac: $2 C_6H_5O_7^{3-} + 3 Ba^{2+} \rightarrow Ba_3(C_6H_5O_7)_2$; c) cu soluție de clorură de calciu în exces, în prezență de hidroxid alcalin, formează citratul de calciu, precipitat alb, floconos, solubil în amoniac: $2 C_6H_5O_7^{3-} + 3 Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(C_6H_5O_7)_2$.

Reacții specifice pentru $S_2O_3^{2-}$: a) cu $AgNO_3$ formează tiosulfatul de argint, precipitat alb care devine galben, brun și apoi negru, prin transformare hidrolitică în Ag_2S , neagră. $S_2O_3^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2S_2O_3$; b) cu soluție de clorură de bariu sub agitare, formează tiosulfatul de bariu, precipitat alb, ușor solubil, la fierbere, în apă sau în acizi: $S_2O_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaS_2O_3$; c) cu soluția de $Pb(CH_3COO)_2$ formează tiosulfatul de plumb, un precipitat alb, care sub formă de suspensie, la fierbere, prin hidroliză formează sulfura de plumb, neagră. $S_2O_3^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbS_2O_3$.

Reacții specifice pentru CrO_4^{2-} : a) cu $AgNO_3$ formează cromatul de argint, precipitat brun-roșcat solubil în HNO_3 diluat: $CrO_4^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4$; b) cu soluție de clorură de bariu formează cromatul de bariu, precipitat galben, solubil în acizi minerali: $CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCrO_4$; c) cu soluție de azotat mercurios, la fierbere, precipită cromatul mercurios de culoare roșu-aprins, solubil în HNO_3 concentrat. $CrO_4^{2-} + Hg_2^{2+} \rightarrow Hg_2CrO_4$.

Reacții specifice pentru $Cr_2O_7^{2-}$: a) cu soluție slab acidă de azotat de bismut, în prezență de acetat de sodiu, precipită dicromatul de bismutul galben, care se dizolvă în acizi concentrați: $2 Cr_2O_7^{2-} + 2 Bi^{3+} + 2 CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons (BiO)_2Cr_2O_7 + 2 CH_3COOH$; b) cu $AgNO_3$ formează dicromatul de argint, precipitat brun-roșiatic: $Cr_2O_7^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2Cr_2O_7$; c) în soluții apoase la cald se comportă ca oxidant - poate oxida, de exemplu, ionul feros la ionul feric, cu modificarea culorii portocalie în verde: $Cr_2O_7^{2-} + 6 Fe^{3+} + 14 H_3O^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 6 Fe^{3+} + 21 H_2O$.

Reacții specifice pentru PO_4^{3-} : a) cu soluție de $AgNO_3$ formează fosfatul terțiar de argint, precipitat galben, solubil în acizi diluați: $PO_4^{3-} + 3 Ag^+ \rightarrow Ag_3PO_4$; b) cu soluție de sulfat de zinc precipită ortofosfatul de zinc alb, floconos, solubil în CH_3COOH : $2 PO_4^{3-} + 3 Zn^{2+} \rightarrow Zn_3(PO_4)_2$; c) cu soluție de clorură ferică, în prezență de puțin acetat de sodiu, la cald, formează ortofosfatul de fier(III), precipitat galben-deschis, solubil în HCl diluat: $PO_4^{3-} + Fe^{3+} \rightarrow FePO_4$.

Reacții specifice pentru MnO_4^- : a) oxidează hidracizii, HCl la cald, HBr și HI la rece, H_2S la rece, la substanța elementară respectivă, reducându-se la cationul manganos: $MnO_4^- + 2 Cl^- + 8 H^+ \rightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + 4 H_2O$; b) oxidează cantitativ, în prezența acidului sulfuric, ionul feros la ion feric: $MnO_4^- + Fe^{2+} + 8 H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4 H_2O$; c) oxidează acidul oxalic (tartric, citric), la cald, până la CO_2 : $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} + 8 H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2 CO_2 + 4 H_2O$.

Reacții specifice pentru NO_3^- : a) oxidează, în mediu puternic acid, iodul la acidul iodic: $10 NO_3^- + 3 I_2 + 10 H^+ \rightarrow 6 HIO_3 + 10 NO + 2 H_2O$; b) HNO_3 concentrat oxidează H_2S la acid sulfuric: $8 HNO_3 + 3 H_2S \rightarrow 3 H_2SO_4 + 8 NO + 4 H_2O$; c) oxidează, în mediu puternic acid, sulfurul la acid sulfuric: $2 NO_3^- + S + 2 H^+ \rightarrow H_2SO_4 + 2 NO$.

Reacții specifice pentru SO_4^{2-} : a) cu soluție de $AgNO_3$ formează sulfatul de argint, precipitat cristalin: $SO_4^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2SO_4$; b) cu soluția unei sări solubile de plumb formează sulfatul de plumb, precipitat alb, cristalin, greu solubil în etanol: $SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4$; c) cu soluția de $BaCl_2$ formează sulfatul de bariu, precipitat alb, microcristalin, care se dizolvă în H_2SO_4 concentrat și fierbinte: $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4$.

Reacții specifice pentru F^- : a) cu soluția unei sări solubile de calciu formează fluorura de calciu, precipitat alb, gelatinos, solubil în H_2SO_4 concentrat, la cald: $F^- + Ca^{2+} \rightarrow CaF_2$; b) cu soluția de $BaCl_2$ formează fluorura de bariu, precipitat alb, solubilă în HCl și în HNO_3 : $F^- + Ba^{2+} \rightarrow BaF_2$;

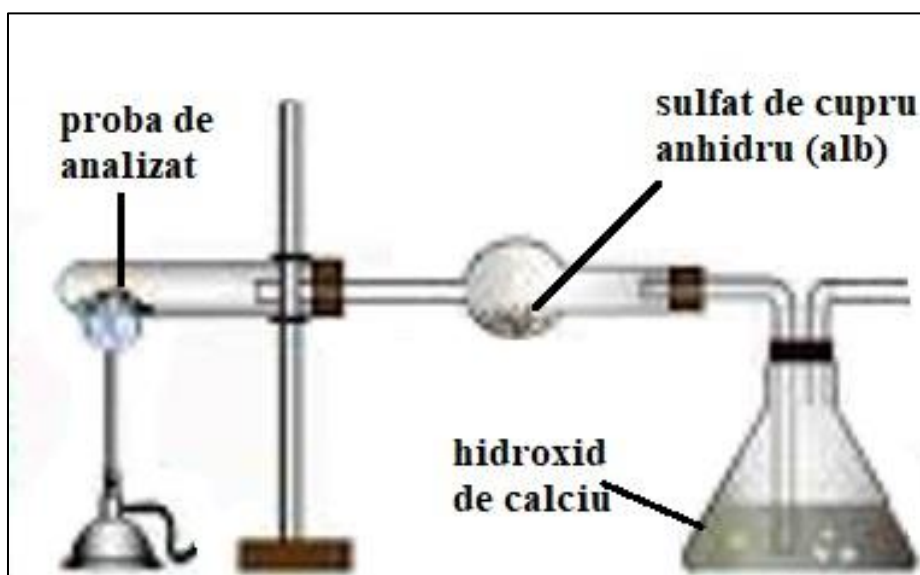
c) cu soluția de acetat de plumb formează fluorura de plumb, precipitat alb, solubil în HNO_3 : $\text{F}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbF}_2$.

4. Analiza elementară a compușilor organici. Formula procentuală, brută și moleculară

Determinarea compoziției unei substanțe organice se face numai după purificarea ei. În analiza elementală calitativă se urmărește identificarea speciilor de atomi care compun substanța, iar în cea cantitativă se determină cantitatea din fiecare element component.

Substanța este supusă unor transformări chimice simple în produși finali ușor de identificat. Se arde substanța într-un tub, prin care trece un curent de oxigen și în care se află un agent oxidant, CuO sau PbCrO_4 . Produșii de ardere sunt gaze. Carbonul s-a transformat în CO_2 , hidrogenul în H_2O , iar azotul se degajă liber. Azotul, sulful și halogenii pot fi identificați și prin descompunerea substanței organice în prezența sodiului metalic, când se formează NaCN (dacă substanța are azot), Na_2S (dacă are sulf) și NaX (dacă are halogen; X^- reprezentând ionul halogenură). Cantitatea de carbon și hidrogen se determină gravimetric, iar azotul volumetric. Halogenii și sulful se determină cantitativ distrugând substanța prin oxidare sau hidrogenare și dozând ionii care rezultă. De obicei oxigenul se determină prin diferență, dar poate fi dozat și direct prin hidrogenarea distructivă a substanței.

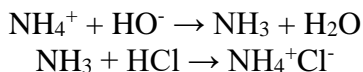
Proba de analizat se calcinează (arde) folosind o instalație asemănătoare cu cea din imaginea următoare, iar prezența carbonului și a hidrogenului din probă se identifică prin tulburarea soluției de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectiv prin apariția unor picături de apă pe pereții instalației; metoda este utilizată și pentru dozarea celor două elemente.



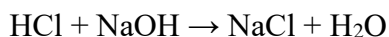
Johan Kjeldahl este cel care, la finalul secolului al XIX-lea, a pus bazele unei metode utilizate în determinarea azotului. Metoda sa, utilizabilă pentru nitrați, eteri nitrici, proteine și alți nitroderivați, prevede o descompunere a probei sub încălzire în prezența acidului sulfuric, a sulfatului de potasiu și a celui de cupru. Azotul din probă se va transforma cantitativ în sulfat de amoniu (etapa de mineralizare):



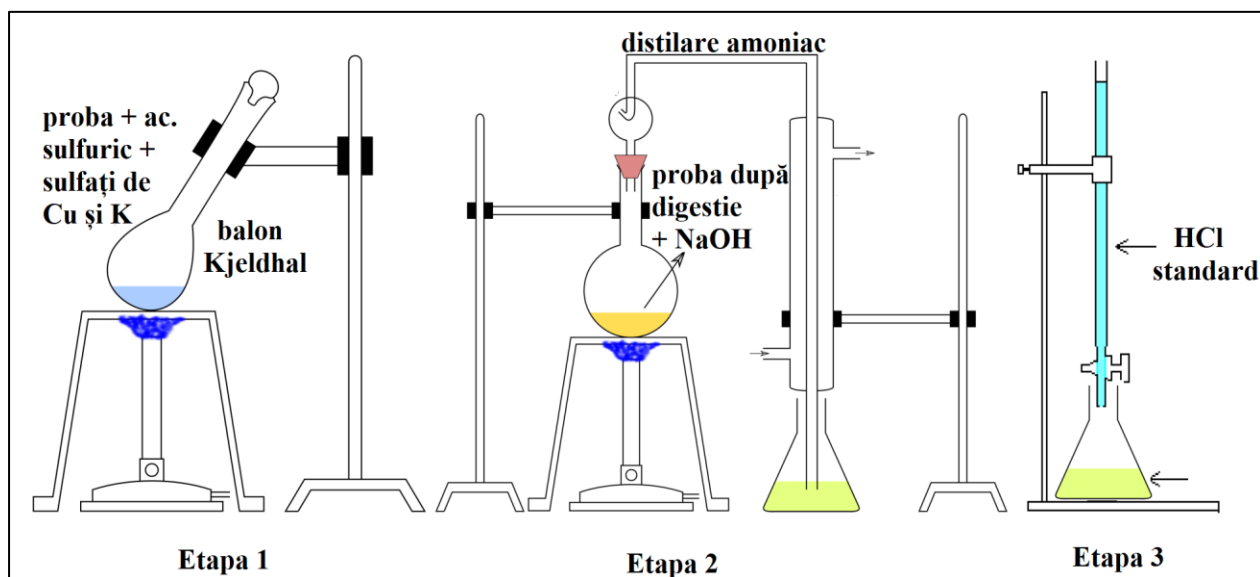
Ulterior, amoniacul este deplasat din sarea sa folosind hidroxid de sodiu printr-o distilare cu abur și colectare într-o cantitate cunoscută de exces de acid clorhidric (etapa de distilare).



În final, acidul clorhidric care nu a reacționat este dozat în reacție cu hidroxid de sodiu (etapa de dozare).



Instalația utilizată în cele trei etape ale procedurii Kjeldahl de dozare a azotului sunt prezentate succint în imaginea următoare:



Rezultatul acestor dozări se exprimă în procente și reprezintă formula procentuală a substanței analizate. Dacă rezultatul dozărilor nu este dat în procente, formula procentuală se poate calcula din rezultatele dozărilor făcute. Deci, formula procentuală reprezintă cota de participare a fiecărui element în 100 de părți de substanță. Din formula procentuală se calculează formula brută. Formula brută indică raportul numeric al atomilor din substanță. Formula moleculară indică felul și numărul real de atomi conținuți în molecula substanței; ea poate fi aceeași cu formula brută sau poate fi un multiplu întreg al acesteia. Pentru a preciza formula moleculară trebuie cunoscută masa moleculară a substanței, sau date din care masa moleculară poate fi aflată.

În continuare vom prezenta un exemplu de aflare a formulei moleculare din datele determinărilor cantitative. Din 0,2455 grame de substanță s-au dozat 0,36 grame de CO_2 și 0,1473 grame apă. Procentul de carbon și hidrogen din substanță se află cu formulele:

$$\%C = \frac{300 \cdot m_{\text{dioxid de carbon}}}{11 \cdot m_{\text{substanță}}}$$

$$\%H = \frac{100 \cdot m_{\text{masa de apă}}}{9 \cdot m_{\text{substanță}}}$$

Înlocuind valorile rezultă 40% C și 6,66% H. Cum suma procentelor nu este 100, diferența o reprezintă oxigenul, deci $\%O = 100 - (40 + 6,66) = 53,34$. Formula procentuală este: 40% C, 6,66% H, 53,34% O. Formula brută se obține împărțind procentul fiecărui element la masa lui atomică, iar numerele obținute se împart la cel cu valoarea cea mai mică:

$$\begin{array}{lll} C = \frac{40}{12} = 3,33; & H = \frac{6,66}{1} = 6,66; & O = \frac{53,34}{16} = 3,33 \\ C = \frac{3,33}{3,33} = 1; & H = \frac{6,66}{3,33} = 2; & O = \frac{3,33}{3,33} = 1 \end{array}$$

Formula brută a substanței este $C_1H_2O_1$ sau CH_2O . Formula moleculară poate fi identică cu aceasta sau poate fi un multiplu al ei, adică $(CH_2O)_n$. Multiplul „n” se află împărțind masa moleculară a substanței la masa formulei brute, care în acest caz este $12 + 2 + 16 = 30$. Dacă substanța analizată are masa moleculară 90, atunci $n = \frac{90}{30} = 3$ și formula moleculară este $(CH_2O)_3$, adică $C_3H_6O_3$.

Formula moleculară poate fi calculată direct din formula procentuală, folosind relația:

$$\text{nr. atomi} = \frac{\% \cdot M}{100 \cdot A}$$

în care M este masa moleculară a substanței, A este masa atomică a elementului, iar % este procentul de element din formula procentuală. În exemplul de mai sus:

$$\text{nr. atomi de C} = \frac{40 \cdot 90}{100 \cdot 12} = 3; \quad \text{nr. atomi de H} = \frac{6,66 \cdot 90}{100 \cdot 1} = 6; \quad \text{nr. atomi de O} = \frac{53,34 \cdot 90}{100 \cdot 16} = 3$$

Formula moleculară a substanței analizate este $C_3H_6O_3$.

În analiza cantitativă prin metoda precipitării, masa elementului care se determină, respectiv procentul în care el este conținut în substanța analizată, poate fi determinat pe baza unor relații stoichiometrice. De exemplu, anionul clorură din 0,252 grame probă (substanța analizată) se precipită total sub formă de AgCl. Masa ionilor clorură conținuți se află folosind relația: $\frac{A}{M} = \frac{m_{\text{element}}}{m_{\text{precipitat}}}$. În relație A = masa atomică a elementului vizat, M = masa moleculară a precipitatului, m_{element} = masa de element din precipitat și $m_{\text{precipitat}}$ = masa de precipitat formată prin reacția de precipitare.

Dacă prin analiză s-au determinat 0,1057 grame de AgCl, atunci $m_{\text{clor}} = \frac{35,5}{143,5} \cdot 0,1057 = 0,0261$ g. ($35,5 = A_{Cl}$; $143,5 = M_{AgCl}$). Procentul de clor din substanța analizată se află cu regula de trei: dacă m grame din probă conțin m_{clor} grame de clor, atunci 100 grame din substanța inițială conțin p% clor.

Concret, pentru exemplul de mai sus: $p\% = \frac{0,0261}{0,252} \cdot 100 = 10,35\%$ clor. Asemănător pot fi determinate procentele altor elemente conținute în probă și se ajunge la formula procentuală a substanței analizate (a probei).

Molul a fost definit inițial ca fiind cantitatea, în grame, dintr-o substanță, egală numeric cu masa moleculară a substanței, Exemplu: $M_{\text{apă}} = 18$ u.a.m. (unități atomice de masă), 1 mol de apă = 18 grame de apă. Dar pentru substanțele ionice nu putem folosi noțiunea de moleculă și masă moleculară și atunci pentru a cuprinde toate substanțele noțiunea de mol a fost redefinită. Molul este cantitatea, în grame, dintr-o substanță, egală cu suma maselor absolute a N particule reprezentate de formula chimică a substanței (N este numărul lui Avogadro). Termenul de mol se aplică la molecule, la substanțele ionice, la atomi liberi, la ioni și la particule subatomice (molul de electroni). Exemplu: 1 mol de $\text{Na}^+\text{Cl}^- = 58,5$ g; 1 mol de H = 1 g; 1 mol de $\text{Cl}^- = 35,5$ g.

Sistemele de dozare pe bază de tuburi Dräger sunt foarte fiabile în utilizare nu doar pentru substanțe simple, ci chiar și atunci când se urmărește stabilirea concentrației unor compuși complecși și a componentilor unor amestecuri de substanțe.



Una dintre cele mai frecvent întâlnite aplicații ale acestei proceduri o constituie dozarea substanțelor periculoase din aer, care sunt colectate folosind un mediu adecvat - cum ar fi cărbune activat, silicagel sau site moleculare. Eșantionul este apoi analizat într-un laborator cu ajutorul analizei instrumentale. Procesul de dozare se poate desfășura în mod activ folosind manuale Dräger accuro sau o pompă automată Dräger-Tube X-act 5000, respectiv în mod pasiv printr-un eșantionator de difuzie. Modul pasiv prezintă următoarele avantaje:

- preț scăzut, deoarece nu este necesar niciun echipament suplimentar;

- nu necesită nicio pregătire a încăperii;
- limite mici de determinare și detecție;
- fluctuațiile de concentrație sunt integrate în rezultatul măsurării;
- măsurări de ansamblu, precum și supravegherea valorilor limită.
Modul activ prezintă următoarele avantaje:
- dozare atunci când are loc o acumulare a substanțelor într-o cantitate mare de aer în timp scurt;
- limite foarte mici de determinare și detecție.

5. Introducere în chimia analitică cantitativă. Prelucrarea datelor experimentale

Măsurarea volumelor

Operația cea mai importantă în analiza volumetrică, alături de cântărire, este măsurarea volumelor. Unitatea de măsură a volumelor este decimetru cub (dm^3) sau litrul (L). $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$. Se folosesc curent și submultipli, în mod special mililitrul, $1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$. Există două mari categorii de vase folosite la măsurarea volumelor: a) vase gradate pentru umplere, al căror semn indică volumul pe care îl măsoară; b) vase gradate pentru golire care au două semne, unul superior care indică până unde se va umple, iar semnul inferior indică volumul măsurat la golire. Gradarea vaselor este făcută, de obicei, la $20 \text{ }^\circ\text{C}$, valoare înscrisă pe fiecare vas, alături de volum. Dintre vasele folosite pentru măsurarea volumelor menționăm: baloanele cotate, cilindrii gradați, pipetele și biuretele. Baloanele cotate sunt vase cu fundul plat având pe gât un semn circular până la care se vor umple. Se folosesc pentru obținerea soluțiilor de concentrația dorită. Substanța cântărită se introduce în balon și se adaugă apă până aproape de semn, iar după dizolvarea completă a substanței se aduce la semn prin adăugare de apă folosind pipeta, apoi se astupă balonul. Cilindrii gradați sunt folosiți pentru măsurători aproximative, deoarece sunt vase mai puțin precise decât baloanele cotate. Pipetele sunt vase pentru golire și pot fi fără gradații intermediare, cu care se măsoară volumul înscris și cu gradații intermediare, în fracțiuni de mililitru, cu care se pot măsura și volume mai mici decât cel înscris. Biuretele sunt vase pentru golire sub formă de tub gradat care are la partea inferioară un dispozitiv (robinet) cu care se poate opri sau regla curgerea lichidului. Citirea gradației de pe biuretă se face astfel încât să fie înlăturată eroarea de paralaxă. Erorile care apar la măsurarea volumelor sunt: eroarea de picurare (picătură), eroarea de scurgere, eroarea absolută de citire sau eroarea procentuală de citire și eroarea de temperatură.

Măsurarea masei probelor

Operația cea mai importantă în analiza cantitativă este măsurarea masei, care se face cu balanța analitică. Balanțele au evoluat tot mai mult și astăzi sunt folosite balanțe foarte performante. Performanța unei balanțe analitice este caracterizată de sensibilitatea, precizia și exactitatea ei. Sensibilitatea este dată de numărul de diviziuni de pe scală, cu care se deplasează acul indicator pentru o masă de 1 mg, sau numărul de miligrame necesar pentru o deviere a acului cu o diviziune. Sub acest aspect balanțele pot fi: a) macrobalanțe, cu sensibilitatea de $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ g/diviziune}$; b) semimicrobalanțe, cu o sensibilitate de 10^{-5} g/div ; c) microbalanțe, cu o sensibilitate de 10^{-6} g/div ; d) ultramicrobalanțe, cu o sensibilitate de $10^{-7} - 10^{-8} \text{ g/div}$. Balanțele tehnice au o sensibilitate de 10^{-2} g/div , iar balanțele farmaceutice de 10^{-3} g/div . Precizia balanței este dată de gradul până la care cântăriri succesive ale aceleiași mase pot fi reproduse. De exemplu, precizia unei balanțe este de $3 \cdot 10^{-4} \text{ g}$, dacă între două cântăriri repetate există o diferență maximă de $3 \cdot 10^{-4} \text{ g}$. Exactitatea se caracterizează prin diferența dintre valoarea masei cântărite și valoarea adevărată a masei (sau media unui număr cât mai mare de cântăriri).

Modalități de exprimare a concentrației

Concentrația soluției este mărimea exprimată prin raportul dintre cantitatea de solvat și cantitatea de soluție sau de solvent. Ea se poate exprima în mai multe moduri și anume:

a) **concentrația procentuală**, în procente de masă, în procente de volum sau în procente de moli:

$$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100; \quad C\% = \frac{V_d}{V_s} \cdot 100; \quad C\% = \frac{n_d}{n_s} \cdot 100$$

în care „ m_d ”, „ V_d ” și „ n_d ” sunt masa, volumul, respectiv numărul de moli dizolvați, iar „ m_s ”, „ V_s ” și „ n_s ” sunt masa, volumul, respectiv numărul de moli de soluție.

b) **concentrația molară** (molaritatea):

$$C_M = \frac{m_d}{M \cdot V_s} \text{ sau } C_M = \frac{n}{V_s}$$

în care: C_M = concentrația molară (în $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ sau $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$); m_d = masa de substanță dizolvată (în grame); M = masa molară a substanței dizolvate (în $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$); V_s = volumul soluției (în dm^3 sau L); n = numărul de moli de substanță dizolvată

c) **concentrația normală** (valară, normalitatea):

$$C_N = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s} \text{ sau } C_N = \frac{e}{V_s}$$

în care: C_N = concentrația normală (în $\frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$ sau $\frac{\text{val}}{\text{L}}$); m_d = masa de substanță dizolvată (în g); E_g = echivalentul gram al substanței dizolvate ($\frac{\text{g}}{\text{val}}$); V_s = volumul soluției (în dm^3 sau L); e = numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată

d) **concentrația molală** (molalitatea):

$$C_m = \frac{1000 \cdot m_d}{M (m_s - m_d)}$$

în care: C_m = concentrația molală; m_d = masa de substanță dizolvată; M = masa molară a substanței dizolvate; m_s = masa soluției

e) **concentrația formulară** (formularitatea):

$$F = \frac{N_{r_{mF}}}{V_s}$$

în care: numărătorul ($N_{r_{mF}}$) este numărul de grame corespunzător masei formulei substanței dizolvate adică numărul de formule-gram (în cazul compușilor ionici, pentru care molul ar fi incorect folosit), iar numitorul (V_s) este volumul soluției

f) **titrul**:

$$T = \frac{m_d}{V_s}$$

în care: T = titrul (în $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$); m_d = masa de substanță dizolvată (în g); V_s = volumul soluției (în cm^3 sau mL)

g) **fracția molară**:

$$x = \frac{n_d}{n_s}$$

în care: x = fracția molară; n_d = numărul de moli de substanță dizolvată; n_s = numărul de moli de soluție

Mai rar se folosesc și alte exprimări, cum ar fi:

h) **grade Baume** ($^{\circ}\text{Be}$). Trecerea la densitate de la $^{\circ}\text{Be}$ poate fi făcută, folosind relația, la $t = 15^{\circ}\text{C}$: $d = \frac{144,3}{144,3 \pm n}$, cu semnul + pentru lichidele mai ușoare decât apa și cu semnul – pentru lichidele mai grele decât apa, unde „ n ” este numărul de grade Baume măsurate.

i) **în volume de oxigen** (dm^3) care se degajă dintr-un litru de soluție de apă oxigenată

j) **părți per mie (ppt) sau părți per milion (ppm)** este un mod de exprimare a concentrației care în primul caz este dat de numărul de miligrame de substanță dintr-un gram de soluție, iar în al

doilea caz este dat de numărul de miligrame de compus dintr-un kilogram de soluție, sau numărul de micrograme de compus dintr-un gram de soluție.

j) **expresiile logaritmice (pX)**. Concentrațiile ionice sau molare, constantele de echilibru și alți parametri frecvent folosiți în chimia analitică au valori numerice foarte mici, neconvenabile în diverse calcule și de aceea au fost înlocuite cu expresii logaritmice, de tipul pX, definite prin logaritmul, în baza 10, cu semn schimbat al mărimii. Deci: $pX = -\log X = \log \frac{1}{X}$, în care X poate fi concentrație molară, în cazul ionilor hidroniu ori hidroxil sau constantă de echilibru. Atunci când „X” este scris între paranteze drepte [X], exemplu $[H_3O^+]$, are semnificația de concentrație molară de echilibru ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$). Pentru toate numerele mai mici decât 1, valorile lui pX au avantajul că sunt pozitive, în timp ce valorile negative pentru pX, întâlnite rar, reprezintă numere mai mari decât 1.

k) **activitatea (a)** este concentrația reală, sau efectivă, care ține seamă de interacțiunile ce apar atât în soluțiile electroliților tari cât și în soluțiile electroliților slabi, față de concentrația ideală (c), de tip molară, normală, etc., care corespunde aceluiași soluții pentru care nu sunt luate în considerare aceste interacții. La majoritatea soluțiilor de concentrație molară activitatea este proporțională cu concentrația substanței dizolvate. Exprimând activitatea substanței dizolvate (a) și concentrația (C) în unități molare, se poate scrie $a = f \cdot C$, în care „f” se numește coeficient de activitate, adimensional. În metodele titrimetrice, gravimetrice și în majoritatea determinărilor analitice obișnuite, se măsoară concentrația molară a substanței și nu activitatea.

În practica analitică este folosită frecvent exprimarea concentrației soluțiilor sub formă de concentrație normală, concentrație procentuală, concentrație molară, expresiile logaritmice și nu este folosită, sau se folosește rar, exprimarea sub formă de concentrație molală, fracție molară, grade Baume (specifică industriei), părți per mie (folosită mai ales în farmacie) sau părți per milion folosită mai ales pentru a arăta prezența unei substanțe la nivel de urme în unele soluții sau a unui element într-un minereu.

Când efectuăm un studiu și măsurăm o mărime ca o variabilă dependentă, obținem seturi de numere (valori). În mod inevitabil, aceste numere nu sunt aceleași - adică există o variabilitate a numerelor. Aceste variabilele includ variabile străine, cum ar fi diferențele individuale, eroarea experimentală, dar pot include și un efect al variabilei independente. Provocarea prelucrării datelor experimentale o reprezintă extragerea din numerele / valorile obținute a unui rezumat semnificativ al comportamentului observat și o concluzie semnificativă cu privire la influența tratamentului experimental (variabilă independentă) asupra comportamentului participantului. Statisticile ne oferă o abordare obiectivă în acest sens.

Exactitate vs. Precizie

Rezultatul măsurării unei mărimi se exprimă, de obicei, numeric și trebuie să fie:

- acceptabil (cel căutat; exact)
- sigur (precis).

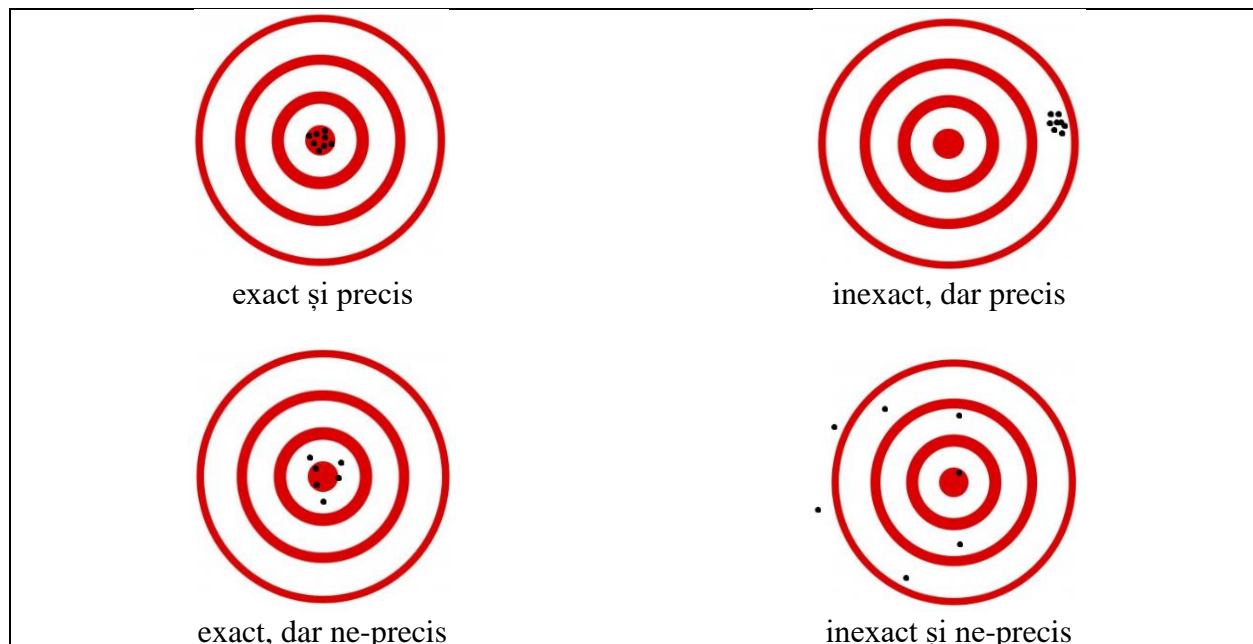
În prelucrarea datelor experimentale, este întotdeauna necesară o îmbunătățire a calității procesului de colectare a datelor și un permanent control al calității pentru a îndepărta cât mai mult posibil introducerea unor erori. Dacă cercetătorul nu poate avea încredere în procedeul de măsurare, atunci nu poate avea încredere nici în datele / valorile pe care le obține. În acest moment, sunt necesar a fi cunoscute exactitatea și precizia unei măsurători. Exactitatea sau acuratețea reprezintă un criteriu de măsură a abaterii valorii măsurate de la valoarea adevărată; este necesară cunoașterea valorii exacte / adevărate. În schimb precizia este un criteriu de măsurare a

reproductibilității măsurătorii; diferențe mari între măsurători repetate indică o precizie mică, dar trebuie reținut că o precizie bună nu înseamnă că măsurătoarea este exactă.

Precizia poate fi împărțită în două componente:

- repetabilitate: variația observată atunci când același operator măsoară aceeași mărime în mod repetat cu același dispozitiv.
- reproductibilitate: variația observată atunci când operatori diferiți măsoară aceeași mărime folosind același dispozitiv.

Este important să reținem că măsurătorile pot suferi atât de probleme de exactitate, cât și de precizie! O tablă de darts ne poate ajuta să vizualizăm diferența dintre cele două concepte.



Incertitudinea

În exprimarea rezultatului unei măsurători, frecvent apar probleme cu privire la siguranța sau certitudinea acestuia, precum și numărul de cifre semnificative; este important modul în care are loc exprimarea rezultatului în cazul nereproductibilității valorii determinate (incertitudinea) și trebuie cunoscut cum se apreciază exactitatea rezultatului (concordanța rezultatului găsit cu valoarea adevărată).

Incertitudinea este o expresie a extinderii unei erori, care se determină statistic sau prin propagarea erorilor estimate. „Valoarea adevărată” a unei mărimi măsurate experimental nu se cunoaște niciodată, în schimb valoarea raportată este media unei serii de măsurători și este considerată „cea mai bună valoare”.

Un număr cert este considerat numărul ale cărui toate cifre sunt certe (sigure), iar un număr incert este numărul care pe lângă cifre certe are și una sau mai multe cifre incerte (nesigure). Exemplu:

- conținut real: 6,12 % iod (număr cert, exact);
- conținut găsit: 6,15 % iod (număr cert, inexact).

Dacă eroarea măsurării este 0,05 %, atunci rezultatul $6,15 \pm 0,05$ % este un număr incert, deoarece poate lua orice valoare în intervalul 6,10-6,20 %. Totodată, acest număr incert este exact.

Alte exemple:

1,25 g - număr cert (valoare măsurată la balanța farmaceutică), iar $(1,25 \pm 0,02)$ g - număr incert (0,02 g - sensibilitatea balanței farmaceutice);

9,1243 g - număr cert (valoare măsurată la balanța analitică), iar $(9,1243 \pm 0,0002)$ g - număr incert ($2 \cdot 10^{-4}$ - sensibilitatea balanței analitice).

Cifrele semnificative reprezintă cifrele necesare pentru a exprima o măsurătoare, în concordanță cu precizia cu care aceasta este făcută. Dacă unei cifre i se atribuie un anumit grad de siguranță, ea este o cifră semnificativă; cifra „zero” poate fi semnificativă sau poate fi folosită pentru a localiza virgula zecimală. Reguli:

- se consideră cifre semnificative toate cifrele diferite de zero;
- zero este cifră semnificativă dacă se află între două cifre semnificative diferite de zero sau dacă se află la sfârșitul unui număr zecimal;
- zero este cifră ne semnificativă la începutul unui număr zecimal;
- cifra zero de la sfârșitul unui număr întreg poate fi sau nu cifră semnificativă

Exemple:

0,07020 0,3894 5,241 29,57

Toate aceste numere conțin câte 4 cifre semnificative, cu toate că au 2, 3, 4 sau 5 zecimale.

Un obiect cântărit la balanța farmaceutică și analitică are masa de 3,42 g (3 cifre semnificative), respectiv 3,4200 g (5 cifre semnificative).

Reducerea cifrelor semnificative

Numărul 28,761205 poate fi redus:

- prin trunchiere (eliminarea ultimei cifre):

$28,761205 \rightarrow 28,76120 \rightarrow 28,7612 \rightarrow 28,761 \rightarrow 28,76 \rightarrow 28,7 \rightarrow 28$

- prin rotunjire (dacă ultima cifră semnificativă este cuprinsă între 0-4, se renunță la aceasta, altfel se elimină amplificând cifra anterioară cu o unitate):

$28,761205 \rightarrow 28,76121 \rightarrow 28,7612 \rightarrow 28,761 \rightarrow 28,76 \rightarrow 28,8 \rightarrow 29$

Creșterea numărului de cifre semnificative

13 (2 cifre semnificative)

↓

$13,0 \pm 0,5$ (3 cifre semnificative)

↓

$13,00 \pm 0,50$ (4 cifre semnificative)

↓

$13,000 \pm 0,500$ (5 cifre semnificative)

Incertitudinea absolută (i.a.) este egală cu ordinul de mărime al ultimei cifre semnificative. Ca de exemplu: numărul 11 cu i.a.=1, se poate scrie $11,0 \pm 0,5$, iar numărul 26,32 cu i.a.=0,01, se poate scrie $26,320 \pm 0,005$.

Incertitudinea relativă (i.r.) este egală cu raportul dintre incertitudinea absolută și valoarea numărului.

Incertitudinea relativă procentuală (i.r.%)

Exemple: numărul 11 cu i.a.=1, are i.r.% = $(1/11) \cdot 100 = 9,091 \%$, în timp ce numărul 26,32 cu i.a.=0,01, are i.r.% = $(0,01/26,32) \cdot 100 = 0,038 \%$.

Aplicație

Să se scrie următoarele valori experimentale, astfel încât acestea să exprime o incertitudine relativă procentuală mai mică decât cea din parantezele alăturate, dar cea mai apropiată de aceasta:

12 (1 %)

540,2 (1 %)

Rezolvare

Numărul 12 cu i.a.=1 are i.r.% = $(1/12) \cdot 100 = 8,333 \%$. Nu se poate modifica numărul, dar vom schimba i.a. Astfel, numărul 12,0 cu i.a.=0,1 are i.r.% = $(0,1/12,0) \cdot 100 = 0,833 \%$.

Numărul 540,2 cu i.a.=0,1 are i.r.% = $(0,1/540,2) \cdot 100 = 0,0185 \%$

Vom schimba i.a.

Astfel, numărul 540 cu i.a.=1 are i.r.% = $(1/540) \cdot 100 = 0,185 \%$.

Operații cu numere certe

Adunarea

$$\begin{array}{r} 12,0 + \\ 3,25 \\ 0,2372 \\ \hline 15,4872 \end{array}$$

Regula: incertitudinea absolută a sumei unor numere va fi egală cu i.a. a termenului cel mai incert. În acest caz: 12,0 (i.a.=0,1). Rezultatul: 15,5.

Scăderea

$$\begin{array}{r} 200 - \\ 32,64 \\ \hline 167,36 \end{array}$$

Regula: incertitudinea absolută a diferenței unor numere va fi egală cu i.a. a termenului cel mai incert. În acest caz: 200 (i.a.=1). Rezultatul: 167.

Înmulțirea

$$23,42 \cdot 1,0074 \cdot 3,2 = 75,498$$

Regula: incertitudinea relativă a produsului unor numere certe va fi egală sau apropiată ca valoare de i.r. a numărului cu cea mai mare i.r.

În acest caz: 3,2 (i.a.=0,1) și i.r.% = $(0,1/3,2) \cdot 100 = 3,125 \%$

Astfel: 75,498 (i.a.=0,001) și i.r.% = $(0,001/75,498) \cdot 100 = 0,00132 \%$

Vom crește i.r.% cu 3 ordine de mărime, iar rezultatul devine: 76.

Împărțirea

$$6,25 / 3,243 = 1,927$$

Regula: incertitudinea relativă a câtului unor numere certe va fi egală sau apropiată ca valoare de i.r. a numărului cu cea mai mare i.r.

În acest caz: $6,25$ (i.a.=0,01) și $i.r.\%=(0,01/6,25) \cdot 100 = 0,16 \%$

Astfel: $1,927$ (i.a.=0,001) și $i.r.\%=(0,001/1,927) \cdot 100 = 0,0519 \%$

Este mai mic și apropiat, rezultatul rămâne: 1,927.

Operații cu numere incerte

Adunarea

$$(2,32 \pm 0,03) + (16,25 \pm 0,04)$$

Regula:

$$(a \pm S_a) + (b \pm S_b) = (R \pm S_R)$$

$$R = a + b$$

$$S_R = (S_a^2 + S_b^2)^{1/2}$$

În acest caz: $R = 2,32 + 16,25 = 18,57$

și $S_R = (0,032 + 0,042)^{1/2} = 0,05$

Rezultatul este: $18,57 \pm 0,05$.

Scăderea

$$(16,253 \pm 0,004) - (2,472 \pm 0,005)$$

Regula:

$$(a \pm S_a) - (b \pm S_b) = (R \pm S_R)$$

$$R = a - b$$

$$S_R = (S_a^2 + S_b^2)^{1/2}$$

În acest caz: $R = 16,253 - 2,472 = 13,781$

și $S_R = (0,0042 + 0,0052)^{1/2} = 0,0064$

Rezultatul este: $13,781 \pm 0,006$.

Înmulțirea

$$(2,32 \pm 0,03) \cdot (16,25 \pm 0,04)$$

Regula:

$$(a \pm S_a) \cdot (b \pm S_b) = (R \pm S_R)$$

$$R = a \cdot b$$

$$S_R = R[(S_a/a)^2 + (S_b/b)^2]^{1/2}$$

În acest caz: $R = 2,32 \cdot 16,25 = 37,7$

și $S_R = 37,7[(0,03/2,32)^2 + (0,04/16,25)^2]^{1/2} = 0,49$

Rezultatul este: $37,7 \pm 0,5$.

Împărțirea

$$(16,253 \pm 0,004) / (2,472 \pm 0,005)$$

Regula:

$$(a \pm S_a) / (b \pm S_b) = (R \pm S_R)$$

$$R = a / b$$

$$S_R = R[(S_a/a)^2 + (S_b/b)^2]^{1/2}$$

În acest caz: $R = 16,253 / 2,472 = 6,575$

și $S_R = 6,575[(0,004 / 16,253)^2 + (0,005 / 2,472)^2]^{1/2} = 0,013$

Rezultatul este: $6,575 \pm 0,013$.

Prelucrarea statistică a datelor

Eroarea este diferența dintre valoarea obținută și valoarea adevărată (sau valoarea medie) sau, după alți autori, este incertitudinea estimată în executarea experimentului, exprimată în termeni de mărimi statistice. Deși prima variantă este utilizată curent pentru a defini termenul eroare, din punct de vedere tehnic este incorect, deoarece acestei diferențe i se atribuie o altă denumire.

Erorile sistematice / determinate / permanente sunt erori de metodă, care se repetă în toate determinările și au surse cunoscute (erori de metodă, erori instrumentale, erori de operare etc.). Acestea pot fi prevăzute și micșorate sau chiar eliminate. Mărimea acestor erori afectează exactitatea rezultatului.

Erorile întâmplătoare / accidentale / temporare sunt erori de reproductibilitate, care pot fi pozitive sau negative, iar suma lor este nulă (pentru un număr mare de repetări); sunt legate de variația factorilor externi (temperatură, presiune, umiditate), vibrații, impurități, neatenție etc. Acestea au cauze necunoscute și deci nu pot fi eliminate, eventual numai micșorate prin mărirea numărului de determinări. Mărimea acestora afectează precizia rezultatului.

Erorile nepermise / grosolane ies în evidență și deci pot fi evitate; prezența unor astfel de erori și efectul acestora asupra rezultatului impune efectuarea unui număr mare de determinări (cel puțin 3). Pentru un număr mare de determinări va exista un grup de valori care se va repeta sau vor fi apropiate, adică au o frecvență mai mare de apariție.

Eroarea absolută (e_a) reprezintă diferența dintre rezultatul experimental și valoarea reală sau media determinărilor, în timp ce eroarea relativă (e_r) reprezintă raportul dintre eroarea absolută și valoarea reală sau media determinărilor (se exprimă procentual).

Media valorilor pentru șirul de valori: $X_1, X_2 \dots X_i \dots X_{n-1}, X_n$ se calculează cu formula:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

Mediana este valoarea față de care toate celelalte valori sunt distribuite egal, adică jumătate dintre ele sunt mai mari și jumătate sunt mai mici.

Abaterea individuală se calculează cu formula:

$$a_i = X_i - \bar{X}$$

Deviația / abaterea medie (d) reprezintă media abaterilor de la media aritmetică, fără a ține seama de semn:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|$$

Eroarea medie pătratică (σ) se calculează cu formula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

Eroarea medie pătratică a unei determinări:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Eroarea medie pătratică a mediei:

$$s_{\bar{X}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}}$$

În cazul unui număr mare de determinări, există valori ce diferă mai mult față de medie, decât majoritatea celorlalte. Acestea sunt așa-zisele valori îndoielnice sau incerte și se pune problema dacă acestea se mențin sau se îndepărtează. În acest scop se ordonează valorile în ordine crescătoare sau descrescătoare. Valorile incerte se vor găsi la extremitățile șirului de valori.

Eliminarea rezultatelor îndoielnice se face cu respectarea uneia dintre următoarele reguli:

1) *Regula 4d sau abaterea medie*

Se consideră valoare incertă, X_1 , respectiv X_n și se calculează:

$$\bar{X}_{n-1} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} X_i \quad d = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} |X_i - \bar{X}_{n-1}|$$

Dacă $|X_1 - \bar{X}_{n-1}| > 4d$, X_1 se elimină
 respectiv $|X_n - \bar{X}_{n-1}| > 4d$, X_n se elimină

2) *Abaterea standard*

Dacă valoarea îndoielnică (X_1 sau X_n) nu aparține domeniului $\bar{X}_{n-1} \pm 3 \sigma_x$ (s_x), valoarea respectivă se elimină.

Pentru aceste două criterii se impune să avem un număr suficient de mare de valori, situație în care acestea devin chiar egale.

3) *Testul Q. Criteriul coeficientului de rejecție*

Se consideră X_1 incert și se calculează:

$$Q_c = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

Valoarea X_1 se menține în cazul în care Q_c este mai mic decât Q_t .

Testul Q se aplică pentru un număr redus de valori (între 4 și 10), este ușor de aplicat și destul de exact. În tabelul următor sunt prezentate valorile Q_t în funcție de numărul de măsurători.

număr măsurători	Q _t
3	0,90
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41

4) Testul *t*. Criteriul *t*

Se consideră X_1 sau X_n valoare îndoielnică (X_{ind}) și se calculează coeficientul Student:

$$t_c = \frac{|X_{ind} - \bar{X}_{n-1}|}{s_X \sqrt{\frac{n}{n-1}}}$$

Valoarea X_{ind} se menține în cazul în care t_c este mai mic decât t_t conform tabelului următor. Este considerat cel mai exact test.

nr măsurători	t (95%)	t (99%)
3	4,30	9,93
4	3,18	5,84
5	2,78	4,60
6	2,57	4,03
7	2,45	3,71
8	2,37	3,50
9	2,31	3,36
10	2,26	3,25

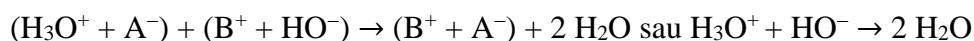
6. Titrimetria acido-bazică. Punctul de echivalență. Aplicații

Chimia analitică cantitativă se bazează pe două categorii de metode analitice clasice și anume pe analiza volumetrică (termen la care s-a renunțat folosindu-se termenul de analiză titrimetrică) și pe analiza gravimetrică. În analiza titrimetrică se lucrează cu soluții lichide și de aceea măsurarea cât mai exactă a volumelor are o mare importanță, pe când analiza gravimetrică își bazează datele pe măsurarea exactă a maselor substanțelor utilizate. Fiecare dintre aceste două metode analitice are avantaje și dezavantaje ce rezidă din specificul lor.

Titrarea

Esența titrimetriei constă în măsurarea volumului unei soluții de concentrație cunoscută pusă să reacționeze cu altă soluție cu volum cunoscut și concentrație necunoscută până când se ajunge la echivalență. Operația practică poartă numele de titrare și exactitatea măsurătorii depinde de posibilitatea de a pune în evidență cât mai bine momentul echivalenței, atunci când trebuie făcută măsurătoarea.

Titrimetria acido-bazică sau de neutralizare este bazată pe reacții cu transfer de protoni și permite atât determinarea acizilor folosind drept titrant o bază corespunzătoare (alcalimetria), cât și determinarea bazelor folosind drept titrant un acid corespunzător (acidimetria). Procesul de neutralizare are la bază reacția dintre un acid și o bază, cu formarea unei sări și a moleculei solventului. În apă, se poate scrie:



Pentru titrările în soluții neapoase se întrebuintează diferiți titranți, folosind anumiți solvenți. În general se folosesc acizi și baze mai tari. Dacă solventul care este utilizat pentru titrant este diferit de cel utilizat pentru probă, în timpul titrării rezultă un amestec de solvenți, care va prezenta o nivelare caracteristică solventului cel mai nivelator și astfel domeniul de titrare al amestecului de solvenți va fi redus. Pentru a înlătura acest neajuns este bine să se folosească același solvent, atât pentru titrant, cât și pentru probă. Ca titranți acizi pot fi utilizați: HClO_4 în acid acetic glacial, acizi alchilsulfonici, etc., iar ca titranți bazici: metoxidul de sodiu, bazele cuaternare de amoniu, acetatul de sodiu în acid acetic.

Analiza titrimetrică (volumetrică) se bazează pe măsurarea volumului unei soluții, folosită ca titrant. Metoda constă în măsurarea volumului unui reactiv standard, care are concentrație cunoscută, și care este adăugat soluției substanței de analizat, până în momentul punctului de echivalență. Acest volum se numește volum de echivalență. Pe baza lui se determină concentrația, respectiv cantitatea, substanței analizate. De aceea, este important a se stabili cât mai exact momentul de echivalență, care este punctul final al titrării.

Există trei grupe importante de metode titrimetrice realizate în funcție de criteriul care stă la baza clasificării. Astfel, în funcție de natura reacției prin care se face titrarea sunt:

- metode bazate pe reacții cu transfer de protoni
- metode bazate pe reacții cu transfer de electroni
- metode bazate pe reacții de precipitare
- metode bazate pe reacții de complexare.

În funcție de natura solventului în care are loc determinarea există:

- a) determinări în soluții apoase
 b) determinări în soluții neapoase.

După modul în care se face titrarea speciei de determinat, pot fi:

- a) procedee directe
 b) procedee indirecte.

În procedeele indirecte se poate face prin titrarea excesului de reactiv sau prin titrarea substituentului speciei de determinat.

Legea echivalențelor

Numărul care arată câte grame dintr-o substanță simplă se combină cu, sau înlocuiesc, 1 g de hidrogen, sau 8 g de oxigen, sau 3 g de carbon, se numește echivalent chimic (E) al elementului respectiv. Numărul care arată câte grame dintr-o substanță compusă reacționează cu 1 g de hidrogen, sau 8 g de oxigen, sau 3 g de carbon, sau cu un echivalent al oricărei alte substanțe se numește echivalent chimic (E) al substanței respective. Orice cantitate adăugată în plus rămâne necombinată.

Masa de substanță, exprimată în grame, egală numeric cu echivalentul ei, se numește echivalent-gram (E_g), sau val.

Formulele cu ajutorul cărora se poate calcula echivalentul chimic sunt:

- pentru elemente: $E_{\text{element}} = \frac{A}{n}$, unde: A este masa atomică a elementului, iar n este numărul de oxidare al elementului în combinația chimică. Exemplu : $E_{\text{Na}} = \frac{23}{1} = 23$; $E_{g,\text{Na}} = 23$ g

- pentru oxizi: $E_{\text{oxid}} = \frac{M_{\text{oxid}}}{\text{nr}_{\text{atomi}} \cdot \text{NO}_{\text{element}}}$ $E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{102}{2 \cdot 3} = 17$; $E_{g,\text{Al}_2\text{O}_3} = 17$ g

- pentru acizi: $E_{\text{acid}} = \frac{M_{\text{acid}}}{\text{nrH}^+ \text{cedați}}$ $E_{\text{HCl}} = \frac{36,5}{1} = 36,5$; $E_{g,\text{HCl}} = 36,5$ g

- pentru baze: $E_{\text{bază}} = \frac{M_{\text{bază}}}{\text{nrH}^+ \text{acceptați}(\text{nr.grupăriOH})}$ $E_{\text{NaOH}} = \frac{40}{1} = 40$; $E_{g,\text{NaOH}} = 40$ g

- pentru săruri: $E_{\text{sare}} = \frac{M_{\text{sare}}}{\text{nr.ioni metal} \cdot \text{NO}_{\text{metal}}}$ $E_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{400}{2 \cdot 3} = 66,66$

- pentru oxidanți sau reducători: $E_{\text{Ox(Red)}} = \frac{M}{\text{nr electroni transferați}}$ pentru $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 e^-$
 $E_{\text{Fe}} = \frac{56}{1} = 56$; $E_{g,\text{Fe}} = 56$ g.

Substanțele reacționează în cantități proporționale cu echivalenții lor chimici.

Dacă m_A grame din elementul A, cu masa atomică A_A , se combină cu m_B grame din elementul B, cu masa atomică A_B , pentru a forma compusul A_xB_y , atunci:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{x \cdot A_A}{y \cdot A_B} = \frac{E_A}{E_B}$$

În cazul titrărilor directe, în orice moment al titrării, numărul de echivalenți care se titrează este egal cu numărul de echivalenți de titrant adăugat și, respectiv, cu numărul de echivalenți de produși de reacție formați.

Titarea unui acid tare cu o bază tare

În soluție apoasă acizii tari, ca și bazele tari, sunt total ionizați. Un acid tare notat HA se găsește în soluție apoasă sub formă de H_3O^+ și A^- , iar o bază tare notată BOH, sub formă de B^+ și HO^- . Reacția care are loc poate fi reprezentată prin ecuația:



Cationul B^+ și anionul A^- sunt specii care nu au suferit nicio modificare, reacția având loc numai între ceilalți ioni, se poate scrie:



și reprezintă procesul de neutralizare.

Dacă unei cantități de acid tare i se adaugă exact cantitatea de bază tare necesară neutralizării integrale a acidului atunci mediul rezultat va fi neutru, având pH-ul = 7. Practic acest lucru este greu de realizat și cantitatea de bază adăugată este ori mai mică ori mai mare decât cea strict necesară, de aceea pentru a sesiza cât mai bine momentul de pH = 7, sau foarte aproape de 7, se folosesc indicatorii. Indicatorii folosiți sunt substanțe care își modifică proprietățile (culoarea, fluorescența, solubilitatea) în funcție de caracterul acid sau bazic al soluției, adică în funcție de pH. O reacție se consideră practic cantitativă atunci când specia de determinat este transformată în conjugata sa în procent de, cel puțin, 99,9%, corespunzător cantității echivalente de titrant adăugat. Dacă urmărim variația pH-ului în decursul procesului, la o anumită temperatură, de exemplu la 22 °C și înscriem datele într-un grafic, în care pe ordonată se trec valorile pH-ului, iar pe abscisă cantitatea de acid care s-a consumat în reacție, respectiv cantitatea de bază adăugată în exces obținem o curbă numită curbă de neutralizare.

Dacă neutralizăm HCl 1 N cu NaOH 1 N, neglijând variația de volum, punctele pe baza cărora se trasează curba de neutralizare se obțin în felul următor:

a) înainte de a începe reacția $[H_3O^+] = C_{HCl} = 1 \text{ N}$ și pH = 0. Acesta este punctul de început al curbei;

b) presupunem că am neutralizat 50% din soluția de acid, concentrația sa scade, iar $[H_3O^+] = \frac{50 \cdot 1}{150} = 0,3333$ și pH = 0,48;

c) la neutralizarea a 90% din cantitatea de acid, mai rămâne 10% neneutralizat, iar $[H_3O^+] = \frac{10 \cdot 1}{190} = 5,2631 \cdot 10^{-2}$ și pH = 1,28;

d) când s-a neutralizat 99% din cantitatea de acid, rămâne 1% neneutralizat, iar $[H_3O^+] = \frac{1 \cdot 1}{199} = 5,025 \cdot 10^{-3}$ și pH = 2,30;

e) la neutralizarea a 99,9% din cantitatea de acid, rămâne 0,1%, iar $[H_3O^+] = \frac{0,1 \cdot 1}{199,9} = 5,0025 \cdot 10^{-4}$ și pH = 3,30;

f) când este neutralizată toată cantitatea de acid $[H_3O^+] = \sqrt{P_{H_2O}} = 10^{-7}$ și pH = 7. În acest punct volumul soluției este dublu. Acesta este punctul de echivalență.

g) continuând adăugarea de bază, dacă s-a adăugat un exces de 0,1%, atunci $[HO^-] = \frac{0,1 \cdot 1}{200,1} = 4,9975 \cdot 10^{-4}$; pOH = 3,30 iar pH = 14 – 3,30 = 10,70;

h) când excesul de bază este de 1% $[HO^-] = \frac{1 \cdot 1}{201} = 4,975 \cdot 10^{-3}$; pOH = 2,30 iar pH = 14 – 2,30 = 11,70;

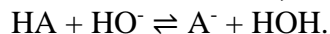
i) la un exces de bază de 10% $[HO^-] = \frac{10 \cdot 1}{210} = 4,761 \cdot 10^{-2}$; pOH = 1,32, iar pH = 14 – 1,32 = 12,68.

Cu aceste valori se poate trasa curba de neutralizare, pH = f(procentul de bază adăugată), curbă care are punctul inițial la pH = 0, în mediu acid și punctul final la pH = 12,68 în mediu bazic, punctul de inflexiune al curbei fiind punctul de echivalență la pH = 7.

Titrarea unei baze tari cu un acid tare se face asemănător cu cazul neutralizării unui acid tare cu o bază tare și în acest caz sunt evidente cele patru etape: 1) înainte de adăugarea acidului (momentul inițial), 2) între momentul inițial și punctul de echivalență, 3) la punctul de echivalență și 4) la adăugarea excesului de acid.

Titrare a unui acid slab monoprotic cu o bază tare

În acest caz reacția de neutralizare este reversibilă, iar ecuația ei se poate scrie astfel:



Din expresia constantei de echilibru $K = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{HO}^-]}$, se observă că, $K = \frac{1}{K_h} = \frac{K_a}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$, valoarea constantei de echilibru este cu atât mai mare și echilibrul este cu atât mai mult deplasat spre formarea produșilor de reacție cu cât acidul HA are o constantă de aciditate mai mare, adică cu cât el este un acid mai tare. Dacă folosim ca exemplu acidul acetic, de concentrație 0,1 N, a cărui $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$, iar pentru simplificare folosim valoarea $K_a = 10^{-5}$, pe care-l titrăm cu o bază tare, de exemplu cu NaOH, putem obține punctele necesare trasării curbei de neutralizare astfel:

a) înainte de a începe reacția $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{acid}}}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 10^{-3}$ și $\text{pH} = 3$. Acesta este punctul de început al curbei;

b) conform ecuației reacției de titrare până la punctul de echivalență în soluție există acidul netitrat HA și sarea formată prin titrare ce conține anionii A^- , adică o soluție tampon pentru care $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$ din care se poate deduce că $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{100 - p}{p}$, în care „p” este procentul de bază adăugată. Presupunem că am neutralizat 50% din soluția de acid, concentrația sa scade, iar $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \frac{100 - 50}{50} = 10^{-5}$ și $\text{pH} = 5$;

c) la neutralizarea a 90% din cantitatea de acid, mai rămâne 10% neneutralizat, iar $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \frac{100 - 90}{90} = 0,11 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-6}$ și $\text{pH} = 5,95$;

d) când s-a neutralizat 99% din cantitatea de acid, rămâne 1% neneutralizat, iar $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \frac{100 - 99}{99} = 0,01 \cdot 10^{-5} = 10^{-7}$ și $\text{pH} = 7$;

e) la neutralizarea a 99,9% din cantitatea de acid, rămâne 0,1%, iar $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \frac{100 - 99,9}{99,9} = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-5} = 10^{-8}$ și $\text{pH} = 8$.

Dacă se ține seama de faptul că în apropierea punctului de echivalență trebuie considerată reacția de hidroliză a sării formate, atunci cu această corecție pH-ul are valoarea 7,99. În apropierea punctului de echivalență, pentru acizii foarte slabi, concentrația acidului rămas netitrat este foarte mică și trebuie făcută corecția produsă de hidroliza sării.

f) la neutralizarea a 100% din cantitatea de acid, în soluție există doar sarea ce conține anionii A^- cu reacție de hidroliză alcalină, iar concentrația ionilor hidroniu se poate afla cu formula:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2c} + \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{4c^2} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_a}{c}}$$

în care înlocuind valorile și efectuând calculele obținem $\text{pH} = 8,85$;

g) continuând adăugarea de bază, după punctul de echivalență pentru calculul concentrației ionilor hidroniu trebuie ținut seama de reacția de hidroliză $\text{A}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{HO}^-$. Cantitatea totală de ioni hidroxil este dată de suma cantităților de ioni hidroxil proveniți din excesul de bază adăugată și cantitatea de ioni hidroxil proveniți din hidroliza sării ce conține anionii A^- . Notând $[\text{HO}^-]_{\text{exces}} = „a”$ și $[\text{HO}^-]_{\text{din hidroliză}} = „b”$, $[\text{HO}^-]_{\text{total}} = a + b$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{a + b}$. Dacă s-a adăugat un exces de 0,1%, atunci $a = 5 \cdot 10^{-5}$ și $b = 9,8 \cdot 10^{-7}$, $a + b = 5,1 \cdot 10^{-5}$; $\text{pOH} = 4,30$, iar $\text{pH} = 14 - 4,30 = 9,70$;

h) când excesul de bază este de 1%, $a = 4,98 \cdot 10^{-4}$, $b = 1 \cdot 10^{-7}$, $a + b = 4,98 \cdot 10^{-4}$; $\text{pOH} = 3,30$ iar $\text{pH} = 14 - 3,30 = 10,70$;

i) la un exces de bază de 10%, $a = 4,76 \cdot 10^{-3}$, $b = 10^{-7}$; $pOH = 2,32$ iar $pH = 14 - 2,32 = 11,68$.

Cu aceste valori se poate trasa curba de neutralizare, care în acest caz are punctul inițial la $pH = 3$, în mediu acid și punctul final la $pH = 11,68$, în mediu bazic, punctul de inflexiune al curbei fiind punctul de echivalență la $pH = 8,85$.

Titrare a unui amestec de acizi cu o bază tare

Titratele amestecurilor de acizi tari presupune determinarea tuturor componentelor. La titrare a unui amestec de acizi titrantul bazic tare va neutraliza cel mai tare acid din amestec, apoi va neutraliza acidul de tărie imediat inferioară. Acest lucru depinde de diferența de tărie dintre acizi. În cazul amestecului de acizi tari, în soluții apoase, nu este posibilă o diferențiere și de aceea se determină aciditatea totală. Cu un amestec de doi acizi tari se poate proceda fie la îndepărtarea unui acid ori dozarea lui printr-o altă metodă și apoi se titrează celălalt, fie se titrează împreună și prin diferență se determină celălalt aflat prin dozare. De exemplu, cu amestecul de acid sulfuric și acid clorhidric se poate proceda astfel: o probă de amestec se folosește pentru a determina gravimetric acidul sulfuric folosind o sare solubilă de bariu, iar o altă probă de amestec se titrează cu hidroxid de sodiu și prin diferență se află acidul clorhidric. Un amestec de acid sulfuric, acid clorhidric și acid azotic presupune determinarea separată a acidului sulfuric prin precipitare cu ioni de bariu, a acidului clorhidric prin precipitare cu ioni de argint, iar apoi după titrarea amestecului cu hidroxid de sodiu, prin diferență se află acidul azotic.

Dacă o soluție conține un acid tare și un acid slab, în concentrații comparabile, concentrația ionilor hidroniu este determinată, în cea mai mare parte, de acidul tare. Ionizarea acidului slab este diminuată și echilibrul ionizării lui este deplasat în sensul contrar ionizării, fenomen cunoscut sub denumirea de efect de ion comun.

La titrare a unui amestec format dintr-un acid tare și un acid slab cu o bază tare se obțin două salturi. Primul salt corespunde acidului tare, iar cel de al doilea acidului slab.

Într-un asemenea amestec la titrare neutralizarea acidului slab (HA) va începe atunci când concentrația acidului tare (HX) va ajunge la valori foarte mici, pentru că atunci când concentrația anionului provenit din acidul slab este mai mare are loc reacția $HX + A^- \rightarrow HA + X^-$. Punctul de echivalență corespunde momentului când în soluție $[A^-]_{tot} = [A^-]_{HA}$ și când $[H_3O^+]_{100\%} = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot C_{acid}}$ sau simplificată pentru acizii foarte slabi: $[H_3O^+]_{100\%} = \sqrt{K_a \cdot C_{acid}}$. Curba de titrare a unui asemenea amestec se obține adăugând curba de titrare a unui acid slab la curba de titrare a unui acid tare cu bază tare într-un punct situat înainte de $pH = -\log \sqrt{K_{H_2O}}$, obținându-se astfel primul punct de echivalență. Gradul de neutralizare a acidului tare este cu atât mai mare cu cât acidul slab este mai slab, iar precizia titrării acidului slab este cu atât mai mică cu cât acidul slab este mai slab.

Titrare a acizilor poliprotici cu o bază tare

Acizii poliprotici au, în soluții apoase, la titrare cu baze tari, un comportament la fel cu cel al amestecului de acizi slabi de concentrații egale și tărie diferită și de aceea considerațiile prezentate la titrarea amestecului de acizi slabi de concentrații egale și tărie diferită sunt valabile și la titrarea acizilor poliprotici. Concentrația ionilor hidroniu la neutralizarea unei trepte „i” a acidului poliprotic se calculează cu relația:

$$[H_3O^+]_i = \sqrt{K_i K_{i+1}}$$

iar pentru neutralizarea în ultima treaptă, care are constanta de disociere K_n , se folosește relația:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_n = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}K_n}{C}}$$

unde c este concentrația molară a sării la ultimul punct de echivalență. La ultima treaptă de neutralizare a unui acid poliprotic se aplică cele prezentate la neutralizarea acizilor slabi cu baze tari. Cu datele obținute se poate trasa curba de neutralizare a acidului poliprotic. Atunci când constantele de aciditate diferă cel puțin printr-un factor de ordinul a 10^{-3} și nu sunt mai mici de 10^{-8} , 10^{-9} , pentru fiecare etapă de disociere apare o modificare bruscă a pH-ului în curba de titrare. De asemenea, pentru acest caz calculele sunt mai simple, pentru că acidul este tratat ca un amestec de acizi slabi, ultimul, în cazul a trei trepte de ionizare fiind prea slab pentru a fi titrat.

În cazul acidului fosforic având concentrația inițială 0,1 N având $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$ și $K_3 = 1,30 \cdot 10^{-12}$, titrat cu hidroxid de sodiu valorile pH-ului la diferite momente ale titrării sunt următoarele:

a) înainte de adăugare de NaOH, din expresia lui K_1 se obține:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \cdot C}$$

și înlocuind valorile $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{7,52 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 2,742 \cdot 10^{-2}$, iar $\text{pH} = 1,56$.

b) la neutralizarea a jumătate din acidul fosforic $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$ și $\text{pH} = 2,12$.

c) la primul punct de echivalență $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{7,52 \cdot 10^{-3} \cdot 6,23 \cdot 10^{-8}} = 2,171 \cdot 10^{-5}$, iar $\text{pH} = 4,66$.

d) la al doilea punct de echivalență $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{6,23 \cdot 10^{-8} \cdot 1,30 \cdot 10^{-12}} = 2,830 \cdot 10^{-10}$, iar $\text{pH} = 9,55$.

e) la al treilea punct de echivalență $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_3}{\frac{C}{3}}}$; și înlocuind valorile $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,251 \cdot 10^{-13}$, iar $\text{pH} = 12,20$.

În jurul punctelor de echivalență valorile pH-ului se calculează după cum urmează: înainte și după primul punct de echivalență și înainte și după cel de al doilea punct de echivalență la fel ca și în cazul amestecurilor de acizi slabi de concentrații egale. Astfel, înainte și după primul punct de echivalență ΔpH se calculează din $\log \frac{K_1}{K_2}$, pentru o eroare de $\pm 1\%$ și după înlocuirea valorilor se obține $\Delta\text{pH} = 1,12$ și atunci pH-ul pentru 99% acid titrat este pH-ul primului punct de echivalență minus $\frac{\Delta\text{pH}}{2}$, adică $4,66 - 0,56 = 4,10$, iar pH-ul pentru momentul 101% este $4,66 + 0,56 = 5,22$.

Înainte și după cel de al doilea punct de echivalență se calculează din $\log \frac{K_2}{K_3}$ și pentru aceeași precizie se obține, înlocuind valorile, $\Delta\text{pH} = 0,84$. Atunci pH-ul pentru momentul 199% este pH-ul celui de al doilea punct de echivalență minus $\frac{\Delta\text{pH}}{2}$, adică $9,55 - 0,42 = 9,13$, iar pentru momentul 201% este $9,55 + 0,42 = 9,97$. Așadar la titrarea acidului fosforic cu hidroxid de sodiu au loc salturi de pH în jurul primului și celui de al doilea punct de echivalență, neexistând un al treilea salt deoarece după al doilea salt pH-ul se schimbă în mod gradat pe măsură ce înaintează neutralizarea până se va apropia de valoarea 13, neglijând diluarea. La neutralizarea acidului fosforic se formează succesiv trei baze conjugate, ultima PO_4^{3-} , fiind cea mai tare, celelalte două fiind forme protonate sunt amfotere și influențează pH-ul soluțiilor acestor săruri.

Indicatori de pH. Factori ce influențează intervalul de viraj

Indicatorii acido-bazici, sau indicatorii de pH, sunt acele substanțe a căror comportare, adică o anumită proprietate a lor (culoarea, fluorescența, turbiditatea) se modifică în funcție de un anumit parametru variabil al sistemului, concentrația ionilor hidroniu sau a ionilor hidroxil, adică în funcție de pH-ul soluției.

Cerințele față de un indicator de pH sunt următoarele:

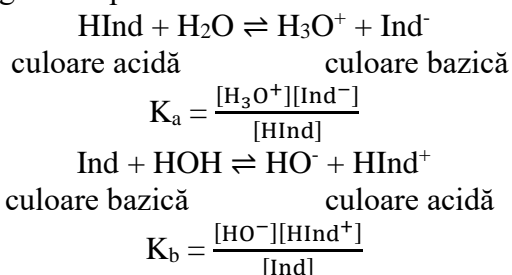
- a) schimbarea de culoare să se producă reversibil și pe un interval de pH cât mai mic
- b) să fie solubil în mediul în care este folosit, iar puterea de colorare să fie suficientă pentru a putea fi ușor observabilă
- c) să aibă un potențial mare de schimbare a proprietății pentru a fi necesare concentrații mici de indicator și o reacție ușor vizibilă la adaosul unor cantități mici de acid sau de bază
- d) să aibă stabilitate în soluție față de solvent, oxigen, lumină, dioxid de carbon.

Indicatorii acido-bazici pot fi clasificați în:

- a) indicatori de culoare, care pot fi simpli (unicolori, bicolori, policolori), micști și universali
- b) indicatori turbidimetrici
- c) indicatori de fluorescență
- d) indicatori de adsorbție.

Cel mai frecvent sunt folosiți indicatorii de culoare, care sunt substanțe organice, de obicei cu masă moleculară mare, și care au proprietăți acide sau bazice slabe. Explicația modificării culorii face obiectul unor teorii cum sunt teoria ionică (W. Ostwald – 1891), teoria cromoforică (A. Hantzsch – 1907) sau teoria cromoforo-ionică (J. Colthoff – 1923, J. Stieglitz).

Teoria ionică explică modificarea de culoare a indicatorului prin modificarea gradului de disociație al lui, adică moleculele acestuia au o altă culoare decât ionul format prin disociație. Indicatorii fiind acizi sau baze slabe disociația lor se modifică mult odată cu modificarea concentrației ionilor de hidrogen. În apă vor exista echilibrele:



Între forma acidă și forma sa bazică diferența de culoare trebuie să fie mare, chiar contrastantă. Factorii care determină culoarea sunt concentrația și gradul de ionizare. Culoarea unei forme poate fi diferențiată de cealaltă când concentrația ei este de 10 ori mai mare. Astfel, pentru a observa culoarea acidă trebuie ca $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{1}{10}$, iar pentru a observa culoarea bazică este necesar ca $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{10}{1}$.

Dependența culorii de concentrația ionului hidroniu poate fi demonstrată dacă înlocuim cele două rapoarte ale concentrațiilor în expresiile de echilibru. În cazul culorii acide:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 1}{10} \text{ și } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10 \cdot K_a, \text{ iar } \text{pH} = \text{p}K_a - 1,$$

iar în cazul culorii bazice:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 10}{1} \text{ și } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a}{10}, \text{ iar } \text{pH} = \text{p}K_a + 1,$$

de unde rezultă că indicatorul își schimbă culoarea pe un interval cuprins între două unități de pH, adică intervalul de $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$, deci pentru un indicator care are $\text{K}_a = 10^{-7}$ culoarea se va schimba pe intervalul de pH cuprins între 5 și 7. Schimbarea culorii indicatorului este influențată, mai puțin, de alți factori cum sunt temperatura, prezența unor particule coloidale sau a altor soluții în afara celei apoase. Virarea culorii poate fi îmbunătățită dacă în soluția de indicator se adaugă un compus colorat care își menține propria culoare la modificările de pH.

Teoria ionică nu poate explica viteza măsurabilă de schimbare a culorii indicatorului, pentru că în conformitate cu mecanismul ionic schimbarea ar trebui să fie instantanee. O altă limită a acestei teorii o confirmă faptul că spectrul de absorbție în UV nu se modifică mult dacă în soluție se trece de la forma nedisociată la forma disociată.

Teoria cromoforică spune că viteza măsurabilă de schimbare a culorii este cauzată de schimbările mai profunde care au loc în structura moleculei, schimbare dependentă la rândul ei de concentrația ionilor de hidrogen și care nu se realizează instantaneu ci în timp, timp necesar pentru regrouparea legăturilor din moleculă. Schimbarea în structură implică una dintre formele tautomere și constă în apariția sau dispariția grupărilor cromofore și auxochrome care determină (sau intensifică) culoarea. Spectrul de absorbție a luminii se modifică întotdeauna când are loc o modificare de structură, dar modificarea nu are loc în regiunea vizibilă a spectrului. Admițând că schimbarea culorii indicatorului este cauzată numai de modificarea structurii moleculare nu poate fi explicată reversibilitatea fenomenului, mai ales ușurința cu care o formă poate trece în cealaltă care este caracteristică fenomenelor de disociație ionică.

O combinație a celor două teorii a dus la apariția teoriei cromoforo-ionică.

Conform teoriei cromoforo-ionică schimbarea culorii indicatorului este datorată unei modificări a structurii acestuia odată cu schimbarea gradului lui de disociere. pH-ul determină gradul de disociație și echilibrul celor două forme tautomere ale indicatorului întrucât una sau ambele forme tautomere sunt fie un acid slab, fie o bază slabă, fie o substanță amfoteră. În felul acesta a putut să fie explicată reversibilitatea ușoară a schimbării culorii și modificarea spectrului de absorbție precum și viteza măsurabilă de schimbare a culorii.

Intervalul de viraj, sau domeniul de viraj, este intervalul de pH în care se observă schimbarea proprietății indicatorului (culoare, fluorescență, turbiditate). Locul intervalului de viraj pe scara de pH și mărimea intervalului sunt dependente de natura indicatorului și de condițiile de lucru. Dacă admitem că ochiul nostru sesizează o culoare în prezența alteia, adică o schimbare a culorii când 10% din indicator este transformat și până când 10% din indicator rămâne netransformat, atunci intervalul de viraj al indicatorului este de două unități pH.

Intervalul de viraj este influențat de diferiți factori și anume de: concentrația indicatorului, de temperatură, de solvent, de sărurile neutre și de coloizi. Concentrația indicatorului influențează pH-ul la care acesta începe să-și schimbe culoarea și anume schimbarea culorii are loc la un pH cu atât mai mic cu cât concentrația indicatorului unicolor este mai mare. Temperatura deplasează intervalul de viraj al indicatorilor în funcție de natura lor. Astfel, pentru un indicator care are intervalul de viraj în domeniul alcalin, deci este sensibil la acizi, creșterea temperaturii deplasează intervalul de viraj (schimbarea de culoare) spre domeniul mai alcalin. Pentru un indicator care are intervalul de viraj în domeniul acid, deci este sensibil la baze, creșterea temperaturii deplasează intervalul de viraj (schimbarea de culoare) spre domeniul mai acid. Solventul influențează sensibilitatea indicatorului, respectiv intervalul de viraj, prin faptul că modifică valoarea constantei dielectrice a soluției de indicator și astfel modifică disociația indicatorului. Scăderea constantei dielectrice a soluției micșorează disociația indicatorului. În soluții alcoolice, sensibilitatea indicatorilor acizi (fenolftaleina) față de ionii hidroniu crește, indiferent dacă indicatorul este

sensibil la acizi sau baze, pe când soluțiile alcoolice ale indicatorilor care sunt baze slabe (metiloranjul) sunt mai puțin sensibile la ionii de hidroniu. Intervalul de viraj se deplasează odată cu creșterea concentrației soluției care mărește intensitatea interacțiunilor ionice și conduce la apariția efectului salin secundar. Influența sărurilor neutre conduce, în cazul indicatorilor acizi slabi spre valori mai mici de pH, iar în cazul indicatorilor care sunt baze slabe spre valori mai mari de pH. Coloizii pot modifica mult comportarea indicatorilor datorită adsorbției; sarcina electrică a coloidului și natura indicatorului având importanță mare. În cazul prezenței unui coloid încărcat pozitiv se vor folosi indicatori bazici, al căror cation nu va fi adsorbit, iar în cazul prezenței unui coloid încărcat negativ se vor folosi indicatori acizi, al căror anion nu va fi adsorbit.

Exponentul indicatorului este pH-ul la care jumătate din indicator este transformat. Se notează cu $pH_{1/2}$. Pentru indicatorii acizi slabi $pH_{1/2} = pK_{HInd}$, iar pentru indicatorii baze slabe $pH_{1/2} = 14 - pK_{IndOH}$.

Punctul de titrare, numit și exponent sau indice de titrare, se notează cu pT și este pH-ul din intervalul de viraj la care ochiul observă cel mai bine schimbarea culorii. La cei mai mulți dintre indicatori pT-ul corespunde exponentului indicatorului și este situat la mijlocul intervalului de viraj.

Schimbarea proprietății indicatorului presupune o reacție a lui cu titrantul, acid sau bază, și implicit un consum din acesta. Consumul este cu atât mai mare cu cât intervalul de viraj se află în domeniu mai acid sau mai bazic și determină eroarea indicatorului. De exemplu, consumul de NaOH 0,1 N pentru a provoca virajul albastrului de bromtimol pe intervalul de pH = 6,0 – 7,6 este de 0,001 cm³, în timp ce pentru galbenul de dimetil pe intervalul de pH = 2,9 – 4,0 este de 1,2 cm³.

Alegerea indicatorilor ar fi ideală dacă schimbarea netă a culorii indicatorului s-ar face chiar în punctul de echivalență. Majoritatea indicatorilor își schimbă culoarea în apropierea punctului de echivalență, numit și punct final al titrării (pT) și din această cauză apare o eroare de titrare sau eroare de indicator. Indicatorul trebuie ales astfel încât această eroare să fie cât mai mică. Alegerea indicatorului trebuie să se facă cunoscând, pe de o parte, saltul de pH la echivalență, delimitat în funcție de eroarea admisă și pH-ul punctului de echivalență, iar, pe de altă parte, mărimea intervalului de viraj și pT-ul indicatorului. Indicatorul trebuie ales astfel încât intervalul său de viraj să fie cuprins în intervalul de salt la echivalență, iar pT-ul indicatorului să fie cât mai apropiat de pH-ul punctului de echivalență. Dacă nu există un asemenea indicator atunci se caută unul care are cel puțin una dintre limitele intervalului de viraj inclusă în intervalul de salt. Atunci când saltul la echivalență este mare, cazul titrării acizilor tari cu baze tari și invers, există o posibilitate mare de a găsi indicatori care să corespundă condițiilor cerute și alegerea indicatorilor este ușoară. Atunci când saltul la echivalență este mic, cazul titrării acizilor slabi, a bazelor slabe, a sărurilor, alegerea indicatorului este limitată.

Eroarea de titrare

Cantitatea de reactiv consumat comparată cu cea teoretic necesară pentru atingerea echivalenței se denumește ca eroare absolută (E), iar când este raportată la cantitatea de substanță de analizat este denumită eroarea procentuală de titrare (E%). Eroarea de titrare poate fi calculată pentru fiecare caz de titrare în parte, folosind relații specifice.

La titrarea acizilor tari monoprotici cu baze tari monoprotice eroarea procentuală de titrare (E%) se poate calcula cu relația:

$$E\% = - \frac{V_f 10^{-pT}}{V_i C_{acid}} \cdot 100$$

și va avea semnul minus atunci când $pT < pH_{echiv}$, unde V_f = volumul final al soluției; pT = pH-ul punctului de titrare; V_i = volumul inițial al soluției; C_{acid} = concentrația inițială a acidului.

Dacă $pT > pH_{echiv}$, E% are semnul plus și se calculează cu relația: $E\% = \frac{V_f 10^{pT-14}}{V_i C_{bază}} \cdot 100$

unde V_f = volumul final al soluției; pT = pH-ul punctului de titrare; V_i = volumul inițial al soluției; $C_{bază}$ = concentrația inițială a bazei.

Dacă se titrează 50 cm³ HCl 0,1 N cu NaOH 0,1 N în prezența metiloranjului până la $pT = 4$ și volum final de 75 cm³, la 22 °C, eroarea procentuală de titrare este: $E\% = -\frac{75 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 0,1} \cdot 100 = -0,15\%$; iar dacă se titrează 50 cm³ HCl 0,1 N cu NaOH 0,1 N în prezența fenolftaleinei până la $pT = 9$ și volum final de 75 cm³, la 22 °C, eroarea procentuală de titrare este: $E\% = \frac{75 \cdot 10^{9-14}}{50 \cdot 0,1} \cdot 100 = 0,015\%$.

Precizia cu care se poate determina sfârșitul titrării depinde de mărimea saltului de pH (ΔpH) în apropierea punctului de echivalență ceea ce înseamnă că titrarea poate fi făcută cu rezultate satisfăcătoare până la o anumită limită de concentrație.

La titrarea acizilor slabi cu baze tari eroarea procentuală de titrare (E%) se poate calcula cu relația:

$$E\% = -\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \cdot 100$$

și va avea semnul minus atunci când $pT < pH_{echiv}$, unde pT = pH-ul punctului de titrare; K_a = constanta de aciditate a acidului slab. Dacă $pT > pH_{echiv}$, E% are semnul plus și se calculează cu relația:

$$E\% = \frac{V_f 10^{pT-14}}{V_i C_{bază}} \cdot 100$$

unde V_f = volumul final al soluției; pT = pH-ul punctului de titrare; V_i = volumul inițial al soluției; $C_{bază}$ = concentrația inițială a bazei.

La titrarea bazelor slabe cu acizi tari eroarea procentuală de titrare (E%) se poate calcula cu relația:

$$E\% = \frac{V_f 10^{-pT}}{V_i C_{acid}} \cdot 100$$

și va avea semnul plus atunci când $pT < pH_{echiv}$, unde V_f = volumul final al soluției; pT = pH-ul punctului de titrare; V_i = volumul inițial al soluției; C_{acid} = concentrația inițială a acidului. Dacă $pT > pH_{echiv}$, E% are semnul minus și se calculează cu relația:

$$E\% = -\frac{10^{pT-14}}{K_b + 10^{pT-14}} \cdot 100$$

unde pT = pH-ul punctului de titrare; K_b = constanta de bazicitate a bazei slabe.

Alcalimetria vs. acidimetria

Reacțiile de neutralizare pot fi folosite la determinarea atât a substanțelor cu caracter acid, cât și a substanțelor cu caracter bazic, folosind, în primul caz ca titrant soluția unei baze tari, caz denumit alcalimetrie, sau, în al doilea caz, soluția unui acid tare, caz denumit acidimetrie. În oricare dintre cazuri se parcurg două etape de lucru:

- 1) se prepară soluția de titrant și se stabilește concentrația reală a acesteia
- 2) se face determinarea propriu-zisă.

În alcalimetrie, determinarea speciilor cu caracter acid, cum sunt acizii tari, acizii slabi, sărurile cu hidroliză acidă, este posibilă prin titrare cu soluția unei baze tari, cum sunt hidroxizii de

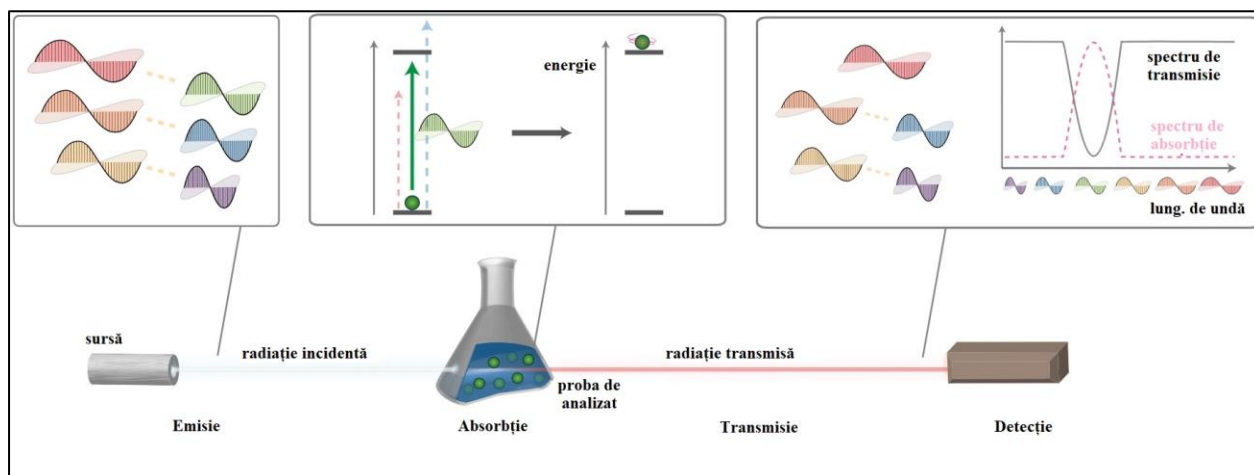
sodiu sau potasiu. În acidimetrie, determinarea unor specii cu caracter bazic, cum sunt bazele tari, bazele slabe, sărurile cu hidroliză bazică, se face prin titrare cu soluții de acizi tari, cum sunt acidul clorhidric, acidul azotic, acidul sulfuric, ș.a.

7. Metode spectrofotometrice de analiză. Generalități

Metodele fizice de analiză sunt metodele care se bazează pe comportarea unei substanțe sau a unui amestec din proba de analizat atunci când este supusă radiațiilor electromagnetice.

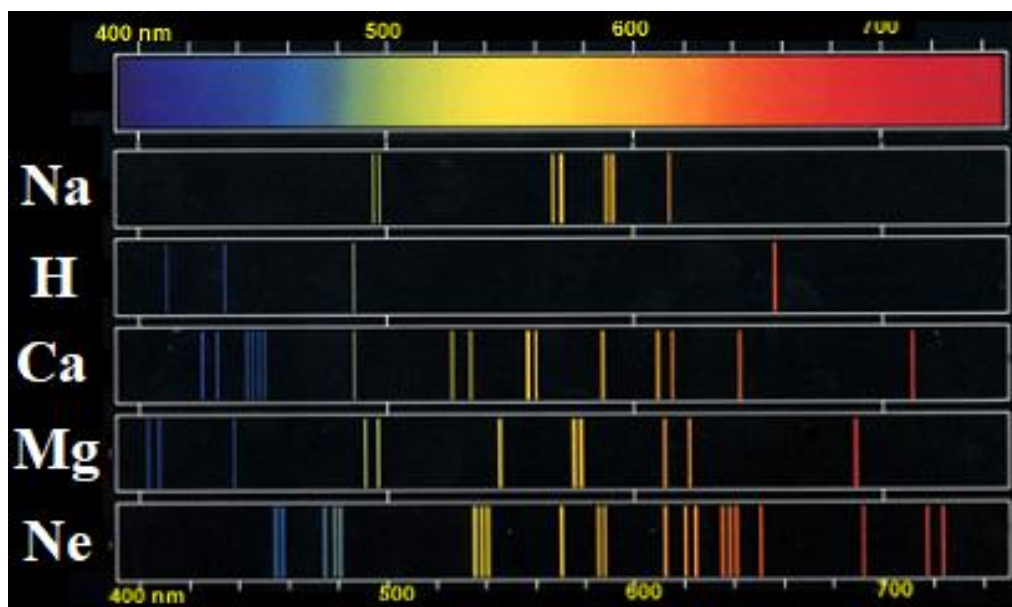
Spectrofotometria este una dintre metodele optice care permite efectuarea unui studiu analitic al reacțiilor în soluție și este folosită atât pentru identificarea și determinarea substanțelor cât și pentru studii fundamentale ale echilibrelor în soluție.

Metodele spectrofotometrice se bazează pe procese de absorbție a radiațiilor luminoase de către moleculele substanțelor. Existența unui spectru de absorbție complex, caracteristic, este un mijloc pentru identificarea substanțelor, în special în domeniul infraroșu. Determinările cantitative presupun măsurarea absorbției radiațiilor luminoase de către substanțe, în special în domeniul vizibil și ultraviolet.



Absorbția și emisia energiei radiante de către atomi și molecule stă la baza unor metode folosite în chimia analitică. Interpretarea datelor obținute permite aflarea unor informații atât calitative cât și cantitative. Pozițiile liniilor și benzilor de absorbție sau de emisie care apar în spectru indică prezența unei anumite substanțe, pe când intensitatea liniilor sau benzilor de emisie sau de absorbție, atât pentru standarde cât și pentru substanțele necunoscute, permit determinarea concentrației substanțelor supuse analizei. Rezultatele unei măsurători spectroscopice se obțin sub forma unei reprezentări grafice a energiei absorbite sau emise, diagramă denumită spectru, în care poziția de absorbție sau de emisie este măsurată în unități de energie, lungime de undă respectiv frecvență. Unitățile de măsură pentru energie sunt date în electronvolți (eV) sau calorii (cal), pentru frecvență în hertzi (Hz), iar pentru lungimea de undă în centimetri (cm) cu submultiplii corespunzători. Atomii și moleculele pot vibra și se pot roti unele față de altele. Vibrațiile și rotațiile au stări de energie discretă, iar diferența dintre nivelul energetic superior și cel inferior al lor este mai mică față de energia tranzițiilor electronice. Deasupra fiecărui nivel electronic există un număr de nivele energetice de vibrație și rotație, ceea ce conduce la concluzia că tranziția electronică necesită cea mai mare energie, pe când tranziția de rotație cea mai mică energie. În cadrul stării electronice normale este posibil să existe tranziții datorate unor nivele energetice de vibrație și de rotație care să corespundă nivelelor de vibrație și de rotație existente în starea electronică de

excitație. Datorită acestui fapt, spectrul speciilor moleculare este foarte larg. Acest tip de spectru este un spectru cu nivele energetice în benzi deoarece tranzițiile sunt exprimate printr-o serie de linii care formează o bandă. În cazul unui atom, este evident că speciile nu pot vibra și nu se pot roti ca în cazul unei molecule și ca urmare atomul nu are nivele energetice de vibrație sau de rotație. Tranzițiile între nivelele energetice în cazul atomilor se vor prezenta sub forma unor linii, spectrele atomice fiind spectre de linii. Datorită acestui lucru se poate foarte ușor determina dacă o radiație absorbită sau emisă de o anumită specie provine de la o moleculă sau de la un atom. Molecula produce un spectru de bandă, iar atomul produce un spectru de linii. Poziția acestor benzi sau linii poate fi folosită la determinarea cantitativă a speciei analizate, pentru că între nivelele energetice ale atomilor și moleculelor există diferențe. Pentru determinări cantitative se procedează la măsurarea absorbției radiațiilor luminoase de către substanțe, folosind, mai ales, radiații ce aparțin domeniului vizibil și ultraviolet al spectrului.

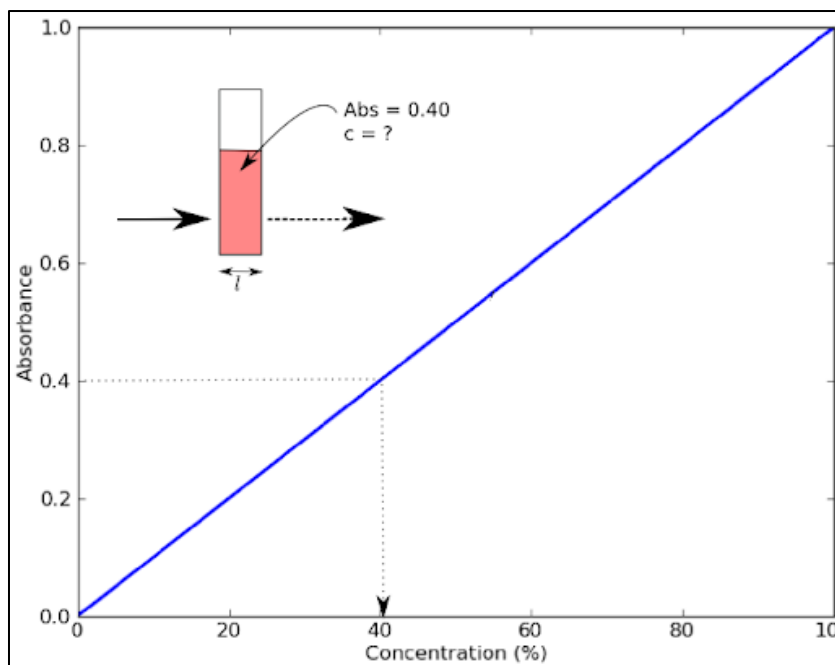


Legea de bază a spectrofotometriei prezintă relația dintre absorbția unei radiații a cărei lungime de undă corespunde unei absorbții maxime a substanței respective și produsul dintre grosimea traiectului absorbant și concentrație și este cunoscută sub denumirea de legea Bouguer-Lambert-Beer. În relația $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$, A este absorbanta, mărime adimensională, ε este absorbivitatea molară, exprimată în $\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$, l este grosimea cuvei, respectiv lungimea stratului absorbant, exprimată în cm, c este concentrația soluției care este analizată, exprimată în $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$. Absorbanta crește liniar cu grosimea cuvei și concentrația soluției, iar pentru aceeași grosime a cuvei depinde liniar doar de concentrație. Absorbivitatea molară, ε , (sau coeficientul molar de extincție) este numeric egală cu absorbanta unui strat de soluție cu grosimea de 1 cm și concentrația de $1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$. Cu cât absorbivitatea molară este mai mare cu atât substanța absoarbe mai bine. Absorbivitatea molară depinde de natura speciei absorbante și de lungimea de undă și nu depinde de concentrația speciei absorbante. Măsurarea absorbției se face cu un aparat denumit spectrofotometru și constituie un mijloc pentru determinarea concentrațiilor substanțelor absorbante.



Descrierea metodei

Metodele de analiză în spectrofotometrie sunt metoda comparației, metoda curbelor de etalonare și titrarea spectrofotometrică. În metoda comparației se folosește o soluție de comparație de concentrație cunoscută a substanței care se determină. Determinările se efectuează egalând intensitatea luminii transmise prin soluția etalon cu cea transmisă prin soluția de concentrație necunoscută, făcând să varieze grosimea stratului absorbant. La egalizarea intensităților transmise, ambele soluții au aceeași absorbanță.



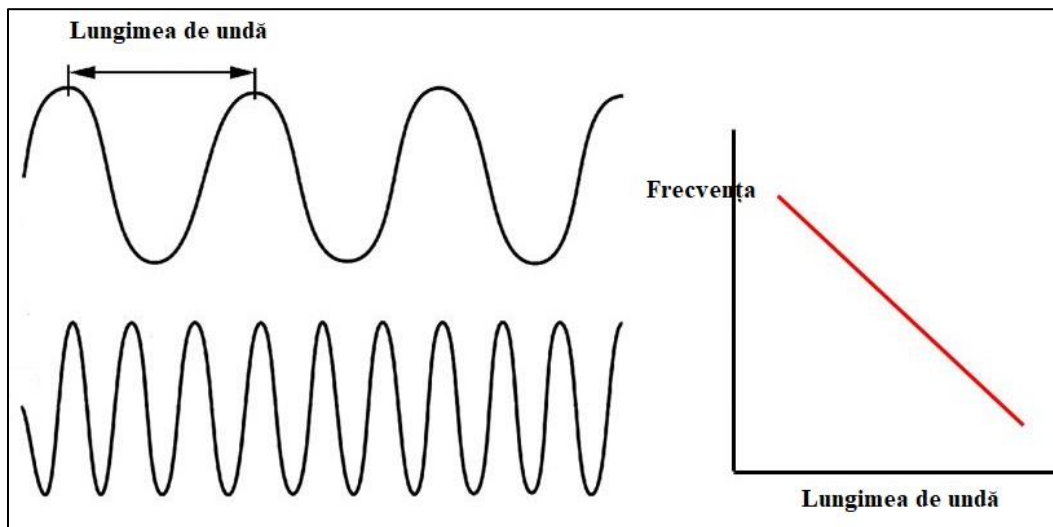
Metoda curbelor de etalonare presupune trasarea unei curbe de calibrare, absorbantă – concentrație, pe probe de concentrație cunoscută, obținându-se o dreaptă care pleacă din originea

coordonatelor, iar panta dreptei depinde de mărimea coeficientului molar de absorbanță. Se măsoară absorbanta probei analizate, pregătită în același fel ca și probele etalon și prin intermediul curbei de calibrare se determină concentrația acesteia.

În titrarea spectrofotometrică se urmărește variația concentrației pe parcursul reacției de titrare pentru sesizarea punctului de echivalență. Metoda se poate aplica atunci când unul dintre componenții reacției de titrare, substanța analizată, titrantul sau produsul format, prezintă absorbție optică la lungimea de undă la care se lucrează. Curba de titrare este alcătuită din două segmente de dreaptă, la intersecția cărora se află punctul de echivalență. Dacă niciuna dintre speciile incluse în reacția de titrare nu absoarbe suficient, la lungimea de undă de lucru, se adaugă un indicator și se lucrează la lungimea de undă la care absoarbe indicatorul liber, iar curba de titrare prezintă un salt la echivalență.

Spectrul electromagnetic. Spectrul luminii – lungimea de undă

Lungimea de undă (λ) a unei unde electromagnetice este distanța între două maxime consecutive. Frecvența (ν) este numărul de unde ce trec printr-un punct dat într-o secundă. Unitatea de măsură a frecvenței este s^{-1} , denumită hertz (Hz). Lungimea de undă are un sens bine definit numai în cazul unei unde monocromatice, adică de o singură frecvență și ale cărei oscilații se repetă la infinit. În timp ce lungimea de undă depinde de mediul în care se propagă unda, frecvența undei este constantă, cel puțin în cazul în care sursa, receptorul și mediul de propagare sunt în repaus relativ. De aceea, în precizarea parametrilor undei se preferă adesea frecvența acesteia. Dacă totuși o undă este descrisă prin lungimea de undă a oscilațiilor sale, trebuie precizat sau convenit mediul de propagare. De exemplu, în cazul luminii, există convenția de a considera că toate lungimile de undă se referă la propagarea în vid.



O undă electromagnetică poate fi definită ca o energie ce se propagă liniar, în medii omogene, cu viteză constantă, dar cu intensitate variind periodic. Când toate undele ce compun un fascicul luminos au aceeași lungime de undă, lumina respectivă este numită monocromatică.

Spectrul electromagnetic reprezintă totalitatea radiațiilor electromagnetice existente în Univers. Spectrul electromagnetic cuprinde de la radiațiile cu lungime de undă scurtă (razele gama,

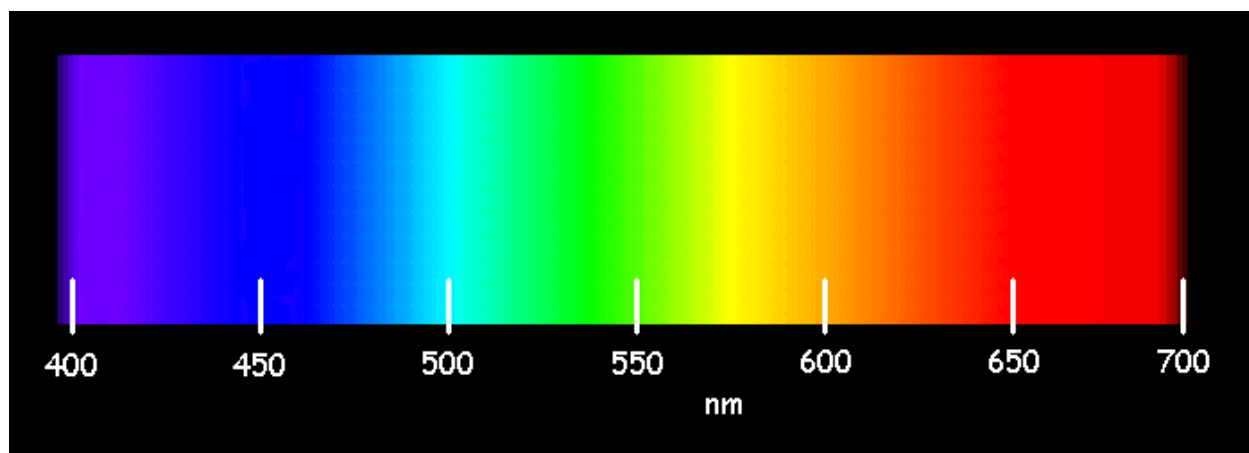
razele X), apoi lumina ultravioletă, lumina vizibilă și razele infraroșii, până la radiațiile cu lungime de undă mare (unde radio).

Domeniile spectrului electromagnetic sunt redată în tabelul următor:

Domeniul	Lungimea de undă	Frecvența (Hz)	Utilizări
Unde radio	10 cm – 10 Km	$10^9 - 10^5$	Transmisiuni radio. Radare civile și militare
Microunde	0,1 – 100 cm	$10^{11} - 10^9$	Cuptoare cu microunde
Infraroșu îndepărtat	50 – 1000 μm	$6 \cdot 10^{12} - 10^{11}$	Detectarea prezenței organismelor vii, inclusiv a radiației corpului uman
Infraroșu mijlociu	2,5 – 50 μm	$1,2 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{12}$	
Infraroșu apropiat	0,75 – 2,5 μm	$4 \cdot 10^{14} - 1,2 \cdot 10^{14}$	
Vizibil	400 – 750 nm	$7,5 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$	Distrugerea germenilor Bronzare artificială
Ultraviolet apropiat	200 – 400 nm	$10^{15} - 7,5 \cdot 10^{14}$	
Ultraviolet îndepărtat	10 – 200 nm	$10^{16} - 10^{15}$	Radiografii medicale și industriale
Raze X	$10^{-2} - 10^2 \text{ \AA}$	$10^{20} - 10^{16}$	
Raze gama (γ)			Tratarea cancerului

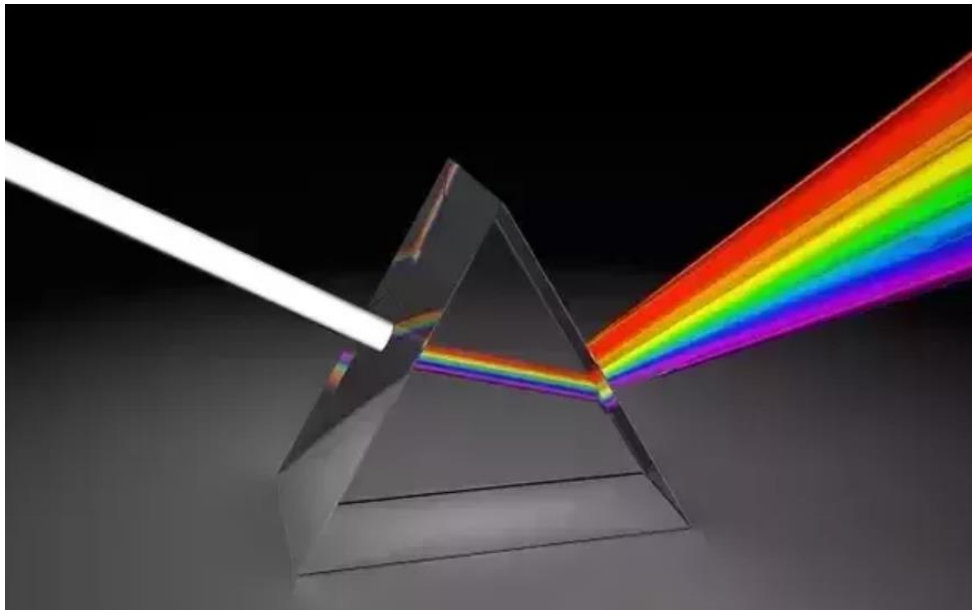
Lumina albă, cunoscută mai bine drept lumina zilei, este o combinație a tuturor culorilor din spectrul vizibil. Spectrul vizibil ocupă o mică parte a spectrului electromagnetic. Razele de lumină sunt unde electromagnetice de diferite frecvențe. Când sunt separate unele de altele, componentele de frecvențe diferite ale luminii vizibile dau naștere diferitelor culori.

Spectrul vizibil reprezintă domeniul spectrului electromagnetic care este vizibil și poate fi detectat de ochiul uman. Radiațiile electromagnetice din acest interval de lungimi de undă se numesc lumină vizibilă. Culorile fundamentale din spectrul vizibil sunt:



- roșu: 610 - 700 nm;
- portocaliu: 590 - 610 nm;
- galben: 570 - 590 nm;
- verde: 500 - 570 nm;

- albastru: 450 - 500 nm;
- indigo: 430 - 450 nm;
- violet: 400 - 430 nm.



8. Spectrofotometria UV-Viz, IR

Spectrometria de absorbție moleculară în ultraviolet și vizibil se bazează pe absorbția radiațiilor de către speciile moleculare, de obicei, între 180 și 800 nm. Proba lichidă se introduce într-o cuvă de o anumită grosime care va fi străbătută de un fascicul produs de o sursă de spectru continuu. Fotonii care întâlnesc în calea lor specii moleculare absorbante cedează o parte din energia lor, iar acestea o absorb. Intensitatea radiației care străbate cuva, va fi mai mică decât intensitatea radiației incidente, și este măsurată cu ajutorul unui detector. Dacă se neglijează partea din radiația incidentă care este absorbită de pereții cuvei, cea care este reflectată de pereții cuvei precum și cea care este dispersată prin soluție se poate scrie: $P_0 = P_a + P_t$, unde P_0 este puterea incidentă, P_a este puterea absorbită, P_t este puterea transmisă, mărimi care depind de lungimea de undă și de concentrația speciilor absorbante. Datorită acestei dependențe se pot face determinări atât calitative cât și cantitative prin spectrometria de absorbție moleculară. În absorbția moleculară interacțiunea radiației este caracterizată prin două mărimi: transmitanța, T , (sau transmitanța procentuală, $T\%$) și absorbanța, A . Transmitanța reprezintă gradul de transmisie a radiației prin probă, la o anumită lungime de undă, $T = \frac{P_t}{P_0}$ ($T\% = 100 \cdot \frac{P_t}{P_0}$), iar absorbanța reprezintă gradul de absorbție al radiației de către probă, la o anumită lungime de undă, $A = -\log T$, respectiv $A = 2 - \log T\%$. Pe scala unui spectrofotometru se pot citi absorbante între 0 și 2, cele mai mari decât 2 se asimilează cu infinit. Scala de transmitanță este liniară, iar cea de absorbantă este logaritmică.

Legea a fost descoperită de către Pierre Bouguer. Johann Heinrich Lambert citează rezultatele lui Bouguer, iar August Beer extinde legea absorbției exponențiale incluzând concentrația soluției în relația absorbantei. Frecvent ea este întâlnită sub denumirea de legea Beer.

Legea lui Bouguer leagă grosimea unei probe absorbante de cantitatea de radiație transmisă prin probă, arătând că pe măsură ce grosimea stratului străbătut crește, cantitatea de radiație ce străbate proba, scade. Dacă puterea incidentă a unei radiații monocromatice este notată cu P_0 , puterea transmisă sau cantitatea de radiație neabsorbită de probă cu P_t , iar grosimea stratului străbătut de radiație cu b , între ele există relația: $\ln \frac{P_t}{P_0} = -k \cdot b$, în care k este o constantă de proporționalitate ce leagă cantitatea absorbită de cea radiată.

Raportul $\frac{P_t}{P_0}$ este denumit transmitanță, sau factor de transmisie și se notează cu T , $T = \frac{P_t}{P_0}$ și se poate exprima procentual prin amplificare cu 100. Factorul de absorbție, sau absorbanța, notat cu A , este exprimat prin relația: $A = -\log T = -\log \frac{P_t}{P_0}$.

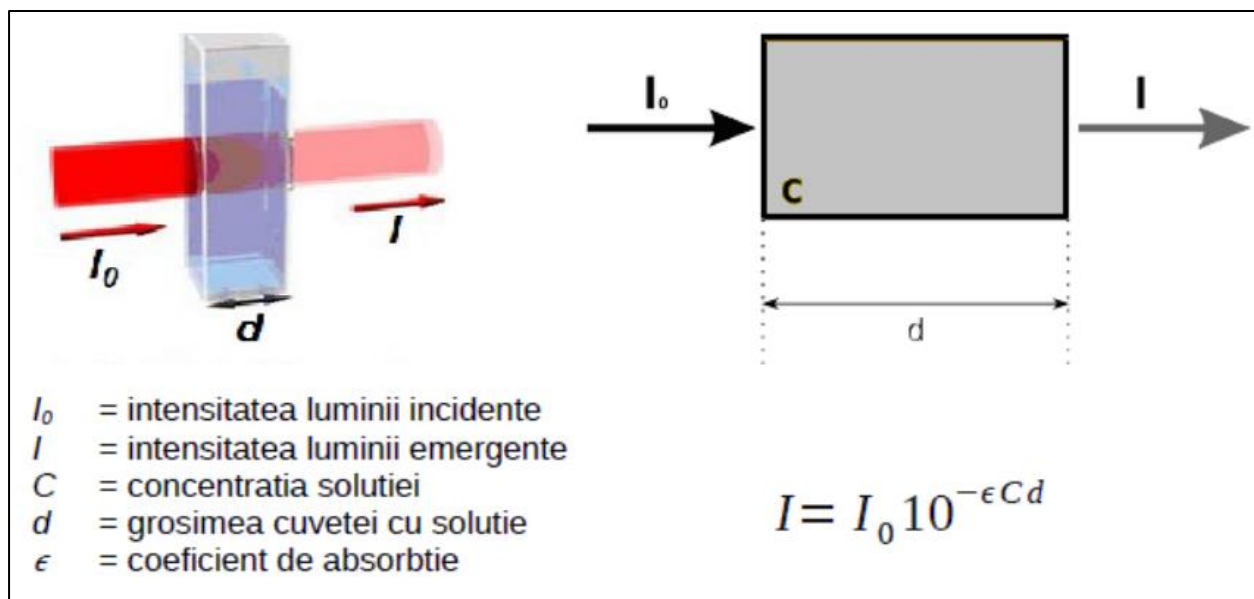
Când substanța este dizolvată într-un solvent transparent intensitatea absorbției mai depinde și de concentrația, c , a soluției.

Legea lui Beer constată că pe măsură ce crește concentrația unei soluții absorbante, puterea de transmisie a unei lungimi de undă absorbite descrește în mod logaritmic, conform relației: $\ln \frac{P_t}{P_0} = -k_1 \cdot c$, în care c = concentrația, iar k_1 o constantă legată de intensitatea absorbției.

Combinând cele două relații și trecând la logaritmi în baza 10, se obține: $\log \frac{P_t}{P_0} = -k \cdot b \cdot c$; dar $\log \frac{P_t}{P_0} = A$ și atunci rezultă că $A = k \cdot b \cdot c$, sau $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, o relație pentru legea lui Beer, în care k (ϵ) este absorbivitatea speciei analizate. Această constantă este o măsură relativă a intensității absorbției unui compus și depinde de lungimea de undă, de solvent, de condițiile

experimentale, dar nu depinde de grosimea probei și de concentrație. Transmitanța procentuală și absorbanta fiind des utilizate este binevenită relația dintre ele: $A = \log \frac{1}{T\%} = 2 - \log T\%$.

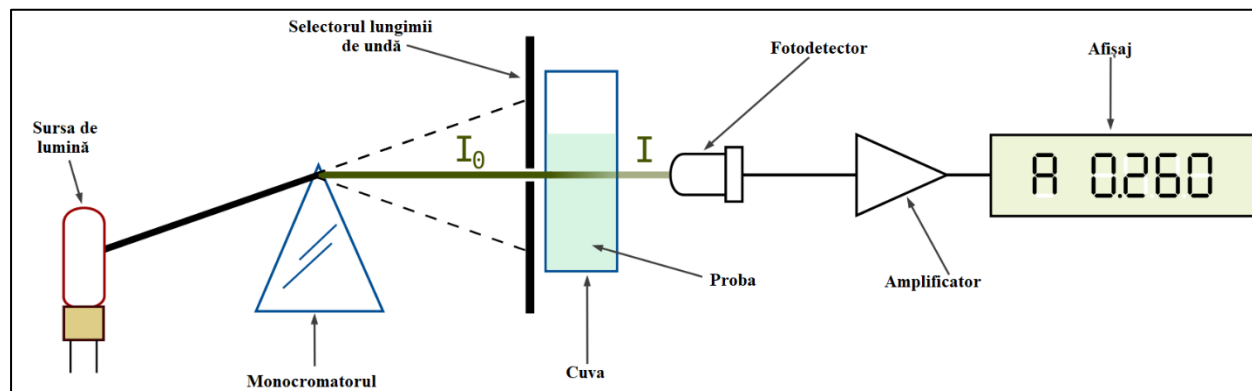
Legea Beer face legătura între absorbanta, grosimea cuvei (asimilată cu grosimea stratului absorbant al probei) și concentrația soluției supusă determinării. În relația $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, A este absorbanta, mărime adimensională, ϵ este absorbivitatea molară, exprimată în $\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$, b este grosimea cuvei, respectiv a stratului absorbant, exprimată în cm, c este concentrația soluției care este analizată, exprimată în $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$. Absorbanta crește liniar cu grosimea cuvei și concentrația soluției, iar pentru aceeași grosime a cuvei depinde liniar doar de concentrație. Absorbivitatea molară, ϵ , (sau coeficientul molar de extincție) este numeric egală cu absorbanta unui strat de soluție cu grosimea de 1 cm și concentrația de $1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$. Cu cât absorbivitatea molară este mai mare cu atât substanța absoarbe mai bine. Absorbivitatea molară depinde de natura speciei absorbante și de lungimea de undă și nu depinde de concentrația speciei absorbante. În spectrometria de absorbție spectrometrul măsoară transmitanța, iar absorbanta este calculată pe baza relației logaritmice dintre ele. Absorbanta crește liniar cu concentrația, pe când transmitanța scade exponențial cu concentrația, pentru că puterea radiantă transmisă scade exponențial cu concentrația. Pentru aceeași specie moleculară absorbanta, transmitanța procentuală și transmitanța sunt funcție de concentrație.



Pentru ca legea Beer să poată fi eficient aplicată este necesar ca intensitatea radiației incidente să nu fie prea mare ceea ce ar conduce la saturația absorbției și diminuarea semnalului ce ajunge la detectorul spectrometrului, radiația incidentă trebuie să fie perfect monocromatică și să cadă perpendicular și uniform pe suprafața ce o va străbate, soluția analizată să fie suficient de diluată pentru ca moleculele să interacționeze independent unele de altele, solventul să aibă o absorbție neglijabilă și să nu influențeze absorbția moleculelor dizolvate, grosimea cuvei să fie aceeași pe direcția pe care o parcurge radiația incidentă, iar mediul absorbant să fie omogen.

Construcția aparatului

Cel mai simplu tip de spectrofotometru este un ansamblu format dintr-o sursă de lumină albă, de la un bec cu filament, din care se selectează radiațiile de diferite frecvențe folosind un monocromator, cuve pentru solvent și pentru soluție, celula fotoelectrică, potențiometru și galvanometru. Pentru fiecare frecvență selectată din radiația produsă de către sursă se măsoară absorbția, transmisia sau extincția și se calculează, în funcție de grosimea cuvei și de concentrație, valoarea coeficientului de extincție (ϵ), sau $\log \epsilon$, iar prin reprezentarea grafică a lui ϵ sau $\log \epsilon$, în funcție de frecvență sau de lungime de undă se obține o spectrogramă, sau spectru. Unele aparate trasează automat și continuu această spectrogramă.



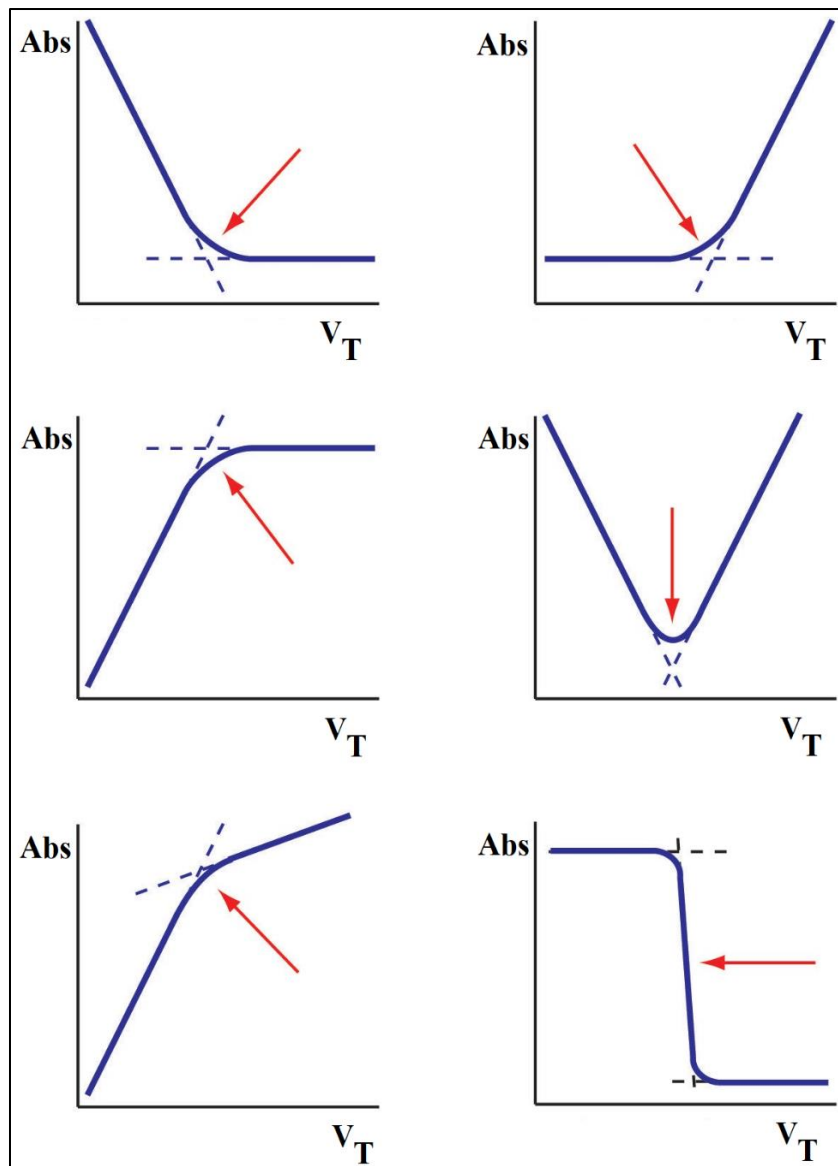
Titarea spectrofotometrică – curbe de titrare și aplicații

Titarea fotometrică este o determinare volumetrică obișnuită, cu precizarea că ochiul este înlocuit de un instrument de măsurare a absorbției. Avantajul constă în faptul că schimbările apărute în absorbție sunt mult mai ușor și mai precis detectate cu ajutorul aparatului. Prin această metodă poate fi urmărită orice reacție în care are loc o modificare în absorbție. Deci, în titrările fotometrice punctul final al titrării este determinat cu ajutorul unui spectrofotometru. De exemplu, la titrarea ionului feros cu permanganat de potasiu observarea se face la lungimea de undă de 520 nm, care este lungimea de undă la care absoarbe permanganatul. Cuvă cu soluția de ioni ferosi se plasează în aparat și se începe titrarea cu permanganat, în cantități mici. Valorile citite pentru absorbantă rămân relativ constante până când permanganatul depășește punctul de echivalență și va fi în exces. Din acest moment, absorbanta va crește în mod liniar, în funcție de cantitatea de permanganat adăugată. Din valorile absorbantei în funcție de volumul de titrant adăugat se trasează graficul ce reprezintă titrarea, $A = f(\text{volumul de titrant})$. Punctul final al titrării este marcat de intersecția liniilor, una fiind linia până la excesul de permanganat și cealaltă de când începe excesul de permanganat. La fel pot fi urmărite multe reacții cum sunt cele de tip acido-bazic, titrările redox, de precipitare sau complexometrice. Condiția necesară pentru o titrare fotometrică este ca reacția sau produșii de reacție să sufere o schimbare în absorbție, pe măsură ce se desfășoară titrarea. Curbele de titrare pot avea forme tipice în funcție de cum prezintă absorbție numai titrantul sau numai produsul de reacție.

Titarea fotometrică are mai multe avantaje dintre care menționăm: cu ajutorul spectrofotometrului sunt detectate rapid ușoare schimbări de culoare; metoda poate fi aplicată în cazul soluțiilor intens colorate, care ar interfera cu indicatorii vizuali; schimbarea culorii indicatorilor poate fi detectată cu ușurință și pentru a obține rezultate bune nu este necesară o aparatură prea complicată. Titarea spectrofotometrică are un înalt grad de selectivitate și de aceea

are multe aplicații, dintre care menționăm câteva. Din categoria titrărilor acido-bazice menționăm titrarea fenolilor cu NaOH urmărind absorbanta datorată formării fenolatului. Din categoria titrărilor redox menționăm titrarea Ce(III) cu Co(III) fiind urmărită formarea de Ce(IV). Din categoria titrărilor de precipitare menționăm titrarea sulfatilor cu Ba^{2+} fiind urmărită apariția turbidității. Din categoria titrărilor complexometrice menționăm tirarea Bi(III) cu EDTA, cu adăugare de Cu(II) fiind urmărită apariția complexului Cu-EDTA, sau cu adăugare de tiouree fiind urmărită dispariția complexului Bi-tiouree.

În continuare sunt prezentate câteva curbe de titrare obținute prin înregistrarea absorbantei probei:

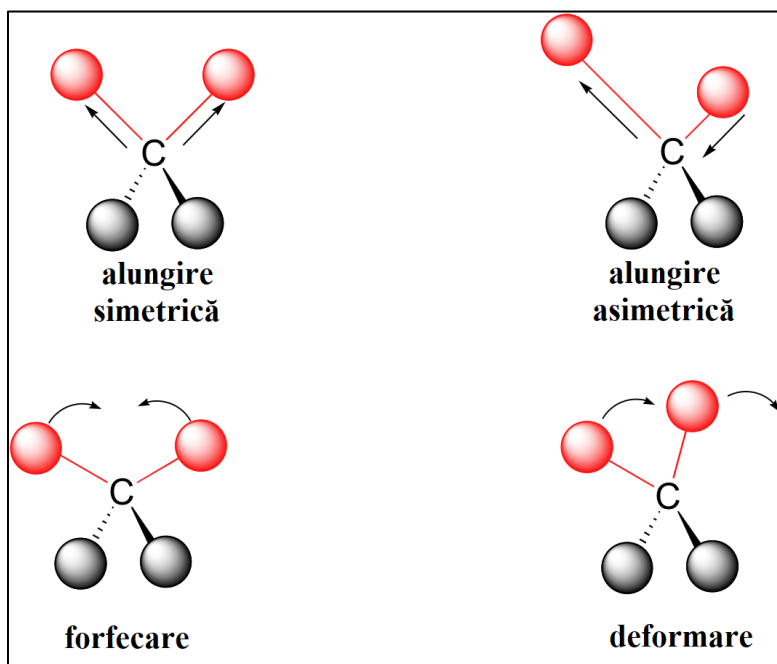


Tipuri de vibrație. Benzi de absorbție. Interpretarea spectrului IR

În moleculele diatomice există un singur fel de mișcare de vibrație a atomilor, cea de-a lungul legăturii de valență, care se face cu anumite amplitudini corespunzătoare nivelelor de

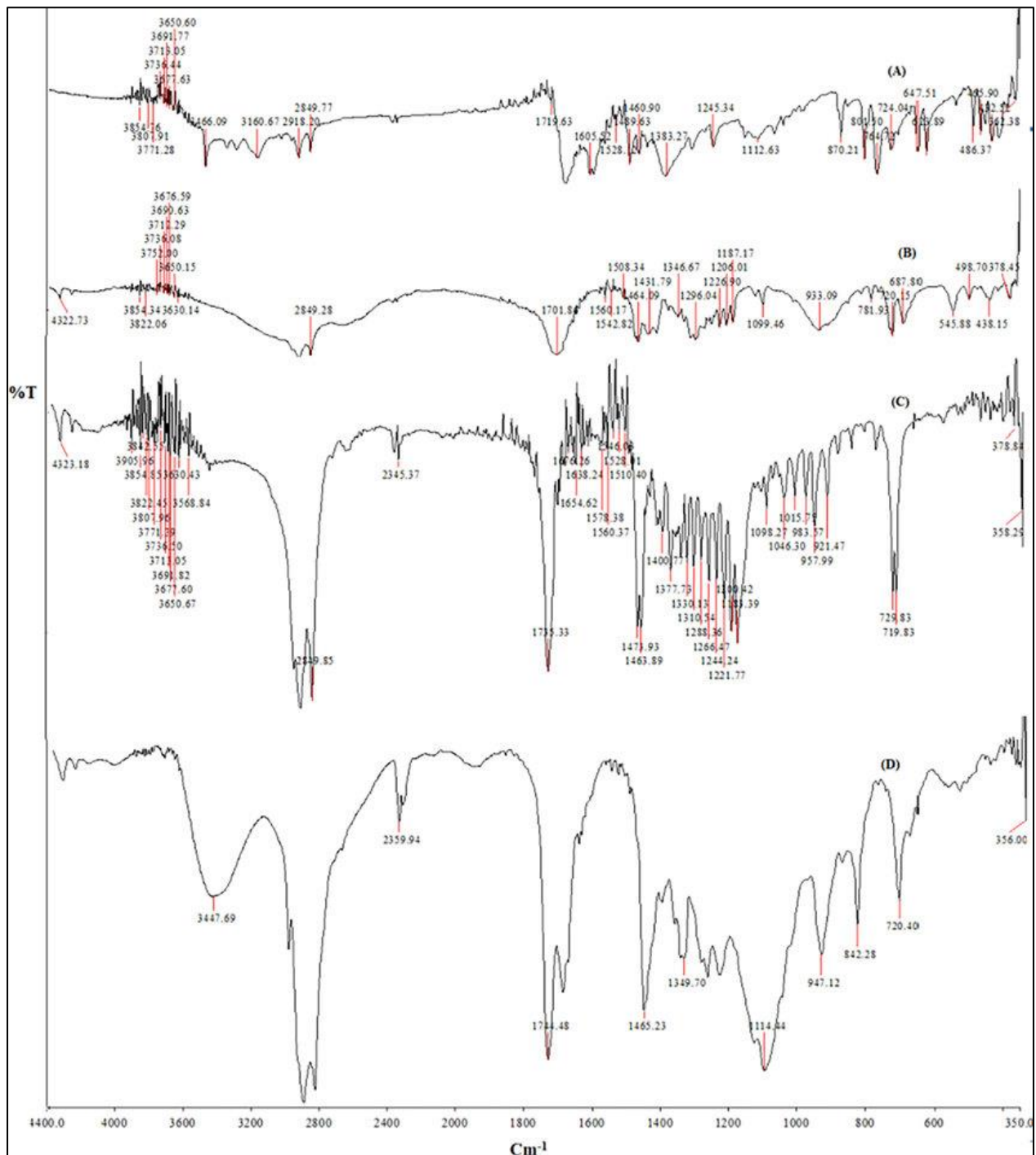
energie vibratorie permise, dependente de frecvența proprie a moleculei. Frecvența este determinată de masa redusă a sistemului și de tăria legăturii. În moleculele poliatomice existența mai multor atomi și a mai multor legături mărește numărul posibilităților de vibrație ale moleculei, care poate efectua simultan un număr mare de mișcări de vibrație, cu precizarea că centrul de greutate al moleculei rămâne fix. În moleculele poliatomice, pe lângă vibrația unui atom de-a lungul legăturii apar și mișcări în cursul cărora vibrează sincron mai mulți atomi, care pot fi simetrice, antisimetrice sau care deformează unghiul de valență.

Molecula, ca ansamblu, execută o mișcare complicată cu participarea tuturor atomilor, mișcare care se poate descompune într-o serie de vibrații, denumite vibrații normale. Molecula efectuează simultan toate vibrațiile normale posibile, iar atomii execută mișcări rezultante ale combinării tuturor acestor mișcări, centrul de greutate rămânând fix. În molecula neexcitată toate vibrațiile normale decurg cu amplitudinea corespunzătoare energiei punctului zero, adică $v = 0$. Fiecare vibrație normală decurge cu frecvența proprie independentă de frecvența celorlalte vibrații normale. Excitarea moleculei prin absorbția unei cuante face să crească energia și amplitudinea unei singure vibrații normale și anume a aceleia a cărei frecvență proprie corespunde frecvenței cuantei absorbite. Numărul de vibrații normale ale unei molecule depinde de gradele ei de libertate de mișcare. Moleculele poliatomice liniare au $3n-5$ grade de libertate, iar cele neliniare au $3n-6$ grade de libertate și tot atâtea vibrații normale posibile; „n” este numărul de atomi din moleculă. O moleculă diatomică are o singură vibrație normală așa după cum rezultă și din aplicarea formulei $3n-5$, pentru $n = 2$, rezultă $3 \cdot 2 - 5 = 1$.



Mișcarea de vibrație a atomilor este cuantificată și reprezintă mișcarea accelerată a unor sarcini electrice. Dacă în cursul vibrației apare un dipol temporar, energia de vibrație se poate mări prin absorbție de cuante. Vibrația implică energii mai mari, iar frecvența acestora se situează în domeniul infraroșu al spectrului. Tranzițiile electronice sunt cuantificate și implică cele mai mari variații de energie. Frecvența cuantelor absorbite sau emise la tranzițiile electronice se situează în domeniul vizibil și ultraviolet al spectrului. O tranziție de vibrație nu poate fi realizată niciodată

singură, ci este întotdeauna însoțită de tranziții de rotație, manifestându-se fiecare printr-o linie spectrală. Din cauza numărului mare și apropierii în spectru ele se contopesc sub forma benzilor caracteristice ale spectrelor în infraroșu. Aceste spectre se numesc spectre de vibrație- rotație.



Tranzițiile electronice sunt inevitabil însoțite de numeroase tranziții de vibrație și de rotație alcătuind benzi late ale spectrelor electronice în care uneori se disting o serie de maxime, o așa-

numită structură fină, determinată de tranzițiile de vibrație. În urma interacțiunilor dintre substanță și radiație se pot produce simultan schimbări în mai multe moduri de mișcare fapt care complică și mai mult spectrele.

Domeniul infraroșu, de la 2,5 la 15 μm , este folosit pentru a observa mișcările de vibrație ale grupurilor de atomi și ale moleculelor. Pozițiile benzilor de absorbție în domeniul infraroșu joacă un rol la fel de important în identificarea grupelor funcționale și elucidarea structurii moleculare ca și în cazul domeniilor ultraviolet și vizibil.

Interpretarea corectă și rapidă a spectrului este făcută prin compararea lui cu o serie de date preliminare. Ca metodă generală de lucru, datele obținute prin interpretarea spectrului de infraroșu trebuie să fie confirmate și de alte procedee. De exemplu, se pot determina cu ușurință unele proprietăți fizice cum sunt punctul de fierbere, punctul de topire, indicii de refracție. În plus se pot asocia informații din spectrele de rezonanță magnetică nucleară, spectrele de masă, spectrele UV și din diferite proprietăți electrochimice.

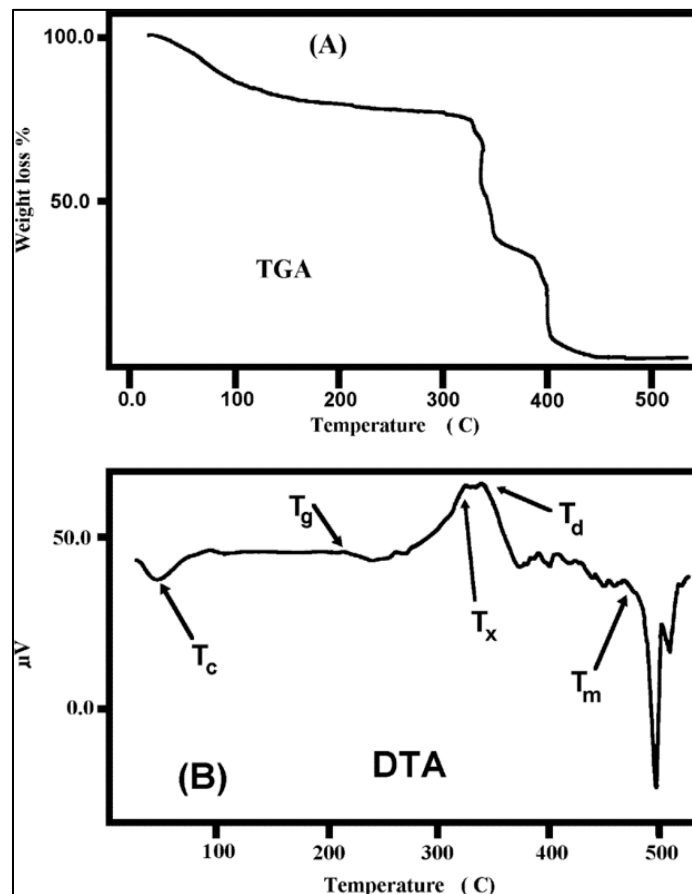
Interpretarea cantitativă a spectrelor de infraroșu se bazează pe legea lui Beer. Aplicarea legii lui Beer în domeniul infraroșu are două probleme dificile și anume cunoașterea cu precizie a lungimii drumului parcurs de radiație și cunoașterea absorbivității molare. Amândouă aspectele sunt greu de controlat. Utilizând aceeași cuvă, grosimea stratului străbătut de radiație, împrăștierea și absorbivitatea molară rămân aceleași pentru o serie întreagă de măsurători. Grosimea stratului străbătut și absorbivitatea nu trebuie să fie calculate pentru că în spectrometria cantitativă în infraroșu este folosită metoda comparației cu standarde. Din cele afirmate reiese că pentru interpretarea structurii totale a unei molecule nu sunt suficiente numai datele obținute prin spectrometria în UV, Viz și IR.

9. Metode termice de analiză. Introducere

Gravimetria cuprinde metodele de analiză cantitativă bazate mult pe măsurarea masei substanțelor, mărime care variază în funcție de temperatură și de timp.

Metodele termice de analiză se bazează pe observarea fenomenelor care se produc la încălzirea sau răcirea unei substanțe solide. Schimbările de masă ale probei sunt înregistrate în funcție de temperatură, obținându-se o termogramă sau curbă de piroliză. Pe baza relației dintre masă și temperatură se determină valoarea temperaturii la care are loc descompunerea. Analiza termică a permis gravimetriei să-și dezvolte o paletă largă de aplicații, de aceea, în continuare, vom face referiri la metodele termice de analiză. Metodele termice cel mai mult folosite sunt:

- 1) termogravimetria;
- 2) termogravimetria derivată;
- 3) analiza termică diferențială;
- 4) derivatografia.



În termogravimetrie (TG sau TGA) se urmărește variația masei substanțelor în funcție de temperatură, prin încălzirea lor cu viteză constantă. La încălzire substanțele chimice pierd treptat apa de umectare, apa de constituție, unii compuși gazoși sau înglobează oxigen. Folosind termobalanțe se pot trasa curbe, numite termograme, care indică variația masei în funcție de

temperatură, $m = f(T)$. Dacă pe ordonată se notează masa și pe abscisă temperatura forma curbelor poate avea diferite aspecte. Dacă se obține o dreaptă paralelă cu axa temperaturii înseamnă că substanța nu a suferit nici un fel de transformări pe intervalul respectiv de temperatură. Acesta este cazul ideal. Dacă se obține o dreaptă care scade continuu, fără nici un interval de temperatură pe care masa să fie constantă, înseamnă că astfel de compuși, precipitate, nu pot fi folosiți în determinările gravimetrice. Forma termogramelor pentru cele mai multe cazuri de precipitate are porțiuni orizontale care corespund compușilor stabili pe intervalul de temperatură corespunzător palierului. Rareori apar porțiuni care indică creșterea masei, creștere ce este determinată de cele mai multe ori de procese de oxidare. Pentru aceeași substanță forma termogramei depinde de agenții de precipitare, de viteza de încălzire, de cantitatea de substanță și dimensiunea particulelor și de caracteristicile aparatului.

Precipitatele care au în termogramele lor porțiuni orizontale au în aceste intervale de temperatură o masă constantă, adică pot fi uscate și calcinate, deoarece, între aceste temperaturi, ele au forme stabile. Temperatura optimă pentru uscare sau calcinare este temperatura corespunzătoare mijlocului porțiunii orizontale a termogramei. Metoda termogravimetrică se poate folosi la determinarea impurităților dintr-un precipitat, pentru verificarea masei atomice a unui element, pentru verificarea purității și stabilității unor reactivi în atmosferă, pentru alegerea agenților de precipitare precum și pentru descoperirea de noi compuși.

Efectuarea determinărilor în cadrul analizei termogravimetrice necesită folosirea unor termobalanțe sau balanțe termogravimetrice.

Construcția termobalanțelor a suferit multe modificări de la primele tipuri până la cele folosite astăzi. Balanța realizată de K. Honda, în 1915, este considerată una dintre cele mai vechi tipuri de termobalanțe. Ea este o balanță cu braț de cuarț, care are la unul dintre capete o tijă de porțelan care se mișcă într-un cuptor electric, iar celălalt capăt este prevăzut cu un resort de oțel, scufundat într-un vas Dewar ce conține ulei. De tija de porțelan se atașează creuzetul în care se pune substanța de analizat. Pierderile în masa compusului sunt compensate cu mase etalonate ce se pun pe platanul balanței indicate de reglarea poziției zero din vasul Dewar cu ajutorul unei scale gradate. Termobalanțele au fost perfecționate ulterior de către M. Guichard, P. Vallet. C. Rigollet. Primul pas spre înregistrarea automată l-a făcut P. Dubois, urmat de H. Longchambon, Y. Jouin, A. Sunvic și a culminat prin construirea unui aparat foarte perfecționat de către P. Chevenard. O altă termobalanță cu înregistrare automată este cea realizată de către W. Wendlandt.

Aplicații

Metoda termogravimetrică are mai multe aplicații dintre care menționăm: instituirea sau nu a unei metode de analiză gravimetrică a precipitatelor, alegerea agenților convenabili de precipitare, determinarea impurităților dintr-un precipitat, verificarea purității și stabilității reactivilor chimici în atmosferă, descoperirea de noi compuși, controlul masei atomice a elementelor precum și punerea la punct a unor noi metode de separare. În primul caz dacă curba termogravimetrică este continuu descrescătoare precipitatul nu va putea fi utilizat în gravimetrie. De exemplu, făcând să reacționeze litiul cu feriperiodat de potasiu se formează precipitatul de FeKLiIO_6 , stabil în exces mare de KOH. La încălzire acesta prezintă o curbă de scădere continuă a masei cu creșterea temperaturii, iar concluzia este că litiul nu se poate determina gravimetric în felul acesta. Arseniatul de taliu și argint, $\text{TlAg}_2\text{AsO}_4$, prezintă o porțiune orizontală între 20 și 846 °C și deci poate fi cântărit, după uscare sau calcinare, la orice temperatură în acest interval. În cazul alegerii agenților convenabili de precipitare trebuie ținut seama de faptul că formele coloidale ale precipitatelor hidroxizilor unor metale au o mare capacitate de adsorbție a impurităților. Metoda

înregistrării variației masei permite aprecierea cantităților de impurități adsorbite și stabilirea temperaturilor la care oxizii corespunzători au o valoare constantă a masei. De exemplu, temperatura minimă de calcinare pentru $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitat cu soluție de amoniac, este $1031\text{ }^\circ\text{C}$, în timp ce dacă este precipitat cu amoniac gazos este de $475\text{ }^\circ\text{C}$. În felul acesta s-a ajuns la concluzia că din cei 24 de agenți de precipitare pentru $\text{Al}(\text{OH})_3$ sunt de preferat numai trei: amoniacul gazos, piridina și cianatul de potasiu. Un reactiv chimic pentru a fi folosit ca standard trebuie analizat termogravimetric pentru ca din forma curbelor să se prevadă erorile ce pot interveni în analiză. Atunci când unele curbe termogravimetrice conțin puncte de inflexiune, care nu pot fi explicate prin existența unor compuși cunoscuți, se procedează la repetarea trasării acestor curbe, dar cu viteză lentă de încălzire în regiunea supusă cercetării. Existența unui compus sau a unui amestec care ar corespunde anomaliilor curbei poate fi izolat și verificat pe cale spectrală. Așa a fost arătată prezența oxidului de uraniu U_3O_7 .

Metodele termice de analiză folosesc trei variabile: masa, temperatura și timpul.

În termogravimetrie se cercetează transformările în funcție de temperatură, dar dificultățile apărute la interpretarea curbelor TG au impus căutarea unei noi căi de prelucrare experimentală a curbelor. Derivarea grafică este incomodă și inexactă și de aceea s-a trecut la o derivare experimentală, construindu-se o balanță specială pentru aceasta. Aceasta poate trasa curbe $\frac{dm}{dt} = f(T)$, unde m = masa compusului cercetat; t = timpul; T = temperatura.

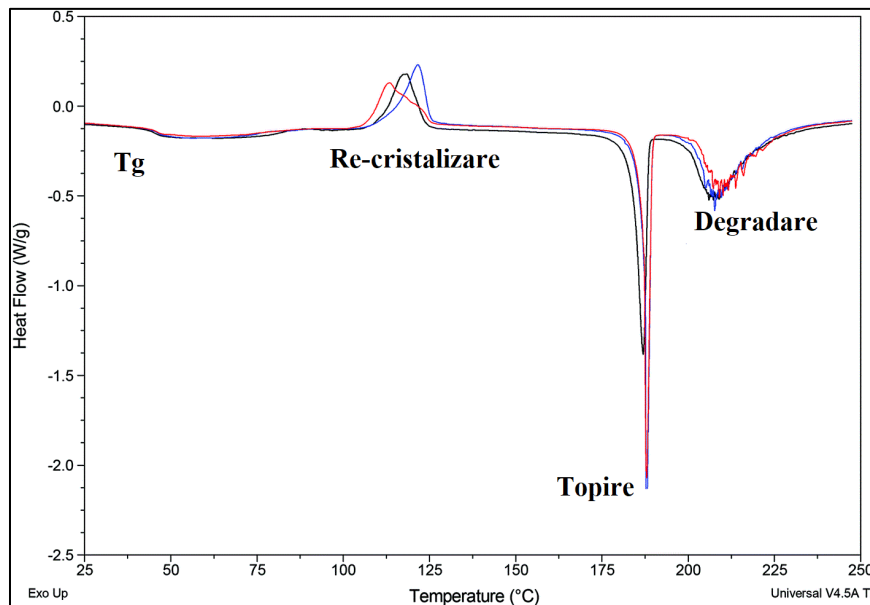
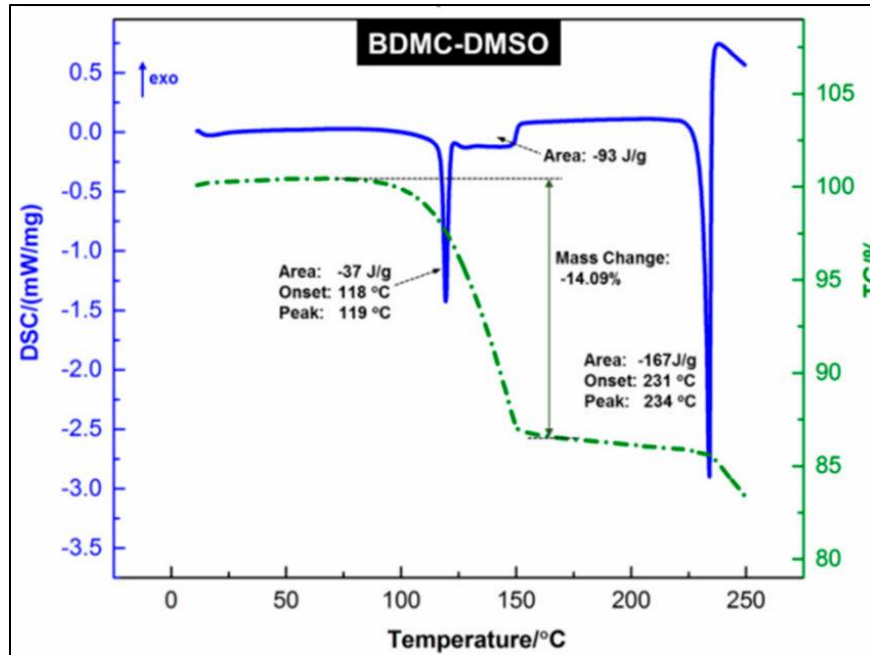
În termogravimetria derivată (TGD) se obțin termograme care oferă posibilitatea sesizării oricărei variații de masă în timpul încălzirii precipitatelor prin analiza porțiunilor înclinate ale curbei. Folosind termograme TGD se poate stabili modul de desfășurare a proceselor termice prin indicarea mult mai exactă a temperaturilor la care au loc și nu a intervalelor de temperatură cum este cazul termogramelor TG. În ambele cazuri încălzirea trebuie realizată cu viteză constantă. La o probă care are mai mulți compuși, reacțiile care au loc aproape simultan, produc în termograma TGD puncte de inflexiune, pentru că dispozitivul bazat pe inducția magnetică sesizează orice mică schimbare în viteza de modificare a masei probei supuse analizei.

Cristalizarea. Punctul de topire și de evaporare

Metodele termice sunt folosite și ca mijloc de detectare a unor fenomene fizice caracteristice stării cristaline cum sunt topirea, cristalizarea, fierberea, sublimarea ș.a. Cristale perfecte nu pot exista decât la temperatura de zero absolut. Atunci când temperatura crește, crește și agitația termică, iar peste o anumită valoare a temperaturii rețeaua este distrusă. Topirea poate fi înregistrată într-o termogramă ATD prin apariția efectului endoterm cauzat de absorbția de căldură care, la temperatura de topire a substanței, duce la schimbarea stării de agregare a ei. Această temperatură, specifică substanței pure este cunoscută sub denumirea de temperatură de topire, sau punct de topire (p.t., în engleză *melting point* sau m.p.). Punctul de topire nu variază decât foarte puțin cu presiunea și de aceea nu este necesar să se indice presiunea atunci când se face determinarea decât dacă ea diferă mult de presiunea atmosferică. În timpul topirii faza lichidă coexistă cu faza solidă, iar temperatura rămâne constantă pe parcursul procesului de topire.

Cristalizarea fiind fenomenul invers topirii termograma ATD înregistrează efectul exoterm. Lichidele se solidifică (cristalizează), la o temperatură fixă, numită punct de solidificare. În cazul substanțelor pure punctul de solidificare este egal cu punctul de topire. La fierbere și sublimare termograma înregistrează absorbția de căldură (efectul endoterm) corespunzătoare temperaturilor respective, de fierbere sau de sublimare, iar în cazul vaporilor care părăsesc recipientul este înregistrată și pierderea de masă. Numim temperatură de fierbere, sau temperatură de vaporizare,

sau punct de fierbere (p.f., în engleză *boiling point* sau b.p.) temperatura la care presiunea de vapori este egală cu o anumită presiune indicată. Numim punct de fierbere normal temperatura de vaporizare a unui lichid la presiunea de o atmosferă (1 atm = 760 mmHg = 760 torr). Temperatura de condensare a vaporilor saturați ai unui lichid este egală cu temperatura sa de fierbere.

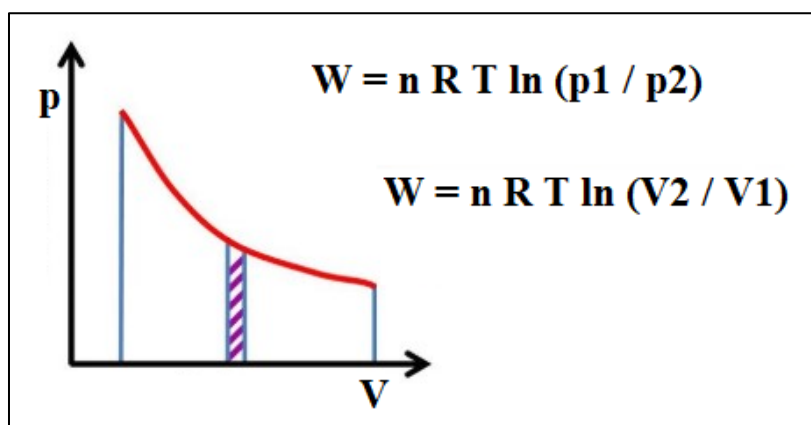


Transformarea adiabatică și procesele izoterme

Procesul adiabatic este o transformare care se petrece într-un sistem termodinamic ce nu efectuează schimb de căldură sau materie cu exteriorul, $Q = 0$ iar $\Delta T \neq 0$.

Un proces care se petrece destul de repede față de viteza cu care are loc schimbul de căldură, poate fi considerat adiabatic, chiar dacă izolarea termică de mediul exterior nu este perfectă. Transformarea adiabatică a gazului ideal poate fi descrisă de ecuația: $pV^\gamma = \text{const.}$, unde P este presiunea, V este volumul unui mol, iar: $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, C_p fiind căldura specifică la presiune constantă, iar C_v este căldura specifică la volum constant, γ se numește indice adiabatic. $\gamma = \frac{i+2}{i}$ unde i este numărul gradelor de libertate ale gazului, care pentru gazele monoatomice are valoarea 3, pentru cele diatomice 5 și pentru celelalte gaze 6.

Procesul izoterm este o transformare care se petrece într-un sistem fără variație de temperatură, $\Delta T = 0$, adică la temperatură constantă. Aceasta este menținută la aceeași valoare conectând sistemul la un rezervor cu care va face schimb de căldură și în felul acesta sistemul se poate menține la temperatură constantă. Deci, într-un proces izoterm, $\Delta T = 0$ și variația energiei interne $\Delta U = 0$ pentru gazele ideale, iar $Q \neq 0$. Procesul este descris de legea Boyle-Mariotte pentru gazele ideale. În cazul gazelor reale abaterile depind de presiune și sunt cu atât mai mari cu cât presiunea este mai mare.

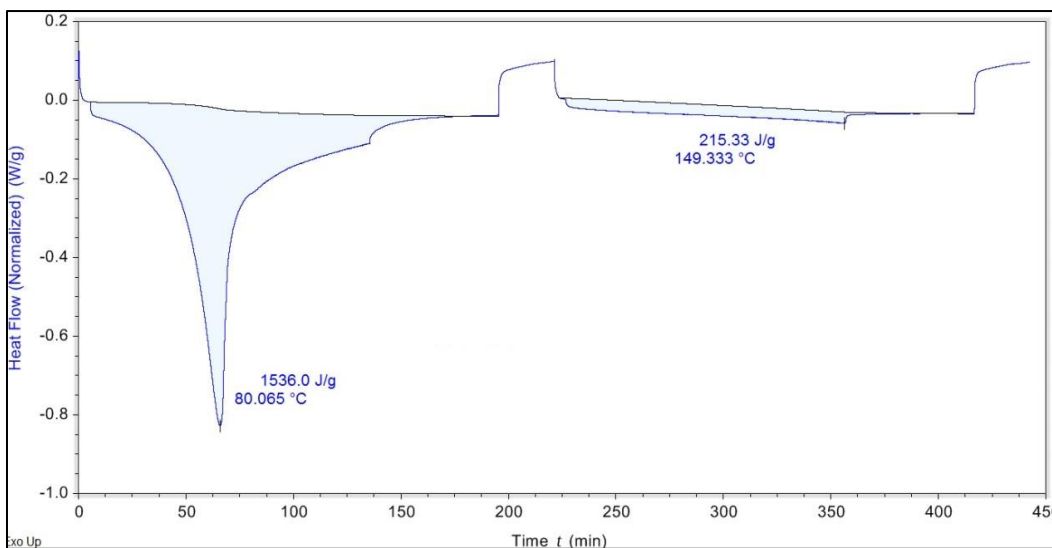


Procese de deshidratare și de descompunere termică

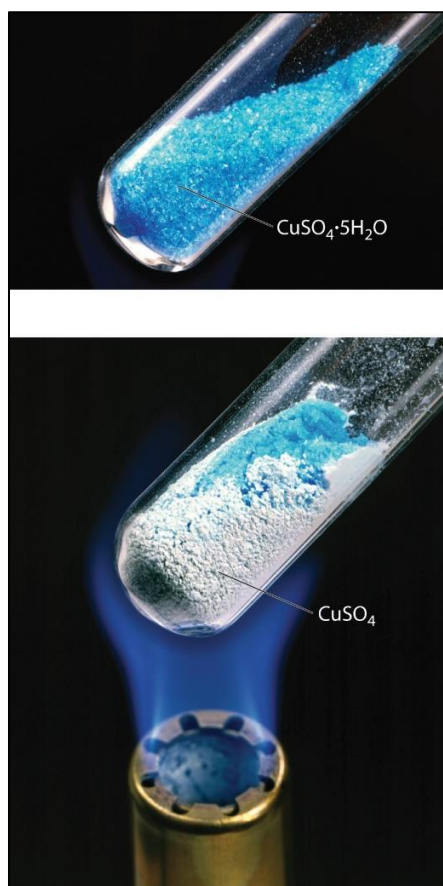
Deshidratare înseamnă îndepărtarea apei. În produsul de analizat apa poate fi sub diferite forme, ca apă esențială: apa de cristalizare și apa de constituție sau apă neesențială: apa higroscopică, apa de suprafață și apa inclusă. În practică este foarte greu de realizat determinarea numai a unei anumite forme de prezență a apei și de aceea, se determină conținutul total de apă.

Dintr-o soluție apoasă, o substanță cristalizată se poate obține sub formă de cristale care înglobează apă, numită apă de cristalizare, substanțele numindu-se hidrați. Hidrații sunt compuși chimici stabili numai în stare solidă. Moleculele de apă de cristalizare fac parte integrantă din rețeaua cristalină a hidratului. Îndepărtarea apei într-un proces de deshidratare conduce la năruirea rețelei cristaline și formarea de substanțe anhidre. Procesul de deshidratare începe cu evaporarea apei de la suprafață care este dependentă de temperatură, de suprafață, de mișcarea și umiditatea aerului. Pe măsură ce apa de la suprafață este evaporată, apa din interiorul compusului migrează spre suprafață unde este evaporată, procesul decurgând până la sfârșitul deshidratării.

Deplasarea apei este cauzată de diferența de concentrație, de diferența de presiune parțială, de diferența de presiune totală pentru starea de vapori.

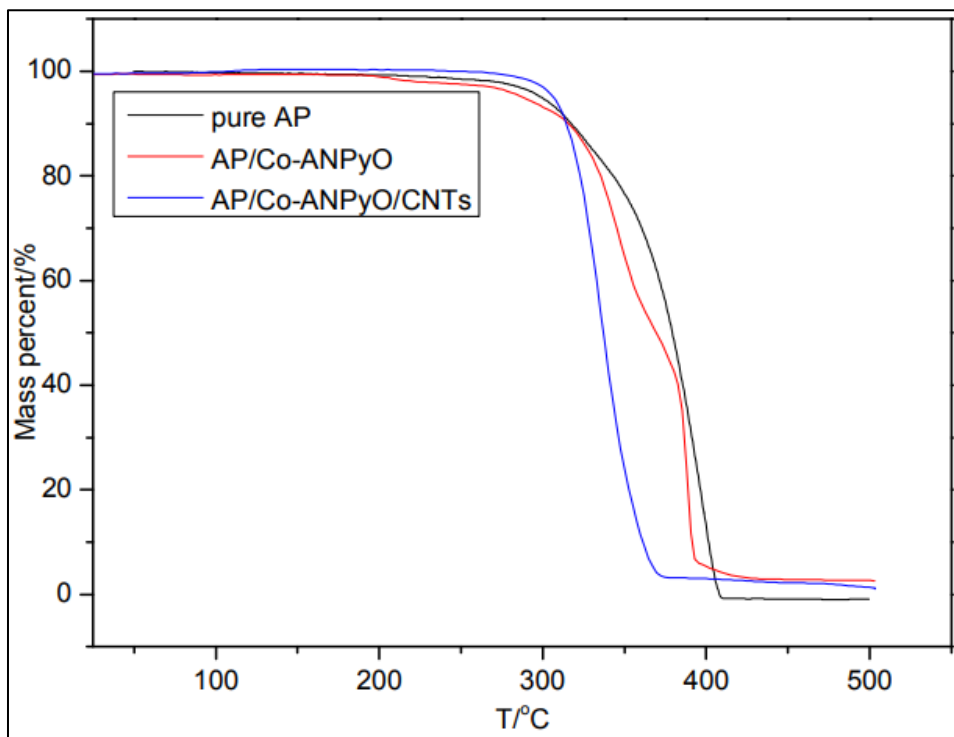


O deshidratare interesantă are loc în cazul $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, cunoscut sub numele popular de *piatră-vânăță*, care își schimbă culoarea la încălzire.



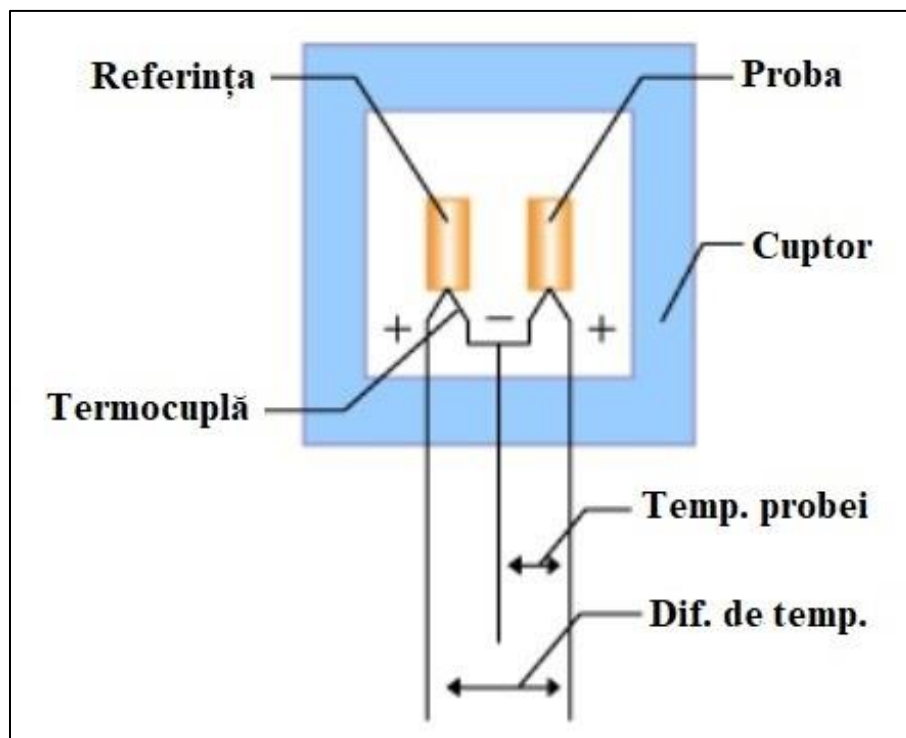
Descompunerea termică denumită și termoliză este fenomenul de descompunere a moleculelor sub acțiunea căldurii, iar valoarea temperaturii la care se produce poartă numele de

temperatură de descompunere. Descompunerea termică a 3 probe pe bază de perclorat de amoniu (AP) pur, AP și complex cu Co și oxid de 2,6-diamino-3,5-dinitropiridină, respectiv acest amestec încapsulat în nanotuburi de carbon, este prezentată în imaginea următoare:



10. Analiza termogravimetrică și calorimetrică diferențială

Metodele termogravimetrice de analiză studiază fenomenele care au loc la încălzirea sau răcirea unei substanțe solide.

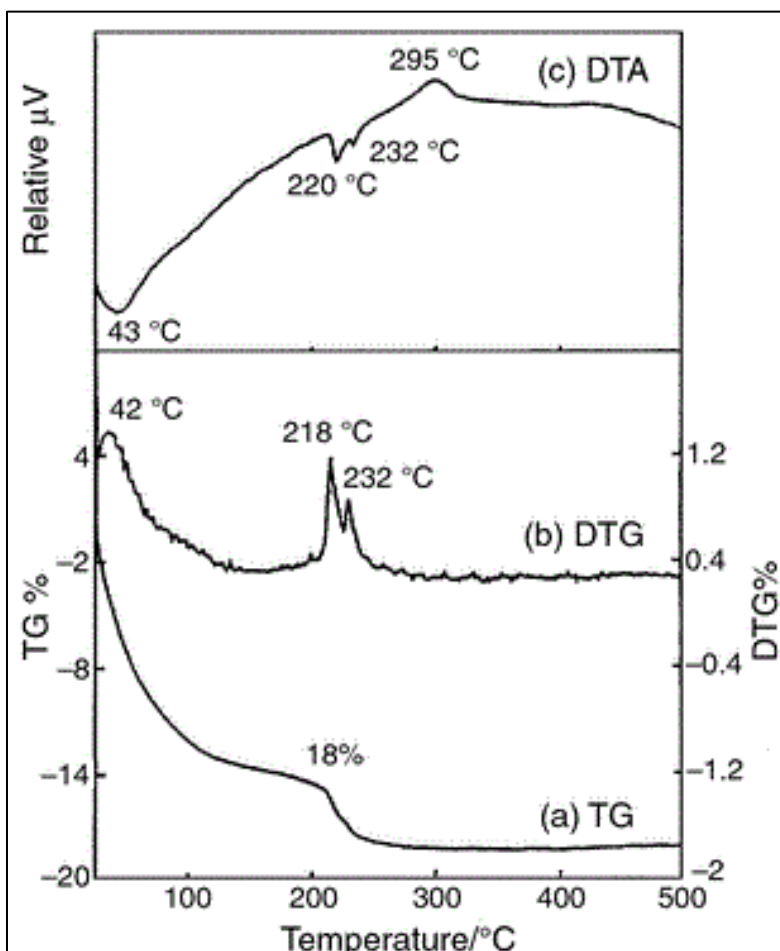


Analiza termică diferențială (ATD sau DTA) se bazează, în principiu, pe măsurarea cantității de căldură, absorbită sau degajată, de către proba analizată, în timpul transformărilor fizice sau chimice care însoțesc variațiile de temperatură. Atunci când într-o substanță solidă are loc o reacție chimică, sau o transformare fizică, din cauza variației de temperatură, substanța

absoarbe sau degajă o cantitate de energie termică producând o variație sesizabilă de temperatură în interiorul masei substanței. Măsurarea acestei variații de temperatură în timpul încălzirii sau răcirii directe a probei a condus la anumite tehnici de lucru cum sunt metoda încălzirii sau răcirii directe, metoda înregistrării vitezei inverse și metoda termică diferențială. În analiza termică diferențială se poate face încălzirea ori răcirea probei simultan și în aceleași condiții, cu o substanță de referință, rezistentă la schimbări de temperatură. Se înregistrează continuu atât temperatura din cuptor cât și diferența de temperatură existentă între probă și substanța de referință. Ca substanță de referință se poate folosi chiar substanța analizată, dacă a fost înainte încălzită la incandescență și când în probă nu se petrec reacții chimice, ori se poate folosi oxidul de aluminiu încălzit în prealabil la incandescență. Diferența de temperatură trebuie înregistrată cu viteză uniformă și proporțională cu temperatura probei sau a substanței de referință, ori a mediului ambiant din cuptor, în funcție de aparatul folosit. Înregistrarea diferenței de temperatură se face cu două termocuple diferențiale, câte una introdusă în probă respectiv în substanța de referință, cu condiția să fie încălzite ori răcite simultan. La un flux de căldură egal, în absența oricărui fenomen fizic sau chimic, atât în probă cât și în substanța de analizat, diferența de temperatură va fi zero, iar aparatul va înregistra o așa numită linie de bază, ca funcție de temperatură și timp. În cazul în care are loc o schimbare de fază sau o reacție chimică, ce decurg cu degajare sau absorbție de căldură, se va produce o deviere de la linia de bază inițială. Sensul devierii este determinat de gradientul de temperatură dintre probă și martor și indică natura procesului termic care a avut loc. Orice transformare fizică sau proces chimic cauzat de modificarea temperaturii produce un maxim sau un minim la înregistrarea diferenței de temperatură în funcție de timp, din care se deduc informații despre viteza de transformare a substanțelor. Dacă în proba analizată nu se produc efecte termice în termogramă apare un palier. Dacă substanța din probă suferă transformări de natură fizică ori reacții chimice, în termogramă apar vârfuri termice minime sau maxime corespunzătoare temperaturii care a produs transformările. Vârfurile termice îndreptate în sus evidențiază procese exoterme, iar cele îndreptate în jos procese endoterme. Aria vârfurilor termice măsoară cantitatea de căldură degajată sau absorbită. Analiza termică diferențială furnizează informații importante referitoare la schimbările care au loc în proba analizată și anume schimbări cu variație de entalpie cum sunt cele de descompunere, de topire, de fierbere, de sublimare, de eliminarea apei, de cristalizare, sau de transformări de stare cristalină, de schimbări structurale, reacții de disociere, reacții de combinare, reacții redox, ș.a. Termograma ATD este specifică fiecărei substanțe permițând identificarea substanței.

Interpretarea cantitativă a curbei ATD a condus la o relație care permite determinarea cantității de constituent activ din probă, respectiv cantitatea de energie termică absorbită sau degajată care este proporțională cu suprafața vârfului termic. Atunci când se dorește obținerea unor concluzii valoroase privitoare la fenomenele ce se petrec la încălzirea unei probe se trasează toate cele trei curbe (TG, TGD, ATD) și se face o interpretare comună a acestora. Dacă numai curba ATD indică o modificare, atunci proba fie a suferit transformări de natură fizică fie a avut loc un proces chimic fără variație de masă. Dacă toate curbele arată o modificare, petrecută la o temperatură bine definită, iar după această modificare alura curbelor rămâne constantă înseamnă că produsul format la încălzire este stabil. Atunci când curbele indică modificări diferite ca alură și desfășurare înseamnă că acestea s-au format în urma efectelor termice a două sau mai multe reacții chimice sau au existat reacții chimice cuplate cu modificări fizice. Curbele TG și TGD înregistrează acele reacții chimice care au avut loc cu modificarea masei, iar curba ATD înregistrează suma pentru toate reacțiile chimice și transformările fizice. Crearea unui ansamblu instrumental unitar, numit derivatograf, care reunește cele trei tehnici experimentale, oferind

posibilitatea înregistrării simultane a celor trei curbe TG, TGD și ATD, a condus la derivatografia termică. Derivatograful permite studierea comportării compușilor solizi la modificările de temperatură și permite realizarea cu precizie a unei analize cantitative pentru amestecurile de substanțe supuse descompunerii termice. El este complet automatizat. Obținerea unor rezultate analitice corecte impune determinarea conținutului de apă din substanțe precum și cunoașterea modului de comportare al substanțelor față de umiditate. Modul de determinare a apei depinde de tăria legăturii dintre moleculele apei și ale substanței. Prin uscare se îndepărtează apa care este slab legată, apa din rețeaua cristalină se îndepărtează prin încălzire, în mod discontinuu, iar apa din structura sărurilor, sau altor compuși, poate fi îndepărtată prin descompunerea acestora la temperatură ridicată. Diferitele forme de apă conținute în substanțe sunt greu de determinat și de aceea se face determinarea conținutului total de apă.



Metodele termice sunt folosite ca mijloc de detectare a unor fenomene chimice ce se produc la încălzirea substanțelor solide precum și a unor fenomene fizice caracteristice stării cristaline. Dintre fenomenele chimice menționăm reacțiile de descompunere ale compușilor la temperaturi sau intervale de temperatură, bine definite, utilizate în analiza termică cantitativă. Reacțiile de deshidratare și de dehidroxilare sub acțiunea căldurii apar în termograme ca efecte ale pierderilor de masă. Reacțiile cu oxigenul, în cazul analizei termice efectuată în atmosferă de oxigen sau aer, conduc la termograme în care se distinge procesul exoterm atașat creșterii de masă. Reacțiile de

disociere ale moleculelor complexe, alcătuite din molecule ale unor săruri de compoziție bine definită, în molecule mai simple, la încălzire, prezintă în termogramele ATD, înaintea momentului descompunerii un efect endoterm mic. În cazul descompunerii cu formare de produși gazoși care părăsesc sistemul termogramele înregistrează pierderile de masă corespunzătoare gazului format.

Metodele termice sunt folosite și ca mijloc de detectare a unor fenomene fizice caracteristice stării cristaline cum sunt topirea, cristalizarea, fierberea, sublimarea ș.a. Cristale perfecte nu pot exista decât la temperatura de zero absolut. La temperaturi mai mari are loc absorbție de căldură, crește agitația termică și se produce dezordine în rețeaua cristalină, iar la o anumită temperatură rețeaua cristalină se distruge. Topirea poate fi înregistrată într-o termogramă ATD prin apariția efectului endoterm cauzat de absorbția de căldură care, la temperatura de topire a substanței, duce la schimbarea stării de agregare a ei. Cristalizarea fiind fenomenul invers topirii, termograma ATD înregistrează efectul exoterm. Efectul endoterm este înregistrat și în cazul fierberii ori sublimării. Atunci când se formează vapori care părăsesc sistemul se înregistrează o scădere a masei.

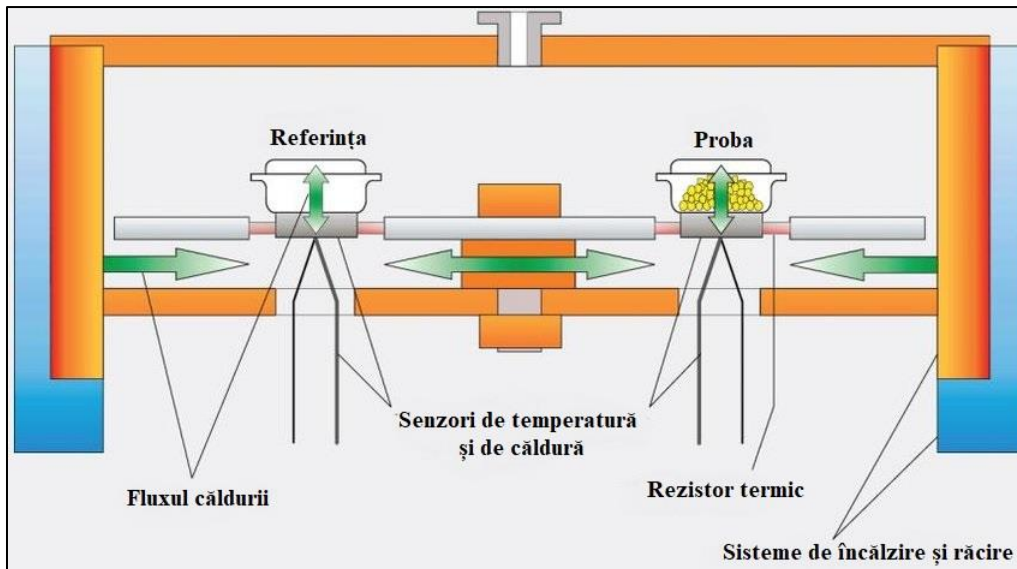
Analiza calorimetrică diferențială

Calorimetria cu scanare diferențială (DSC) este o tehnică de înregistrare a energiei necesare pentru a menține nulă diferența de temperatură între o cuvă în care se află proba supusă analizei și o cuvă de referință, ambele fiind încălzite sau răcite simultan cu viteză controlată. Dacă proba trece printr-o stare de tranziție, procesul fiind endoterm sau exoterm, aceasta sau cuva de referință vor primi o energie echivalentă astfel încât să se mențină temperatura egală pentru cele două cuve, cea cu proba și cea de referință. În analiza calorimetrică diferențială (DSC) se folosește un calorimetru adaptat acestui tip de determinare, denumit calorimetru diferențial, care permite măsurarea căldurii schimbate de probă comparativ cu cea schimbată de o referință. Calorimetrul determină conversia temperaturii și a entalpiei pentru solide și lichide prin măsurarea fluxului de căldură atât la probă cât și la referință ca funcție de timp și temperatură. Se studiază efectele termice survenite în urma proceselor fizice sau chimice, cum sunt tranzițiile de fază sau diferite reacții, și se trasează o curbă. Curbele obținute în calorimetria cu scanare diferențială permit identificarea proceselor endoterme sau exoterme ca și a felurilor de tranziții implicate. În timpul analizei, în funcție de complexitatea probei, pot să apară una sau mai multe vârfuri respectiv puncte de inflexiune care reflectă tranzițiile induse termic. În funcție de tranziția care are loc, aceasta putând să fie cu absorbție de căldură (endotermă) sau cu eliberare de căldură (exotermă), direcția vârfului înregistrat pe termogramă diferă. Din categoria proceselor exoterme face parte cristalizarea zaharurilor, iar din categoria proceselor endoterme topirea substanțelor solide.

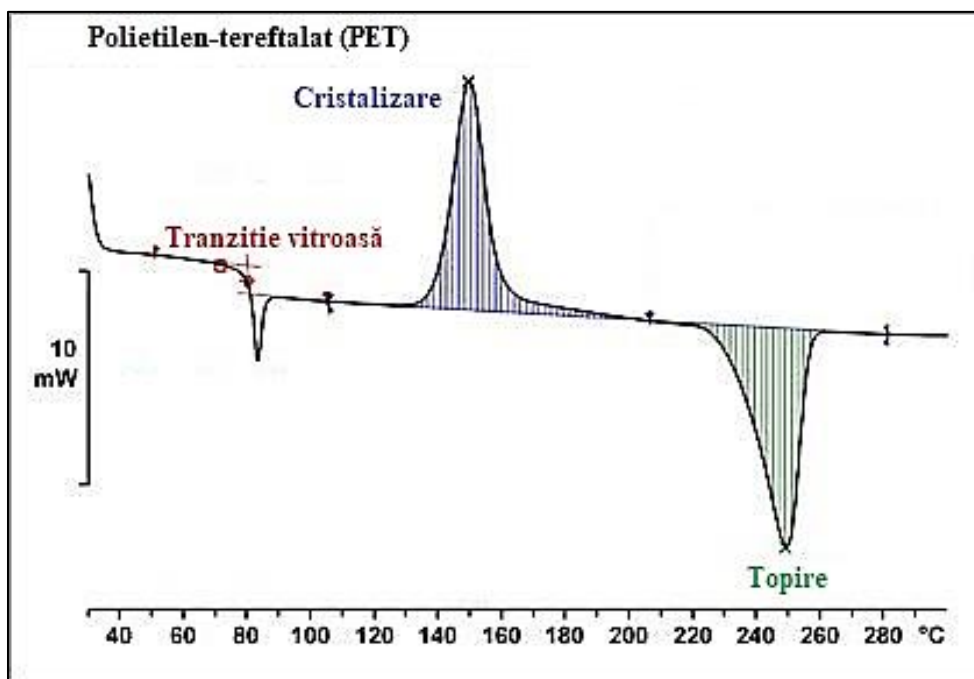
Atunci când pe diagramă sunt picuri de ambele feluri (exoterme și endoterme) raportarea trebuie făcută la vârful corespunzător topirii substanței. Dacă vârfurile sunt suprapuse se reia analiza cu o altă viteză de încălzire sau cu o altă masă de substanță. Există și alte tehnici care pot separa procesele ireversibile de cele reversibile. Prin folosirea unor viteze din ce în ce mai mici se obține o reproductibilitate mai bună a rezultatului.

Calorimetria diferențială de scanare este o tehnică termoanalitică, în care diferența cantității de căldură necesară pentru a crește temperatura unei probe și a unei referințe este măsurată în funcție de temperatură. Pe parcursul determinării probele și referințele se mențin la aceeași temperatură. Proba de referință ar trebui să aibă o capacitate calorică bine definită peste intervalul de temperaturi care urmează să fie scanate. Această metodă este una dintre cele mai folosite din domeniul analizei termice. Calorimetrele diferențiale sunt caracterizate printr-o construcție simetrică tridimensională cu o încălzire omogenă. Sensorii au o mare sensibilitate calorimetrică,

constantă de timp mică și lipsa condensării în spațiul probei din celula DSC, asigură o detecție cu un grad mare de precizie. În calorimetrele cu scanare diferențială se pot analiza o gamă mare de probe cum sunt produsele farmaceutice, alimentele, polimerii, unele materiale anorganice, metale sau materiale compozite.



Prin această metodă pot fi determinate punctul de topire sau de fierbere, temperatura de cristalizare, căldura de dizolvare sau cea schimbată în timpul reacțiilor, puritatea probelor, etc. Câteva dintre avantajele metodei constau în faptul că probele nu trebuie să fie omogene, nu necesită o pregătire elaborată sau distructivă a probei, analizele pot fi aplicate la o serie de probe, pure sau complexe; termogramele complexe pot fi simplificate prin utilizarea unui software special.



Procese exoterme vs. endoterme

Majoritatea proceselor chimice și fizice se petrec la presiune constantă, și sunt caracterizate de entalpie, notată cu H . Variația entalpiei, ΔH , este o măsură a căldurii produsă sau consumată de proces. Entalpia este o proprietate extensivă a substanțelor. La fel ca și energia internă, entalpia nu poate fi măsurată direct. Ceea ce se măsoară este diferența de entalpie între starea inițială și starea finală a sistemului care suferă un proces fizic sau chimic. Atât variația energiei interne, ΔE , cât și variația de entalpie, ΔH , nu depind de stările intermediare ale transformării, deci de mecanismul elementar al acestuia, nici de timpul necesar transformării, ci numai de starea inițială și starea finală a lui. Dacă sistemul este compus dintr-o singură substanță, ΔH reprezintă diferența între entalpiile substanței în starea finală și în starea inițială, $H_2 - H_1$. Pentru sistemele compuse din mai multe substanțe, variația entalpiei este dată de relația $\Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r$, în care n_p și n_r reprezintă numărul de moli ai produșilor de reacție și respectiv numărul de moli ai reactanților, iar H_p și H_r reprezintă entalpiile produșilor de reacție respectiv entalpiile reactanților.

Dacă în cursul unui proces sistemul cedează căldură exteriorului, valoarea ΔH este negativă, iar procesul este numit proces exoterm ($\Delta H < 0$). Dacă sistemul absoarbe căldură din exterior, valoarea ΔH este pozitivă, iar procesul este numit proces endoterm ($\Delta H > 0$).

Reacțiile exoterme sunt reacțiile în care entalpia totală a reactanților este mai mare decât entalpia totală a produșilor de reacție și deci $\Delta H < 0$. Diferența de entalpie este căldura de reacție care este cedată mediului exterior. Toate sistemele în care au loc transformări, deci și reacțiile

chimice, au tendința de a trece într-o stare cu energie minimă și prin urmare marea majoritate a reacțiilor care se produc spontan sunt reacții exoterme.

Reacțiile endoterme sunt reacțiile în care entalpia totală a reactanților este mai mică decât entalpia totală a produșilor de reacție și deci $\Delta H > 0$. În aceste reacții entalpia totală a sistemului crește. Diferența de entalpie corespunde căldurii absorbite din mediul exterior sub formă de căldură de reacție.

Tranziția vitroasă

Într-un compus amorf atomii constituenți nu sunt așezați ordonat cum sunt așezați în compușii cristalizați. Temperatura la care un compus amorf se înmoaie când este încălzit și devine casant când este răcit a primit denumirea de temperatură de tranziție vitroasă. Ea are o valoare mai mică decât valoarea punctului de topire ce caracterizează compusul aflat în stare cristalizată.

În prezent se folosesc pentru determinarea temperaturii de tranziție vitroasă metodele de analiză termică diferențială (ATD) și calorimetrie diferențială de scanare (DSC).

Polimerii, gelurile, materialele ceramice, materialele metalice amorfe (sticlele metalice) și materialele nanostructurate sunt clase de compuși adesea amorfi.

Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă este foarte importantă, de exemplu, pentru caracterizarea polimerilor permițând delimitarea materialelor plastice de cauciucuri, precum și pentru proprietățile fizice ale polimerului, știind că sub temperatura de tranziție vitroasă (T_g) materialul plastic devine casant. Un factor decisiv pentru prelucrarea materialelor plastice este determinarea temperaturii de tranziție vitroasă; de asemenea, în cercetarea proprietăților chimice, electrice, biologice și mecanice ale materialelor ceramice, materiale care înlocuiesc în multe domenii metalele sau polimerii.

11. Metode cromatografice de separare și analiză. Principii generale

Metodele de separare care pot fi aplicate sistemelor chimice vizează separarea sau împărțirea unui amestec eterogen sau omogen în unitățile sale individuale, în componente sau chiar în elemente. Pe măsură ce metodele de analiză s-au perfecționat a fost necesară și introducerea unor metode de separare mult mai rapide și mai eficiente. Sub acest aspect trebuie înțeleasă introducerea și dezvoltarea cromatografiei ca mijloc de separare. Prin metodele cromatografice se pot face separări de amestecuri complexe într-un timp scurt și cu exactitate mare. Selectivitatea pronunțată, sensibilitatea mare și posibilitatea de aplicare pe o gamă variată de produse face ca să fie una dintre metodele cele mai folosite. Domeniul de aplicare a depășit granițele analizei propriu-zise fiind acum folosită și la studiul proprietăților fizice și chimice ale substanțelor. Dar, ce este cromatografia? Cromatografia, definită de către Keuleman, este o metodă fizică de separare, în care constituenții, pentru a fi separați, sunt distribuiți între două faze, una fiind staționară cu suprafață mare, iar cealaltă este un fluid, faza mobilă, care străbate de-a lungul fazei staționare, realizând o migrare diferențiată a constituenților. Faza staționară poate fi o substanță solidă sau lichidă, iar faza mobilă poate fi un lichid sau un gaz. După constituția fazei fixe, solidă sau lichidă și a celei mobile, lichidă sau gazoasă putem deduce cinci tipuri de metode cromatografice și anume: lichid-solid, gaz-solid, lichid-lichid, gaz-lichid și gaz-solid-lichid. Considerând și alți parametri, fiecare dintre acestea pot fi subîmpărțite în grupe mai mici. După procesul care are loc la interfața fazelor există cromatografie de adsorbție și cromatografie de repartiție. Cromatografia de adsorbție folosește ca fază staționară o substanță solidă cu proprietăți adsorbante selective față de constituenții amestecului supus analizei. Cromatografia de repartiție folosește ca fază staționară un lichid, cu proprietăți de repartiție față de constituenții probei, care este depus pe un suport inert sau pe pereții coloanei. După tehnica de lucru folosită, cromatografia de adsorbție și cea de repartiție se pot împărți în: 1) cromatografie pe coloană; 2) cromatografie în strat subțire; 3) cromatografie pe hârtie; 4) cromatografie prin schimb ionic.

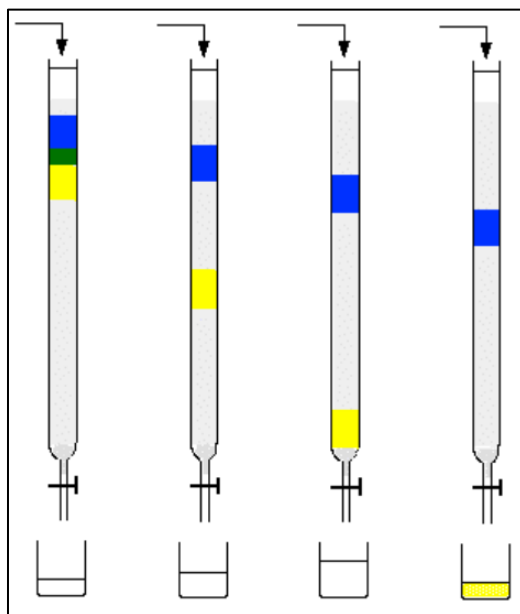


În cromatografia pe coloană se folosește un tub în care se introduce fie o substanță solidă care are capacitate adsorbantă bună sau un lichid impregnat într-un suport inert și care constituie faza fixă care va fi străbătută de faza mobilă pentru separarea constituenților.

Cromatografia în strat subțire are faza fixă, solidă sau lichidă, depusă pe o placă sub forma unui strat subțire și uniform. În cromatografia pe hârtie faza fixă este formată dintr-o hârtie de filtru specială, numită hârtie cromatografică, sau având un lichid impregnat în hârtie.

În cromatografia prin schimb ionic există posibilitatea unui schimb de ioni reversibil și stoechiometric între ionii din faza lichidă, faza mobilă, și ionii pozițiilor de schimb dintr-o substanță solidă, insolubilă ce conține ansambluri ionice, faza solidă.

Considerând ca și criteriu de clasificare modul de efectuare, cromatografia poate fi: cromatografie de adsorbție normală; cromatografie frontală; cromatografie de eluție; cromatografie prin deplasare; cromatografie prin dezvoltare. În cromatografia de adsorbție normală, se realizează separarea constituenților probei analizate fără utilizarea vreunui dizolvant. În cromatografia frontală amestecul de analizat se toarnă neîntrerupt în partea de sus a coloanei și trece peste adsorbant, iar componentii din probă se rețin pe parcursul traseului, eluentul nefiind adsorbit. În cromatografia de eluție se trece soluția ce conține proba de analizat printr-o coloană cu adsorbant, iar la trecerea eluentului apar în coloană zone ce diferă prin concentrația în componenți și datorită vitezei de deplasare diferite a zonelor cu componenți în eluentul care se scurge apar succesiv componenții.



În cromatografia prin deplasare componenții probei sunt reținuți în zone ce diferă prin adsorbabilitatea lor, iar prin folosirea unui agent de deplasare care este mai puternic adsorbit decât componenții, acesta va deplasa, în ordine, la început componentul cel mai slab adsorbit, apoi următorul ș.a.m.d.

În cromatografia prin dezvoltare componenții nu sunt eluați din coloană ci sunt separați, după ce coloana este scoasă din tub, dacă zonele sunt colorate, sau se colorează folosind reactivi potriviți, numiți dezvoltanți.

După temperatura la care se lucrează există: cromatografie cu regim izoterm de temperatură și cromatografie cu regim programat de temperatură.

Cromatografia în regim izoterm de temperatură, are loc atunci când coloana, hârtia, placa, deci instalația este menținută la o temperatură optimă, constantă, și cromatografia în regim

programat de temperatură caz în care temperatura urmează un program stabilit anterior și care trebuie să țină seama de natura probei supusă analizei.

Cromatografia de adsorbție se bazează pe adsorbția care are loc la interfața celor două faze, cea staționară și cea mobilă. Dintr-o soluție ce conține doi constituenți pusă în contact cu o substanță adsorbantă moleculele constituenților vor intra în porii adsorbantului și se vor atașa la suprafața lui. Moleculele sunt reținute prin atracții de tip van der Waals. Trecând în continuare soluție peste suportul adsorbant, locul moleculelor adsorbite va fi luat de alte molecule și în felul acesta are loc un schimb continuu între moleculele din soluție și cele din porii adsorbantului. Cum unul dintre constituenți este mai strâns legat la suprafața adsorbantului decât celălalt, în momentul stabilirii echilibrului, concentrația acestui constituent la suprafața adsorbantului, adică în faza solidă, este mai mare decât concentrația sa în mediul lichid, adică în faza mobilă. Cum cele două faze pot fi perfect separate, se poate realiza o izolare a constituenților. Procesul acesta de fracționare poate avea loc într-o singură treaptă sau în mai multe trepte. Procesul într-o singură treaptă se aplică la îndepărtarea cantităților mici de constituenți dintr-o substanță, cum este cazul impurităților, atunci când acestea sunt mai puternic adsorbite decât substanța care le conține. Acest tip de proces nu conduce la separări complete ale constituenților și de aceea se folosesc procesele în mai multe trepte. Acestea folosesc coloane umplute cu adsorbant care permit efectuarea separării prin metode practice cum sunt cromatografia de adsorbție normală, cromatografia frontală, cromatografia prin deplasare, cromatografia prin eluție sau cromatografia prin dezvoltare. Separarea prin adsorbție normală se petrece numai în prezența constituenților de separat, fără dizolvant, proces asemănător distilării fracționate. Avantajul metodei constă în faptul că în constituenții separați nu se găsește dizolvant. Pentru o probă cu doi constituenți, unul dintre ei se va concentra la partea superioară a coloanei, iar celălalt la partea inferioară. Principala aplicație a cromatografiei de adsorbție normală este separarea și analiza fracțiunilor petrolului. Cromatografia frontală se poate aplica în cazul unui amestec de doi constituenți lichizi, dintre care unul este mai slab adsorbit decât celălalt. Amestecul se introduce pe la partea de sus a unei coloane de adsorbant și se lasă să treacă prin adsorbant. După ce prima porțiune de soluție vine în contact cu straturi succesive de adsorbant proaspăt, cel de al doilea constituent va fi mai mult adsorbit și conținutul soluției în acest constituent scade progresiv. Primul strat de adsorbant vine în contact cu porțiuni succesive de soluție care au compoziția inițială și se va stabili un echilibru între acest strat și soluția inițială. Lungimea zonei de adsorbant care este în echilibru cu soluția de compoziția inițială și volumul de soluție care a venit primul în contact cu adsorbantul frontal, sărăcit în al doilea constituent, cresc cu atât mai mult cu cât soluția înaintează în adsorbant. Din coloană se va scurge prima dată acest volum frontal. La sfârșit, când se stabilește echilibrul între ultima zonă de adsorbant și soluție, începe să se scurgă din coloană soluție care are compoziția inițială.

Cromatografia de eluție se explică prin mișcarea unui singur constituent, dizolvat într-un solvent ce nu este adsorbit de către substanța adsorbantă, printr-o coloană de adsorbant. La trecerea soluției prin coloană constituentul va fi adsorbit și concentrat la vârful coloanei. După ce toată soluția a fost trecută se adaugă o cantitate suplimentară de solvent care va desorbi lent constituentul și îl va duce în partea de jos a coloanei. Astfel coloana va fi împărțită în zone ce diferă prin concentrația în constituent. În cazul mai multor constituenți în amestec, datorită vitezei de deplasare diferite a zonelor de adsorbție, în eluentul care se scurge apar succesiv constituenții. Folosind o anumită metodă de analiză, din compoziția soluției scurse se obțin concentrațiile care se reprezintă grafic în funcție de volumul eluentului. În cromatograma obținută, pozițiile maximelor indică natura constituenților, iar suprafața acestora este proporțională cu cantitatea lor.

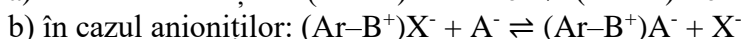
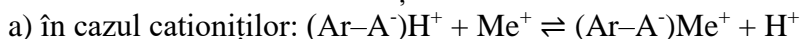
Cromatografia prin deplasare se explică, de asemenea, pentru un singur constituent, care este dizolvat într-un solvent care, practic, nu este adsorbit. La trecerea prin coloană acesta este adsorbit și concentrat în partea de sus. După ce soluția a străbătut complet adsorbantul, se trece peste adsorbant o soluție a unei substanțe care are acțiune de deplasare pentru constituent. Agentul de deplasare este mai puternic adsorbit decât constituentul, iar acesta va fi desorbit și deplasat în partea de jos a coloanei. Agentul de deplasare folosit trebuie să fie mai puternic adsorbit decât oricare constituent și astfel va putea deplasa toți constituenții, în ordine, începând cu cel cel mai slab adsorbit. În cromatograma obținută apar trepte ce corespund constituenților a căror lungime indică cantitatea de constituent.

Cromatografia prin dezvoltare se deosebește de analiza prin eluție deoarece constituenții nu sunt înlăturați din coloană cu un eluent. Zonele sunt separate în interiorul coloanei. Coloana de adsorbant este scoasă din tub și tăiată în secțiuni. Fiecare secțiune corespunde unui constituent în stare pură. Pentru constituenții colorați separarea zonelor se face ușor, iar în cazul celor incolore se face o dezvoltare cu reactivi convenabili.

Cromatografia de repartiție se bazează pe un proces de repartiție lichid-lichid, iar adsorbția intervine numai ca un factor secundar. Procesul constă în umectarea unor adsorbanti cu o cantitate de solvent oarecare care are adsorbabilitate mare astfel încât un alt dizolvant nemiscibil cu primul, ce se adsoarbe greu, să poată trece prin coloană. Substanțele analizate trebuie să se dizolve în al doilea solvent. Când soluția trece prin coloană are loc o distribuire a constituenților între faza mobilă și faza fixă. Are loc un proces de extracție, unul dintre solvenți fiind fixat pe adsorbant. În cromatografia de repartiție se folosesc ca metode de lucru analiza frontală, analiza prin deplasare, dar cea mai folosită este analiza prin eluție.

Cromatografia prin schimb ionic oferă posibilitatea unui schimb de ioni reversibil între ionii dintr-o fază lichidă, ce constituie faza mobilă, și o substanță solidă, insolubilă conținând ansambluri ionice, ce constituie faza solidă. Ca schimbători de ioni se folosesc zeoliții. Faza solidă poate fi descrisă ca o rețea cristalină sau o substanță naturală modificată conținând grupări fixe de ioni și contraioni mobili cu sarcină opusă. Faza solidă este insolubilă, permeabilă, schimbă ionii pe baze stoechiometrice și prezintă o selectivitate bine definită a unui ion față de altul. Schimbătorii cationici (cationiții) schimbă cationi, iar schimbătorii anionici (anioniții) schimbă anioni.

Schimbul de ioni presupune o reacție reversibilă între ionii din rășină și ionii din soluție care poate fi redată sub formă de ecuații astfel:



Realizarea unui schimb de ioni eficient obligă la folosirea unor schimbători de ioni care să îndeplinească mai multe cerințe concretizate în proprietățile acestora. Capacitatea de schimb poate fi redată de cantitatea maximă de ioni, exprimată în miliechivalenți, care este reținută de un gram de schimbător de ioni uscat. Ea depinde de natura grupelor grefate pe scheletul polimerului, de gradul de reticulare, de porozitatea, de granulația acestuia, de gradul de ionizare al grupelor grefate și de natura ionilor care sunt interschimbați. Gradul de reticulare al rășinii determină rigiditatea acesteia și este determinat de numărul de punți de legătură transversale între lanțurile acesteia, care la rândul lui este determinat de raportul dintre monomerii supuși reacției de formare a rășinii. Rășinile care au un grad mare de reticulare au rezistență mecanică mare, porii mai mici, sunt mai selective, dar viteza schimbului ionic este mai mică. Rășinile care au un grad mic de reticulare au rezistență mecanică mai mică, porii mai mari, sunt mai puțin selective, dar viteza schimbului ionic este mai mare. Granulația rășinii este dată de mărimea particulelor de rășină și determină viteza cu care se stabilește echilibrul schimbului de ioni și anume cu cât rășina are granule mai mici,

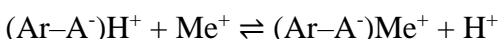
suprafața de contact cu ionii soluției este mai mare și viteza cu care se stabilește echilibrul ionic este mai mare.

Selectivitatea unei rășini depinde de sarcina și raza ionilor. Schimbul ionic crește în ordinea $Me^+ < Me^{2+} < Me^{3+} < Me^{4+}$, iar în cazul ionilor care au aceeași sarcină este preferat ionul (hidratat) care are raza ionică mai mică. Capacitatea de schimb totală a unui schimbător de ioni este o măsură a cantității totale de ioni schimbabili, exprimată în milimoli/gram de schimbător de ioni uscat. Desigur că schimbul ionic este un proces complex și de aceea nu există o teorie unică în care să fie explicate toate aspectele lui.

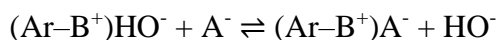
Schimbul de ioni și-a găsit multe utilizări dintre care menționăm separările, ce se fac fie în scop analitic fie în scop preparativ, apoi purificarea reactivilor sau concentrarea pentru constituenții aflați în urme, și mai ales la purificarea apei.



Purificarea apei de ionii conținuți a fost printre primele aplicații ale metodei schimbului de ioni. Apa, care are dizolvați diverși electroliți, se trece printr-o coloană cu schimbător acid puternic de tip H^+ și rășina va reține cationii din apă cedând eluentului H^+ , conform ecuației reacției:



La trecerea apei printr-o coloană care are un schimbător puternic bazic, de tip HO^- vor fi reținuți anionii din apă, conform ecuației reacției:



Cei doi ioni ai apei se combină între ei formând molecule de apă $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$ și astfel apa a fost curățată de ionii cu care era impurificată. În locul celor două coloane cu schimbători de ioni se poate folosi o singură coloană care să conțină un amestec de cationit și anionit și în care se petrec procesele descrise anterior, obținându-se o apă care are mai puțini electroliți decât apa distilată. Acest procedeu are avantajul că este mai rapid și mai ieftin, iar apa obținută îndeplinește cerințele impuse de laboratoarele științifice.

Cromatografia de excludere cuprinde procedee cromatografice în care separarea componentelor probei are loc conform mărimii moleculare, prin penetrația în gel și separarea pe site. La penetrația în gel separarea se face în funcție de mărimea moleculelor solutului. În felul acesta se separă atât amestecuri de componente cu masă moleculară redusă, cât și componente cu masă moleculară mare. Metoda a separat cu succes zaharurile, polipeptidele, proteinele, lipidele,

cauciucurile, polietenele, polistirenii, polimerii siliconici, asfalturile. Dacă se face o calibrare adecvată pot fi determinate masele moleculare ale polimerilor cu lanțuri lungi aflați într-un amestec.

Gelurile utilizate (suportul solid) sunt structuri tridimensionale de lanțuri polimerice legate în cruce. Ele sunt capabile să se îmbibe într-un anumit solvent (toluen sau hexan) și pe măsură ce structura gelului se umflă cresc spațiile dintre lanțurile de polimer. Pentru fiecare gel există o mărime critică precisă a unei molecule care poate să pătrundă în interior. Moleculele mai mari vor trece prin coloană în timp ce moleculele mai mici decât mărimea critică vor fi întârziate, în mod diferențiat, în funcție de mărimea lor. În afară de factorii de mărime, cum sunt masa moleculară, forma moleculei, liniară sau spiralată, trebuie să se ia în considerare și rolul factorilor de adsorbție, de repartiție și electrici. Materialele care au în alcătuirea lor canale sau cavități, cum sunt alumino-silicații, se folosesc pentru separări pe site. Acestea determină proprietățile de sită în timp ce mărimea suprafeței determină proprietățile de adsorbție.

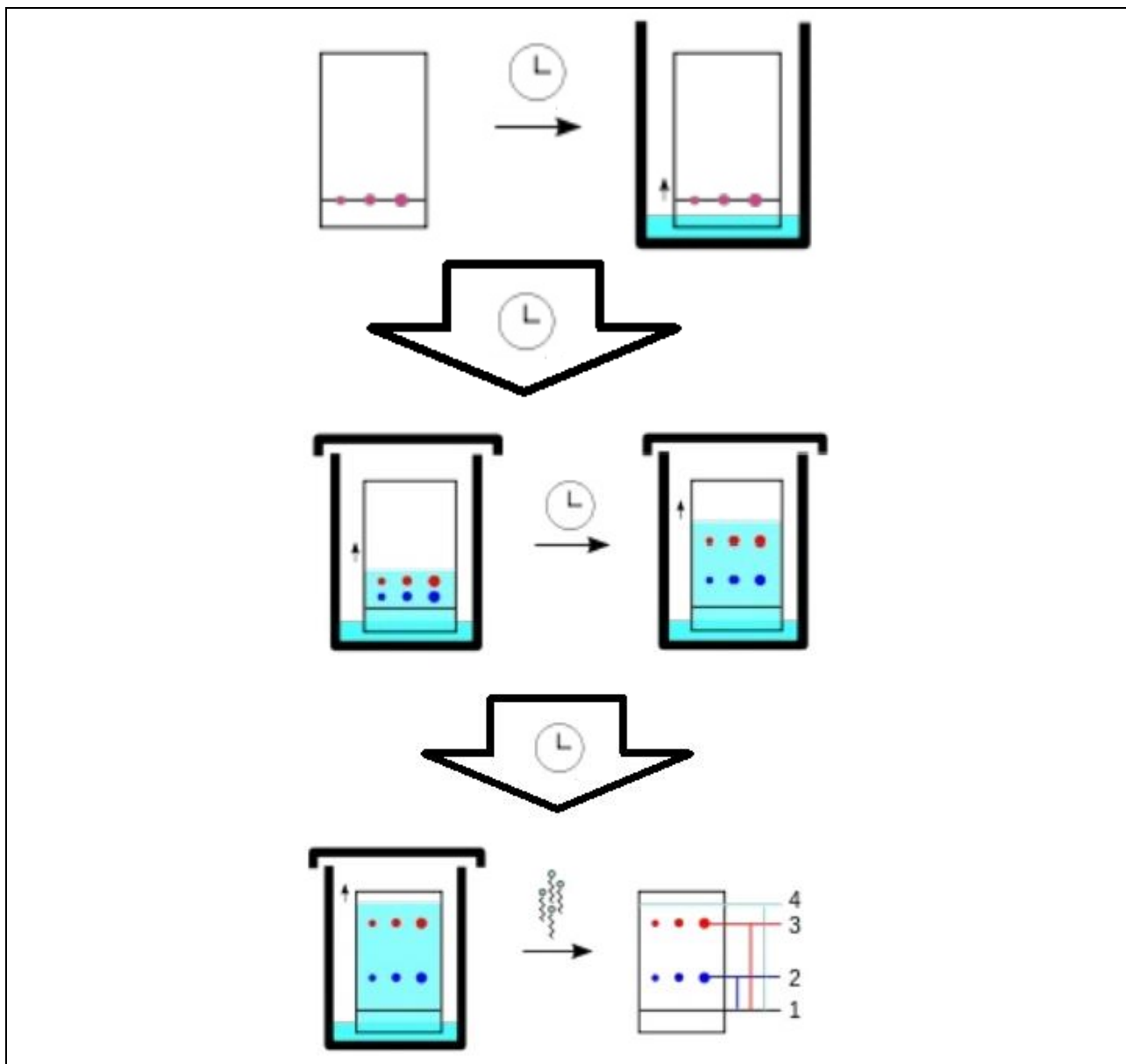


12. Cromatografia în strat subțire

Cromatografia în strat subțire este o metodă simplă, rapidă, flexibilă și ieftină. Mediul de separare este un strat subțire de adsorbant solid, cu grosimea cuprinsă între 0,1 și 0,3 mm, întins uniform pe o placă de sticlă, de metal sau de plastic. Cei mai folosiți adsorbanti sunt alumina și silicagelul, primul fiind utilizat pentru amestecuri bazice, respectiv al doilea, silicagelul, pentru amestecuri de substanțe acide și neutre. Pentru a asigura o aderență bună la placă și o anumită rezistență mecanică se folosește un liant. Cel mai utilizat liant este sulfatul de calciu, dar se folosesc și amidonul, dispersiile plastice sau dioxid de siliciu hidratat. Este posibil ca liantul să prezinte proprietăți adsorbante și astfel să influențeze comportamentul cromatografic al stratului subțire. Proba de analizat se aplică la un capăt al plăcii ca o picătură ce este denumită spot. Aplicarea se face folosind o seringă, o pipetă sau un tub capilar. Locul de aplicare trebuie să fie suficient de departe de marginea plăcii pentru ca să nu fie scufundat în solventul folosit. Spotul este uscat și apoi capătul plăcii este înmuiat într-un dizolvant convenabil (faza mobilă). Dizolvantul se deplasează pe stratul subțire al plăcii și odată cu el se deplasează și constituenții probei, în proporție diferită, corespunzător solubilității lor în faza mobilă, precum și interacțiilor cu adsorbantul solid. Se așteaptă un timp să migreze dizolvantul. Migrarea diferențiată a constituenților face posibilă separarea lor. Punerea în evidență a lor pe placă se face în mai multe feluri. Dacă constituenții sunt substanțe puternic colorate ei se văd ușor, dacă nu, se stropește placa cu un reactiv cu care ei vor forma produși colorați, sau examinarea plăcii se poate face în lumină ultravioletă când spoturile se văd datorită fluorescenței lor. De exemplu aminoacizii sunt detectați prin reacția cu ninhidrina, fenolii prin reacția cu clorura ferică, unii cationi anorganici cu 8-hidroxicinolina, ionii Cl^- , Br^- , I^- cu purpuriu de bromcrezol, etc. În cazul revelării chimice, dar nu numai, apare fenomenul de atenuare, numit fading, care obligă la o calculare imediată a valorilor factorilor de reținere. Identificarea constituenților se face pe baza valorii factorilor de reținere care sunt caracteristici ale fiecăruia dintre ei.

Dacă dezvoltarea cromatogramei cu ajutorul unei faze mobile nu conduce la o separare completă, se folosește un **sistem bidimensional**. Inițial proba de analizat se aplică la un capăt al plăcii cu formă pătrată și se urmărește ca deplasarea constituenților să se facă de-a lungul unei laturi a plăcii. Placa se întoarce cu 90° și este înmuiată în alt dizolvant cu care spoturile rezultate după prima eluare sunt deplasate la diferite poziții perpendiculare pe prima direcție de deplasare. Constituenții sunt caracterizați fiecare prin valorile R_f . Identificarea constituenților se face din calcularea R_f -urilor. R_f -ul indică fracțiunea de molecule din faza mobilă și este o măsură a gradului până la care moleculele constituentului pot fi reținute de către adsorbant. El se numește și **factor de întârziere**. În determinările cantitative, spotul se scoate de pe plăcuță, constituentul este eluat de pe adsorbant și se face analiza lui folosind soluția obținută. Într-o altă metodă se măsoară aria spoturilor cu ajutorul unui planimetru, sau prin transferarea zonei pe hârtie milimetrică ori pe hârtie fotografică. Ariile fotocopiate sunt decupate și cântărite cu exactitate. În analiza cantitativă datorită condițiilor de dezvoltare, datorită purității reactivilor și a altor factori apar erori mari, mai ales în cazul măsurătorilor făcute direct pe placă, comparativ cu cele care se fac atunci când spoturile sunt scoase de pe placă. Exactitatea unei analize cantitative variază între 3 și 10%.

Cromatografia în strat subțire are avantaje, comparativ cu cromatografia pe hârtie. Cromatografia în strat subțire este o metodă mai sensibilă, prin ea se pot face separări în cazul concentrațiilor mai mari, separările sunt mai rapide și mai nete.



Cromatografia pe hârtie constă în trecerea fazei lichide (faza mobilă) prin hârtia care conține faza fixă. Față de cromatografia în strat subțire necesită timp de dezvoltare mai mare, exactitatea este redusă, iar zonele nu sunt definite clar.

Înainte de aplicarea probei, pe hârtie trebuie marcat locul unde ea va fi aplicată, numit origine, care trebuie să fie suficient de departe de marginea hârtiei ca să nu fie scufundat în solvenul utilizat. Procedural ea decurge astfel: aproape de unul dintre capetele fâșiei de hârtie, în punctul denumit origine, se depune o picătură mică de volum cunoscut (între 1 și 100 μL) din soluția de analizat și apoi suspendând hârtia introducem acest capăt al ei în dizolvantul pur, fără ca picătura, denumită și spot, să intre în dizolvant. Dizolvantul va trece lent prin hârtie și va dezvolta cromatograma, finalizând dezvoltarea înainte chiar ca faza mobilă să ajungă la marginea hârtiei. În felul acesta zonele sunt așezate de-a curmezișul hârtiei. În cazul constituenților dizolvați

incolori, după ce dizolvantul a trecut prin hârtie, aceasta se usucă, iar constituenții se vor evidenția prin reacții specifice de culoare. Constituenții apar ca pete la anumite distanțe față de linia de start, distanțe care depind de natura constituenților și ajută la identificarea lor. În funcție de mărimea și intensitatea petelor pot fi făcute determinări cantitative. Raportul dintre viteza de migrare a spotului și viteza de migrare a dizolvantului, așa-numitul factor de reținere (în engleză *retention factor*), R_f , este dat de raportul dintre distanța de la linia de start până la centrul spotului și distanța de la linia de start până la frontul dizolvantului. Factorul de reținere depinde de natura dizolvantului, dar nu variază identic la schimbarea lui și datorită acestui lucru pot fi făcute separări mai fine, efectuând o nouă dezvoltare cu un nou dizolvant și pe direcție perpendiculară față de cea anterioară.

În cromatografia pe hârtie se folosesc mai multe feluri de hârtie caracterizate prin mărime, formă, grosime, porozitate și tratamente chimice, acide sau bazice, aplicate. Hârtia conține fibre de celuloză sub formă de lanțuri polimerice împletite, legate între ele prin legături de hidrogen și cu caracter hidrofil. Hârtia folosită în cromatografie suferă diferite tratamente, cum sunt impregnarea cu silicagel, alumină sau rășini schimbătoare de ioni, care îi schimbă comportamentul cromatografic. După impregnare o astfel de hârtie va avea proprietățile acestor adsorbanti și ca urmare influențează reținerea fazei lichide staționare și desfășurarea adsorbției sau repartiției pentru un anumit amestec. Prin înlocuirea grupărilor hidroxil din structura celulozei cu grupări acetil, hârtia va avea proprietăți hidrofobe și va reține, ca fază staționară, un solvent de tip hidrofob mai mult decât unul hidrofil. Hârtia poate deveni hidrofobă și prin impregnare cu polimeri organici inerti de tip nepolar sau prin tratament siliconic. Hârtia poate fi impregnată și cu o rășină schimbătoare de ioni. Hârtia cu fibră de sticlă se folosește atunci când sunt necesare condiții de eluție foarte corozive, iar efectul de adsorbție datorat sticlei este minimalizat printr-un tratament special.

În cromatografia pe hârtie se pot face multe combinații între fazele mobile și cele fixe, fără a fi necesar ca ele să fie nemiscibile.

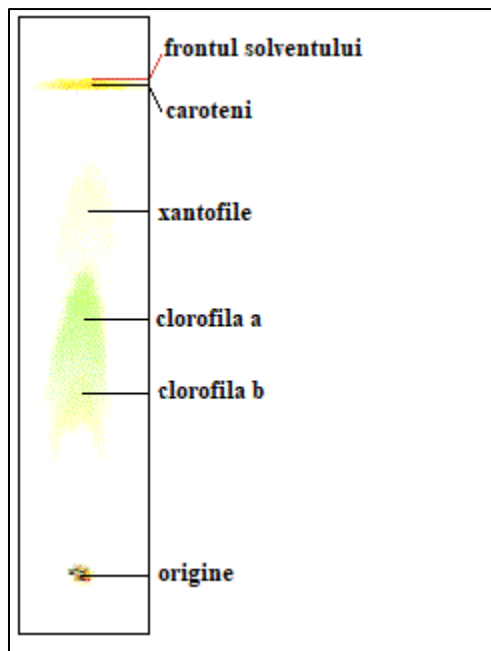
Fazele staționare pot fi în sisteme apoase, hidrofile și hidrofobe. Pentru faza staționară apoasă se prepară o hârtie echilibrată din punct de vedere al apei prin suspendarea ei într-o cameră închisă a cărei atmosferă este saturată cu apă. Pentru obținerea unei faze apoase tamponate sau a unei faze formată dintr-o soluție de sare, hârtia este introdusă în soluția respectivă și apoi într-o cameră cu atmosferă saturată cu apă. O astfel de hârtie se folosește când se separă amestecuri ionice sau amestecuri moderat polare. Pentru o fază staționară hidrofilă se folosește un solvent organic. Solventul este dizolvat într-un diluant foarte volatil și hârtia este cufundată în această soluție, apoi se usucă în aer, diluantul se evaporă, iar faza staționară rămâne distribuită uniform în hârtie. Ca solvenți hidrofilii se folosesc metanolul, glicolii, glicerina, ș.a.

Pentru faza staționară hidrofobă, hârtia modificată poate fi echilibrată în vaporii de solvent sau prin cufundare într-o soluție de solvent și diluant volatil. În acest caz se folosesc ca solvenți hidrocarburi (alifatic și aromatic), kerosenul, dimetilformamida, ș.a.

Pentru faza mobilă se pot folosi amestecuri de doi sau mai mulți solvenți, soluții de săruri și soluții tampon. Alegerea optimă a condițiilor de eluție trebuie să țină seamă de caracteristicile componentelor din amestec și de tipul fazei staționare. Astfel pentru separările substanțelor hidrofile se folosesc amestecurile de izopropanol-amoniac-apă în raport de 9:1:2 sau de apă-fenol; pentru substanțele intermediar hidrofile amestecurile de formamidă-cloform sau formamidă-benzen-ciclohexan, iar pentru substanțele hidrofile amestecurile de dimetilformamidă-ciclohexan sau ulei de parafină-dimetilformamidă-metanol-apă.

Cromatografia pe hârtie și în strat subțire au numeroase aplicații în domenii variate. Este posibilă detectarea urmelor de pesticide din apă, se pot separa flavonoidele existente în plante,

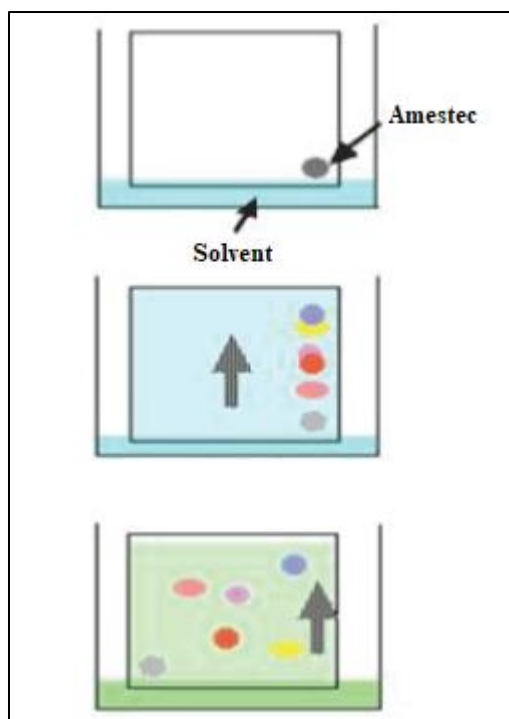
poate fi pusă în evidență prezența unor droguri interzise, pot fi identificate otrăvurile sau diferite tipuri de cerneală. Analizele calitative și cantitative efectuate pe probe biologice sau metabolice pot detecta la timp apariția unor boli. Asemănător pot fi separați pigmentii carotinoidici și clorofilici din frunze.



Atât în cromatografia în strat subțire cât și în cromatografia pe hârtie, procedeele experimentale cuprind cinci etape de bază: tratamentul pregătitor, aplicarea probei, dezvoltarea, vizualizarea și interpretarea datelor. Măsura în care se realizează tratamentul pregătitor va fi determinată de tipul cromatografiei, de repartiție sau de adsorbție și de aplicarea finală. Activarea adsorbantului se face prin uscare la o anumită temperatură și un anumit timp, pentru că acestea determină numărul de poziții active disponibile. Temperatura de uscare prea mare sau timpul de uscare prea îndelungat pot determina transformări chimice care conduc la un comportament adsorbant modificat. În cazul cromatografiei pe hârtie tratamentul pregătitor a fost prezentat. În ceea ce privește aplicarea probei procedeele este determinat de mărimea probei și de scopul separării. În general cantitățile care pot fi separate, fără ca să apară greșeli, sunt de 50 mg pentru adsorbție și de 5 mg pentru repartiție, în cazul unui strat în grosime de 1 mm depus pe o placă de 20x20 cm. Probele se aplică folosind instrumente tipice, fie pentru analize calitative, fie pentru analize calitative și cantitative. Probele diferite se aplică la 1-2 cm distanță una față de alta. Dezvoltarea se face într-o cameră care se numește cameră de dezvoltare specifică pentru cromatografia în strat subțire sau cromatografia pe hârtie, ținând seamă de modul în care se realizează procesul cromatografic, ascendent sau descendent. În dezvoltarea ascendentă faza mobilă urcă din rezervor pe hârtie sau pe stratul subțire, iar în cea descendentă coboară din rezervor. În cromatografia în strat subțire este preferată dezvoltarea ascendentă, iar în cromatografia pe hârtie este preferată dezvoltarea descendentă.

Capacitatea de a controla și reproduce dezvoltarea este cheia reproductibilității metodelor în cromatografia pe hârtie sau în strat subțire. Orice modificare a gradului de saturație influențează rezultatele și de aceea este necesar ca în rezervor concentrația să fie aceeași și să se mențină aceleași

valori ale temperaturii și timpului. Așa cum am menționat, după aplicarea probei, separarea poate fi realizată printr-o metodă ascendentă sau descendentă, iar terminarea eluției are loc atunci când hârtia sau placa este scoasă din rezervor. Urmează tratarea pentru evaporarea fazei mobile, de obicei printr-o încălzire ușoară. Apoi se poate repeta dezvoltarea, urmată de terminarea eluției, îndepărtarea fazei mobile, iarăși dezvoltare ș.a.m.d. Metoda este cunoscută sub denumirea de dezvoltare multiplă. Condițiile de eluție pot fi aceleași sau pot fi schimbate. În cazul amestecurilor de soluții care au polaritate diferită prima dată se folosește o eluție slabă. În felul acesta componentii probei care sunt eluați mai ușor parcurg un drum mai lung, iar după uscare următoarea dezvoltare se face cu un element cu o putere de eluție mai bună, care este terminată înaintea atingerii frontului anterior. Procedurul se repetă de mai multe ori. **Dezvoltarea bidimensională** este o formă a dezvoltării multiple. Proba se aplică într-un colț și separarea are loc de-a lungul unei margini a hârtiei sau plăcii. După terminarea eluției și uscare, hârtia sau placa se rotește cu 90° și se face o nouă operație pe o direcție care este perpendiculară pe prima, de obicei, în condiții de eluție diferite.

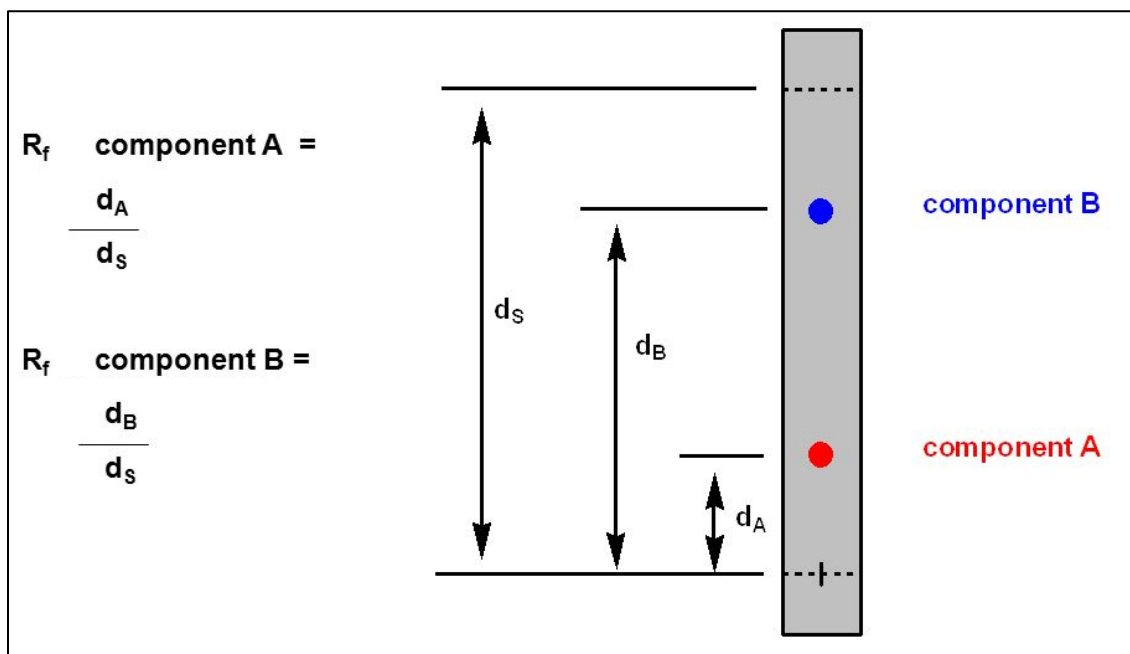


Dezvoltarea radială se face prin aplicarea probei în mijlocul hârtiei sau plăcii. Faza mobilă pătrunde în placă, acolo unde este localizat spotul, prin intermediul unui fitil și parcurge circular drumul de la centru către margini. Separarea apare sub forma unor inele concentrice.

Vizualizarea, sau revelarea, este procedeul prin care se pun în evidență spoturile după terminarea dezvoltării. Detectarea directă se poate face prin culoarea spotului vizibilă sau fluorescență, ori prin pulverizarea hârtiei sau plăcii cu o soluție cu care, în urma unor reacții chimice, se formează compuși colorați sau fluorescenți. După vizualizarea spotului se calculează imediat valorile pentru R_f , pentru a preveni atenuarea (fading). Valoarea lui R_f se calculează cu relația:

$$R_f = \frac{\text{distanța parcursă de solut}}{\text{distanța parcursă de faza mobilă}}$$

și variază în funcție de tipul migrației, de adsorbant și de solvent. În metodele de repartiție efectele concentrației sunt minore, dar în adsorbție valoarea lui R_f scade odată cu micșorarea concentrației solutului.



Valorile lui R_f pot fi folosite în scopuri calitative prin comparare cu valorile R_f ale unor compuși cunoscuți. R_f este foarte sensibil la condițiile de tratare ale hârtiei sau plăcii, la procedeul de dezvoltare și parametrii dezvoltării și de aceea trebuie controlate cu mare atenție toate aceste variabile. Proba și standardul ar trebui dezvoltate împreună pe aceeași placă. Un alt procedeu presupune separarea zonei de pe hârtie sau placă, identificarea făcându-se prin metode chimice sau instrumentale.

Analizele cantitative pot fi făcute prin două metode. O metodă constă în scoaterea spotului de pe placă, separarea solutului de pe materialul plăcii și diluarea sa la un volum cunoscut, urmată de analiza cantitativă propriu-zisă printr-o metodă aleasă în funcție de nivelul concentrației și de proprietățile fizice și chimice ale solutului. Proba și standardele trebuie aplicate pe aceeași hârtie sau placă, pentru a evita erorile introduse de condiții de dezvoltare diferite. A doua metodă implică măsurarea ariei spotului, pentru că rădăcina pătrată a ariei este direct proporțională cu logaritmul cantității de substanță. Ariile spoturilor sunt măsurate cu ajutorul unui planimetru sau prin transferarea zonei pe hârtie milimetrică ori sunt fotocopyate. Ariile aflate pe o cromatogramă revelată pot fi măsurate și prin densitometrie. În analizele cantitative apar erori mari determinate de mulți factori între care sunt condițiile de dezvoltare, puritatea reactivilor și manipularea în timpul operării. O acuratețe mai bună de 3-10 % se obține atunci când spoturile sunt scoase de pe placă față de situația când măsurătorile se fac direct pe placă.

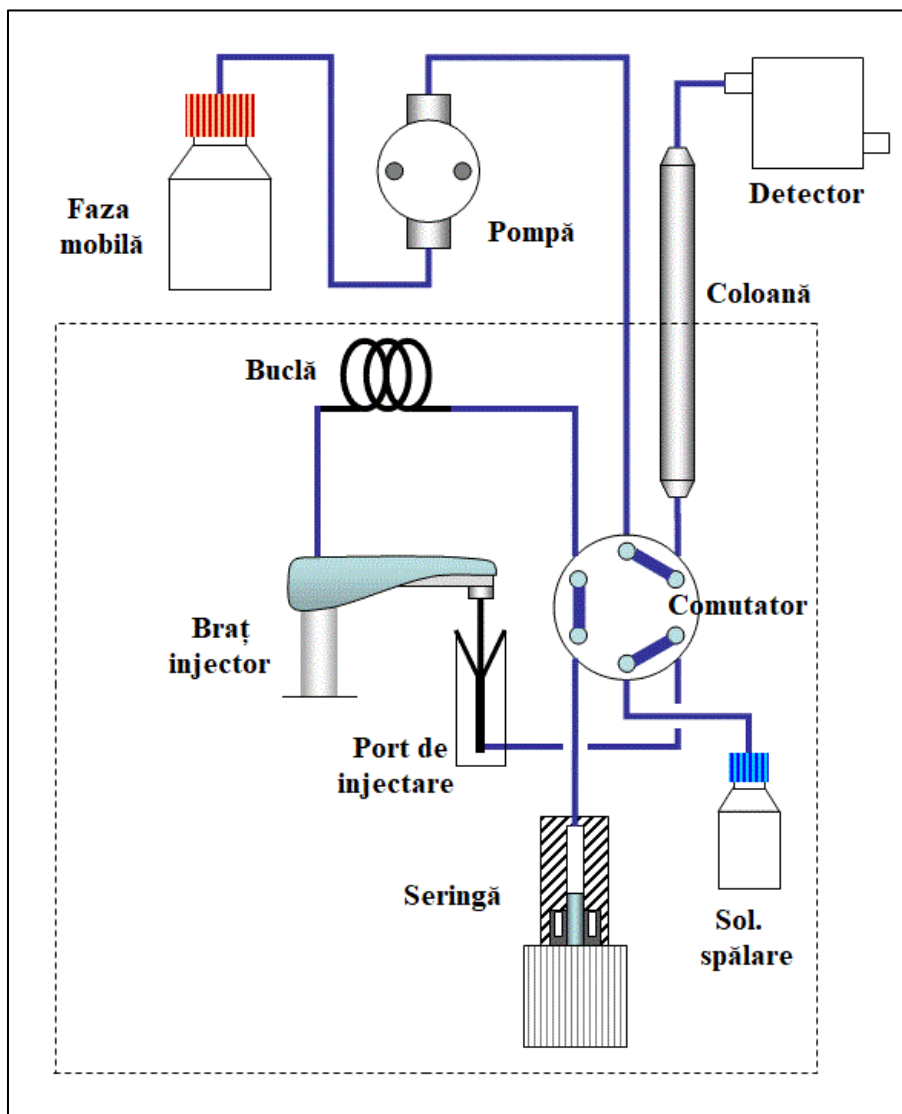
13. Cromatografia lichidă și de gaze

Cromatografia lichidă cuprinde ansamblul metodelor cromatografice de adsorbție și repartiție pe coloană, care folosesc faze mobile lichide. Amestecul de separat este introdus în parte de sus a coloanei sub forma unei probe mici, concentrate, adăugându-se apoi faza lichidă mobilă (agentul de eluție). Separările bazate pe adsorbție depind de interacțiunea solutului cu suprafața adsorbantă și cu solventul. Dacă separarea se datorează repartiției, ea depinde de distribuția solutului între cele două faze lichide, mobilă și staționară. În ambele cazuri o separare corespunzătoare necesită o alegere adecvată a dimensiunilor coloanei, a fazei lichide și a celei staționare. Coloanele cromatografice sunt tuburi din sticlă sau alt material inert chimic care au forme și mărimi diferite. Ele constituie suportul pentru faza staționară, care poate fi adsorbant solid sau lichid staționar pe un suport inert, aflată în coloană, permițând controlul introducerii solventului și colectarea eluentului. Raportul între lungimea și diametrul coloanei trebuie să fie mai mare sau egal cu 10. Coloanele sunt concepute pentru a realiza o eluție completă a zonelor. Debitul fazei mobile se reglează printr-un ventil de închidere sau o clemă de strângere, iar curgerea fazei mobile are loc datorită gravitației sau prin pompare. Țevile prin care se aduce faza mobilă la coloană și cele prin care se scurge eluentul din coloană trebuie să fie inerte față de faza mobilă utilizată. Ele sunt confecționate din sticlă, oțel inoxidabil, polietenă și teflon, iar îmbinările se fac cu piese de legătură și manșoane. În partea de jos a coloanei se pune un opritor din vată de sticlă, disc de sticlă sau oțel inoxidabil perforat, disc de teflon poros, care nu lasă să cadă umplutura. Coloanele supradimensionate conduc la pierderi și rezultate slabe. Coloanele prea lungi necesită un volum excesiv de fază mobilă înainte ca din coloană să iasă componentii amestecului, iar datorită difuziei în toate direcțiile, zonele din coloană pot să disperseze. Dacă nu este determinată o viteză de curgere optimă, se preferă o viteză de curgere mică, dar nu atât de mică încât să ducă la dispersia zonelor, iar o viteză de curgere prea mare conduce la un sistem neechilibrat și la mărirea trenării. Pentru a introduce umplutura în coloană se folosește o suspensie formată din umplutura coloanei dispersată în agent de eluție sau într-un solvent al probei. O trecere continuă a solventului ajută la sedimentarea particulelor umpluturii. Coloanele în care umplutura nu este omogenă, având canale, și nu are o densitate mare, nefiind suficient îndesată, conduc la o separare necorespunzătoare. Aceste inconveniente apar, mai ales, atunci când coloanele sunt lăsate să funcționeze uscat. Îndesarea prea puternică a umpluturii frânează curgerea fazei mobile și produce o mare pierdere de presiune. În practică este foarte greu să se facă o umplere identică cu cea a coloanelor folosite anterior.

Coloanele cromatografice pot fi clasificate după mai multe criterii: a) după materialul din care sunt confecționate pot fi coloane din sticlă, oțel inoxidabil sau alt material inert chimic; b) după mărime pot fi coloane cu lungimi sau diametre diferite, precum și coloane capilare; c) după analiza ce se face pot fi coloane pentru lichide, coloane pentru HPLC, pentru cromatografia de gaze, coloane pentru schimb ionic, fiecare dintre ele putând avea construcții clasice sau speciale.

Eluentul coloanei poate fi urmărit și în mod continuu și în funcție de debitul agentului de eluție, dispozitivul furnizează cromatograma separării efectuate. Pentru aceasta se folosesc două tipuri de detectoare, unele pentru măsurarea continuă a proprietăților întregii coloane și altele pentru măsurarea proprietăților solutului. Cele din al doilea tip sunt sensibile la schimbarea unei proprietăți fizice a solutului, pe măsură ce acesta părăsește coloana odată cu faza mobilă și pot măsura adsorbția în domeniul ultraviolet sau vizibil.

Cromatografia de lichide folosește o instalație formată din coloană, detector, sistem de injecție și sistem de alimentare cu fază mobilă.



Există multe variante constructive pentru un cromatograf de lichide tipic. **Sistemul de injecție** se fixează deasupra coloanei. Se folosesc două tipuri de sisteme de injecție, care nu au nevoie de oprirea analizei, unul prin septum și altul cu valvă. În primul caz proba este injectată cu ajutorul unei seringi printr-un septum inert direct în fluxul de fază mobilă. Pentru a nu permite ca presiunea fazei mobile să acționeze asupra septumului decât atunci când se execută injecția, se folosesc dispozitive speciale. Celălalt sistem de injecție folosește o valvă care poate fi rotită de la conducta cu fază mobilă la conducta pentru probă. Proba este injectată în traseul pentru probă, valva este rotită și faza mobilă spală proba introducând-o în traseul principal, apoi valva se întoarce în poziția inițială, amestecul de probă trece în coloană, are loc separarea, eluentul este detectat și este înregistrată cromatograma.

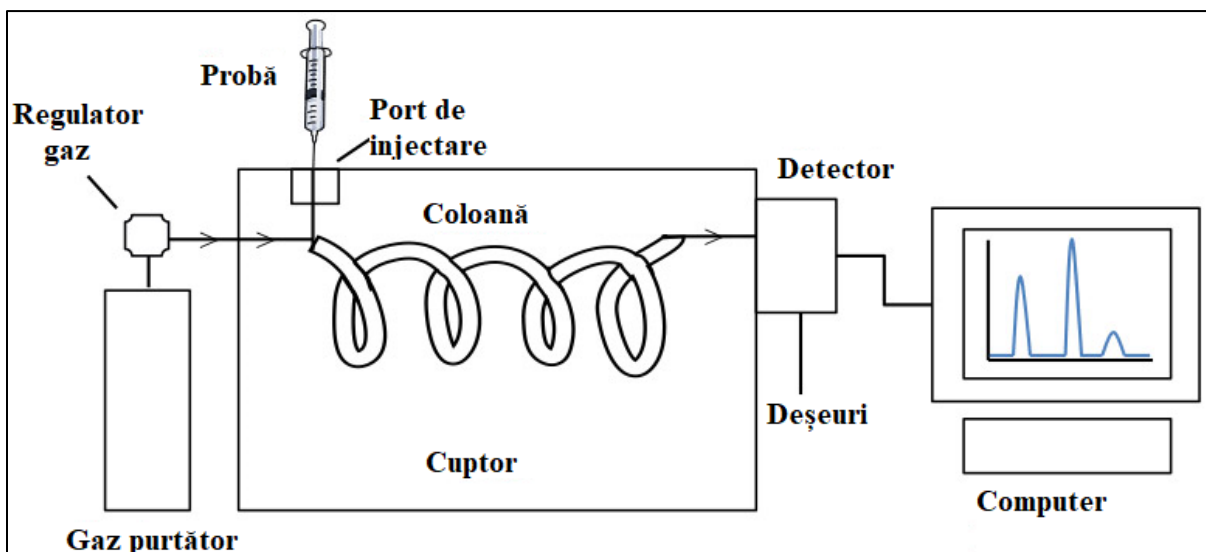


Cromatografia de gaze este metoda cromatografică ce permite separarea constituenților unui amestec gazos la trecerea acestuia peste o fază lichidă sau solidă, constituită ca fază staționară.

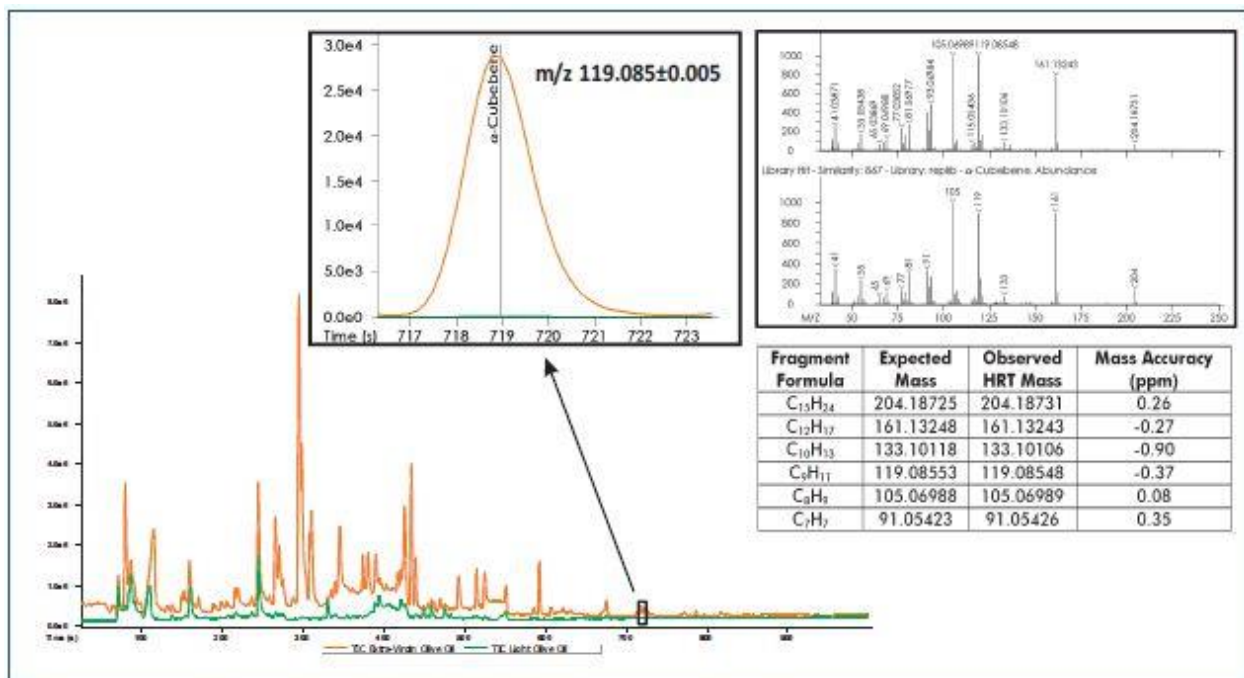
Separarea se bazează pe diferențele care apar între interacțiunile dintre componentii probei și faza staționară. Metoda poate fi folosită pentru analize calitative și cantitative, timpul analizei fiind scurt, aparatura este simplă și are o sensibilitate înaltă.

Cromatograful folosit în cromatografia de gaze are ca părți principale rezervorul cu gaz purtător (azot sau heliu) care joacă rol de fază mobilă, un dispozitiv de injectare pentru introducerea probei, coloana și un detector cu înregistrator adecvat. Faza mobilă gazoasă curge prin sistem, transportând proba, în stare de vapori, care a fost introdusă în sistem cu ajutorul unei seringi prin intermediul dispozitivului de injectare. În coloană are loc separarea prin adsorbția sau repartiția componentilor probei pe faza staționară lichidă sau solidă, iar după separare fiecare component este detectat pe măsură ce iese din coloană.

Dispozitivul pentru introducerea probei este amplasat astfel încât proba să fie introdusă direct în gazul de transport realizând vaporizarea instantanee a probei pentru a ajunge imediat în coloană. Coloanele folosite în cromatografia de gaze sunt făcute din țevi de oțel inoxidabil, cupru sau sticlă, cu diametru cuprins între 1,5 și 8 mm și sunt umplute fie cu un strat solid, în cromatografia gaz-solid (GSC), fie cu un solid inert acoperit uniform cu un strat lichid în cromatografia gaz-lichid (GLC). Coloana este plasată într-un cuptor a cărui temperatură poate fi reglată și controlată, în intervalul 25-400 °C. Pot fi folosite și coloane capilare cu diametrul de 1,5 mm sau mai mici și lungime mai mare de 70 m, care nu sunt umplute, dar au pereții interiori acoperiți cu un strat de lichid. Ele se folosesc în cromatografia de repartiție și numai pentru probe cu dimensiuni mici. Pentru punerea în evidență a eluentului dintr-o coloană cromatografică de gaze se folosesc detectoare, de diferite tipuri: cu conductibilitate termică, de ionizare în flacără și cu captură de electroni.



În cromatografia de gaze rezoluția picurilor cromatografice este determinată de eficiența coloanei și a fazei staționare. Prima este o măsură a dispersiei pe care o suferă benzile la trecerea prin coloană, mărimea dispersiei fiind determinată de modul în care a fost concepută coloana și de condițiile de lucru. Eficiența fazei staționare este o măsură a interacțiunii dintre componentii probei și faza staționară și determină poziția relativă a componentilor probei în cromatogramă. Parametrii care pot fi modificați pentru a mări eficiența separării sunt: viteza de curgere a gazului purtător, tipul și cantitatea de fază staționară, lungimea, diametrul și temperatura coloanei.



Analiza calitativă, în cromatografia de gaze, se poate face prin două metode. O metodă este metoda comparației, prin care se face compararea timpilor de reținere pentru compusul necunoscut cu timpul de reținere al unui standard. În locul timpului de reținere poate fi folosit volumul de reținere. Cealaltă metodă se bazează pe colectarea fiecărui pic, pe măsură ce iese din detector și pe caracterizarea ulterioară pe cale chimică sau instrumentală, în acest ultim caz eluentul este direcționat într-un spectrometru de infraroșu sau de masă.

Cromatografele sunt folosite în special pentru analiza cantitativă a compușilor organici, uzând de diferite practici. Astfel în cadrul metodei de normalizare, compoziția procentuală este determinată prin măsurarea ariei fiecărui pic și împărțirea ariilor individuale la aria totală. Printr-o altă metodă, denumită etalonare absolută, pot fi cromatografiate cantități exacte de probă și se obține o curbă de etalonare a ariei sau înălțimii picului, în funcție de concentrația probei. Apoi se cromatografiază compusul necunoscut, se determină aria sau înălțimea picului său și din curba de etalonare se obține concentrația acestuia. Standardizarea internă presupune adăugarea unui standard intern la o serie de cantități cunoscute de probă. Din reprezentarea grafică se face raportul dintre aria pe care o are picul probei și aria pe care o are cel al standardului, în funcție de raportul maselor acestora. Curba de etalonare trebuie să fie liniară. Pentru a determina masa necunoscută se adaugă o cantitate cunoscută de standard intern la o cantitate cunoscută de probă necunoscută și amestecul se injectează în cromatograf. După ce se determină aria celor două picuri și raportul lor din curba de calibrare se obține masa necunoscută.

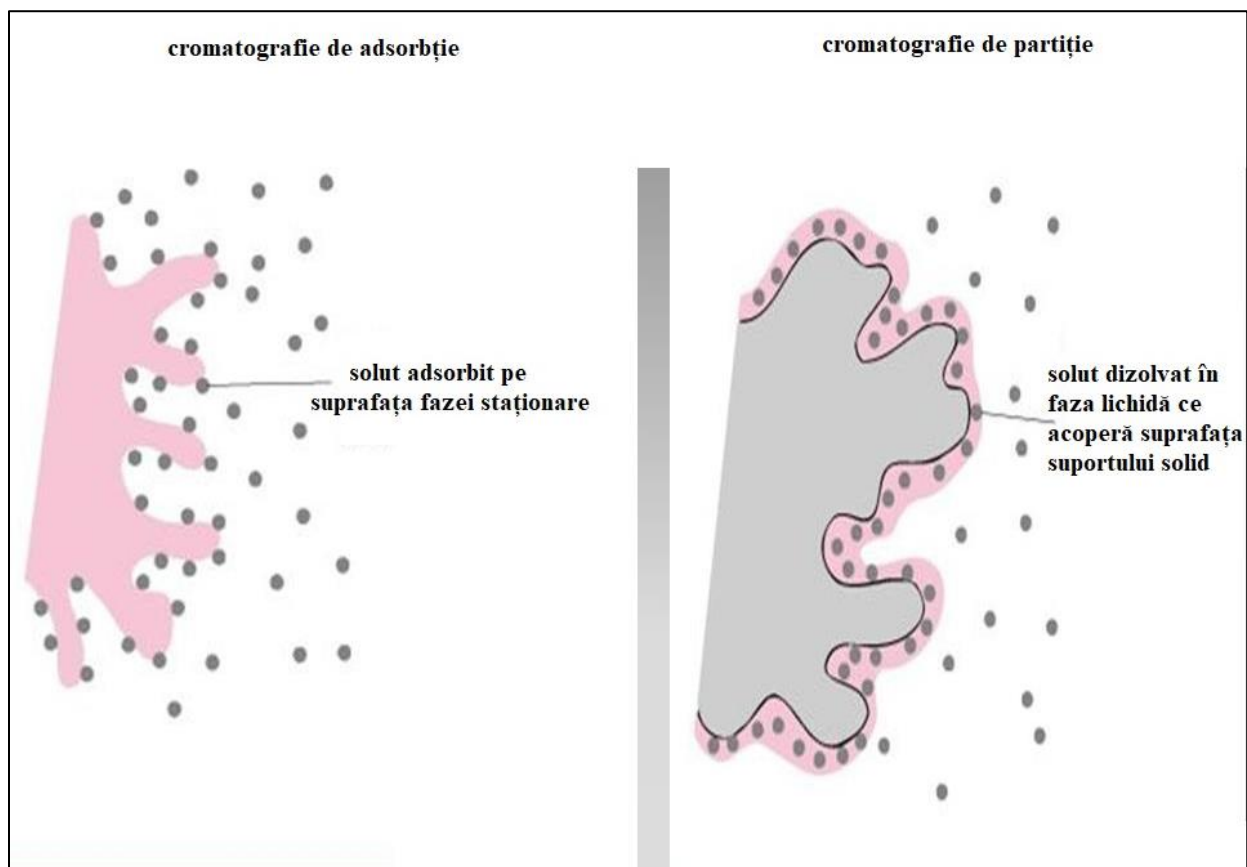
Aplicațiile cromatografiei de gaze cuprind multe domenii în care este necesară o separare fie de compuși organici fie de compuși anorganici. De exemplu, pentru determinarea carbonului, hidrogenului și azotului se folosesc instalații complet automatizate și computerizate. Probele sunt cântărite pe o microbalanță automată, sunt încărcate în aparat, iar computerul este programat pentru a conduce analiza. Computerul reglează temperatura, debitul de gaz, condițiile de combustie și furnizează pentru fiecare probă o înregistrare a procentului de carbon, hidrogen și azot din probă.

Operația durează circa 15 minute. În instalație pot fi încărcate 40 de probe și ea poate funcționa 24 din 24 de ore, nesupravegheată.

Prin cromatografia de gaze pot fi separați și determinați componenții aerului sau ai gazului natural, gazele de eșapament auto, hidrocarburile polinucleare, alchilii de plumb, oxizii de sulf, oxizii de azot, aldehidele și cetonele volatile, impuritățile din etenă, etc.

Cromatografia de gaze permite separarea cu ușurință a unor lichide complexe și a unor probe solide. Așa au fost separate reziduuri de pesticide și ierbicide, distilați și produse de petrol, amestecuri de hidrocarburi saturate, hidrați de carbon, vitamine, acizi grași, rășini, solvenți, uleiuri volatile, alimente și alimente falsificate, compușii din vin, etc. Cromatografia de gaze permite separarea corespunzătoare a izomerilor cis-trans, ori a izotopilor oxigenului printr-o alegere adecvată a coloanei și condițiilor de lucru.

Cromatografia lichidă de adsorbție pe coloană are posibilitate de a alege adsorbanții sau agenții de eluție pe care să îi folosească dintr-o gamă variată de produse.

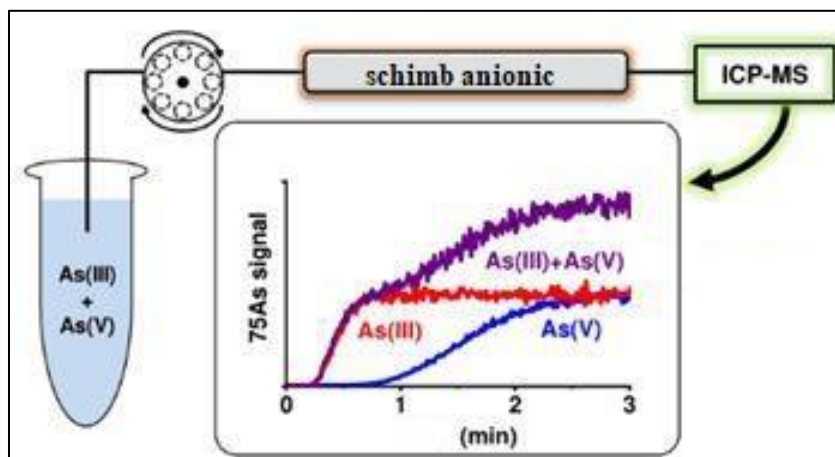


În alegerea unui agent de eluție, un solvent ca fază mobilă, se ține seama dacă solventul corespunde unor factori practici cum sunt: solubilitate în raport cu proba, puritate adecvată, stabilitate, vâscozitate adecvată și îndepărtare ușoară. De asemenea, trebuie avut în vedere dacă solventul permite o rezoluție maximă pentru separarea probei într-un timp rezonabil. Aceste considerații se aplică și în cazul alegerii fazei mobile lichide în cromatografia de repartiție. Pentru corelarea solvenților folosiți drept faze de eluție, în cromatografia de adsorbție se utilizează factorul de polaritate. Gruparea solvenților în ordinea puterii cromatografice conduce la o serie eluotropică.

O asemenea serie conținând numai solvenți uzuali, în ordinea creșterii puterii de eluție, este următoarea: eter de petrol (hexan, heptan), ciclohexan, tetraclorură de carbon, toluen, benzen, cloroform, eter etilic, alcoolii, apă, acizi și baze. O fază mobilă, pentru a fi luată în considerare ca agent de eluție adecvat, trebuie să fie cu atât mai polară cu cât solutul adsorbit este mai polar. De aceea adsorbția nu se folosește pentru separarea compușilor polari. Domeniul de polaritate poate fi lărgit atunci când folosim amestecuri de solvenți miscibili. Un asemenea amestec este cel format din etanol și cloroform în diverse rapoarte de amestecare.

În cromatografia lichidă de repartiție trebuie avut în vedere faptul că moleculele care sunt mai solubile în faza mobilă se mișcă mai repede decât acelea care sunt mai puțin solubile. De asemenea, cu cât moleculele sunt mai solubile în faza staționară cu atât ele vor coborî mai încet în coloană. Deci, în cromatografia de repartiție trebuie să fie alese două lichide, unul care joacă rol de fază staționară și altul care joacă rol de fază mobilă. Exemple de sisteme de solvenți pentru cromatografia de repartiție pe coloană, în cazul repartiției normale: a) pentru faza staționară: apă, apă + acid, apă + bază, apă + componenți de tamponare, alcoolii în apă; b) pentru faza mobilă: butanoli, benzen (toluen, hexan, ciclohexan), cloroform, acetat de etil. În cazul repartiției cu faze inversate: a) pentru faza staționară: butanol, octanol, cloroform; b) pentru faza mobilă: apă, apă + acid, apă + bază, apă + componenți de tamponare.

În cromatografia frontală amestecul de analizat se toarnă continuu în partea de sus a coloanei și trece peste adsorbant, iar componenții din probă se rețin pe parcursul traseului, eluentul nefiind adsorbit.



Cromatografia frontală se poate aplica în cazul unui amestec de doi constituenți lichizi, dintre care unul este mai slab adsorbit decât celălalt. Amestecul se introduce pe la partea de sus a unei coloane de adsorbant și se lasă să treacă prin adsorbant. După ce prima porțiune de soluție vine în contact cu straturi succesive de adsorbant proaspăt, cel de al doilea constituent va fi mai mult adsorbit și conținutul soluției în acest constituent scade progresiv. Primul strat de adsorbant vine în contact cu porțiuni succesive de soluție care au compoziția inițială și se va stabili un echilibru între acest strat și soluția inițială. Lungimea zonei de adsorbant care este în echilibru cu soluția de compoziția inițială și volumul de soluție care a venit primul în contact cu adsorbantul frontal, sărăcit în al doilea constituent, cresc cu atât mai mult cu cât soluția înaintează în adsorbant. Din coloană se va scurge prima dată acest volum frontal. La sfârșit, când se stabilește echilibrul între ultima zonă de adsorbant și soluție, începe să se scurgă din coloană soluție care are compoziția

inițială. Atunci când diferența dintre adsorbabilitatea celor doi constituenți este suficient de mare, o primă porțiune de filtrat va conține primul constituent într-un grad mai mare de puritate, iar a doua porțiune de filtrat va avea aceeași compoziție cu soluția originală, existând o diferență pronunțată între aceste două porțiuni.

Volumul care marchează această diferență, între porțiunea ce conține primul constituent slab reținut pe coloană și soluția cu compoziția inițială este denumit **volum de reținere**.

14. Protecția muncii în laboratorul de chimie

Protecția muncii și norme PSI

Norme cu caracter general

1. Orice operație, reacție, descompunere, evaporare, transvazare etc., din care rezultă vapori, gaze, praf, aerosoli, nocive sau vezicante sau stropi de substanțe toxice, corozive, caustice etc., se vor executa sub nișă.

2. Din substanțele inflamabile sau explozive se aduce în laborator numai cantitatea strict necesară lucrărilor de laborator și departe de becuri aprinse. La aprinderea lor se stinge becul și se acopera cu o pătură, halat, sau nisip.

3. Reacțiile se efectuează în vase, eprubete înclinate, într-o direcție care nu periclitează pe manipulant sau o altă persoană.

4. Este interzisă aspirarea soluțiilor toxice prin pipeta.

5. Este interzis a se vărsa în chiuvetă substanțe corozive, acizi, baze tari sau substanțe care se pot întări ulterior.

6. Orice operație cu substanțe corozive, caustice, baze iritante sau cu substanțe care aduc stropiri sau împrășcări de lichid sau particule solide, se executa sub nișă. Nu se toarnă apă în acid sulfuric, ci invers!

7. La degajarea unor cantități mai mari de substanțe toxice inclusiv praf nociv, se va folosi, după caz o mască industrială cu un cartuș adecvat, semi-măști de tifon sau mască izolantă. Lucrările cu sodiu, potasiu metalic și fosfor se executa sub îndrumarea asistentului.

8. Operațiunile cu tuburi de sticlă, montarea unei aparaturi de sticlă, se efectuează evitând rănirea mâinilor prin învelirea pieselor într-o cârpă umedă.

9. La folosirea becurilor de gaz se controlează etanșeitarea robinetelor, buteliilor, cauciucul învechit sau defect și becul însuși aprins cu flacăra înăuntru.

10. La părăsirea laboratorului chiar pentru un interval scurt de timp se sting becurile de gaz și se întrerupe încălzirea instalației.

11. La folosirea utilajului de laborator se vor verifica manometrele, supapele de siguranță, legătura la pământ etc.

12. La părăsirea laboratorului după încetarea lucrului se controlează oprirea gazului, a luminii electrice, deconectarea din priză a tuturor aparatelor, depozitarea substanțelor inflamabile și a toxinelor puternice.

13. Studenții și întregul personal trebuie să cunoască locul și modul de mânăuire a mijloacelor de stins incendiul.

14. Trusa sanitară, mijloacele de protecție se vor întreține și păstra în bune condiții și se vor completa la timp.

15. Un începător nu efectuează într-un laborator comun nicio experiență fără consultarea prealabilă a conducătorului de lucrări practice.

16. Încheierea unui experiment are loc numai în momentul când în caietul de laborator s-au consemnat următoarele:

- denumirea experimentului;
- schema instalației (dacă este cazul);
- calcule stoechiometrice și eventualele reacții care au loc;
- observațiile personale pe parcursul desfășurării lucrării de laborator;

- concluziile care constau în prelucrarea datelor experimentale obținute.

Întregul ansamblu prezentat constituie referatul lucrării de laborator (iar în viitor, lucrarea științifică). Orice lucrare de laborator efectuată de student este valabilă după verificarea de către cadrul didactic îndrumător.

17. Ședința de lucrări practice se încheie atunci când trusa utilizată este curată și pusă în ordine.

18. Nu se lucrează cu solvenți volatili în prezență de flacără. Încălzirea acestora se face în instalații electrice cu rezistența protejată.

19. Solvenții volatili nu se încălzesc în vase închise. Chiar dacă se respectă toate regulile menționate există, din păcate, posibilitatea de accidente, cazuri când trebuie să fie cunoscute mijloacele de intervenție pentru anularea sau diminuarea efectelor vătămătoare. Toate aceste circumstanțe și intervenții constituie baza primului ajutor care se acordă în laboratorul de chimie.

Alte norme de tehnica securității și protecției muncii

A. Generalități

1. Mesele de laborator trebuie folosite numai pentru operații care nu produc degajări de substanțe nocive.

2. Este interzis a se păstra alimente și a le consuma în interiorul laboratorului. Nu se va gusta niciun fel de substanță în laborator.

3. Este interzis a se pune pe masa de laborator mâncare sau obiecte nefolosite în timpul lucrării.

4. Înainte de a pune o substanță într-o sticlă sau vas, trebuie să se eticheteze vasul respectiv.

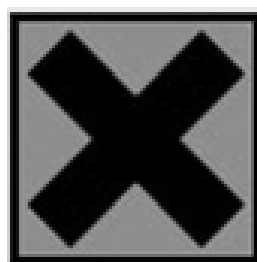
5. Etichetele sticlelor se vor citi întotdeauna cu atenție la primirea și folosirea substanțelor pentru experiențe.



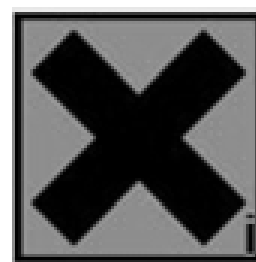
Toxic



Foarte toxic



Nociv



Iritant



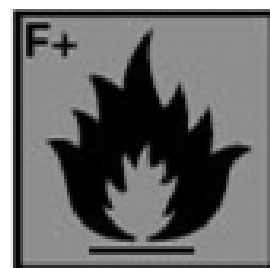
Exploziv



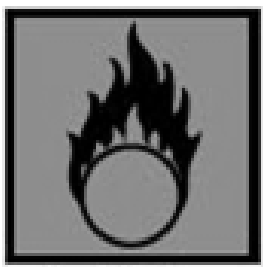
Gaze



Inflamabil



Foarte inflamabil



Oxidant



Pericol biologic



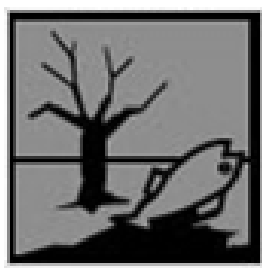
Radioactiv



Coroziv



Pericol combinat



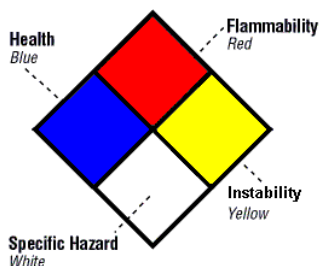
Pericol pentru mediu



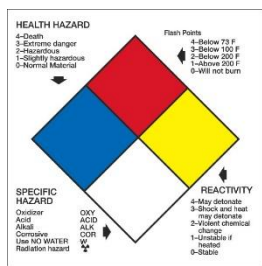
Substanțe periculoase



Fără expunere solară



Etichete chimicale



Cioburi, ob. ascuțite



Mănuși obligatorii



Mască de gaze obligatorie



Protejarea ochilor obligatorie



Îmbrăcăminte protectivă obligatorie



Duș obligatoriu

6. Pentru a mirosi o substanță, vaporii sau gazul trebuie îndreptați spre manipulant, prin mișcarea mâinii, cu atenție, fără a se inspira adânc aerul în plămâni.

7. Este interzis a se apleca asupra vasului în care s-a turnat sau fierbe un lichid oarecare sau a se ține vasul înclinat cu aplecarea gâtului spre manipulant sau vecin pentru a evita stropirea cu picăturile lichidului.

8. La distilarea sau refluxarea lichidelor se vor folosi totdeauna bucățele de piatră ponce care provoacă o fierbere liniștită a lichidelor. Ea se va introduce întotdeauna în lichidul rece.

B. Manipularea sticlăriei

1. Înaintea începerii experiențelor se verifică calitatea sticlăriei care se folosește. Nu se vor utiliza vase care prezintă zgârieturi, crăpături sau alte defecte.
2. Vasele de sticlă se încălzesc progresiv fie pe băi (de apă, ulei, nisip etc.), fie pe o sită cu azbest.
3. Spălarea vaselor se face imediat după terminarea operației.

C. Manipularea substanțelor toxice și caustice

1. Toate manipulările cu gaze și vapori toxici se vor face sub nișă. În timpul lucrului sub nișă se iau următoarele măsuri:
 - a. Pentru manipulările necesare se ridică o singură porțiță, numai pentru scurt timp.
 - b. În timpul lucrului nu se introduce capul sub nișă.
 - c. Ventilația nișei trebuie asigurată iar punerea ei în funcțiune se face înainte de începerea experimentului.
2. La sfârșirea substanțelor solide se vor purta ochelari de protecție, mască contra gazului sau prafului, iar la sfârșirea substanțelor caustice se vor purta mănuși de cauciuc.

Instrucțiuni privind regulile regimului general P.S.I. în laboratoare

1. Se interzice folosirea buteliilor cu gaze lichefiate fără regulator de presiune, cu garnituri deteriorate, cu furtun de cauciuc prezentând paraziți, crăpături, lărgite la spate, furtun improvizat mai mic de 1,10 metri lungime.
2. Se interzice păstrarea buteliilor cu gaze lichefiate în încăperi cu surse de încălzire cu flacără deschisă sau sub acțiunea directă a razelor solare. De asemenea se interzice păstrarea acestora în apropierea surselor de încălzire fără flacără directă la o distanță mai mică de 1 metru, când sunt izolate termic și la o distanță mai mică de 2 metri când nu sunt izolate termic.
3. Se interzice folosirea reșourilor sau a altor aparate care radiază căldură, pe mese de lemn fără a fi izolate printr-o placă de eternit, azbest sau marmură.
4. Se interzice depozitarea în laboratoare sau magazii, în cantități mai mari decât necesar pe un semestru a substanțelor chimice inflamabile sau care ar putea produce explozie.
5. Substanțele chimice și materialele din magazinele laboratoarelor se vor așeza în perfectă ordine, în așa fel încât prin eventuala cădere a uneia dintre ele peste celelalte, să nu se producă reacții urmate de explozii sau incendii. Toate substanțele și materialele vor fi etichetate.
6. Se interzice stocarea în laboratoare a materialelor pentru curățenie (petrol, petroxin, benzină sau alte materiale inflamabile).
7. În timpul cât se efectuează curățenia cu petroxin, benzină etc. este interzisă aprinderea focului în sobe sau funcționarea reșourilor electrice și altor aparate precum și umblarea cu alte surse cu flacără deschisă.
8. Se interzice folosirea aparatelor electrice la o tensiune necorespunzătoare tensiunii calculate a rezistenței.
9. Se interzice introducerea în priză a cordoanelor deteriorate sau neprevăzute cu ștecher.
10. Se interzice cu desăvârșire întrebuintarea instalației electrice improvizate.
11. Se interzice folosirea arzătoarelor de gaze lichefiate și robinetelor de gaze defecte și care nu asigură o etanșitate perfectă. Orice defecțiune va fi anunțată serviciului tehnic pentru a lua măsuri corespunzătoare de remediere.

12. Înainte de începerea lucrului în laboratoare, cât și în restul încăperilor unde se lucrează cu gaze lichefiate sau alte substanțe inflamabile se va face aerisirea încăperii, prin ventilație și deschiderea geamurilor.

13. Materialele și instalațiile portabile necesare diferitelor experiențe trebuie să nu se țină în laborator decât în zilele când se lucrează cu acestea.

14. Aparatele care funcționează cu flacără deschisă sau rezistențele sub tensiune vor fi supravegheate cu cea mai mare atenție pe tot timpul funcționării.

15. Este cu desăvârșire interzis fumatul în magazii, depozite cu materiale, în camere sau locuri unde se găsesc materiale combustibile și inflamabile.

16. Se interzice depozitarea de cârpe, hârtii, sau alte substanțe inflamabile pe radiatoarele caloriferelor sau pe instalația acestora.

17. Se interzice blocarea căilor de acces (culoare, scări) cu materiale, aparate, mobilier etc.

18. La încetarea activității se va efectua un control riguros pentru a nu rămâne în stare de funcționare sau în priză reșouri sau aparate de laborator, motoare electrice, becuri electrice, robinete de gaz deschis, resturi de țigări aprinse etc.

19. În caz de incendiu se va anunța prin telefon unitatea de pompieri și totodată se vor lua măsuri de stingere cu materiale P.S.I.

21. Este interzisă folosirea materialelor P.S.I. în alte scopuri.

22. Se interzice blocarea ușilor, culoarelor și scărilor de evacuare cu diferite materiale.

23. Se interzice blocarea cu materiale a hidranților de incendiu și a stingătoarelor manuale.

24. Aceste instrucțiuni cu caracter permanent și respectarea lor, este obligatorie tuturor salariaților din unitate.

Trusa de prim ajutor

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Tifon; | 14. Soluție 10 % NaHCO ₃ ; |
| 2. Vată higroscopică; | 15. NaHCO ₃ solid; |
| 3. Șervețele pentru comprese; | 16. Soluție de amidon 2 %; |
| 4. Pensetă; | 17. Soluție de tiosulfat 2 %; |
| 5. Garouri; | 18. Cărbune activ; |
| 6. Picături de valeriană; | 19. Oxid de magneziu; |
| 7. Tinctură de iod 5 %; | 20. Apă de var (soluție saturată); |
| 8. Soluție conc. de amoniac; | 21. Sare Glauber (cristale); |
| 9. Apă oxigenată 3 %; | 22. Vaselină; |
| 10. Ulei de floarea soarelui; | 23. Cilindru gradat de 100 ml; |
| 11. Permanganat de potasiu solid; | 24. Lingură de supă; |
| 12. Soluție 1 % KMnO ₄ ; | 25. Pernă cu oxigen. |
| 13. Acid acetic 2 %; | |

Concentrații admisibile ale gazelor toxice (mg/L)

Acetonă – 0,2	Benzină – 0,03	HCl – 0,01
Brom – 0,002	Cl ₂ – 0,001	H ₂ S – 0,01
Benzen – 0,1	CO – 0,03	NO – 0,005

Accidente de laborator și principii de intervenție

A. Rănirea cu vase de sticlă

Se verifică dacă în rană n-au rămas cioburi. Apoi rana se dezinfectează cu alcool etilic, soluție de permanganat și soluție de iod și se aplică bandajul. În mod obișnuit accidentele în laboratorul de chimie nu conduc la sângerări masive care ar impune aplicarea garoului.

B. Arsuri

Arsurile pot fi de două feluri:

- termice;
- chimice.

Arsurile termice pot apărea prin manipularea neatență a vaselor fierbinți sau, mai grav în cazul aprinderii lichidelor volatile (benzină, alcool, eter, acetonă).

În cazul arsurilor termice se aplică un pansament ce conține soluție de KMnO_4 cu bicarbonat de sodiu și se tamponează cu vată uscată.

În cazul unor arsuri superficiale se poate folosi tamponarea cu alcool etilic apăsând tamponul pe rană timp de 2-3 minute.

În cazul arsurilor chimice anularea efectului trebuie să țină cont de natura chimică a agresorului.

- arsurile cu acizi (sulfuric, azotic, clorhidric, fosforic) cer ștergerea uscată a arsurii cu vată, cârpă sau hârtie de filtru, spălarea cu o cantitate mare de apă și apoi, cu o soluție 2-3 % bicarbonat de sodiu sau cu o soluție circa 1 % amoniac.

- în cazul arsurii cu acid fluorhidric se trece direct la spălare cu apă frecând intens locul agresat până la apariția culorii roșii. După aceea se aplică un pansament înmuiat în suspensie de oxid de magneziu în glicerină de conc. 20 %.

- arsurile cu baze se tratează prin spălare cu apă până nu se mai simte senzația de „unsuros” după aceea se clătește cu soluție de acid acetic sau citric 2 %.

- arsura cu fosfor se tratează cu jet de apă sau cu o soluție de KMnO_4 , dar este necesară și prezentarea la medic deoarece poate surveni intoxicare cu fosfor prin rană.

C. Intoxicațiile cu gaze

1. Amoniac – se inspiră vapori de acid acetic;
2. Oxizi de azot – se inspiră oxigen pur, apoi se apelează la medic;
3. Brom – se inspiră scurt vapori de amoniac sau acid sulfhidric, apoi se apelează la medic;
4. Benzină sau benzen – se administrează un vomitiv, se face respirație artificială;
5. Iod – se administrează inițial 100 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 % iar apoi din 10 în 10 minute câte o linguriță;
6. Metanol – se inspiră oxigen, apoi se apelează urgent la medic;
7. Compuși cu arsen – se administrează un vomitiv după care se beau mai multe pahare cu suspensie de oxid de magneziu și la sfârșit o cantitate cât mai mare de ulei. Se apelează cât mai urgent la medic pentru spălătură stomacală;
8. Monoxid de carbon – se transportă bolnavul într-o încăpere cât mai aerisită, i se dă să inspire oxigen și dacă este cazul, i se face respirație artificială. Se cheamă medicul;
9. Compuși cu mercur – vomitiv, apoi lapte și albuș de ou; este bine să se administreze cărbune absorbant sau hidroxid de magneziu suspendat în apă. Se apelează obligatoriu la medic;
10. Compuși ai plumbului – se bea o soluție (1 : 10) sulfat de sodiu sau de magneziu în apă caldă, lapte, albuș de ou și o mare cantitate de cărbune absorbant;
11. Hidrogen sulfurat – la intoxicații ușoare – aer curat. La intoxicații grave - oxigen și respirație artificială;

12. Dioxid de sulf – aer curat. Dacă este necesar, respirație artificială;
13. Sulfură de carbon – aer curat, baie caldă, lapte și respirație artificială;
14. Acid sulfuric – este necesară spălătură stomacală. Până atunci se bea o suspensie de oxid de magneziu (15 g / L) și albuș de ou (5 albușe / L). Trebuie să se evite voma;
15. Acid cianhidric, cianură de potasiu – vomitiv, respirație artificială, soluție concentrată de glucoză sau zahăr. Se apelează la medic;
16. Acid clorhidric, acid acetic – suspensie de oxid de magneziu, lapte, ulei. Se evită voma;
17. Fosfor – se bea o soluție diluată de sulfat de cupru (1 g / 3 L apa). Se înghit cuburi de gheață. Sunt interzise laptele și grăsimile;
18. Acid fluorhidric – este obligatorie spălătura stomacală. Până la intervenția medicului se administrează lapte, albuș, soluție de clorură de calciu (10 : 200). Se evită voma.
19. Clor – aer curat. Inspirație de vapori de amoniac și alcool etilic.
20. Acid oxalic – praf de cretă sau carbonat de magneziu suspendat în apă.

D. Intoxicațiile produse pe cale bucală

Aceste intoxicații impun:

- în cazul acizilor, administrare de hidroxid de magneziu;
- în cazul bazelor, administrare de soluție de acid acetic sau citric 2 %;
- amoniac lichid – aer curat și, eventual, respirație artificială;
- brom – se inspiră un amestec de aer cu 3-5 % amoniac, se spală ochii, gura și nasul cu soluție de bicarbonat;
- arsen sau compuși ai acestuia: lapte, ouă crude;
- săruri de plumb, cupru, mercur: se consumă foarte mult lapte, albuș de ou.

15. Materiale și aparatură de laborator

Utilizarea unor vase sau aparate nepotrivite, conduce în laboratorul de chimie, de cele mai multe ori, la accidente de muncă, la introducerea unor erori și / sau la imposibilitatea de a obține randamente bune în diferite sinteze. În majoritatea laboratoarelor regăsim sticlărie, vase pentru măsurarea volumelor, balanțe, dispozitive pentru omogenizarea și încălzirea probelor, respectiv diferite aparate de măsură. În continuare sunt prezentate succint, câteva dintre acestea:



Pahar Berzelius



Pahar Erlenmeyer



Eprubetă



Tub Eppendorf



Cilindru gradat



Biurete



Balon cotat



Pipete



Creuzet



Sticlă de ceas



Vase Petri



Mojar cu pistil



Pâlnie



Pâlnie Buchner



Pâlnie de separare



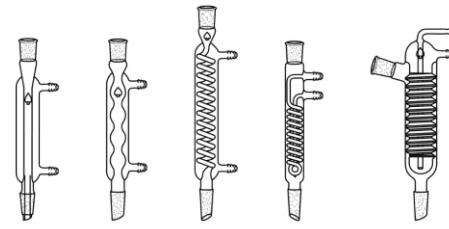
Pâlnie de picurare



Pâlnie G-2

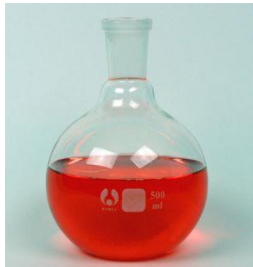


Termometre



Liebig Allihn Graham Dimroth Friedrichs

Refrigerenți



Balon cu fund plat



cu fund rotund



cu 3 gâturi



Balon de distilare



Balante



Spiritieră



Bec Bunsen



Cuib de încălzire



Plită cu agitare



Baghete



Pisetă



Exicator



Etuvă



Hârtie de pH



pH-metre



Punct de topire



Conductometru



Refractometru



Microscop



Calorimetru cu scanare diferențială (DSC)



Termogravimetru



Spectrofotometru UV-Viz



Cromatograf HPLC

16. Tehnici și operații fundamentale

Măsurarea cantităților

Determinarea masei probei

Chimia a devenit o știință cantitativă numai după ce a fost înțeleasă importanța determinărilor de masă și s-au dezvoltat balanțe analitice sensibile. Astfel există trei tipuri diferite de balanțe, care reflectă compromisurile dintre cost, viteză și sensibilitate. Toate balanțele sunt instrumente delicate și scumpe.

Masele de probă din fiecare experiment se determină prin diferența dintre două citiri (una inițială și una finală). Dacă cântărirea implică adăugarea probei, un recipient gol este cântărit inițial. Apoi se adaugă proba în recipient și se înregistrează o masă finală; multe balanțe oferă în prezent posibilitatea de a regla valoarea inițială la zero (tara) folosind un recipient gol – în acest caz, citirea finală este masa reală a probei.

Următoarele reguli vor fi aplicate cu strictețe:

- în cadrul lucrărilor analitice cantitative, se înregistrează întotdeauna citirile în caietul de laborator, care trebuie să fie în apropiere atunci când se efectuează măsurători. Nu încercați să vă „amintiți” un număr citit pe balanță;

- nu se adaugă sau îndepărtează substanțe deasupra talerului balanței; deversările chimice pot afecta toate măsurătorile care urmează;

- alegeți balanța pe care o veți utiliza în funcție de sensibilitatea de care aveți nevoie; de multe ori este suficientă o precizie de 0,1 sau 0,01 grame.

Înainte de a cântări o probă, asigurați-vă că talerul balanței este curat (raportați asistentului dacă găsiți substanțe chimice vărsate). Pentru a porni balanța, folosiți butonul ON / OFF sau apăsați ușor bara de control din față și așteptați auto-echilibrarea instrumentului. Așezați mai întâi recipientul gol pe taler și notați-vă masa acestuia sau reglați această citire la zero (tara). Mutați cu grijă recipientul gol pe o suprafață curată, unde adăugați proba în recipient. Asigurați-vă că nimeni nu atinge în acest timp balanța. Înregistrați noua citire în caietul de laborator.

Determinarea volumului

Cercetătorii utilizează două metode generale pentru a măsura cantități exacte de reactivi chimici: determinarea masei prin utilizarea balanțelor și determinarea volumului de lichide și soluții prin utilizarea de recipiente gradate. Volumele pot fi determinate brut folosind marcaje de calibrare de pe unele vase. Măsurarea mai precisă a volumului se poate face cu un cilindru gradat; cele mai precise măsurători de volum se fac cu pipete, biurete și baloane volumetrice.

Pipete

O regulă de bază în materie de siguranță în utilizarea pipetelor este să nu aspirați niciodată lichid într-o pipetă cu gura și să folosiți întotdeauna para de cauciuc sau seringi.



Două tipuri de pipete sunt utilizate în laboratoare: pipete de transfer și pipete gradate. Pipeta de transfer are o singură gradație.

Întotdeauna va rămâne un volum rezidual mic de lichid în vârf după încetarea scurgerii. Înainte de a utiliza o pipetă, verificați eventuala rupere a vârfului ei; un vârf rupt poate modifica ușor volumul transferat. Manevrați pipetele cu mare atenție pentru a evita lovirea vârfului de o suprafață dură. Împiedicați intrarea lichidului în para de cauciuc, ceea ce se întâmplă cu ușurință dacă vârful pipetei iese din soluție în timp ce încă se aspiră lichid.

Biurete

Biuretele sunt tuburi lungi de sticlă, utilizate în timpul titrărilor (operații de măsurare exactă a volumului unuia dintre reactanții unei reacții chimice aflate în desfășurare).

Înainte de utilizare, biuretele trebuie curățate, umplute cu apă și verificat dacă există scurgeri. Clătiți biuretele cu soluția de utilizat turnând 3-4 mL soluție în buretă printr-o pâlnie. Închideți robinetul și, utilizând pâlnia, umpleți biuretele până peste 0. Îndepărtați eventualele bule de aer care sunt prinse în regiunea vârf-robinet. Readuceți soluția la nivelul 0; lichidul este lăsat să curgă încet, în picături, în vasul de reacție, sub agitare continuă, până la modificarea unui parametru (de cele mai multe ori apariția / modificarea unei culori), atunci când se citește valoarea finală (volumul la echivalență).

Baloane cotate

Sunt flacoane volumetrice disponibile în dimensiuni cuprinse între 1 și 5000 mL. Balonul are o gravură circulară în jurul gâtului care marchează nivelul până la care trebuie umplut. Pentru a utiliza un balon cotat, o soluție măsurată cu grijă sau solid este transferată cantitativ și se adaugă apă (sau alt solvent) suficientă pentru a umple partea inferioară a balonului (aproximativ 3/4). Se va dizolva complet proba și după omogenizare se adaugă mai multă apă până la semn.

Cilindrii gradați

Sunt recipiente cilindrice, ce permit măsurarea volumului unui lichid într-un interval de valori. Se apreciază că au o precizie mai redusă decât baloanele cotate.

Metode de separare

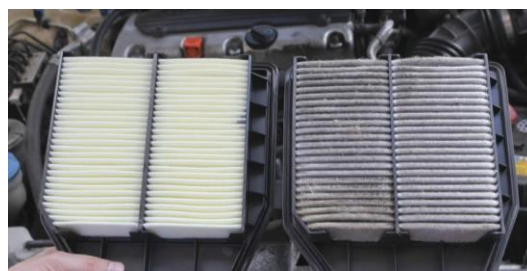
Decantarea și filtrarea

Decantarea este procesul de separare a unui lichid de solide sau de alte lichide nemiscibile (care nu se amestecă), prin îndepărtarea stratului lichid din partea superioară a stratului de solid sau invers. Acest procedeu poate fi folosit și pentru a separa două lichide care nu se amestecă între ele, de exemplu, ulei și apă. În cazul amestecului de ulei și apă, se formează două straturi separate, cu apa în partea de jos și uleiul, fiind mai ușor, în partea de sus. Putem îndepărta stratul de ulei din

partea de sus turnându-l într-un alt vas, care ne lasă cu stratul de apă din partea de jos sau putem utiliza o pâlnie de separare.



Filtrarea reprezintă procesul în care particule solide dintr-un lichid (sau gaz) sunt îndepărtate prin utilizarea unui mediu filtrant care permite trecerea lichidului, dar păstrează particulele solide (fie lichidul purificat, fie particulele solide eliminate pot fi produsul dorit). În unele procese utilizate pentru producerea substanțelor chimice, atât lichidul, cât și solidul sunt recuperate.



Operațiile de filtrare implică cristale de dimensiuni diferite care necesită utilizarea unor hârtii de filtru cu porozitate distinctă (Sargent Welch S-32915, Whatman 1 etc.). Filtrarea în vid are avantajul unei viteze crescute față de filtrarea gravitațională datorită diferenței de presiune mai mare între suprafața superioară a lichidului și partea inferioară a hârtiei de filtru sau a fritului de sticlă furnizate de vid.

Distilarea

Distilarea este un proces pentru purificarea sau separarea componentelor dintr-un amestec lichid. Amestecul este încălzit până la evaporarea fiecărui component lichid volatil, iar vaporii sunt apoi condensați la lichid.



Se introduce amestecul de separat în vasul de distilare (max. 2/3 din capacitatea acestuia) și se adăugă două bucățele de piatră ponce. Se atașează un refrigerent descendent și un termometru astfel încât acesta să măsoare temperatura vaporilor înainte de pătrunderea lor în refrigerent. Se lasă apa de răcire să treacă prin mantaua refrigerentului și se pornește încălzirea vasului de distilare.

Cromatografia și electroforeza

Cromatografia este utilizată pentru a separa amestecurile de substanțe în componentele lor. Toate formele de cromatografie funcționează pe același principiu. Toate au o fază staționară (un solid sau un lichid fixat pe un solid) și o fază mobilă (un lichid sau un gaz). Faza mobilă curge prin faza staționară și poartă componentele amestecului cu ea, componentele migrând cu viteze diferite.

În cromatografia pe hârtie, faza staționară este o hârtie absorbantă foarte uniformă. Faza mobilă este un solvent lichid adecvat sau un amestec de solvenți.

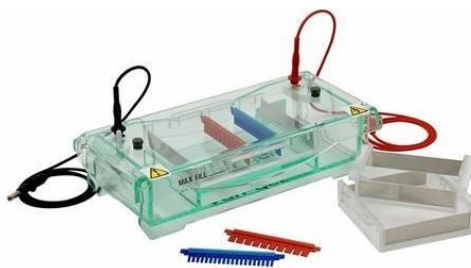


În timp ce unii componenți ai amestecului se deplasează aproape la fel ca solventul, alții stau mult mai aproape de linia de bază. Distanța parcursă față de cea a solventului este o constantă pentru un anumit compus, atât timp cât se păstrează constant restul variabilelor (tipul hârtiei și compoziția exactă a fazei mobile). Distanța parcursă în raport cu solventul se numește valoarea R_f . Pentru fiecare compus, R_f poate fi obținut folosind formula:

$$R_f = \frac{\text{distanța parcursă de component}}{\text{distanța parcursă de faza mobilă}}$$

De exemplu, dacă un component al unui amestec a parcurs 4,6 cm de la linia de bază în timp ce solventul a migrat 7,0 cm, atunci valoarea R_f (număr subunitar) pentru acea componentă este: $4,6 : 7 = 0,66$.

Electroforeza este un termen general care descrie migrarea și separarea particulelor încărcate (ioni) sub influența unui câmp electric. Un sistem electroforetic este format din doi electrozi cu sarcină opusă (anod, catod), conectați printr-un mediu conducător numit electrolit.

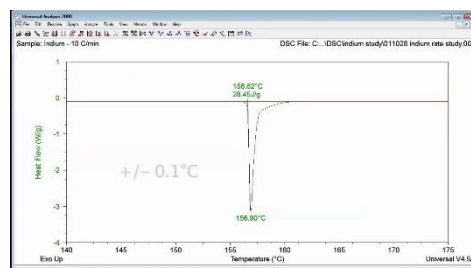


Efectul de separare asupra particulelor ionice rezultă din diferențele de viteză (v) ale acestora, care este produsul mobilității particulei (m) și a rezistenței câmpului (E): $v = m \cdot E$. Mobilitatea (m) a unei particule ionice este determinată de mărimea, forma și încărcarea particulelor, respectiv de valoarea temperaturii în timpul separării și este constantă în condiții electroforetice definite.

Determinarea constantelor fizice

Punctul de topire

Proprietățile fizice ale unui compus, cum sunt punctul de topire, punctul de fierbere etc., sunt informații utile care pot ajuta la identificarea unui compus sau la stabilirea purității acestuia. Proba introdusă într-un capilar atașat unui termometru se introduce într-un tub Thiele care este încălzit cu precauție folosind un microarzător sau un bec Bunsen. La încălzire, viteza de creștere a temperaturii trebuie controlată cu atenție; dacă viteza de încălzire este prea rapidă, arzătorul este îndepărtat pentru câteva secunde înainte de a relua procesul de încălzire. Viteza de încălzire trebuie să fie lentă în apropierea punctului de topire (aprox. 1-2 °C pe minut). Evaluarea punctului de topire se poate realiza și folosind aparatură modernă (aparate automate și calorimetre cu scanare diferențială).



Densitatea

Densitatea (ρ) este definită ca raportul dintre masa și volumul aceleiași substanțe, densitatea fiind utilă la identificarea substanțelor. Ea oferă o legătură (sau un factor de conversie) între masa și volumul unei substanțe: $\rho = m / V$.

Masa și volumul sunt proprietăți extrinseci ale materiei (depind de cantitate). Densitatea, o proprietate intrinsecă, reflectă cât de multă masă este împachetată într-un spațiu tridimensional dat. De obicei, densitățile sunt raportate în g / mL sau g / cm³ (care sunt echivalente). Experimental, măsurările de masă și volum sunt necesare pentru a calcula densitatea: masele sunt măsurate pe balanțele, în timp ce pentru determinarea volumelor precise folosim pipete volumetrice, picnometre, cilindri gradați etc.

17. Recoltarea și păstrarea probelor. Tipuri de probe în analiza calitativă

Fie că discutăm despre prelevarea unor probe de sânge, de urină sau spută într-o evaluare medicală, a unor probe de sol și ape reziduale în cadrul unui experiment ecologic sau de recoltarea de eșantioane din apa acvariului nostru, recoltarea probelor trebuie să respecte anumite reguli. De exemplu, testarea calității apei potabile din fântâni sau puțuri ar trebui să fie efectuată cel puțin o dată la fiecare doi ani pentru a măsura concentrația unor contaminanți chimici și biologici. Pentru aceasta, se folosesc flacoane de probă și formulare de trimitere către un laborator acreditat, se spală sistemul de apă, permițând să funcționeze timp de 10 minute, pentru a elimina apa ce a stat în conducte și care poate avea concentrații de metale artificial crescute în sistem. Se prelevează probe din rețea, înaintea oricărui dispozitiv personal de tratare a apei; dacă acest lucru nu este posibil, setați-vă sistemul de tratare în modul ocolire în timp ce luați proba. Se etichetează flaconul cu locația de eșantionare, data și ora. Asigurați-vă că toate informațiile din formularul de transmitere a eșantionului sunt complete. Probele trebuie păstrate la întuneric și la rece la frigider sau pe pat de gheață, dar nu trebuie congelate. Transportați proba în laborator cât mai curând posibil, de preferință în 24 de ore.

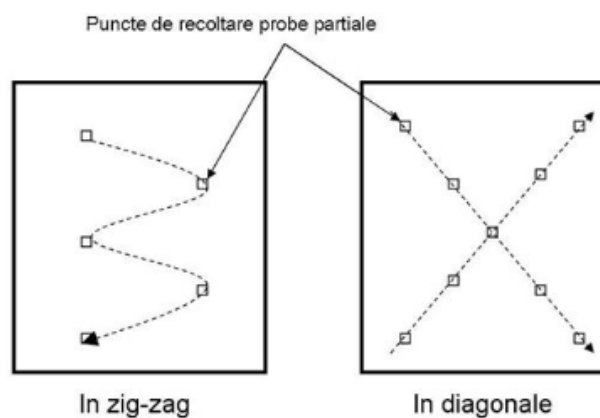
În ceea ce privește probele biologice, obținerea unui eșantion implică colectarea de țesuturi sau lichide pentru analizele de laborator și este de regulă primul pas în determinarea unui diagnostic și elaborarea unui tratament. Procedura folosită pentru colectarea unui eșantion trebuie să reducă la minimum riscul de a introduce erori și să protejeze sănătatea și siguranța atât a pacientului, cât și a personalului care se ocupă de prelevarea / analiza eșantionului. Probele biologice sunt o parte importantă a unei evaluări ce poate ajuta la:

- construirea unei imagini clinice a pacientului;
- confirmarea unui diagnostic;
- informații despre un plan de tratament.



Personalul medical colectează frecvent probe de urină, scaun și spută. De asemenea, colectează probe de sânge și participă la proceduri complexe pentru recoltarea biopsiilor. O tehnică exactă de colectare este esențială pentru a reduce riscul de contaminare, ceea ce poate duce la rezultate inexacte și la un tratament necorespunzător, rezultând o durată mai lungă de ședere în spital. Eșantioanele trebuie colectate la momentul potrivit, folosind tehnica și echipamentul corect și trebuie trimise cât mai rapid spre laborator.

Atunci când se recoltează probe de sol, dar nu doar în cazul lor, trebuie alcătuit un plan de recoltare a probelor astfel încât eșantionul final care va fi trimis spre laborator să cuprindă cât mai multe fracțiuni.



Proba medie, trimisă spre laboratorul de analiză, trebuie să respecte câteva reguli, dintre care amintim:

- cu cât numărul de probe parțiale este mai mare cu atât va fi mai reprezentativă proba medie;
- în cadrul aceleiași probe medii, probele parțiale vor avea aceeași greutate;
- nu se trimit spre laborator cantități mari de proba;
- probele trebuie etichetate: data și ora, locul sau cod/nr. de identificare.

Condițiile de recoltare a probelor sunt clar definite în diferite standarde, respectiv în protocoalele laboratoarelor de prelucrare a probelor biologice. Ca exemplu:

- sputa se expectorează într-un recipient steril cu capac etanș care se transportă la laborator în maximum o oră de la recoltare;
- la coprocultură, materiile fecale se recoltează în recipiente speciale (coprorecoltoare) care conțin un mediu de transport (Cary-Blair);
- la examenul coproparazitologic, se utilizează coprorecoltoare fără mediu de transport.

În legătură cu momentul recoltării, trebuie să avem în vedere următoarele:

- la sol – NU în timpul efectuării unor tratamente;
- probele de sânge - dimineața, în condiții bazale (a jeun, după o pauză alimentară de 12-14 ore);
- la exudatul faringian – înainte de începerea unui tratament antibiotic; dimineața înainte de ingestia de lichide, alimente și de efectuarea igienei orale;
- pentru spută – înainte de începerea unui tratament antibiotic;
- urina - după toaleta locală cu apă și săpun; este recomandat un eșantion de cca. 10 mL din prima urină de dimineață recoltat în recipient special;
- la coprocultură – înainte de începerea unui tratament antibiotic sau pentru verificarea eficienței tratamentului – la 5 zile după terminare.

Păstrarea probelor este un alt aspect important care trebuie să țină cont de anumite condiții speciale (temperatură, aer uscat), perioada maximă și minimă de păstrare (contraprobă / martor) și persoanele care au acces la probe și / sau rezultate (conform legislației).

18. Referatul lucrării de laborator

Fiecare cercetător trebuie să își noteze date cu privire la experimentele pe care le efectuează. Aceste date includ o descriere generală care conține scopul cercetării, o secțiune în care sunt prezentate materialele (reactivii) și metodele folosite (de sinteză și de caracterizare), referatul / raportul lucrării încheindu-se cu secțiunea de rezultate și discuții / observații.

Misiunea cercetătorilor este de a descoperi lucruri noi (inventica), de a confirma anumite ipoteze și de a face cunoscută munca lor prin publicarea de articole științifice, respectiv prin comunicarea rezultatelor lor în cadrul unor conferințe. De cele mai multe ori, fiecare cercetător este implicat în mai multe experimente care se află în stadii diferite, iar întocmirea unui referat / raport al fiecărui experiment este obligatorie.

Pentru elevi și studenți, respectiv masteranzi și doctoranzi, referatul lucrării de laborator va fi prezentat cadrului didactic și din acest punct de vedere, el trebuie să conțină în prima parte date de identificare precum:

- numele și prenumele;
- anul și grupa / clasa;
- data efectuării experimentului;
- numărul și numele lucrării de laborator.

Referatul unei lucrări de laborator trebuie să cuprindă cel puțin următoarele secțiuni:

1. date de identificare (precizate anterior);
2. principiul lucrării;
3. ecuațiile reacțiilor chimice;
4. condiții necesare derulării experimentului;
5. modul de lucru;
6. calcule;
7. rezultat.

Cele mai frecvente greșeli care apar în redactarea referatului unei lucrări de laborator sunt:

- inserarea unor date din modul de lucru în partea de introducere care descrie principiul lucrării;
- confuzia între observațiile experimentale și concluziile cercetării.

Principiul lucrării de laborator corespunde părții de început a unui articol științific, parte denumită *Introduction / Background*. În această secțiune, se prezintă pe rând aspecte teoretice cu privire la importanța temei de cercetare, cunoștințe în domeniul respectiv reflectate de literatura de specialitate, se pot adăuga avantajele și dezavantajele experimentelor anterioare și obligatoriu se menționează scopul lucrării (fie la începutul sau fie la sfârșitul acestei secțiuni). În această secțiune NU trebuie să se regăsească informații cu privire la modul de lucru, cantități utilizate precum:

~~... se dizolvă 15 g NaCl în 200 mL apă
... se încălzește la 65 °C agitând amestecul cu
350 rpm~~

... se utilizează o soluție de NaCl
... încălzirea și omogenizarea amestecului
constituie avantaje

Nu pot fi socotite concluzii ale unui experiment (ci doar observații experimentale) următoarele afirmații: „după răcire, soluția devine verde”, „s-a observat depunerea unui precipitat”, „se degajă vapori bruni” etc.

În continuare, sunt prezentate două referate ca model.

Titlul lucrării: Determinarea clorurilor din apa potabilă

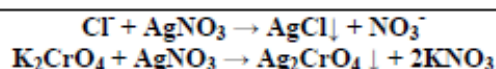
Principiul lucrării:

Scopul lucrării este determinarea clorurilor dintr-o probă de apă prin metoda Mohr.

Clorurile din apă provin din sol sau în urma unei poluări de origine animală sau umană. Concentrația clorurilor din apă variază în timp.

Ionul Cl⁻ prezent în apă se determină prin metode volumetrice bazate pe reacții de precipitare. Ionul Cl⁻ reacționează cu AgNO₃ în mediu neutru pentru a forma clorura de argint insolubilă. Ca indicator este folosită soluția de cromat de potasiu. Apariția culorii cărămizii a cromatului de argint va indica punctul final al titrării.

Ecuațiile reacțiilor chimice:



Condiții:

- temperatură: 25 °C
- indicator: cromat de potasiu
- pH: -

Mod de lucru:

Se iau 100 ml apă de analizat într-un pahar Erlenmeyer, se neutralizează în prezență de indicator acido-bazic cu acid sulfuric sau cu hidroxid de sodiu. Se ia din nou aceeași cantitate de apă și se introduce de la început cantitatea exactă de NaOH sau H₂SO₄ pentru neutralizarea probei.

Se adaugă câteva picături de soluție cromat de potasiu; se titrează cu soluție AgNO₃ până la virajul culorii de la galben la roșu – cărămiziu.

Calcul:

$$\text{mg Cl}^- / \text{dm}^3 \text{ apă} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{AgNO}_3} \cdot A_{\text{Cl}}}{V_p} \cdot 1000$$

V_{AgNO₃} - volumul de soluție AgNO₃ utilizat la titrare, ml =====> conform măsurătorilor din tabel

C_{AgNO₃} - concentrația soluției de AgNO₃ =====> 0,01

A_{Cl} - masa atomică a clorului =====> 35,5

V_p - volumul probei de apă, ml =====> 100

Volume AgNO ₃	V ₁ = 4,5	V ₂ = 4,9	V ₃ = 5,1	V ₄ = 5,0
mg Cl ⁻ / dm ³ apă	c ₁ = 15,975	c ₂ = 17,395	c ₃ = 18,105	c ₄ = 17,750

Rezultat: 17,306±0,014 mg Cl⁻ / dm³

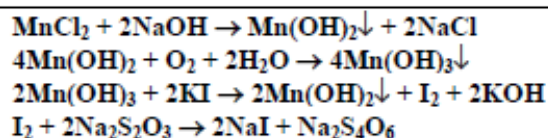
Titlul lucrării: Determinarea oxigenului dizolvat în apă

Principiul lucrării:

Scopul lucrării este determinarea oxigenului dizolvat dintr-o probă de apă.

Cantitatea de oxigen dizolvată în apă depinde de temperatura apei, presiunea aerului și de conținutul în substanțe oxidabile și microorganisme. Scăderea cantității de oxigen din apă duce la pierderea caracterului de prospețime a acesteia, dându-i un gust fad și făcând-o nepotabilă (nu satisface senzația de sete). De asemenea scăderea oxigenului reduce capacitatea de autopurificare a apelor naturale favorizând persistența poluării cu toate consecințele nedorite.

Ecuatiile reacțiilor chimice:



Condiții:

- temperatură: 25 °C
- indicator: amidon
- pH: -

Mod de lucru:

Se umple un balon cotate de 100 ml cu proba de analizat și se adaugă 2 ml MnSO_4 50% sau MnCl_2 40% și 2 ml amestec alcalin; se pune dopul și se agită flaconul. În prezența oxigenului se formează un precipitat brun-roșcat; se lasă balonul 10 minute pentru depunerea precipitatului; se elimină cu atenție 10 ml și se adaugă 5 ml H_2SO_4 și se agită până la dizolvarea precipitatului.

Se transvazează cantitativ conținutul într-un Erlenmeyer; se titrează proba cu o soluție $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 N, până se obține o colorație galbenă; se adaugă 1 ml amidon și se continuă titrarea până la decolorarea completă a culorii albastre a amidonului.

Calcule:

$$\text{mgO}_2 / \text{dm}^3 = \frac{V_t \cdot f \cdot 0,2}{V_p - 4} \cdot 1000$$

- V_t - volumul soluției $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ folosit la titrare, în ml \implies tabel
 f - factorul soluției de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025N \implies 1,082
0,2 - mg O_2 , ce corespund unui ml de soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025N
 V_p - volumul probei de apă, în ml \implies 100
4 - volumul de reactivi introdus pentru fixarea oxigenului, în ml

Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$V_1 = 4,0$	$V_2 = 3,9$	$V_3 = 3,8$	$V_3 = 3,9$
mg O_2 / dm^3 apă	$c_1 = 9,016$	$c_2 = 8,791$	$c_3 = 8,565$	$c_4 = 8,791$

Rezultat: $8,791 \pm 0,009 \text{ mg O}_2 / \text{dm}^3$

19. Observarea proprietăților fizice ale unei probe necunoscute

Proprietățile fizice sunt caracteristicile probelor ce nu sunt asociate cu modificări ale compoziției lor chimice. Exemple familiare de proprietăți fizice includ: densitatea, culoarea, duritatea, punctele de topire și fierbere și conductivitatea electrică. Putem observa unele proprietăți fizice, cum ar fi densitatea și culoarea, fără a schimba starea fizică a probei observate. Alte proprietăți fizice, cum ar fi temperatura de topire (a fierului) sau temperatura de înghețare (a apei), pot fi observate doar în condițiile în care proba suferă o modificare fizică. O schimbare fizică este o modificare a stării sau a proprietăților probei fără o modificare a compoziției sale chimice. Observăm o schimbare fizică atunci când se topește ceara, când sarea se dizolvă în apă și când aburul se condensează în apă lichidă. Alte exemple de modificări fizice includ magnetizarea și demagnetizarea metalelor, respectiv măcinarea solidelor cu obținere de pulberi. În fiecare dintre aceste exemple, există o schimbare în starea fizică, forma sau proprietățile probei, dar nicio modificare a compoziției chimice a acesteia. Pe de altă parte, posibilitatea de a schimba o substanță în alta (sau incapacitatea de schimbare) reprezintă o proprietate chimică. Exemple de proprietăți chimice includ inflamabilitatea, toxicitatea, aciditatea, reactivitatea și căldura de ardere. Fierul, de exemplu, se combină cu oxigenul în prezența apei pentru a forma rugină în timp ce cromul nu se oxidează. „Nitroglicerina” (denumirea corectă: trinitrat de glicerină) este foarte periculoasă, deoarece explodează ușor, iar neonul nu prezintă aproape niciun pericol, deoarece prezintă o reactivitate foarte scăzută.

Proprietățile probelor se pot încadra în două categorii. Dacă proprietatea depinde de cantitatea de materie prezentă, aceasta este o proprietate extrinsecă: masa și volumul probelor sunt exemple de proprietăți extrinseci; de exemplu, un flacon cu lapte are o masă și un volum mai mari decât o cană cu lapte. Astfel, valoarea unei proprietăți extrinseci este direct proporțională cu cantitatea de materie în cauză. Dacă proprietatea unei probe nu depinde de cantitate, este o proprietate intrinsecă. Temperatura este o proprietate intrinsecă: dacă flaconul și cana cu lapte sunt fiecare la 20 °C (temperatura camerei), atunci când sunt combinate, temperatura rămâne la 20 °C.

Primele observații pe care un cercetător le face atunci când primește spre analiză o probă necunoscută sunt legate de aspectul probei respective.



Se va continua cu:

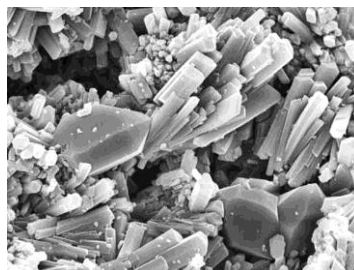
- starea de agregare a probei



- culoarea
- caracterul omogen / eterogen



În cazul solidelor, prezintă o importanță deosebită studiul cristalinității probei.



În pasul următor, se vor identifica punctul / intervalul de topire și/sau de fierbere a probei, respectiv solubilitatea sa în solvenți diferiți (apă, alcool, cloroform, acetonă etc.).

Analiza probei se definitivează prin determinări de:

- densitate;
- viscozitate;
- indice de refracție;
- miros;
- gust.

În urma analizei proprietăților fizice ale unei probe, cercetătorul / studentul obține o serie de informații care îl pot conduce spre identificarea unei substanțe necunoscute sau poate să aprecieze puritatea probei în cazul în care știe ce substanță analizează.

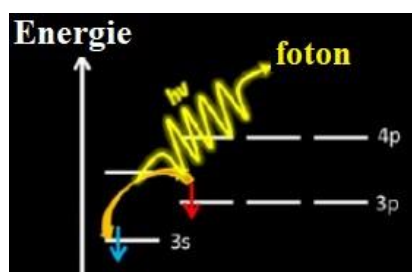
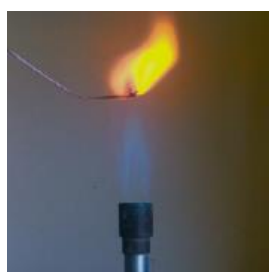
20. Identificarea cationilor în flacără

Există mai multe teste pentru a detecta și identifica ionii din diferiți compuși. Este de preferat ca testul pentru orice ion să fie unic; rezultatele unui test trebuie să vă permită să determinați ce ion este prezent și nu să vă furnizeze informații nesigure cu privire la ionul respectiv.

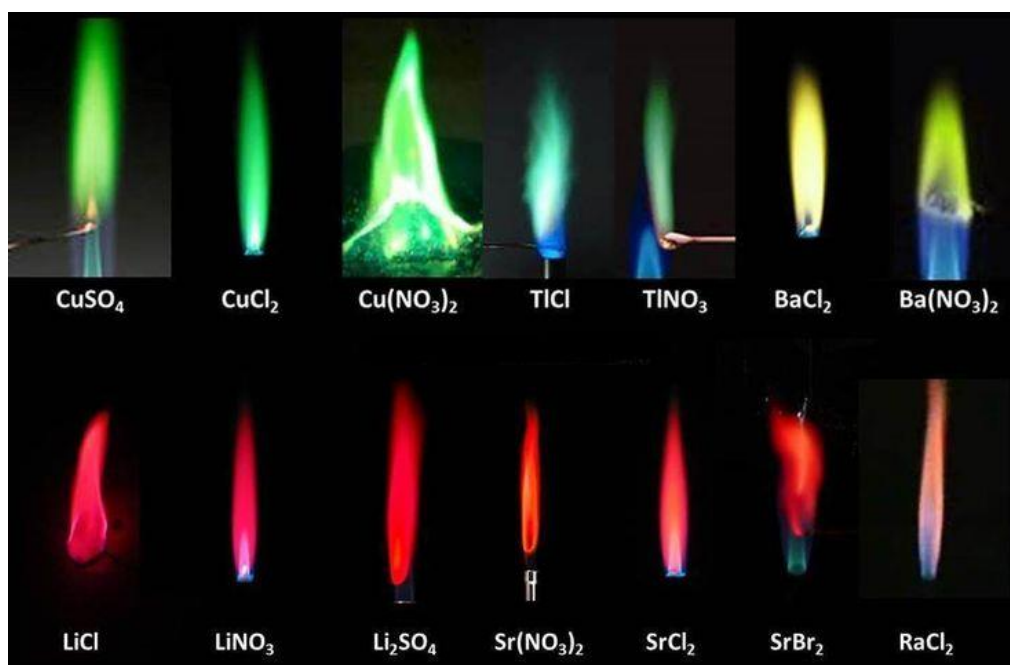
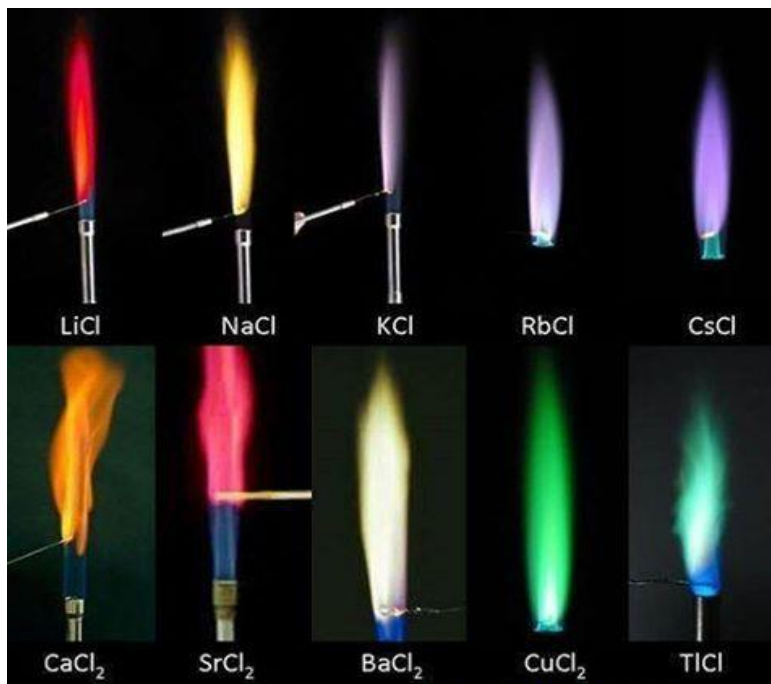
Majoritatea sărurilor metalelor colorează flacăra la lungimi de undă diferite. Colorația flăcării este caracteristică pentru cationii metalici și, prin urmare, poate fi utilizată pentru identificarea acestora din urmă. În timpul acestor experimente, studentul introduce pe rând probe de metale alcaline, metale alcalino-pământoase și săruri de cupru într-o flacără incoloră, folosind ca suport mine de grafit sau sârme de platină sau din aliaje nichel-crom, care se curăță inițial prin scufundare în acid clorhidric concentrat și apoi prin ardere în flacăra fierbinte a becului Bunsen. Se repetă acest lucru până când firul nu mai produce culoare în flacără. Studenții își vor colecta observațiile într-un tabel și vor compara rezultatele.

Li	Roșu
Na	Galben/portocaliu puternic, persistent
K	Violet / roz
Rb	Rosu sau Violet roșiatic
Cs	Albastru-violet
Ca	Portocaliu-roșu
Sr	Roșu
Ba	Verde pal
Cu	Albastru-verzui
Pb	Alb murdar

În cazul sodiului, atunci când proba se aduce în flacără, electronul din orbitalul 3s (stare fundamentală) primește energie și va trece într-un nivel superior – orbitalul 3p (stare excitată), iar la revenirea sa în 3s se eliberează un foton la o anumită lungime de undă. În funcție de lungimea de undă, vom avea culori diferite, observabile în acest experiment.



Este important de reținut faptul că ionul metallic (cationul) este cel responsabil pentru colorarea flăcării, după cum se poate observa în imaginile următoare, unde probe conținând același anion (clorură), dar anioni diferiți, colorează distinct flacăra, respectiv probe conținând aceiași cationi (Cu, Tl, Ba, Li, Sr), dar anioni distincți (sulfat, clorură, azotat) colorează la fel flacăra:



21. Identificarea cationilor și anionilor dintr-un amestec complex

Identificarea ionilor într-o analiză chimică trebuie să respecte anumiți pași deoarece nerespectarea algoritmului respectiv care presupune identificarea și separarea unor ioni în fiecare etapă a analizei, va conduce la semnale false și identificări greșite. În primul rând, este foarte important ca probele solide (pulberi) să fie aduse în soluție folosind apă distilată / deionizată; în caz contrar în proba ce trebuie analizată se aduc ioni străini care vor influența rezultatul analizei. Un alt aspect foarte important este ca sticlăria utilizată să fie foarte curată și nu neapărat uscată.

În identificarea cationilor, vor fi utilizați reactivi care permit separarea ionilor în grupe diferite (reactivii de grupă); aceștia vor fi precipitați pe rând și astfel îndepărtați din soluția de analizat, conform următoarelor etape:

- Grupa I: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Reactivul de grupă: soluție HCl 1M

- Grupa II: Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} și Sb^{5+} , Sn^{2+} și Sn^{4+}

Reactivul de grupă: soluție H_2S 0,1M la pH = 0,5

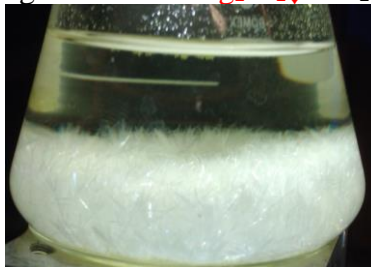
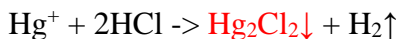
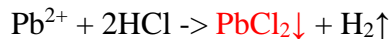
- Grupa III: Al^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} și Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}

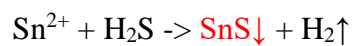
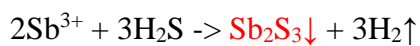
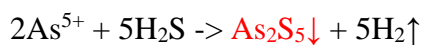
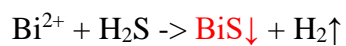
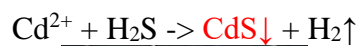
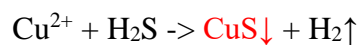
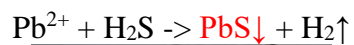
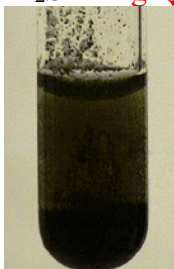
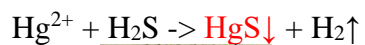
Reactivul de grupă: soluție ce conține anionul sulfură 0,1M la pH = 9

- Grupa IV: Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+

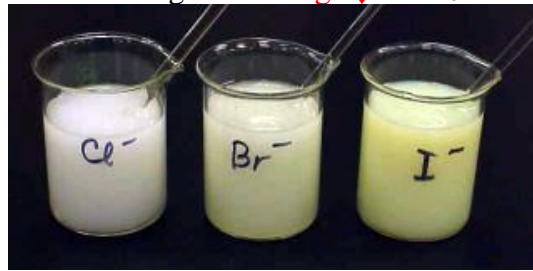
Ba^{2+} , Ca^{2+} și Mg^{2+} precipită cu soluție $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,2M la pH = 10, în timp ce ceilalți ioni sunt solubili.

De foarte multe ori, precipitatele au aceeași culoare și sunt greu de diferențiat. În imaginile următoare este prezentat pe rând aspectul probei în cazul identificării unor ioni mai importanți:

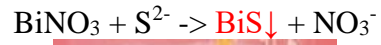




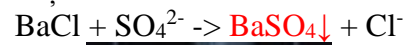
În ceea ce privește identificarea anionilor sunt important de reținut următoarele aspecte:
- diferența culorilor halogenurilor X^- (clorură, bromură sau iodură) de argint în reacția următoare de identificare:



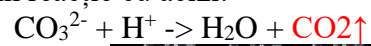
- precipitarea sulfurilor cu azotat de bismut:



- precipitarea ionului sulfat cu soluție de clorură de bariu:

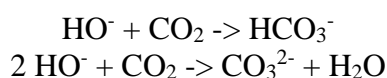


- identificarea carbonaților în reacție cu acizi:



22. Prepararea unei soluții de KOH ~0,1N și determinarea concentrației reale a acesteia

Hidroxiții metalelor alcaline sau alcaliile, în special cel de sodiu și de potasiu, participă frecvent în reacții de neutralizare alături de acizi și se regăsesc deseori în titrări acido-bazice. Toate aceste substanțe sunt corozive, fiind puternic alcaline (baze tari); le regăsim în gospodărie în produsele de curățat și în cele utilizate la desfundarea canalizărilor. Un mare dezavantaj al acestor substanțe este reprezentat de afinitatea lor extraordinară față de dioxidul de carbon din atmosferă; astfel, în timp, le vom regăsi impurificate cu bicarbonații și carbonații corespunzători, datorită reacțiilor chimice:



În general, obținerea unei soluții de o anumită concentrație, se poate face pe două căi: dizolvarea unei anumite cantități de solid / gaz folosind un anumit volum de solvent sau prin diluarea unei soluții stoc, deja preparate, de concentrație mai mare.

1. Pentru a obține o soluție de KOH ~0,1 N prin dizolvare se parcurg în ordine următorii pași:

- se calculează masa de substanță care trebuie dizolvată folosind formula concentrației normale:

$$c_N = \frac{m_d}{E \cdot V_s}$$

Știind că $E = M / I$ din cauză că este vorba despre hidroxidul unui metal din grupa I a sistemului periodic, atunci $m_d = c_N \cdot M \cdot V_s$ (volum exprimat în litri). Masa moleculară $M = 39 + 16 + 1 = 56$. Se consideră necesar a fi preparat un volum de 1 litru soluție și se calculează masa: $m_d = 0,1 \cdot 56 \cdot 1 = 5,6$ g.

- se cântărește masa respectivă (5,6 g) folosind o balanță de laborator și o tăviță de cântărire



- substanța cântărită se trece din tăviță într-un balon cotat de 1 litru spălând repetat tăvița cu o pisetă pentru a prelua întreaga substanță

- inițial se va dizolva întreaga cantitate de substanță cântărită folosind o cantitate de apă distilată egală cu maxim 3/4 din capacitatea balonului cotat. Abia după ce întreaga cantitate de substanță s-a dizolvat, se va completa cu apă distilată cu atenție, folosind piseta până la semnul marcat pe gâtul balonului.

2. Pentru a obține o soluție de KOH ~0,1 N prin diluarea unei soluții mai concentrate se parcurg în ordine următorii pași:

- se calculează volumul de soluție mai concentrată care este necesar pentru prepararea soluției finale

2.a. în cazul în care avem concentrația soluției inițiale exprimată ca și c_N , vom utiliza legea diluției

$$c_i \cdot V_i = c_f \cdot V_f$$

unde c_i și c_f reprezintă concentrația soluției inițiale și a soluției finale, respectiv V_i și V_f reprezintă volumul soluției inițiale și al soluției finale. În cazul în care pornim de la o soluție KOH 1 N și dorim să preparăm 1 litru soluție KOH 0,1 N, volumul de soluție inițială (mai concentrată) utilizat se determină astfel:

$$V_i = \frac{c_f \cdot V_f}{c_i} = \frac{0,1 \cdot 1}{1} = 0,1 \text{ L}$$

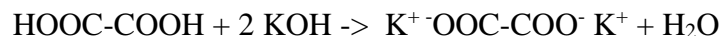
2.b. în cazul în care concentrația soluției inițiale este exprimată ca și $c\%$, avem nevoie și de densitatea soluției concentrate. Să luăm ca exemplu prepararea unui litru soluție KOH 0,1 N prin utilizarea unei soluții 28,77% și $d = 1,275 \text{ g/mL}$.

$$c\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$$

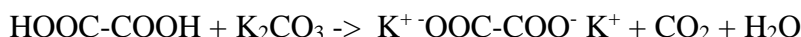
$$m_s = \frac{5,6}{28,77} \cdot 100 = 19,465 \text{ g}$$

$$V_s = \frac{m_s}{d} = 15,266 \text{ mL}$$

După prepararea soluției de KOH ~0,1 N, pasul următor este determinarea concentrației exacte a acesteia prin titrare față de acid oxalic, folosind ca indicator fenolftaleina, conform reacției următoare:



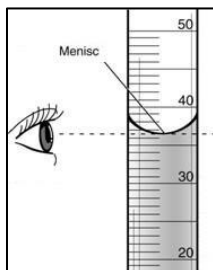
În același timp, va decurge ca reacție secundară:



Pentru a preîntâmpina derularea acestei reacții secundare care ar conduce la o determinare eronată a volumului la echivalență, V_e (momentul când se eliberează din biuretă cantitatea de bază necesară pentru a neutraliza întreaga cantitate de acid), soluția de acid oxalic din paharul Erlenmeyer se încălzește la 70-80 °C.



Titrarea se face imediat după încălzire, încet, în picături, astfel încât studentul să se poată opri în momentul când are loc colorarea întregului volum de soluție din paharul Erlenmeyer, iar culoarea persistă doar pentru cca. 10 secunde. În acest pas se introduc cele mai multe erori, studentul apreciind deseori greșit momentul în care s-a atins punctul de echivalență. Atenție la citirea valorilor de pe biuretă – de fiecare dată se va citi la nivelul inferior al meniscului pentru lichidele incolore, iar volumele se vor nota prin diferență.



Se va nota V_e , citit de pe biuretă, iar concentrația reală se va determina folosind legea echivalențelor:

$$m_{\text{vali ac. oxalic}} = m_{\text{vali KOH}}$$

$$\frac{m}{M_e} \cdot 10^3 = V_e \cdot c_T$$

Folosind ca masă echivalentă pentru acidul oxalic, $M_e = 63,033$, se va calcula concentrația titrantului c_T pentru a determina valoarea exactă a c_N pentru soluția de KOH preparată.

Experimentul se repetă de 4 ori pentru a avea 4 valori ale concentrației soluției de KOH și se vor calcula media aritmetică și eroarea folosind următoarele formule:

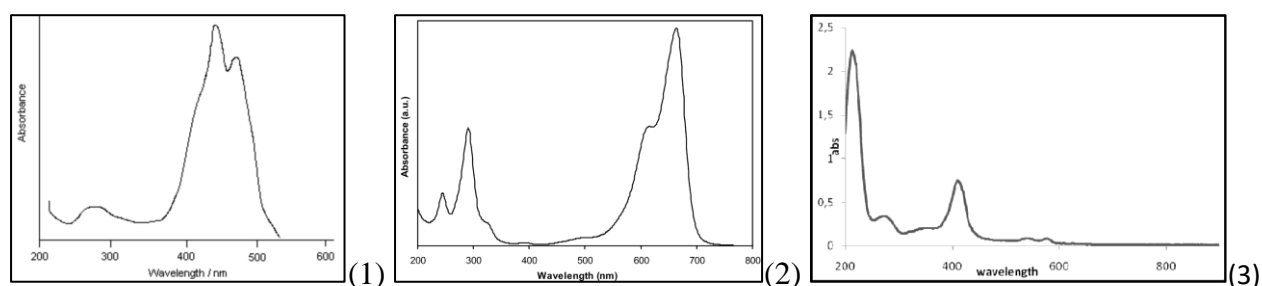
$$\bar{c}_T = \frac{c_{T1} + c_{T2} + c_{T3} + c_{T4}}{4}$$

$$S_{\bar{c}_T} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_{Ti} - \bar{c}_T)^2}{n(n-1)}}$$

Rezultatul se va exprima sub forma $(\bar{c}_T \pm S_{\bar{c}_T})$, unde media va trebui să conțină 3 cifre semnificative, iar eroarea același număr de zecimale ca și media. Exemple: $0,0984 \pm 0,0015$ sau $0,103 \pm 0,012$.

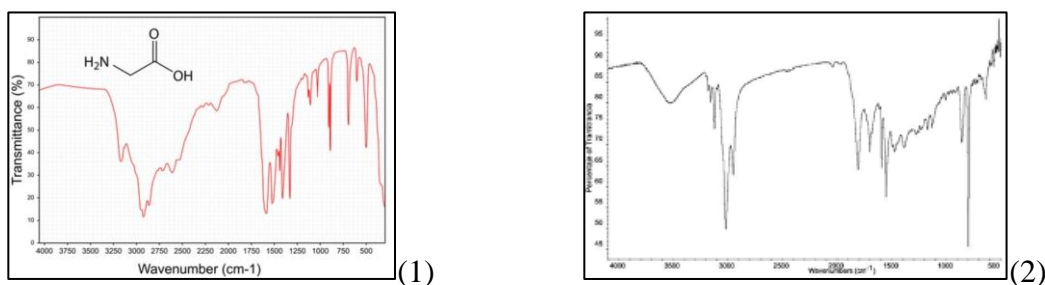
23. Identificarea unor substanțe pe baza spectrelor UV-Viz, IR și de masă

Spectroscopia UV-Viz se referă la spectroscopia de absorbție sau de reflexie într-o parte a ultravioletului și a regiunilor spectrale vizibile, adiacente. Absorbția și reflexia din gama vizibilă afectează în mod direct culoarea percepută a substanțelor chimice implicate. În această regiune a spectrului electromagnetic, atomii și moleculele suferă tranziții electronice. Spectroscopia de absorbție este complementară spectroscopiei fluorescente, prin aceea că fluorescența se ocupă cu tranzițiile de la starea excitată la starea fundamentală, în timp ce absorbția măsoară tranzițiile de la starea fundamentală la starea excitată. Spectrele UV-Viz ale (1) beta-carotenului, (2) albastrului de metilen și (3) hemoglobinei sunt prezentate în continuare:



Spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR) este o metodă de caracterizare a probelor. Mai precis, permite studiul absorbției și emisiei probelor testate. Alegerea lungimilor de undă în metoda FTIR este deosebit de utilă pentru studierea legăturilor chimice dintre atomii componenți. Se pare că aceste legături tind să vibreze la frecvențe ce corespund lungimilor de undă din infraroșu și, prin urmare, pot fi ușor excitate cu astfel de radiații. În mod obișnuit, spectroscopia FTIR acoperă domeniul cuprins între 200 și 4000 cm^{-1} .

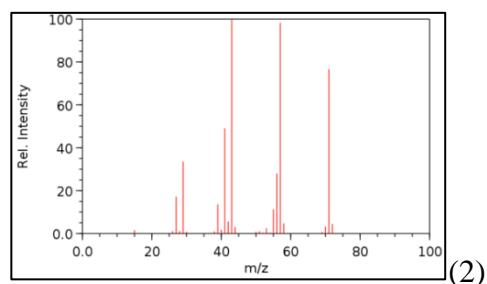
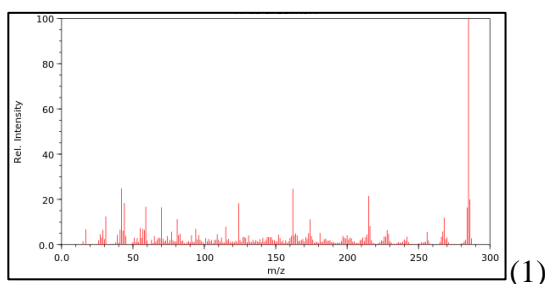
Premisa de bază este observarea modului în care radiația este împrăștiată sau absorbită de probă. În coliziunile inelastice între radiație și molecule, unele coliziuni produc vibrații caracteristice de diferite moduri, dependente de natura legăturii în sine, dar cu o frecvență vibrațională caracteristică. Spectrele FTIR ale (1) glicinei și (2) polistirenului sunt prezentate în continuare:



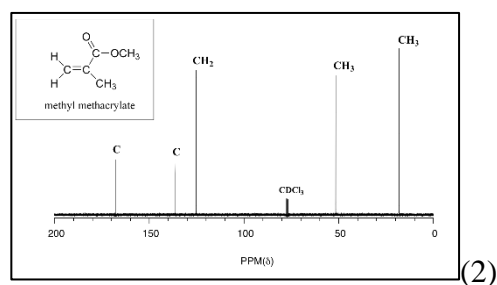
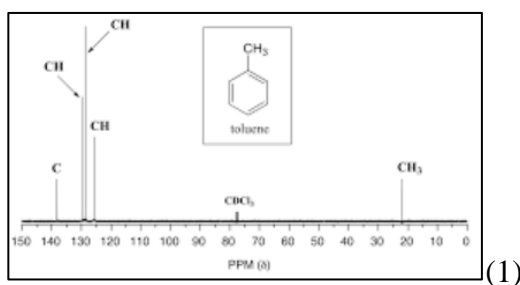
Foarte importantă în determinările FTIR este cunoașterea poziției semnalului caracteristic pentru fiecare grupare funcțională sau legătură chimică.

Legătura chimică	C-H	C-C	C=C	C≡C	C-O	C=O	C-Cl	O-H	N-H
Număr de undă (cm ⁻¹)	3000	1000	1640	2200	1100	1715	700	3500	3300

Spectrometria de masă (MS) este o tehnică analitică prin care se măsoară raportul masă/sarcină al ionilor. Rezultatele sunt de obicei prezentate ca o diagramă a intensității în funcție de raportul masă/sarcină. Aceste spectre sunt utilizate pentru a determina semnătura elementară sau izotopică a unei probe, a maselor particulelor și a moleculelor și pentru a elucida identitatea sau structura chimică a moleculelor și a altor compuși chimici. Spectrele de masă ale (1) morfinei și (2) 2,2-dimetil-butanului sunt prezentate în continuare.

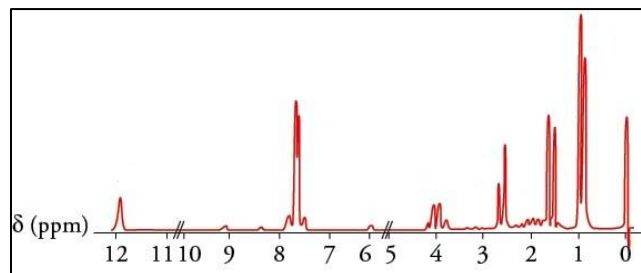
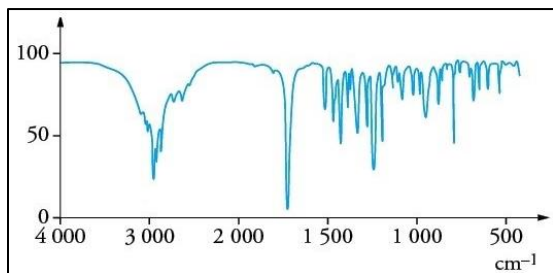


RMN reprezintă prescurtarea utilizată pentru rezonanța magnetică nucleară. Un instrument RMN permite analiza structurii moleculare a unei probe prin observarea și măsurarea interacțiunii de tip spin nuclear atunci când proba este plasată într-un câmp magnetic puternic. Pentru analiza structurii moleculare la nivel atomic, pot fi utilizate microscopie electronice și difracția cu raze X, dar RMN are ca avantaje faptul că măsurătorile sunt nedistructive și că este necesară o pregătire mai scăzută a probei. Spectrele ¹³C-RMN ale (1) toluenului și (2) metil-metacrilatului sunt prezentate în continuare.



Aplicație

Identificați o substanță medicamentoasă necunoscută pe baza spectrului FTIR, a spectrului RMN și a informațiilor suplimentare.

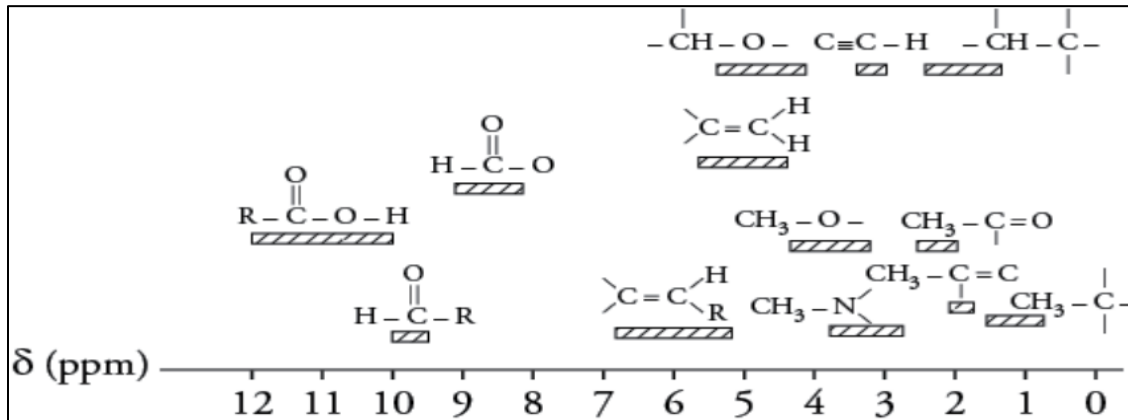


Masa moleculară: 206,28
 Timp de înjumătățire: 1,8-2 ore

Metabolizare: hepatică
 Excretat: urinar

Rezolvare

Legătura	Număr de undă (cm ⁻¹)
O-H	3650-3580
O-H carboxilic	3300-3200
C-H	3100-2900
C-C aromatic	1600-1500
C-O carboxilic	1725-1700



În concluzie, substanța analizată este acidul 2-(4-izobutil-fenil)propanoic (ibuprofenul).

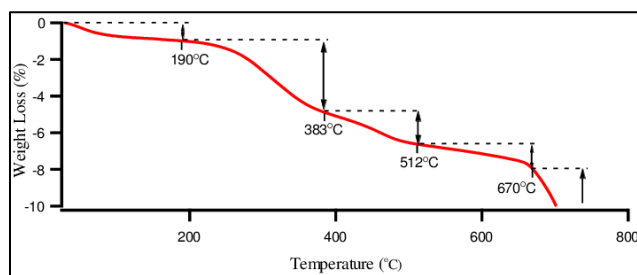
24. Identificarea picurilor unei termograme

Analiza termică se referă la o serie de tehnici în care o proprietate a unei probe este măsurată continuu în timp ce proba trece printr-un program de încălzire-răcire prestabilit. Printre cele mai frecvente tehnici de analiză termică se numără analiza termogravimetrică (TA) și calorimetria cu scanare diferențială (DSC).

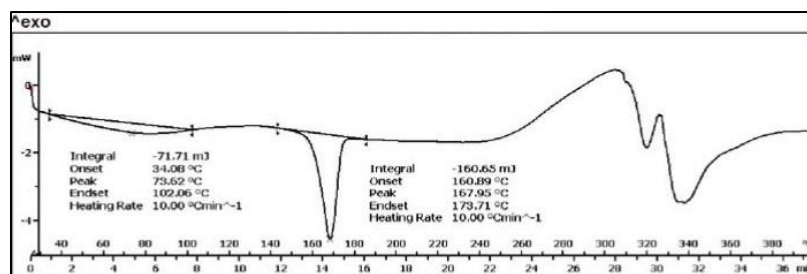
În TA se înregistrează pierderea de masă în funcție de creșterea temperaturii probei. Instrumentele folosesc o balanță de precizie, un cuptor programabil și un înregistrator, în timp ce aparatura modernă, ce tinde să fie tot mai automatizată, include software pentru prelucrarea datelor. În plus, proba este supusă încălzirii în diverse medii - oxidative (aer, oxigen) sau inerte (azot, argon).

Într-un experiment DSC, diferența de energie a probei față de un o referință (un creuzet gol) este măsurată în timp ce acestea sunt supuse unui program de temperatură controlat. DSC necesită două celule echipate cu termocuple, un cuptor programabil, un înregistrator și un controler de gaz. Automatizarea este chiar mai extinsă decât în TA datorită naturii mai complicate a instrumentației și calculelor.

O curbă de analiză termică este interpretată prin raportarea valorilor proprietății măsurate față de temperatura la care proba trece prin diverse procese chimice și fizice. În TA, pierderea de masă se poate datora unor procese precum volatilizarea lichidelor, descompunerea probei și degajarea unor gaze. Debutul volatilizării are loc la punctul de fierbere al lichidului. Reziduul rămas la temperatură ridicată reprezintă procentul de conținut de cenușă al probei. Figura următoare prezintă ca exemplu curba TA a carbonatului de calciu.



În DSC, diferența de energie măsurată corespunde conținutului de căldură (entalpie) sau căldurii specifice probei. În DSC regăsim procese endoterme, cum ar fi topirea, vaporizarea și sublimarea sau exoterme, cum ar fi degradarea oxidativă. De asemenea, este utilizat pentru a determina temperatura de tranziție vitroasă a polimerilor.



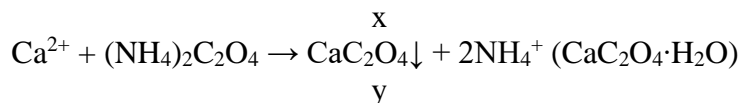
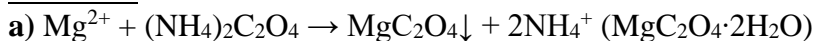
Lichidele și solidele pot fi analizate prin ambele metode de analiză termică. Analiza termică poate fi utilizată pentru a caracteriza proprietățile fizice și chimice ale unui sistem în condiții care simulează aplicațiile din lumea reală.

Aplicație

O probă cu volumul de 30 mL, care conține ioni de magneziu și calciu, se diluează la 100 mL și se tratează cu soluție de oxalat de amoniu în exces. După separarea și uscarea precipitatului, se obține o masă de solid reprezentând un amestec de oxalate de Mg dihidrat și oxalat de Ca monohidrat. Știind că în intervalul de temperatură 90-210 °C, are loc o pierdere de masă de 16,364 %, în intervalul 250-550 °C are loc eliminarea CO și CO₂ din componența oxalatului de Mg, respectiv eliminarea CO din componența oxalatului de Ca, iar în intervalul 650-850 °C are loc eliminarea CO₂ din sarea de Ca obținută în etapa precedentă, masa rezidului final obținut din descompunerea celor doi oxalați este 0,456 g, se cere:

- să se calculeze volumul de gaze (mL) în condiții normale obținut în intervalul 250-850 °C, știind că descompunerile s-au realizat cu un randament de 100 %;
 - să se calculeze masa de solid obținut după precipitarea cu oxalat de amoniu;
 - să se calculeze concentrațiile inițiale a celor doi cationi metalici;
 - să se traseze curbele termoanalitice pentru amestecul analizat.
- Se cunosc: $A_{Ca} = 40$, $A_{Mg} = 24$, $A_C = 12$, $A_O = 16$, $A_H = 1$.

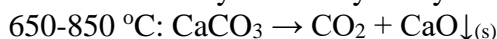
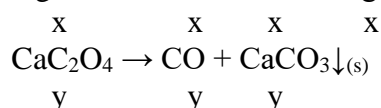
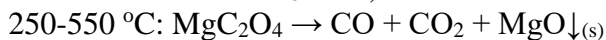
Rezolvare



$$x = \text{nr moli MgC}_2\text{O}_4 \Rightarrow v_{\text{H}_2\text{O}} = 2x$$

$$y = \text{nr moli CaC}_2\text{O}_4 \Rightarrow v_{\text{H}_2\text{O}} = y$$

$$90\text{-}210\text{ }^\circ\text{C: } \Delta m = m_{\text{H}_2\text{O}} = 16,364\%$$



$$m_r = 0,456\text{ g} = m_{\text{MgO}} + m_{\text{CaO}} = x \cdot M_{\text{MgO}} + y \cdot M_{\text{CaO}} \Rightarrow 0,456 = 40x + 56y \quad (\text{Ec. 1})$$

$$m_{\text{init}} = x \cdot M_{\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + y \cdot M_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 148x + 146y$$

$$100\text{ g m\u00e9lange} \dots\dots\dots 16,364\text{ g H}_2\text{O}$$

$$(148x + 146y)\text{ g} \dots\dots\dots (2x + y) \cdot 18\text{ g H}_2\text{O}$$

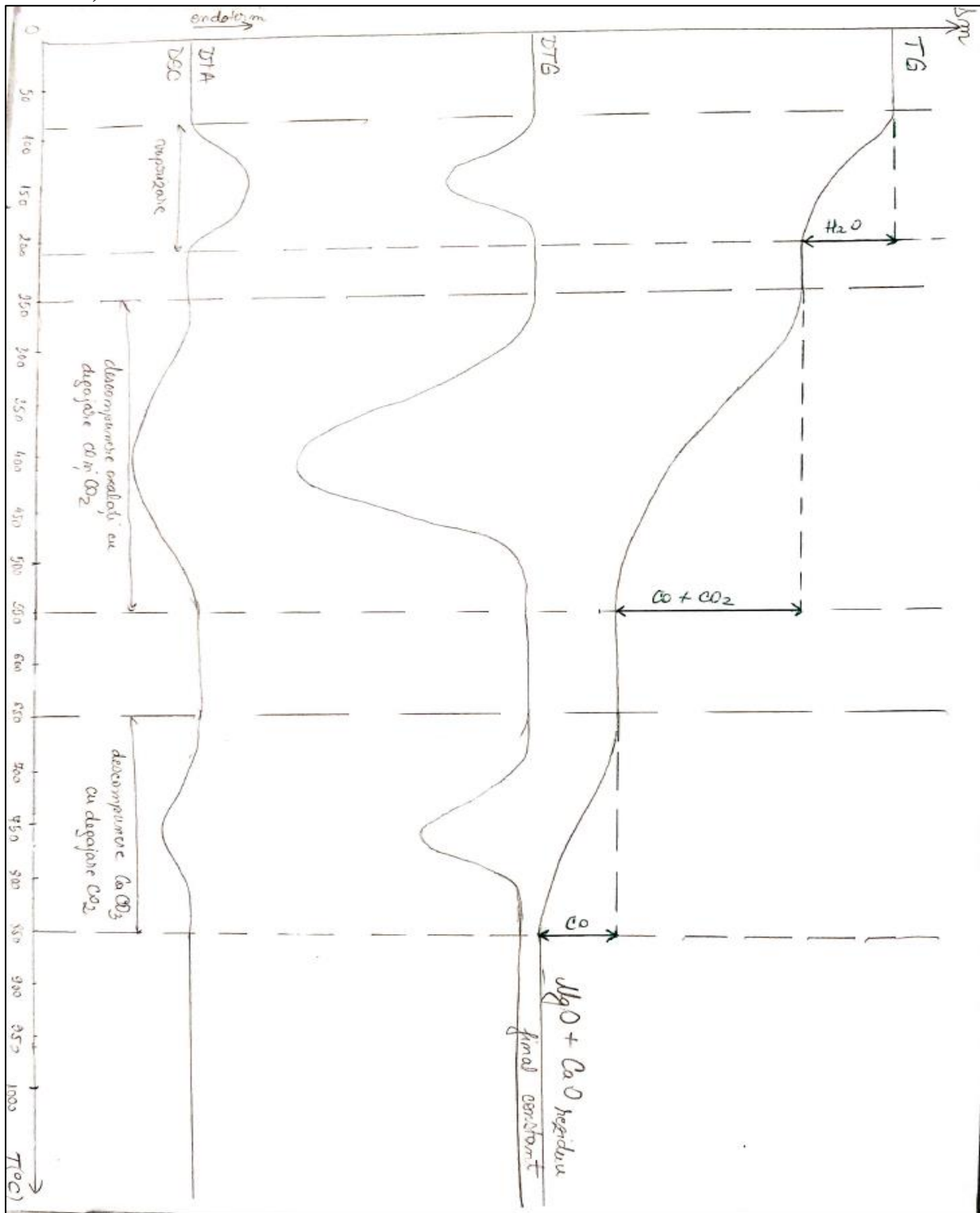
$$\Rightarrow y = 2x. \text{ Utiliz\u00e2nd Ec. 1} \quad x = 0,003\text{ mol\u00e0} \text{ \u0219i } y = 0,006\text{ moli}$$

$$v_{\text{gaz}}(250\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}) = 2x + 2y = 0,018\text{ moli} \Rightarrow V_{\text{gaz}} = 0,4032\text{ L} = 403,2\text{ mL}$$

$$\text{b) } v_{\text{pp}} = x + y \Rightarrow m_{\text{pp}} = 0,003 \cdot 148 + 0,006 \cdot 146 = 1,32\text{ g}$$

c) $c_{Mg^{2+}} = v_{Mg^{2+}} / V = 0,003 / 30 \cdot 10^{-3} = 0,1M$
 $c_{Ca^{2+}} = v_{Ca^{2+}} / V = 0,006 / 30 \cdot 10^{-3} = 0,2M$

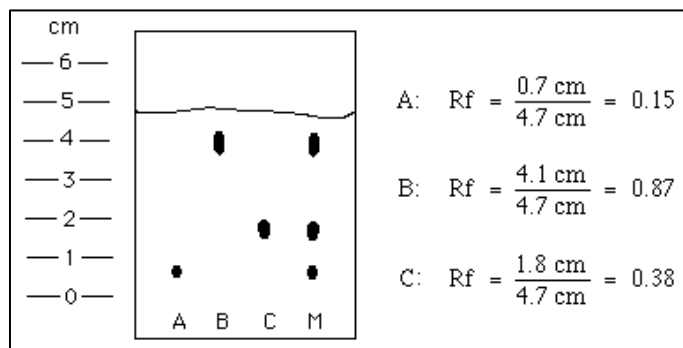
d)



25. Separarea componentelor unui amestec prin cromatografie în strat subțire

Cromatografia în strat subțire (CSS sau TLC) sau pe hârtie este o metodă ieftină de separare a substanțelor chimice dizolvate folosind vitezele diferite de migrare ale componentelor unui amestec. Este considerată o metodă analitică ce utilizează cantități foarte mici de probă și a fost descoperită de Synge și Martin în anul 1943. Ca principiu, poate fi cromatografie de partiție sau cromatografie de adsorbție: de partiție, deoarece substanțele sunt împărțite (distribuite) în faza lichidă pe baza diferențelor dintre afinitatea lor față de solvenții utilizați sub acțiunea capilară a porilor din hârtie, respectiv adsorbție între faza solidă și lichidă.

În cazul cromatografiei pe hârtie / în strat subțire, cuantificarea interacțiunii dintre compusul de interes (analitul) și cele două faze (mobilă și staționară) se realizează prin calcularea factorului de retenție, notat uzual R_f . Valoarea R_f este calculată pentru fiecare component al amestecului, ca raport între distanța la care a migrat pe placa cromatografică analitul și distanța totală parcursă de solvent (frontul de solvent), conform modelului următor:



Valorile R_f pot fi utilizate în scopul identificării unor compuși prezenți într-un amestec, prin analiza comparativă față de compuși etalon (puri).

Pentru analiza cromatografică a unor coloranți organici utilizați ca indicatori acido-bazici, se folosesc:

- plăcuțe cromatografice Merck cu fază staționară Silicagel 60 F₂₅₄ de dimensiune 5x10 cm;
- fază mobilă: n-butanol saturat cu soluție apoasă de amoniac (pregătită anterior prin agitarea a 100 mL n-butanol cu 100 mL soluție apoasă obținută din 8 mL soluție NH₃ 18M și 92 mL apă distilată);
- tanc de dezvoltare (un recipient de sticlă) cu capac ermetic, ce conține un volum de 5-10 mL fază mobilă introdusă anterior, în vederea saturării atmosferei în vaporii eluentului;
- soluții etalon etanolice de: albastru de bromfenol, metiloranj, roșu de metil, cristal violet, albastru de bromtimol și roșu de Congo;
- capilare pentru aplicarea spoturilor cromatografice;
- riglă transparentă și creion „clasic” cu vârf rotunjit (nu creion mecanic);
- etuvă (pentru uscarea plăcii cromatografice după eluare, încălzită la 75 °C).

Mod de lucru

!!!! Placa cromatografică nu se atinge cu mâna pe suprafață, ci doar pe lateral și eventual deasupra liniei de front.

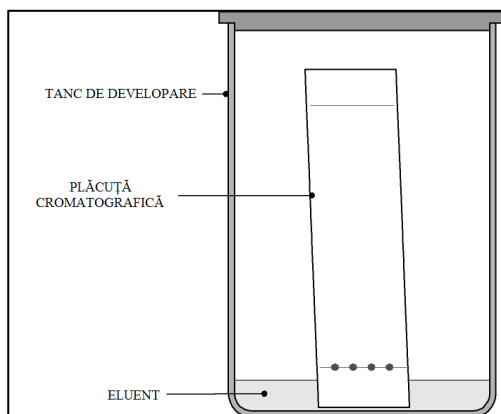
1. Se introduc în tancul de dezvoltare 15 mL eluent, se închide recipientul și se așteaptă 20-30 minute, în vederea saturării atmosferei cu vaporii eluentului. Dacă tancul de dezvoltare conține deja eluentul, timpul de așteptare nu mai este necesar.

2. Pe o plăcuță cromatografică se trasează cu creionul linia de start la ~1 cm față de marginea inferioară și linia de front (la ~1 cm față de marginea superioară a plăcuței).

3. Pe linia de start se stabilește poziția spoturilor, astfel încât acestea să fie plasate echidistant inclusiv față de margine; sub fiecare loc marcat pentru spot, se notează codurile probelor, cu cifre de la 1 la 6, respectiv Pr, conform tabelului de mai jos.

4. Spoturile se plasează cu ajutorul unor capilare, perpendicular pe plăcuța cromatografică, în locurile marcate anterior cu creion, astfel încât diametrul spotului să fie maxim 2 mm (aproximativ volumul conținut de $\frac{1}{4}$ din capilar).

5. Se așteaptă 2-3 minute pentru uscarea spoturilor, după care plăcuța cromatografică se introduce în tancul de dezvoltare fie cu ajutorul unei pensete, fie direct, ținând plăcuța de margini, în zona superioară, deasupra liniei frontului. Este absolut necesar ca nivelul eluentului să fie inferior liniei de start!



6. Se închide tancul de dezvoltare cu ajutorul capacului filetat, după care se urmărește migrarea fazei mobile pe placă, până când frontul solventului ajunge la linia trasată anterior.

7. Se scoate placa cromatografică din tancul de eluare și se introduce în etuvă până la uscarea completă a acesteia.

8. Se determină valorile a și b pentru fiecare spot și se calculează factorii de retenție, respectiv se completează datele din tabelul de mai sus, discutând puritatea etaloanelor și conținutul probelor de analizat din punct de vedere calitativ.

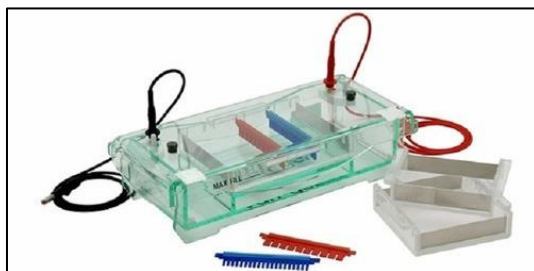
Cod probă	Analit	Număr spoturi după eluare	Pur (da/nu)	a (mm)	b (mm)	R_f a / b	Observații
1	Albastru de bromfenol						
2	Metiloranj						
3	Roșu de metil						
4	Cristal violet						
5	Albastru de bromtimol						
6	Roșu de congo						
Pr	Amestec de indicatori						
<p> Timp de dezvoltare (min):</p> <p> În concluzie, amestecul de indicatori (Pr) conține:</p>							

26. Electroforeza unui amestec de substanțe active

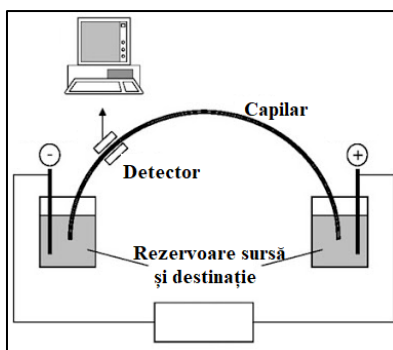
Electroforeza este o tehnică de laborator folosită pentru a separa moleculele de ADN, ARN sau proteine, pe baza mărimii și sarcinii electrice a acestora. Un curent electric este utilizat pentru a facilita migrarea moleculelor printr-un gel pentru o mai ușoară separare. Porii gelului funcționează ca o sită, permițând moleculelor mai mici să se miște mai repede decât moleculele mari. Condițiile utilizate în timpul electroforezei pot fi ajustate pentru a separa molecule într-un interval de mărimi dorit.

Electroforeza este foarte utilizată pe scară largă în aplicații foarte variate: de la criminalistică pentru determinarea identității indivizilor care ar fi putut fi implicați într-o infracțiune, prin verificarea modelului ADN cu cele aflate în baze de date și până la studii genetice prin care s-a secvențiat genomul uman folosind electroforeza capilară pentru separarea ADN-ului în bucăți mai scurte și apoi rularea acestora pe geluri electroforetice. De asemenea, electroforeza este foarte importantă în cercetarea proteinelor și a mutațiilor genetice, deoarece atunci când proteinele sau ADN-ul sunt modificate, apar pe un gel de electroforeză diferite față de normal, permițând astfel multe teste de diagnostic (spunem că este o tehnică folosită frecvent în domeniul diagnosticărilor clinice și al criminalisticii).

Electroforeza se realizează de obicei într-un instrument care arată ca o cutie ce are o încărcare pozitivă la un capăt și o încărcare negativă la celălalt. Și așa cum știm din fizică, atunci când pui o specie încărcată într-un mediu de genul acesta, speciile negative migrează spre sarcina pozitivă și invers. În privința proteinelor dintr-un gel, cu cât este mai mare molecula, cu atât va fi mai scurtă migrarea, astfel că proteinele mici vor ajunge în partea de jos a gelului, deoarece acestea au migrat cel mai mult, iar cele mai mari vor ajunge să rămână în vârf. În cazul ADN-ului (o moleculă foarte lungă) este necesară fracționarea lui folosind enzime de inscripție, care mărunțesc ADN-ul în bucăți mai ușor de gestionat într-un mod reproductibil. Și apoi acele bucăți, în funcție de cât de mari sunt, migrează mai mult sau mai puțin în gel.



În electroforeza capilară (CE), mediul conducător este păstrat în interiorul unui tub capilar al cărui diametru interior este de obicei de 25-75 μm . Probele sunt introduse într-un capăt al tubului capilar. Pe măsură ce proba migrează prin capilar, componentele sale se separă și eluează în momente diferite. Când o componentă a probei migrează cu o viteză mai mică, componenta va fi păstrată mai mult în capilar și va avea un timp de retenție mai lung. Similar cu cromatografia, timpii de retenție pot fi folosiți pentru a identifica componentele și pentru a determina cantitatea de component care a fost în proba inițială. În electroforeza capilară, mișcarea ionilor prin capilar este condiționată de mobilitatea electroforetică a ionului.



Mobilitatea electroforetică (μ_e) descrie capacitatea unui component de a migra. Mobilitatea electroforetică (Ec. 1) a unei molecule într-un câmp electric aplicat este determinată de sarcina ei raportată la coeficientul de frecare (f) definit de legea lui Stokes (Ec. 2). Această valoare depinde de mărimea și forma moleculei, precum și de vâscozitatea solventului (η).

$$\mu_e = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad \text{Ec. 1}$$

$$f = 6\pi\eta r \quad \text{Ec. 2}$$

Viteza particulei într-un câmp electric este descrisă prin ecuația $v = \mu_e \cdot E$, unde E este câmpul electric aplicat.

O soluție de agaroză lichidă se folosește pentru a crea o gel pentru electroforeza unor fragmente ADN pe baza mărimii lor. Probele se plasează în godeurile gelului de agaroză la capătul negativ și apoi se aplică un curent determinând fragmentele să parcurgă o anumită distanță spre partea pozitivă prin gel, în funcție de mărimea lor. Rezultatele se calculează măsurând cât de departe au migrat prin gel, apoi se cartografiază pe un grafic logaritmic.

Se folosește un pieptene la capătul negativ pentru a crea godeuri care ar servi mai târziu ca loc pentru injectarea probei în gel. O dată solidificat, se acoperă gelul într-un tampon lichid și se lasă tava cu gel să răcească 24 ore, iar ulterior se injectează 5 tipuri de ADN: Lambda, BamHI, EcoRI, Hindi III și control (ADN nefragmentat). Se aplică un curent continuu de 75 V pentru aproximativ 15-20 minute, după care se oprește curentul, se îndepărtează gelul, se măsoară și observă migrațiile care au avut loc. Rezultatele se înregistrează într-un tabel de forma:

EcoRI		Hindi III	
Distanța, cm	Mărime (perechi de baze)	Distanța, cm	Mărime (perechi de baze)
1,55	2027		
2,00	2322		
2,30	4361		
2,70	6577		
3,20	9416		
3,60	23130		

Astfel, prin electroforeză se pot analiza probe de ADN furnizând multe date. Trebuie reținut faptul că anumiți componenți pot migra spre electrodul pozitiv, iar alții spre electrodul negativ; toate speciile tind spre sarcina electrică opusă celei pe care o poartă: prin urmare, speciile pozitive vor tinde spre negativ, și invers.

În electroforeză există riscul ca în timp, probele nesupravegheate să se îndrepte spre poli și să ajungă la capătul gelului. Dintre numeroasele greșeli ce se pot face, două au cu adevărat impact major asupra rezultatelor finale: calitatea ADN-ului utilizat respectiv creșterea concentrației agarozei în gel care conduce la scăderea dimensiunii porilor gelului solidificat, iar o dimensiune mică a porilor poate fi utilizată doar pentru a separa un amestec de molecule mai mici.

Bibliografie

- Alexeevski VE, Golț KR, Musakin PA. Analiza cantitativă. Ed. Tehnică, București, 1955.
- Alimarin PI, Frid LB. Microanaliza chimică cantitativă. Ed. Tehnică, București, 1962.
- Armeanu NV, Bucurenciu E, Vlăntoiu G. Chimie analitică. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1962.
- Bates RG. Determination of pH. Theory and practice. New York, 1973.
- Beck MT. Chemistry of Complex Equilibria, Princeton, 1969.
- Blok NI. Analiza chimică calitativă. Ed. Tehnică, București, 1955.
- Bold A, Bîlbă D. Analiza gravimetrică. Lucrări practice. Institutul Politehnic Iași, 1984.
- Bold A, Gaburici M. Analiza titrimetrică. Lucrări practice. Institutul Politehnic Iași, 1985.
- Borcan F, Borcan G, Bolcu C. Tipuri de probleme de chimie organică. Ed. Eurostampa, Timișoara, 2006.
- Borcan F, Pitulice L, Dascălu D, Chiriac V, Bolcu C, Isac D. Algoritmizare, modelare, experiment chimic – Chimie anorganică. Ed. Eurostampa, Timișoara, 2007.
- Borcan F, Andoni M. Aplicații pentru dezvoltarea abilităților de calcul chimic. Ed. Mirton, Timișoara, 2012.
- Buchman A, Marincescu M. Auxiliar curricular. MECT, București, 2008.
- Carac G, Gheorghita I. Chimie analitică - Instrumente și principii de bază. Ed. Fundației Universitare „Dunărea de Jos”, Galați, 2005.
- Cheng J, Zhang R, Liu Z, Li L, Zhao F, Xu S. RSC Advances 5, 2015.
- Chiriac V, Balea G, Chiriac V. Analiza chimică calitativă. Ed. Mirton Timișoara, 1995.
- Croitoru V. Lucrări practice de analiză cantitativă. Universitatea București, 1969.
- Croitoru V, Constantinescu DA. Aplicații și probleme de chimie analitică. Ed. Tehnică, București, 1979.
- Dorneanu V, Stan M. Chimie analitică. Lucrări practice. U.M.F. Iași, 1996.
- Driver JE. Qualitative chemical analysis. Hong Kong University Press, Hong Kong, 1988.
- Dușa S. Chimie analitică cantitativă. Lito U.M.F. Târgu-Mureș, 1994.
- Eliașevici MA. Spectroscopia atomică și moleculară. Ed. Academiei RSR, București, 1966.
- Feigl F. Spot tests in anorganic analysis. New York, 1972.
- Fișel S, Bold A, Mocanu R, Sârghie I. Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973.
- Gillet S. Cours de chimie analytique et caracterisation des materiaux, Haute Ecole-Charlemagne-Communaute Francaise, Liege, 2016.
- Gocan S, Hodișan T, Nașcu H. Metode analitice de separare. Universitatea Cluj-Napoca, 1981.
- Grant DW. Gas-liquid cromatografy. New York, 1971.
- Harris DC. Quantitative chemical analysis. WH Freeman and co., New York, 2007.
- Hoang VD. Advances in titration techniques. InTech Open, Rijeka, 2017.

- Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. Longman Sci Tech, New York, 1989.
- Jercan E. Metode de separare în chimia analitică. Ed. Tehnică, București, 1983.
- Julean I, Rotărescu A. Chimie analitică. Ed. Mirton, Timișoara, 1997.
- Julean I, Tița D, Oprescu D, Buliga E, Unc R. Îndrumător pentru lucrări practice de chimie analitică și analiză instrumentală. Partea I, Lito I. P. Timișoara, 1983.
- Kekedy L. Chimie analitică calitativă. Scrisul românesc, Craiova, 1982.
- Kekedy L, Muzsnay Cs. Caiet de lucrări practice de chimie analitică calitativă. Cluj-Napoca, 1981.
- Korenman MI. Microanaliza chimică cantitativă. Ed. Tehnică, București, 1951.
- Lealikov I. Metode fizico-chimice de analiză. Ed. Didactică și pedagogică, București, 1963.
- Ledeți A. Chimie analitică calitativă. Ed. Mirton, Timișoara, 2016.
- Ledeți A. Chimie analitică cantitativă. Ed. Mirton, Timișoara, 2016.
- Ledeți A, Axente C, Cîrcioban D, Ledeți I, Borcan F. Chimie analytique quantitative. Ed. Mirton, Timișoara, 2018.
- Ledeți A, Cîrcioban D, Ledeți I. Bazele practice ale analizei chimice calitative. Ed. Mirton, Timișoara, 2018.
- Ledeți A, Axente C. Chimie analytique qualitative. Ed. Mirton, Timișoara, 2018.
- Liteanu C, Hopârtean E. Chimie analitică cantitativă. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.
- Luca C. pH-ul și aplicațiile lui. Ed. Tehnică, București, 1964.
- Lurie Y. Îndreptar de chimie analitică. Ed. Tehnică, București, 1970.
- Macarovici CGh. Analiza chimică cantitativă anorganică. Ed. Academiei RSR, București, 1979.
- Macarovici C. Chimie analitică cantitativă. Gravimetria. Ed. Tehnică, București, 1959.
- Makkay F, Cormos DC. Lucrări practice de analiză chimică cantitativă. Universitatea Cluj-Napoca, 1989.
- McNuir HM, Bonelli EJ. Basic gas cromatografy, California, 1969.
- Mitrănescu M. Curs de chimie analitică cantitativă. Institutul Politehnic Timișoara, 1972.
- Nașcu H. Metode și Tehnici de analiză instrumentală. Ed. U.T.PRES, Cluj-Napoca, 2003.
- Nașcu HI, Jantschi L. Chimie analitică și instrumentală. Ed. Academic Press & Academic direct, București, 2006.
- Nedeia C. Chimie analitică. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.
- Negoiu D. Tratat de chimie anorganică. Ed. Tehnică, București, 1972.
- Nenișescu CD. Chimie generală. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973.
- Nenișescu CD. Chimie organică, vol. I și II. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.
- Novak J. Quantitative analisis by gas cromatografy. New York, 1975.
- Oprescu D, Chiriac V. Titrimetrie chimică. Ed. Mirton, Timișoara, 1998.
- Oprescu D, Ștefănescu M, Stoia M, Muntean C. Analiză chimică cantitativă. Principii și aplicații. Ed. Politehnică, Timișoara, 2002.
- Pietrzyk DJ, Frank CW. Chimie analitică. Ed. Tehnică, București, 1989.

- Pogany I, Banciu M. Metode fizice în chimia organică. Ed. Științifică, București, 1972.
- Popa Gr, Moldoveanu S. Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici. Ed. Tehnică, București, 1969.
- Popa Gr, Croitoru V. Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.
- Popa Gr, Moldoveanu S. Reactivii organici în chimia analitică. Ed. Academiei RSR, București, 1976.
- Rădulescu Gh, Moise MI, Ceteanu I. Chimie analitică calitativă. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1997.
- Ringbom A. Complexation in analytical chemistry. New York, 1963.
- Ripan R, Popper E. Tratat de chimie calitativă. Ed. de stat, Cluj, 1950.
- Savencu S, Bordea A, Linde J, Luca A. Chimie analitică calitativă. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1963.
- Svehla G. Vogel's textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis. Longman Sci Tech, London, 1979.
- Talbot HP. An introductory course of quantitative chemical analysis. OKFN, India, 2009.
- Teodorescu NN. Lucrări practice de analiză cantitativă (gravimetria și volumetria). București, 1968.
- Tița D. Chimie analitică cantitativă. Gravimetria. Ed. Mirton, Timișoara, 1998.
- Tița D, Vlaia V, Tița B. Chimie analitică cantitativă. Lucrări practice. Ed. Mirton, Timișoara, 2001.
- Vlascici D, Ilca A. Chimie analitică cantitativă. Lucrări practice, Vol. I. Ed. Mirton, Timișoara, 1999.
- Walton AG. The formation and properties of precipitates. New York, 1967.