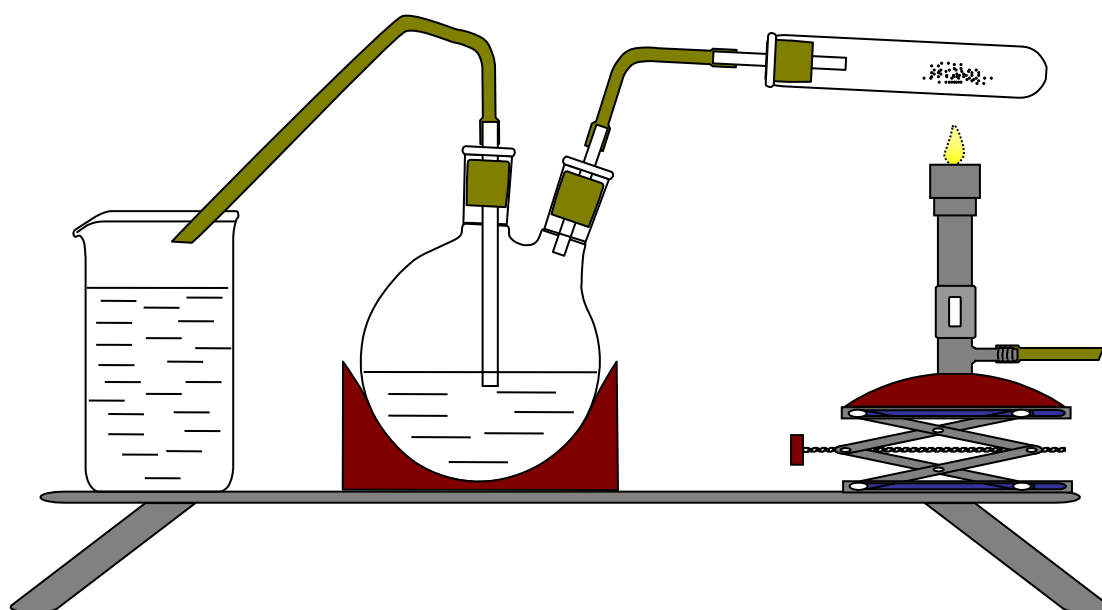
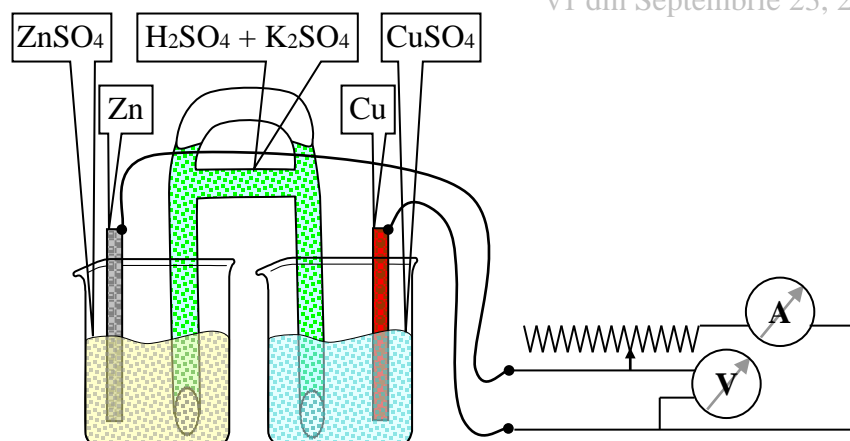


# Activități de laborator de chimie generală

**Liviu C. BOLUNDUȚ**  
**Lorentz JĂNTSCHI**  
**Sorana D. BOLBOACĂ**

v1 din Septembrie 23, 2015



**ISBN 978-606-93534-2-4**  
**AcademicDirect**  
**Cluj-Napoca**  
**2015**

## Introducere

Volumul de față este prima ediție a unui nou plan (cel mai probabil va fi revizuit scurt, după primul an de operare) de a efectua laboratoarele de Chimie Generală și se adresează în special studenților care studiază disciplina de Chimie într-un singur semestru. Activitățile care se desfășoară în laborator sunt proiectate special pentru a fi efectuate de către studenții de la următoarele specializări: Robotică, Inginerie Industrială, Inginerie Economică Industrială și Autovehicule Rutiere.

Septembrie 23, 2015

## Cuprins

Sticlărie de laborator .....	2
Balanța Analitică .....	8
Măsurători de laborator .....	12
Studiul difuziei în stare gazoasă și al vitezelor moleculare .....	28
Obținerea oxigenului: studiul legilor gazelor .....	36
Analiza calitativă a metalelor și a aliajelor acestora.....	44
Studiul reacțiilor chimice .....	52
Analiza apelor.....	65
Studiul procesului de coroziune prin metoda gravimetrică și volumetrică .....	75
Protecția împotriva coroziunii prin electrodepunere (nichelare).....	82
Producerea curentului electric. Pile electrochimice .....	87
Reguli de protecție a muncii în laboratorul de Chimie .....	93
Obligațiile studenților pentru a efectua laboratoare de chimie .....	99
Bibliografie .....	101

# Sticlărie de laborator

## Introducere

Acest capitol este o introducere în vederea acomodării studentului cu sticlăria din laboratorul de chimie. Alte referințe bibliografice [1], [2], [3], [4], și [5].

## Eprubete si baloane uzuale

Eprubeta este o piesă comună a sticlăriei de laborator constând într-o lungime de deget (cu dimensiuni variabile, lărgime între 10 și 20 mm iar lungime între 50 și 200 mm) din sticlă sau plastic transparent, deschisă la capătul superior.

Eprubetele sunt utilizate pe scară largă de chimiști pentru a depozita, a amesteca sau încălzi mici cantități de reactivi chimici solizi sau lichizi, în special pentru experimente cantitative sau teste. Baza lor rotundă și porțiunile drepte minimizează pierderea de masă în timpul transvazării substanțelor, le face ușor de curățat și permite o monitorizare eficientă a conținutului. Gâtul lung și îngust încetinește răspândirea vaporilor și a gazelor în mediul înconjurător.

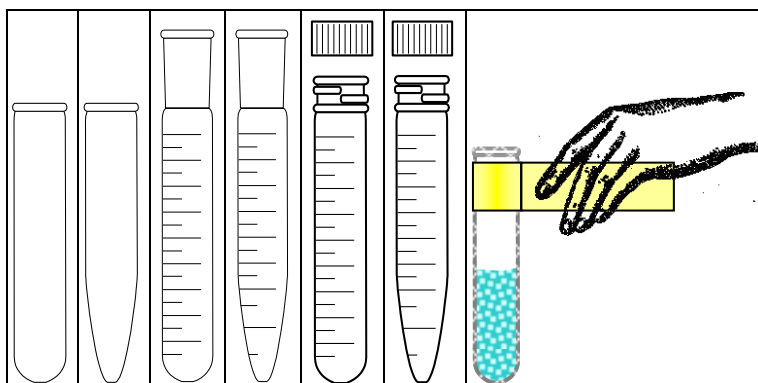


Figura 1. Diverse tipuri de eprubete. Manipularea acestora cu un manșon de hârtie.

La manipularea eprubetelor se vor avea în vedere următoarele (vezi figura 1):

- ÷ Eprubetele servesc la efectuarea unor reacții chimice de testare (în cantități mici);
- ÷ Au formă cilindrică, sunt închise la un capăt și pot fi gradate;
- ÷ De obicei se toarnă conținut până, la jumătate din lungimea lor;
- ÷ La încălzire se manipulează cu ajutorul unui manșon de hârtie;
- ÷ Conținutul acestora este amestecat prin agitare;
- ÷ Este de evitat expunerea părții deschise a eprubetei către propria persoană sau către cele din jur;
- ÷ La încălzire este de preferat înclinarea ușoară a acestora pentru a evita degajarea bruscă a vaporilor;

Baloanele de laborator sunt vase (recipiente) care în laborator sunt menționate simplu ca și baloane. Acestea se prezintă într-o gamă largă de forme și dimensiuni specifice volumului de soluție pe care îl pot stoca în unități metrice cum ar fi mililitrul (mL) sau litrul (L). De obicei baloanele sunt din sticlă dar pot fi și din plastic.

Baloanele sunt utilizate la prepararea soluțiilor, pentru stocare, colectare sau uneori pentru măsurători volumetrice a probelor, soluțiilor sau a reactivilor chimici lichizi. Alte aplicații ale acestora includ efectuarea de reacții chimice sau a altor procese cum ar fi amestecarea, încălzirea, răcirea, dizolvarea, precipitarea, fierberea (în cazul distilării) sau analiza soluțiilor.

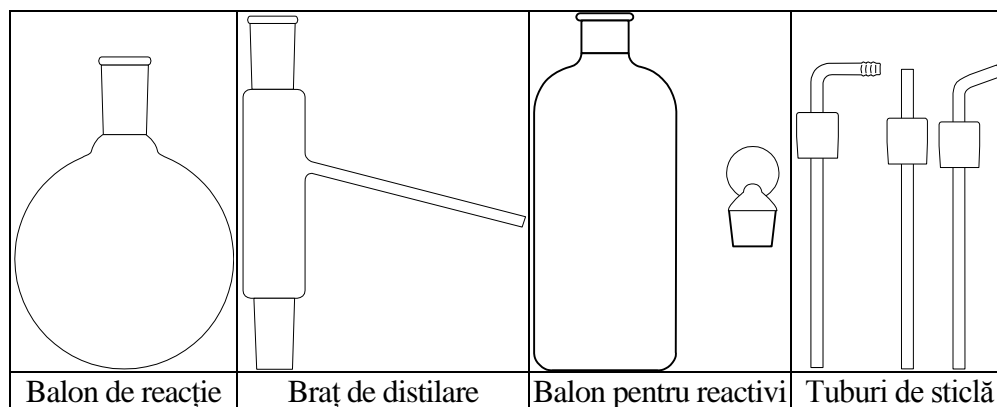


Figura 2. Balon de reacție, braț de distilare, balon pentru reactivi și tuburi de sticlă.

Baloanele de reacție (vezi figura 2) sunt de obicei de formă sferică (ex. balonul cu fund rotund) cu gât, la capătul căruia sticla este rodată pentru a asigura o conexiune rapidă și etanșă la restul instalației (cum ar fi un refrigerent de refluxare sau o pâlnie picurătoare). Acestea sunt confecționate din sticlă groasă și pot suporta diferențe mari de presiune, utilizându-se atât pentru reacții sub vid cât și la presiune uneori chiar simultan. Gama largă de baloane include și baloane cu gâturi multiple (pot astfel avea două până la cinci gâturi, sau mai rar șase, fiecare având conexiune cu sticlă rodată), folosite la reacții mai complexe care necesită controlul și amestecarea mai multor reactivi chimici. Alt tip de baloane sunt baloanele Schlenk, de tip sferic cu un gât cu sticlă rodată și un tub lateral cu robinet de vacuum. Tubul lateral cu robinet facilitează conectarea balonului la o linie de vid sau azot, și realizarea reacției în atmosferă de azot sau sub vid.

Baloanele de distilare (vezi figura 2) sunt destinate să conțină atât amestecuri supuse procesului de distilare, cât și produșii colectați în urma acestui proces. Acestea se pot întâlni în diverse forme. La fel ca și baloanele de reacție și acestea de obicei sunt cu un singur gât îngust cu sticlă rodată, fiind confecționate din sticlă mai subțire pentru a fi mai ușor de încălzit. O alternativă este folosirea brațelor de distilare (vezi figura 2).

Baloanele pentru reactivi (Sticlele de reactivi) (vezi figura 2) sunt de obicei baloane cu fund plat, care pot fi puse cu ușurință pe masă sau depozitate în dulap. Acestea nu pot rezista diferențelor mari de presiune sau temperatură, din cauza tensiunilor care apar datorită formei acestora, fiind astfel confecționate din sticlă mai slabă decât baloanele de reacție. Anumite tipuri sunt livrate cu un dop rodat iar altele prezintă un gât cu filet fiind închise cu un capac corespunzător. Tuburile de sticlă (vezi figura 2) trebuie să fie conectate la un balon atunci când curge un flux de gaze sau lichide și este necesar să fie controlate la o anumită presiune.

Paharul Erlenmeyer (vezi figura 3) a fost introdus în 1861 de către chimistul german Emil

Erlenmeyer (1825 -1909) și are o formă conică , de obicei completat de un gât cu sticlă rotată.

Balonul (Vasul) Dewar (vezi figura 3) a fost introdus în 1892 de către chimistul scoțian Sir James Dewar (1842 - 1923) și este un balon cu perete dublu, între pereți fiind aproape vid. Acesta se întâlnește într-o gamă largă de forme și dimensiuni unele fiind ca niște tuburi mari iar altele ca și baloanele obișnuite.

Baloanele de evaporare (vezi figura 3) sunt în formă de pară cu mufă sau flanșă fiind confecționate pentru a fi utilizate la rotavapor.

Pâlniile de separare (vezi figura 3) sunt utilizate în extracțiile lichid-lichid pentru a separa componenții unui amestec în două faze de solvenți nemișcibili cu polarități diferite (de obicei una dintre faze este apoasă iar cealaltă un solvent organic nepolar lipofil ca eter, MTBE, diclormetan, cloroform sau acetat de etil).

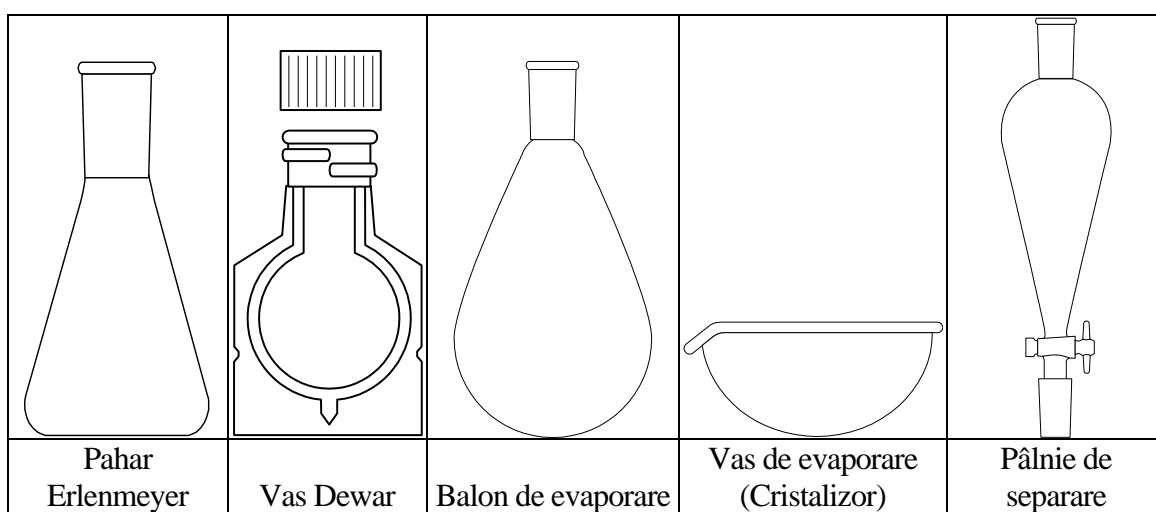


Figura 3. Pahar Erlenmeyer, Vas Dewar, balon de evaporare și cristalizor, pâlnie de separare

Baloanele de filtrare (baloane de vid sau cu tub lateral) (vezi figura 4) se utilizează împreună cu pâlnia Büchner (vezi figura 4), dispozitivul de producere a vidului (vezi figura 4), montate la un robinet de apă (vezi figura 4) pentru a separa precipitatele de lichide (soluții) (folosind de asemenea hârtie de filtru).

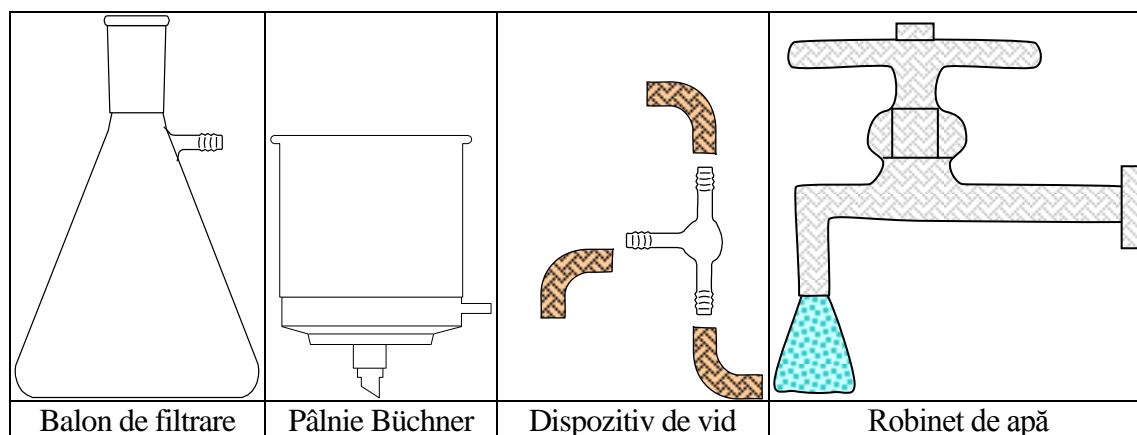


Figura 4. Balon de filtrare, pâlnie Büchner, dispozitiv pentru vid, robinet de apă

Balonul de filtrare este un balon cu pereții groși, asemănător cu paharul Erlenmeyer cu un tub

lateral scurt, de sticlă cu o proeminență pentru montarea furtunului situată cam la un inch de la gât. Tubul scurt și proeminența se comportă efectiv ca un adaptor pe care se poate monta (potrivi) capătul subțire al unui furtun flexibil pentru a conecta balonul la dispozitivul de vid. Celălalt capăt al furtunului se poate conecta la o sursă de vid cum ar fi un aspirator, o pompă de vid sau vid. Acest lucru se realizează de preferat cu ajutorul unei capcane care este proiectată pentru a preveni aspirarea apei din aspirator în balon.

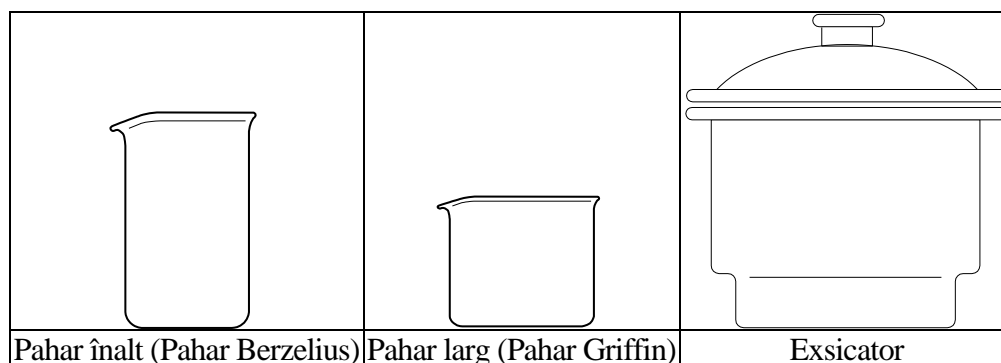


Figura 5. Pahare (Berzelius și Griffin) și exsicator

Paharul (vezi figura 5) este un simplu container pentru agitarea, amestecarea sau încălzirea unor lichide utilizate în laborator. Paharele sunt în general de formă cilindrică cu un fund plat. Forma joasă cu cioc a fost concepută de către John Joseph Griffin și prin urmare este uneori numit pahar Griffin. Forma înaltă a paharelor (au de obicei înălțimea egală cu dublul diametrului) a fost concepută de către Jöns Jacob Berzelius și prin urmare uneori se numesc pahare Berzelius fiind cele mai utilizate în cazul titrării.

Exsicatoarele (vezi figura 5) sunt incinte sigilabile care conțin substanțe ce absorb apa (desicanti) și sunt folosite la păstrarea elementelor sensibile la umiditate (cum ar fi hârtia de  $\text{CoCl}_2$ ) pentru o utilizare ulterioară. O utilizare comună a exsicatoarelor este de a proteja reactivii chimici care sunt higroscopici sau care reacționează cu vaporii de apă din umiditate.

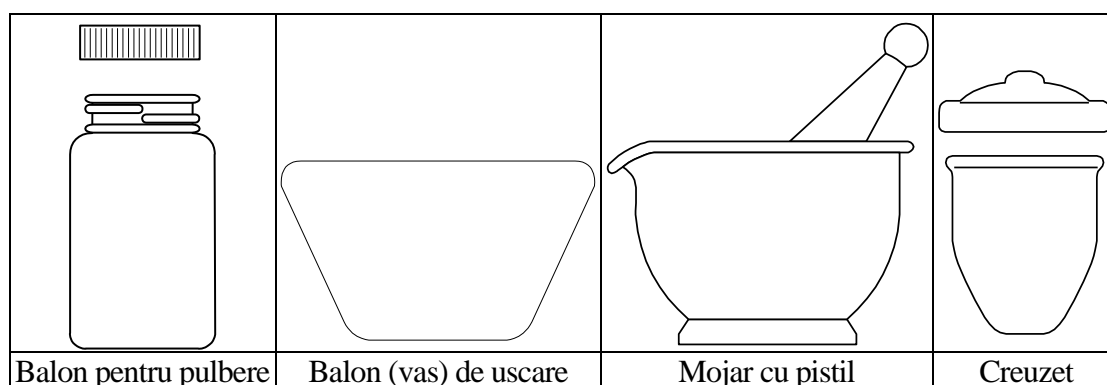


Figura 6. Aparatură de laborator din sticlă sau porțelan, utilizată pentru substanțe solide

Baloanele pentru pulbere (vezi figura 6) sunt folosite la păstrarea sau uscarea substanțelor sub formă de pulbere, mojarul cu pistil (vezi figura 6) este utilizat la mărunțirea cristalelor în timp ce creuzetul (vezi figura 6) se folosește la încălzirea și uscarea substanțelor solide.

## Sticlărie volumetrică. Baloane cotate

Baloanele volumetrice sunt folosite la pregătirea lichidelor unde este necesară o precizie mare de volum.

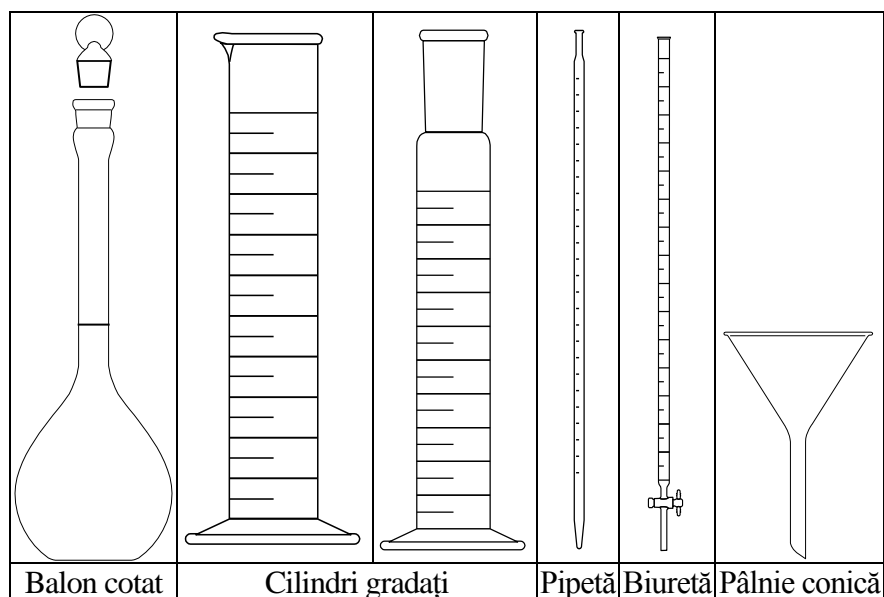


Figura 7. Balon cotat, cilindri gradați, pipetă, biuretă și pâlnie

Baloanele cu fund rotund (sau flacoane cotate, vezi figura 7) sunt în forma unui tub în dezvoltare provenit din partea de sus a unei sfere. Baloanele sunt adesea cu un gât lung; uneori prezentând o incizie pe gât (o linie de umplere în formă circulară), care definește cu precizie volumul balonului. Baloanele cotate sunt folosite pentru prepararea soluțiilor de concentrații cunoscute și la măsurarea cu precizie a volumului lichidelor, prezintă un fund plat având volumul cuprins între 25 mL și 3000 mL.

Cilindrii gradați (cu sau fără cioc, vezi Figura 7) sunt utilizați pentru măsurarea volumelor unor lichide, fiind confecționați din sticlă groasă, iar cantitatea de lichid măsurată este dată de diviziunile gradate pe aceștia. Au volumul cuprins între 5 și 2000 mL, iar în partea superioară este trecută temperatura de lucru (este temperatura la care măsurătorile au eroare mică datorită efectelor de dilatare a sticlei) care de obicei este de 20 °C. Cilindrii pot fi gradați cu dop rodat fără cioc. Oricum măsurătorile efectuate cu cilindrii gradați sunt aproximative.

Pentru a măsura volumul unui lichid cu cilindru gradat (lichid transparent care umectează pereții cilindrului), acesta se așază pe o suprafață plană iar lichidul se introduce până când partea de jos a meniscului format de lichid este tangentă la gradația dorită. Pentru lichide colorate (sau mercur) se citește gradația tangentă la partea superioară a meniscului. Similar se efectuează citirea nivelului de lichid și dacă se utilizează alte baloane volumetrice, pipete (vezi Figura 7) și biurete (vezi Figura 7).

Pipetele pot avea sau nu scală gradată. Cele negradate au unul sau două semne iar volumul poate fi cuprins între 5 și 250 mL. Cele gradate au volumul cuprins între 1 și 25 mL. Ambele de obicei au specificată temperatura de lucru. Lichidele volatile ale căror vapori sunt toxici fluidele corozive și

toxice sunt aspirate în pipetă utilizând o pară de cauciuc. Micropipetele sunt folosite pentru măsurarea precisă și rapidă a unor cantități mici de lichid și pot avea cotă (utilizată la umplere) sau gradații iar volumul poate fi de: 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, și 0.5 mL.

Biuretele gradate sunt niște tuburi cilindrice prevăzute în partea de jos cu un tub de evacuare, fiind folosite la titrări volumetrice cu diferiți reactivi chimici pentru măsurători de volum precise. Sunt prevăzute în partea de jos cu supape (robinet) de închidere montate pe sticlă sau cu cleme Mohr montate pe un cauciuc atașat la biuretă. O biuretă este fixată în poziție verticală de un stativ și se umple prin partea superioară cu ajutorul unei pâlnii (vezi Figura 7).

### Alte instrumente din laborator

Alte instrumente de laborator, de obicei includ manometre (vezi Figura 8), termometre (vezi Figura 8), agitatoare electrice sau manuale (vezi Figura 8), stative pentru sticlărie (vezi Figura 8) precum și mufe și cricuri (vezi Figura 9), trepiede (vezi Figura 9), plite electrice (vezi Figura 9) și becuri de gaz Bunsen (vezi Figura 9).

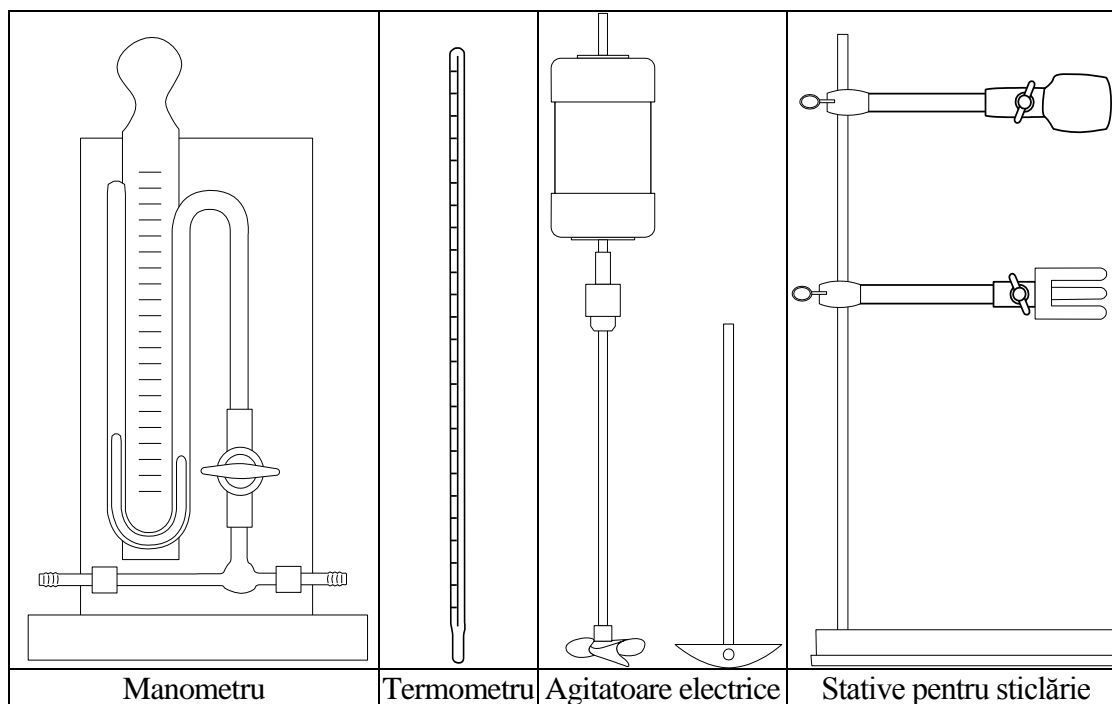


Figura 8. Manometru, Termometru, Agitatoare electrice și Stative pentru sticlărie

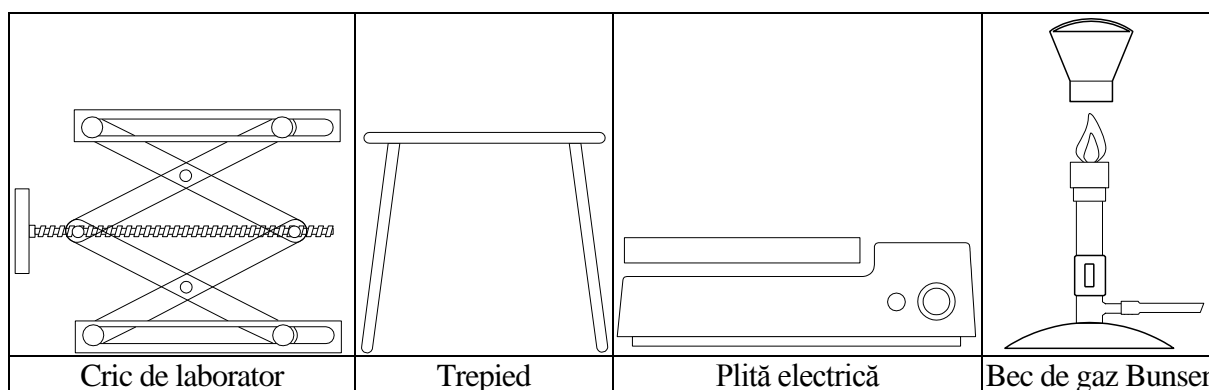


Figura 9. Cric de laborator, Trepied, Plită electrică, și Bec de gaz Bunsen



## **Balanța analitică**

### **Introducere**

Balanța analitică este concepută pentru a măsura mase mici sub un miligram. Talerul pentru cântărire este în interiorul unei incinte prevăzute cu uși. Atunci când se cântărește proba la balanța analitică, proba și greutatea trebuie să fie la temperatura camerei pentru a preveni convecția naturală de formare a curenților de aer în interiorul incintei datorită diferențelor de temperatură care pot cauza erori de citire.

Deoarece greutățile sunt de ordinul gramelor, măsurătorile la balanța analitică sunt exprimate în grame. Măsurătorile la balanța analitică oferă patru cifre de precizie după virgula care exprimă partea întreagă a masei probei în grame (exemplu: 22.1436 g), fiind unul din instrumentele cele mai precise de măsurare a masei disponibile în laboratorul de chimie.

### **Manipularea balanței analitice**

Primul punct important când se lucrează cu balanța analitică este de a înțelege faptul că balanța este așa de sensibilă încât aproape niciodată nu este în echilibru de aceea vă rugăm nu încercați să ajustați balanța pentru a stabili echilibru utilizând butoanele de ajustare ca și potențiometrele unui aparat de radio!

Al doilea punct important este de a înțelege că balanța are două poziții de operare, definite de butonul plasat în partea inferioară: cu pozițiile 'Închis' sau 'Deschis', când acest buton este rotit la maxim către dreapta avem poziția 'Închis' sau 'Off', iar când butonul este rotit maxim către stânga avem poziția 'Deschis' sau 'On'. Este foarte important de a reține faptul că niciodată nu se va utiliza balanța analitică atunci când acest buton se află într-o poziție intermediară adică între 'Deschis' și 'Închis' (adică butonul nu este rotit la maxim stânga sau dreapta).

Al treilea punct important este să cunoaștem faptul că toate acțiunile desfășurate în interiorul incintei balanței analitice (respectiv manipularea greutăților sau a probei utilizând ușile din stânga sau dreapta) trebuie să fie efectuate atunci când butonul balanței se află în poziția 'Închis' (atunci când butonul este rotit maxim spre dreapta).

Al patrulea punct important este să cunoaștem faptul că toate operațiile adică deschiderea și închiderea balanței, adăugarea sau îndepărtarea probei de pe talerul din stânga, adăugarea sau îndepărtarea greutăților de pe talerul din dreapta, adăugarea sau îndepărtarea greutăților folosind butonul cu roțițe din partea superioară dreaptă, trebuie să fie făcute fără mișcări bruște (cu alte cuvinte cu 'mișcări lente'), deoarece mișcările bruște pot cauza deplasarea din poziția de echilibru al pieselor mecanice din ansamblul balanței provocând deteriorarea acesteia.

Al cincilea punct important este să cunoaștem faptul că greutățile care vor fi utilizate la balanța

analitică trebuie să fie doar acelea care au fost proiectate pentru balanța analitică, acestea fiind special măsurate pentru a asigura precizia dorită de zecimi de miligrame.

În poziția OFF a balanței se pot adăuga/îndepărta probe/greutăți (vezi Figura 1).

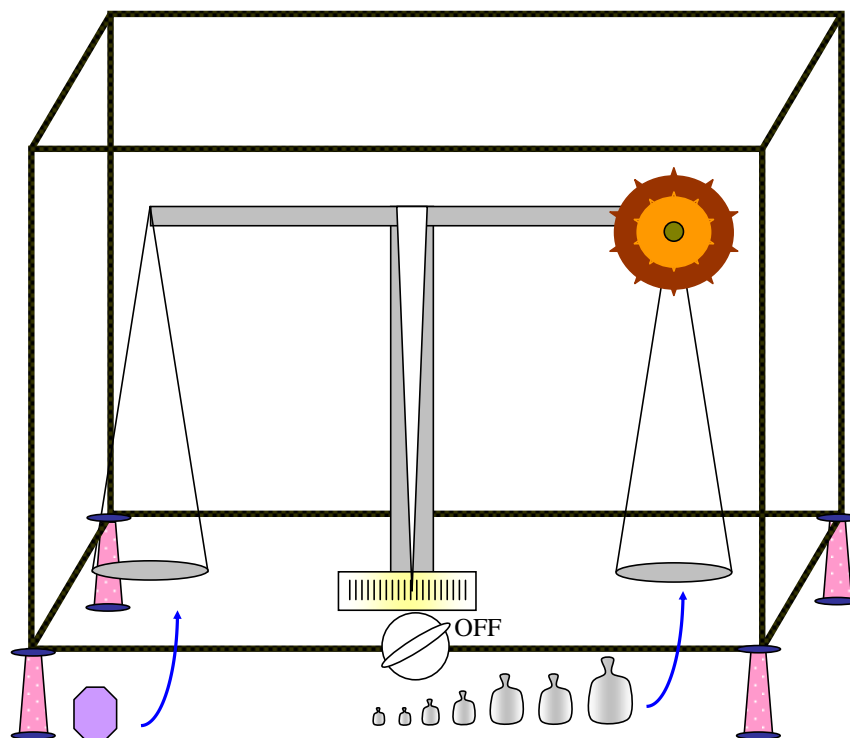


Figura 1. Balanța analitică în poziția OFF

În poziția ON a balanței nu se pot adăuga/îndepărta probe/greutăți (vezi Figura 2).

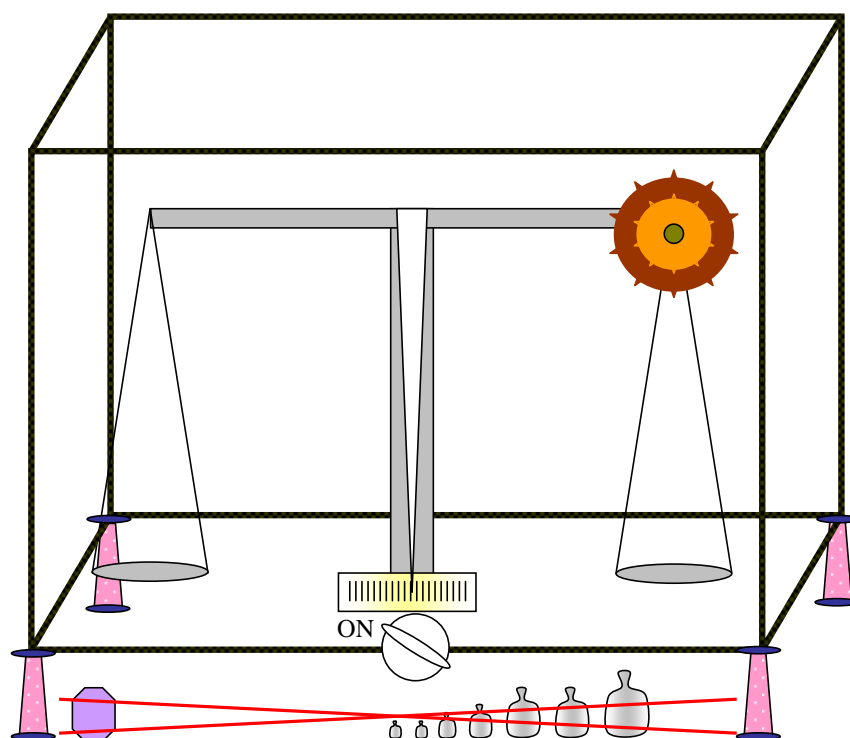
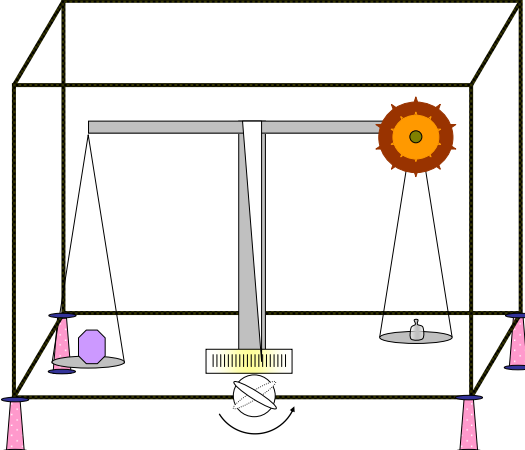
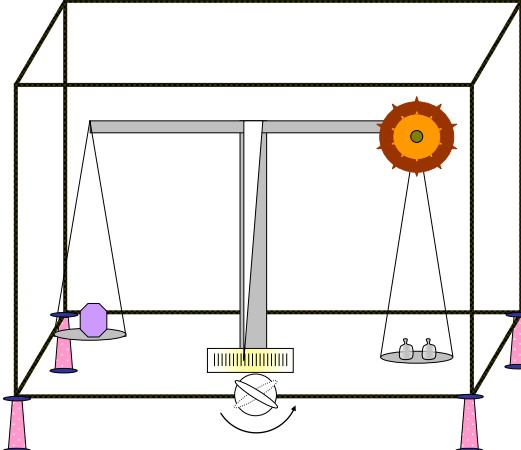


Figura 2. Balanța analitică în poziția ON

## Utilizarea balanței analitice

În primul rând să ne imaginăm ce se întâmplă când se cântărește o probă. Să presupunem că am plasat proba pe talerul din stânga și greutatea pe cel din dreapta. Când balanța este deschisă (rotind butonul din partea inferioară maxim spre stânga) cineva poate spune că este posibil să vedeți sau nu echilibrul, care este o supoziție falsă. De fapt nu se așteaptă ca balanța să fie în echilibru. Este de așteptat altceva: să se observe că talerul din stânga (cu probă) se deplasează în jos și talerul din dreapta (cu greutatea) se deplasează în sus, în timp ce acul indicator central (lung) se deplasează spre dreapta SAU să se observe că talerul din stânga (cu probă) se deplasează în sus și talerul din dreapta (cu greutatea) se deplasează în jos în timp ce acul indicator central se deplasează spre stânga. Acest lucru este prezentat în (Tabelul 1).

Imagine		
Fapte	Talerul din stânga (cu probă) merge în jos Talerul din dreapta (cu greutatea) merge în sus Acul indicator se deplasează spre dreapta	Talerul din stânga (cu probă) merge în sus Talerul din dreapta (cu greutatea) merge în jos Acul indicator se deplasează spre stânga
Cauză	Probă > Greutăți	Probă < Greutăți
Ce e de făcut?	Se vor adăuga greutatea	Se vor elimina din greutatea

Tabelul 1. Comportamentul balanței analitice când aceasta este deschisă

Aceste efecte vizuale (cum sunt ilustrate în imaginile date în Tabelul 1) sunt (numai) indicații pentru adăugări sau eliminări ulterioare de greutate.

Proba este plasată pe talerul din stânga iar procedura descrisă mai jos se va repeta de trei ori.

Se vor adăuga sau elimina greutatea până când la un moment dat când se adaugă încă o unitate (de greutate) este prea mult (adică cu acea greutate avem cazul 'Greutăți > Probă', și fără acea unitate avem cazul 'Greutăți < Probă').

În primul rând această procedură de adăugare sau eliminare de greutatea este efectuată cu greutatea disponibile pentru a fi plasate pe talerul din dreapta (greutățile au masa de un gram sau multiplu al acestuia).

După ce se atinge momentul în care o unitate (1g) este prea mult unitatea (1g) este eliminată de pe talerul din dreapta.

Ușile laterale ale balanței se vor păstra din acest moment (până la sfârșitul măsurătorilor) închise și balanța se va poziționa în poziția deschis.

A doua oară procedura de adăugare sau eliminare de greutate este efectuată utilizând greutatele disponibile prin rotirea roțiței mari a butonului poziționat în colțul din dreapta sus al balanței (buton de reglaj) (greutățile au masa cuprinsă între 0.1g și 0.9g cu pasul de 0.1g).

A treia oară procedura de adăugare sau eliminare de greutate este efectuată utilizând greutatele disponibile prin rotirea roțiței mici a butonului poziționat în colțul din dreapta sus al balanței (buton de reglaj) (greutățile au masa cuprinsă între 0.01g și 0.09g cu pasul de 0.01g).

La sfârșitul repetării (de trei ori) a acestei proceduri de adăugare sau eliminare de greutate este de așteptat ca acul indicator central să fie poziționat în interiorul scalei sale, fiind astfel posibilă citirea masei probei.

### Citirea masei la balanța analitică

De obicei cel care efectuează măsurătorile nu este aceeași persoană care scrie valoarea masei, un motiv fiind acela că masa pe care este plasată balanța nu este utilizată pentru scris (mișcări mici a acestei mese pot să scoată balanța din poziția de echilibru).

Masa probei este citită și scrisă după cum urmează (exemplu: '22.1436' g):

- ÷ Greutățile de pe talerul din dreapta sunt adunate pentru a obține partea întreagă a masei probei în grame (exemplu: '2' + '20' = '22');
- ÷ Prima zecimală după virgulă este citită de pe roțița mare a butonului de reglaj (exemplu: '1');
- ÷ A doua zecimală după virgulă este citită de pe roțița mică a aceluiași buton de reglaj (exemplu: '4');
- ÷ A treia și a patra zecimală după virgulă este citită de pe scala acului indicator central care arată ca o riglă de 10 cm gradată în mm în ambele direcții pozitivă și negativă referitor la poziția de 0, în primul rând (de pe indicator, a treia zecimală pentru noi) se va citi cea numerotată, în al doilea rând (de pe indicator, a patra zecimală pentru noi) se va citi cea numărată (exemplu: '36', vezi Figura 3).

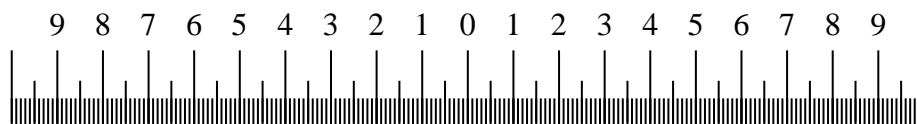


Figura 3. Scala acului indicator central

Dacă acul indicator se află în partea negativă, atunci zecimalele trebuie scăzute (exemplu: dacă '36' este în partea pozitivă, atunci masa va fi '22.1400' + '0.0036' = '22.1436'; dacă '36' este în partea negativă, atunci masa va fi '22.1400' - '0.0036' = '22.1364').

După citirea și scrierea valorii măsurătorii, balanța este închisă după care greutatele și proba sunt îndepărtate în siguranță de pe balanță iar roțițele butonului de reglaj sunt aduse în poziția de zero.

# Măsurători de laborator

## Introducere

Chimia construiește descrieri ale naturii începând de la observații, trecând prin experimente sistematice și încheind cu legi. După efectuarea observațiilor un rol important joacă descoperirea de modele (vezi de asemenea [6]).

Procesul de observare este o activitate de dobândire a cunoștințelor cu ajutorul simțurilor și a instrumentelor. Acesta presupune existența unui observator și a unui observabil. Procesul de observare transferă o formă abstractă a cunoștințelor de la observabil la observator (de exemplu: ca numere sau imagini).

Măsurarea cuprinde două operații înlănțuite: observarea și înregistrarea rezultatelor observării. Depinde de natura obiectului observat (material) sau a fenomenului (nematerial), de metoda de măsurare și de modul înregistrării rezultatelor observării. Conceptul de funcție matematică este riguros legat de conceptul de măsurare. Putem vedea o definiție a funcției matematice ca fiind reprezentarea modului nostru de înregistrare a observațiilor ca și măsurători (vezi Figura 1).

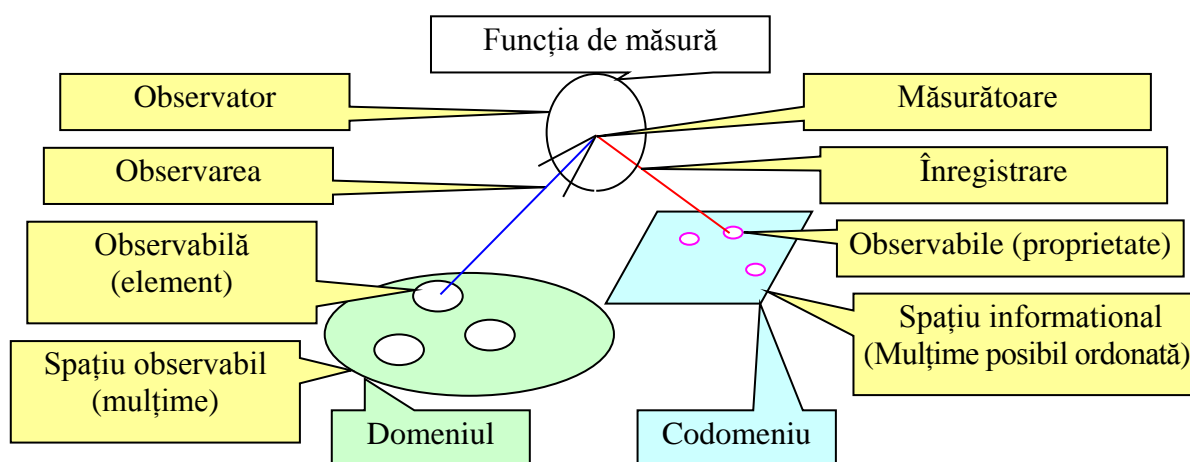


Figura 1. Colectarea datelor experimentale este o funcție matematică

Ca și în cazul funcțiilor matematice, atunci când sunt efectuate măsurători experimentale sunt asigurate două proprietăți între elementele observate și proprietățile înregistrate ale acestora.

Și anume pentru toate elementele observate avem evidențe a proprietăților atunci când efectuăm măsurători având asigurată înlănțuirea (SE). O măsurătoare ne oferă o informație (o înregistrare la un moment dat în timp și spațiu), asigurându-ne de asemenea și unicitatea acesteia (UQ). Nici o proprietate a relațiilor (matematice) nu este general valabilă pentru funcțiile matematice deci nici pentru funcția de măsurare. Se poate spune astfel că orice informație pe care o oferă funcția de măsurare este exprimată printr-o funcție matematică.

Dacă degenerarea nu poate fi evitată prin funcția de măsurare, atunci poate fi totuși diluată prin scala de măsură. Ar trebui remarcat că nu toate scalele de măsură introduc relații de ordine (în spațiul informațional). Exemple obișnuite grupa sangvină și aminoacizii care constituie codul genetic, și

anume nu se cunoaște existența unei relații de ordine naturală între acestea.

Să luăm un set de două elemente ( $C = \{a, b\}$ ) și să presupunem faptul că ordinea dintre ele nu este relevantă. Setul de subseturi al lui  $C$  este  $SC = \{\{\}, \{a\}, \{b\}, \{a, b\}\}$ . O ordine naturală în setul  $SC$  se definește prin cardinalitatea subsetului. Cardinalitatea ca relație de ordine nu este una strictă datorită existenței a două subseturi cu același număr de elemente:  $0 = |\{\}| < |\{a\}| = 1 = |\{b\}| < |\{a, b\}| = 2$ . Ne putem întreba astfel: "Ce fel de scală de măsură definește cardinalitatea?" – pentru a oferi un răspuns util trebuie să ne întoarcem la măsurătoare și ar trebui să ne întrebăm în primul rând: "Care caracteristici dorim să fie evaluate?". Dacă răspunsul la a doua întrebare este numărul de elemente din subsetul observat, atunci cardinalitatea este bine definită ca fiind *cantitativă* – fiind echipată cu relația de ordine. Dacă obiectivul dorit este diferențierea dintre subseturile setului  $C$ , atunci cardinalitatea subseturilor nu este suficientă. Se poate construi în continuare un experiment destinat seturilor cu un singur element (pentru care are loc degenerarea) și funcția de măsurare care oferă răspunsul la întrebarea "Subsetul conține elementul  $a$ ?" (complementar cu răspunsul la întrebarea "Subsetul conține elementul  $b$ ?"). Aceasta este o măsurătoare tipic calitativă – *căutăm potriviri*.

Altă consecință derivă din cauza ocularii subseturilor unui set, și anume procedura de definire a scalei de măsură ar trebui să fie cel puțin verificată din punct de vedere al concordanței, sau, dacă scala este deja definită, ar trebui efectuată cel puțin verificarea concordanței sale în raport cu scopul.

Mai mult, chiar și atunci când nu există relații de ordine pot exista alte relații (cum ar fi complementul logic  $\{a\} = \{a, b\} \setminus \{b\}$  în setul de subseturi al setului  $\{a, b\}$ ), care aduce în spațiul informațional faptul că nu întotdeauna rezultatele măsurărilor sunt independente unele față de altele.

Mergând mai departe, tabelul următor clasifică prin complexitate (definit prin operațiile permise dintre valorile înregistrate) scalele de măsură (vezi Tabelul 1).

Scală	Tip	Operații	Structură	Statistici	Exemple
Binomială	Logic	"=", "!"	Algebra Boolean [7]	Mod, Fisher Exact [8]	Mort/Viu Fețele unei monede
(multi) Nomi(n)ală	Discret	"="	Set standard	Mod, Chi pătrat	Sistemul de grupe sanguine ABO Clasificarea organismelor vii
Ordinară	Discret	"=", "<"	Algebră comutativă	Median, Ranking	Numărul de atomi din moleculă
Interval	Continuu	"≤", "-"	Spațiu afin (unidimensional)	Medie, StDev, Corelare, Regresie, ANOVA	Scala temperaturii Scala distanței Scala timpului Scala energiei
Raport	Continuu	"≤", "-", "÷", "×"	Spațiu vectorial (unidimensional)	Medie geometrică, Media armonică, CV, Logaritm	Dulceața relativă, la pH-ul zaharozei

Table 1. Scale de măsură

Scala de măsură este *nominală* dacă între valorile sale nu se poate defini o relație de ordine. De

obicei este folosită o scală nominală de măsură pentru măsurători calitative. Scala binară (sau **binomială**) oferă doar două valori posibile (între care nu este nici o relație de ordine) cum ar fi: {Da, Nu}, {Viu, Mort}, {Vivo, Vitro}, {Prezent, Absent}, {Alcan saturat, alt tip de compus}, {Integru, neintegru}. Scala nominală cu mai mult de două valori posibile este numită **multinomială**. Scala multinomială de măsură are un număr finit de valori posibile și independent de numărul lor există o relație de complementaritate. Astfel, pentru grupurile sangvine {0, A, B, AB} o valoare diferită de oricare trei dintre ele este sigur a patra. O serie finită a valorilor poate fi considerată o scală **ordinară** dacă valorile lor posibile sunt într-o relație de ordine. Dacă presupunem că "Absent" < "Prezent", "Fals" < "Adevărat", "0" < "1", "Negativ" < "Nenegativ", "Nepozitiv" < "Pozitiv" atunci toate aceste scale de măsură sunt ordinare. Mai mult, un exemplu de scală ordinară cu trei valori este: "Negativ" < "Zero" < "Pozitiv". Alt lucru important referitor la scalele ordinare este acela că nu este necesară o cardinalitate finită. Dar este necesar să existe o relație de ordine definită prin "Succesorul" unei funcții al unui element și al complementului acestuia ("Predecesor"). În scala **interval** distanța (sau diferența) dintre valorile posibile are un sens. De exemplu diferența dintre 30° și 40° pe scala temperaturii are același sens cu diferența dintre 70° și 80°. Intervalul dintre două valori este interpretabil (are un sens fizic). Acesta este motivul pentru care are sens calcularea mediei unei variabile de tip interval, nu se aplică pentru scale ordinare. Cum ar fi la 80° nu este de două ori mai cald decât la 40°, pentru scala interval raportul dintre două valori nu are sens. În final, pe scala **rapoartelor**, valorile 0 și/sau 1 au întotdeauna un sens. Presupunerea este aceea că valoarea observabilă cea mai mică este 0. Rezultă ca urmare, că dacă cele două valori sunt luate pe scala rapoartelor putem calcula raportul lor, și de asemenea această măsurătoare să posede o scală raport de măsură.

Ar trebui remarcat faptul că alegerea scalei de măsură nu oferă de asemenea precizia măsurătorii (sa ne gândim la precizia gândirii referitor la valorile posibile ale densității în jurul valorii măsurate).

Revenind la investigarea subiectului nostru (relația structură cu activitate). Modul în care a fost măsurată proprietatea biologică (sau activitatea) determină modul în care putem continua și interpreta datele (vezi *Scalele de măsură*). Când măsurăm folosim o scală de măsură. Mai mult, precizia măsurătorii (și exactitatea) are aceeași importanță ca și valorile acesteia. Acesta este un motiv simplu pentru care de obicei exprimăm valoarea măsurătorii împreună cu precizia acesteia (cu abordări diferite de a exprima valoarea sa).

Din punct de vedere al tipului scalei de măsură o variabilă (în spațiu informațional) numărarea moleculelor dintr-un spațiu dat, este "la fel cu" raport variabil ca și înregistrarea temperaturii variabile a mediului în care aceste molecule sunt localizate, chiar dacă rezultatul acestor două operații prin măsurare nu are o precizie comparabilă.

Ar trebui să luăm în considerare faptul că fiecare scală de măsură are propriul grad de

organizare a informației în spațiul informațional și prin acest grad propriu să vedem ordinea în spațiul observabil (vezi Figura 2).

	Degenerare	Discriminare	
Complexitatea măsurătorii (codare)	Continuu (real) $123.25=(1111011.01)$	$\log_2 2^{\aleph_0} = \aleph_0$	Scala Entropiei (Hartley)
	Ordinar $\{0, 1, 2, \dots\}$ $0=(0)_2, 1=(1)_2, 2=(10)_2, \dots$	$\log_2 \aleph_0$	
	Multinomial $\{A, B, C\}$ $f_A: \text{Obs} \rightarrow \{0.1\}, f_B: \text{Obs} \rightarrow \{0.1\},$ $f_C: \text{Obs} \rightarrow \{0.1\}$	$\log_2 N$	
	Binar $\{A, !A\}$ $f: \text{Obs} \rightarrow \{0.1\}$	1	

Figura 2. Degenerare vs. discriminare

Figura arată o serie de proprietăți a scalei de măsură. Astfel, setul de scale de măsură binare este plasat la baza triunghiului scalelor de măsură deoarece pentru oricare altă scală, ne putem imagina un experiment menit să dea același rezultat.

Într-adevăr, originile studiului matematic a fenomenelor naturale se găsește în lucrarea fundamentală [9] a lui Isaac Newton [1643-1727]. Chiar dacă primele studii despre expresiile binomiale au fost efectuate de către Euclid [10], baza matematică a studiului distribuției binomiale a fost pusă de Jacob Bernoulli [1654-1705], a cărui studii de o semnificație importantă pentru teoria probabilităților [11] s-au publicat 8 ani mai târziu după moartea acestuia de către nepotul său, Nicolaus Bernoulli. În capitolul *Doctrinam de Permutationibus & Combinationibus* al acestei lucrări fundamentale, el demonstrează dezvoltarea în serie a binomului lui Newton. Mai târziu, Abraham De Moivre [1667-1754] a pus baza calculelor estimative, utilizând distribuția normală pentru armonizarea distribuției binomiale [12]. Ulterior, Johann Carl Friedrich Gauss [1777-1855] în lucrarea [13] a pus bazele statisticii matematice. Abraham Wald [1902-1950, născut în Cluj] realizează contribuțiile sale pe intervalul de încredere estimativ, elaborat și publicat intervalul de încredere îi poartă numele acum [14].

În prezent, cel mai prolific cercetător pe domeniul intervalelor de încredere este Allan Agresti, care a fost numit Statisticianul Anului 2003 de către American Statistical Association, iar la ceremonia de premiere (Octombrie 14, 2003) a vorbit despre Intervale de Încredere Binomiale [15, 16, 17, 18].

Observațiile binare întotdeauna generează o distribuție binomială. O serie largă de experimente



sunt subiectul binoamelor. Astfel, legea distribuției binomiale este dovedită de benzile heterometrice ale enzimei tetramerică [19], stoichiometria cromoforilor donor-acceptor implicați în interacțiunile enzimatică ligand/receptor [20], translocarea și exfolierea de tip I a endonucleazelor de restricție [21], activitatea bidentinazei ca stimulator de hormoni tiroidieni neonatali [22], mortalitatea parazitară indusă la pește [23], ocuparea/activitate a proteinelor la multiple site-uri nespecifice care conțin replicarea [24]. Un eseu foarte bun despre cadrul modelului de distribuție binomială aplicat fenomenelor naturale este [25] iar o serie de aplicații ale acestuia includ [26], [27], [28], [29] și [30].

Să aruncăm acum o privire mai atentă la experimentul binomial (vezi *experimentul Binomial*). Într-un experiment binar, pot proveni în urma observării două valori, și pot fi codificate ca 0 și 1 în spațiul informațional (să presupunem că dacă moneda merge la stânga, atunci se înregistrează 0 sau dacă merge la dreapta, se înregistrează 1). Într-un experiment binomial am număra cifra 0 și 1 dintr-o serie repetitivă de  $n$  experimente binare (să spunem că din  $n$  monede care cad în *experimentul nostru binomial*).

Dacă din timpul total  $t$  de desfășurare a experimentului, vântul bate în timpul  $t_1$  de la stânga spre dreapta și în timpul  $t_2$  de la dreapta spre stânga, atunci ne așteptăm să găsim cam  $100 \cdot t_1 / (t_1 + t_2) \%$  monede în coșul din dreapta și  $100 \cdot t_2 / (t_1 + t_2) \%$  monede în coșul din stânga, dar adevărul este că vom observa o astfel de proporție numai dacă ne vom petrece destul timp numărând monedele. Mergând mai departe, poate dorim să estimăm raportul direcției vântului pentru numărarea monedelor, dar atunci care este nivelul de încredere pentru rezultatul nostru?

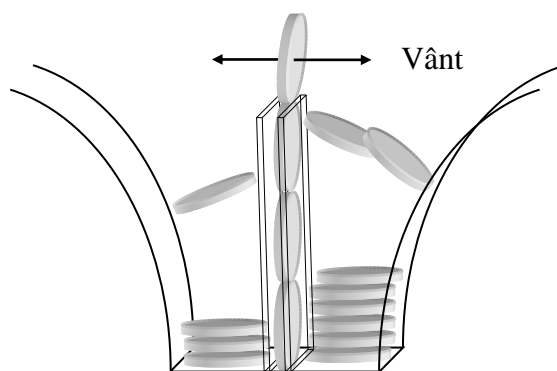


Figura 3. Experiment binomial

Experimentul anterior este o construcție menită să estimeze un raport între două variabile reale (timpul în care vântul are o anumită direcție) în care estimarea este dată dintr-un experiment binar repetat. Cu cât vom petrece mai mult timp numărând monedele care cad cu atât vom avea o precizie mai bună în estimarea raportului de timpi. Aceste *experiment* dovedește că nu există nici o diferență între calitatea măsurătorii codificate prin valori binare și măsurătoarea codificată prin valori reale (exemplu: orice număr real poate fi codificat ca o succesiune de 0 și 1 ca și în experimentul nostru). Mai mult decât atât, numărarea monezilor poate fi chiar mai precisă decât orice alt instrument dacă timpul tinde către infinit. Să ne întoarcem la experimentul binomial. Probabilitatea de a vedea un

anumit număr de monezi în coșul din dreapta este legată de raportul dintre viteza vântului (sau proporția reală în populație) și numărul total de monede căzute (vezi Tabelul 2).

Monezi căzute	În coșul din dreapta (probabilitatea)	În coșul din stânga (probabilitatea)	Explicație din observarea coșului din dreapta
1	0 (p)	1 (p)	0 = 0
	1 (1-p)	0 (1-p)	1 = 1
2	0 (p <sup>2</sup> )	2 (p <sup>2</sup> )	0 = 0 + 0
	1 (p·(1-p)·2)	1 (p·(1-p)·2)	1 = 0 + 1 = 1 + 0
	2 ((1-p) <sup>2</sup> )	0 ((1-p) <sup>2</sup> )	2 = 1 + 1
...	...	...	...
n	0 (p <sup>n</sup> )	n (p <sup>n</sup> )	0 = 0 + 0 + ... + 0
	1 (p <sup>n-1</sup> ·(1-p)·(n))	n-1 (p <sup>n-1</sup> ·(1-p)·(n))	1 = 1 + 0 + ... + 0 = ... = 0 + ... + 0 + 1
	...	...	...
	k	n-k	?
	...	...	...
	n-1 (p·(1-p) <sup>n-1</sup> ·(n))	1 (p·(1-p) <sup>n-1</sup> ·(n))	n-1 = 0 + 1 + ... + 1 = ... = 1 + ... + 1 + 0
	n ((1-p) <sup>n</sup> )	0 ((1-p) <sup>n</sup> )	n = 1 + 1 + ... + 1
?: Probabilitatea de a cădea k din n posibilități din dezvoltarea binomului lui Newton (poate fi verificată prin inducție):			
$(p + (1-p))^n = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k}$			

Table 2. Distribuția binomială

În conformitate cu literatura [31] în general dacă  $p$  este un parametru de populare,  $T_1$  o statistică suficientă ce estimează  $p$ , și  $T_2$  este orice altă statistică, distribuția de eşantioane a valorilor simultane a lui  $T_1$  și  $T_2$  trebuie să fie astfel încât pentru orice valoare dată a lui  $T_1$ , distribuția lui  $T_2$  nu îl implică pe  $p$  (dacă  $f(p, T_1, T_2) dT_1 dT_2$  – probabilitatea ca  $T_1$  și  $T_2$  să cadă în ordinea  $dT_1$  și  $dT_2$  – se separă după cum urmează:  $f(p, T_1, T_2) = f_1(p, T_1) \cdot f_2(T_1, T_2)$ ).

Probabilitatea de a lua în ordine orice probă anume  $x_1, x_2, \dots, x_n$  (în 0 și 1) este:

$$p^{x_1} (1-p)^{1-x_1} \cdot \dots \cdot p^{x_n} (1-p)^{1-x_n} = p^{\sum x_i} (1-p)^{n-\sum x_i} = \frac{n!}{(\sum x_i)!(n-\sum x_i)!} p^{\sum x_i} (1-p)^{n-\sum x_i} \cdot \frac{(\sum x_i)!(n-\sum x_i)!}{n!}$$

Deasupra cantitatea a fost împărțită în două elemente din care primul reprezintă probabilitatea ca  $\sum x_i$  totală reală să fi fost înscrisă, și a doua probabilitate, dată de acest total, ca împărțirea sa printre cele  $n$  observații ar fi trebuit observată. În acest din urmă factor,  $p$ , parametrul căutat nu apare. Acum, în cazul în care media  $\sum x_i$  este cunoscută, orice alte informații pe care proba trebuie să le dea depind de împărțirea observată ( $\sum x_i / (n - \sum x_i)$ ), dar probabilitatea oricărei distribuții anume este total independentă de valoarea lui  $p$ .

Parametrul  $p$  poate fi estimat din media probelor observate prin utilizarea metodei Calculului Probabilității Maxime (MLE) [32]:

$$MLE = \ln \left( \frac{n!}{(\sum x_i)!(n-\sum x_i)!} p^{\sum x_i} (1-p)^{n-\sum x_i} \right) = \max . , \text{ atunci } \frac{\partial MLE}{\partial p} = \frac{\partial MLE}{\partial n} = 0$$

Parametrii  $n$  și  $p$  sunt independenți, și atunci din  $\partial \text{MLE} / \partial p = 0$  rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln \left( \frac{n!}{(\sum x_i)!(n - \sum x_i)!} \right) + \frac{\partial}{\partial p} \ln(p^{\sum x_i}) + \frac{\partial}{\partial p} \ln((1-p)^{n-\sum x_i}) = 0$$

Această ecuație anterioară oferă o relație între estimatori sub asumarea probabilității maxime:

$$\frac{\sum x_i}{p} - \frac{n - \sum x_i}{1-p} = 0, \text{ din care } \hat{p} \cdot \hat{n} = \sum x_i$$

Soluția derivatei de ordinul doi ( $\partial \text{MLE} / \partial n = 0$ ) nu are nici o formă analitică apropiată și poate fi calculată numai numeric [33]. Cu toate acestea, dacă presupunem că întotdeauna luăm  $n$  obiecte, atunci  $T_1 = \sum x_i$  este o statistică suficientă. Mai mult, dacă obținem o valoare estimată a lui  $p$ ,  $\hat{p}$ , din  $\hat{p} \cdot n = \sum x_i$ , atunci (atât timp cât este soluția lui MLE) atunci:

$$\text{var}(\hat{p}) = \left( - \left( \frac{\partial^2 \text{MLE}}{\partial p^2} \right) \right)^{-1} = \left( \frac{\sum x_i}{p^2} + \frac{n - \sum x_i}{(1-p)^2} \right)^{-1} \stackrel{\hat{p} \cdot n = \sum x_i}{=} \left( \frac{\hat{p} \cdot n}{p^2} + \frac{n - \hat{p} \cdot n}{(1-p)^2} \right)^{-1} \stackrel{p=\hat{p}}{=} \frac{p(1-p)}{n}$$

Încrederea pentru o proporție binomială este relativ simplu de exprimat atât timp cât enumerăm întregul spațiu probabilistic al distribuției binomiale.

O variabilă ( $Y$ ) limitată la întreg domeniul de valori (de la 0 la  $n$ ) este distribuită binomial dacă probabilitatea ca aceasta să ia orice valoare anume  $j$  este  $P_B(Y = j)$ . Când am realizat deja un experiment anterior în care am observat  $i$  obiecte în partea dreaptă pentru  $m$  obiecte în total, atunci putem folosi  $i/m$  ca o estimare pentru  $p$  și probabilitatea lui  $Y$  să ia  $j$  valori în partea dreaptă devine  $P_B(Y = j, n, i/m)$ :

$$P_B(Y = j) = \frac{n!}{j!(n-j)!} p^j (1-p)^{n-j}, \quad P_B(Y = j, n, i/m) = \frac{n!}{j!(n-j)!} \left( \frac{i}{m} \right)^j \left( 1 - \frac{i}{m} \right)^{n-j}$$

În scopul de a colecta probabilitățile date prin relația anterioară și de a exprima un interval de încredere de 95% (sau alt prag) trebuie să rezolvăm o problemă combinatorică din moment ce funcția  $P_B(j)$  nu este monotonă nici continuă.

Este un fapt că nu putem exprima o formulă matematică indicând câte numere din dreapta și câte din stânga ar trebui în general excluse când exprimăm intervalul de încredere al unui experiment binomial (pentru mai multe detalii vezi [34]). Din acest motiv de obicei exprimarea intervalelor de încredere folosește formule aproximative. Următorul tabel le arată pe cele mai utilizate.

Grup	Nume	Metodă	Acronim*	Bibliografie
Aproximarea Normală	Wald	Clasică	Wald_N	[14],[35],[36],[37]
		Continuitate corectată	Wald_C	[38]
	Agresti-Coull	Clasică	A_C_N	[15]
		Continuitate corectată	A_C_C	[38]
		Continuitate corectată	A_C_D	-**
	Wilson	Clasică	Wilson_N	[39]
		Continuitate corectată	Wilson_C	[36]

Grup	Nume	Metodă	Acronim*	Bibliografie
Aproximarea Armonică	ArcSine	Clasică	ArcS_N	[40]
		Continuitate corectată	ArcS_C	[38]
		Continuitate corectată	ArcS_D	[38]
		Continuitate corectată	ArcS_E	-
Aproximarea Log-normality	Logit	Clasică	Logit_N	[41]
		Continuitate corectată	Logit_C	[42]
Aproximarea Binomială	Bayes (Fisher)	Clasică	BetaC11	[43]
	Clopper-Pearson	Clasică	BetaC01	[44], [45]
	Jeffreys	Clasică	BetaCJ0	[46]
	BetaC00	Continuitate corectată	BetaC00	-
	BetaC10	Continuitate corectată	BetaC10	-
	BetaCJ1	Continuitate corectată	BetaCJ1	-
	BetaCJ2	Continuitate corectată	BetaCJ2	-
	BetaCJA	Continuitate corectată	BetaCJA	-
Obținute prin optimizare	Blyth-Still-Cassella	Optimizare probabilistică	B_S_C	[47], [48]
	OptiBin	Optimizare numerică	OptiBin	[49]
	ComB	Enumerare combinatorică	ComB	[50], [51]

\* La fel cu: [http://l.academicdirect.org/Statistics/confidence\\_intervals](http://l.academicdirect.org/Statistics/confidence_intervals); vezi și Tabelul 1 p. 42 din [52]

Tabelul 3. Intervale de încredere Binomiale și Binomial-Asemănătoare

O problemă mai complexă apare atunci când expresiile care conțin proporții necesită interval de încredere. Cazul comun este când rapoartele sau diferențele de proporții exprimă o măsură relativă sau absolută de comparare a două populații, sau a două tratamente asupra populațiilor. Acest tip de expresii este adesea folosit în studii medicale și biologice (vezi [52] și [53]).

Forma generală a unui studiu care implică două proporții binomiale este dată printr-un tabel de contingență 2X2 (vezi *contingența 2X2*).

Contingență 2X2			Expresii care implică două binomiale						
Experiment 1\2	Stânga	Dreapta	Funcția	f3	f4	f5	f6	f7	f8
Sus	a	b	Expresia	$\frac{X(n-Y)}{Y(m-X)}$	$\frac{Y}{n} - \frac{X}{m}$	$\frac{Y}{n} - \frac{X}{m}$	$1/\left \frac{Y}{n} - \frac{X}{m}\right $	$\frac{Xn}{Ym}$	$1 - \frac{Xn}{Ym}$
Jos	c	d							

Tabelul 4. Calcule pe contingență 2X2

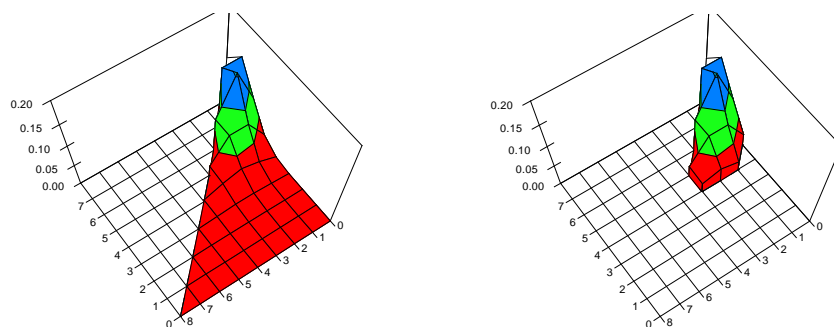
În funcție de tipul de experiment, este raportată în prezent în literatură o listă ce poate cuprinde șase expresii binomiale implicând două variabile binomiale [52] (vezi *Expresii care implică două binomiale*) – unde locul lui X și Y în tabelul de contingență poate varia (de exemplu un aranjament este când  $X = a$ ,  $m = a+b$ ,  $Y = c$ ,  $n = c+d$  și altul când  $X = a$ ,  $m = a+c$ ,  $Y = b$ ,  $n = b+d$ ).

Dacă observațiile sunt împărțite în spațiul informațional în mai mult de două categorii atunci cunoscând faptul că observăm  $n$  obiecte care cad în  $k$  clase cu probabilitățile  $p_1, p_2, \dots, p_k$  ( $1 = p_1 + p_2 + \dots + p_k$ ) atunci probabilitatea de a observa o anumită distribuie a obiectelor  $P_M(x_1, \dots, x_n; n; p_1, \dots, p_k)$  cu ( $n = x_1 + x_2 + \dots + x_k$ ) în clasele  $(1, \dots, k)$  este:

$$P_M(x_i; n; p_i) = n! \prod_{j=1}^k p_j^{x_j} / x_j!$$

Avem multe distribuții multinomiale când discutăm despre distribuția organismelor vii pe o anumită suprafață, de exemplu distribuția speciilor de bacterii ce aparțin unei clase de bacterii într-o sticlă Petri după un tratament cu un antibiotic. De asemenea, pentru aceste cazuri de exemplu, dorim să exprimăm efectul tratamentului cu un anumit grad de încredere.

Cunoștințele noastre cu privire la exprimarea încrederii pentru expresiile care conțin variabile binomiale pot fi extinse pentru a acoperi și trinomiile (vezi *Distribuția Trinomială(6A,1B,1C)* – și *acoperirea de 95% a intervalului de încredere*) sau de asemenea multinomiile [54].



Descrierea lui :  $X$  (pentru  $A$ ) – pe axa de adâncime,  $Y$  (pentru  $B$ ) – axele stânga-dreapta,  $P_3(X,Y,Z)$  – axe verticale

Figura 4. Distribuția Trinomială(6A,1B,1C) – și acoperirea de 95% a intervalului de încredere

Astfel, orice măsurătoare pe oricare trei categorii a scalei nominale poate fi văzută ca o serie de două măsurători binare ( $f_A = \text{"dacă } A \text{ atunci } 0 \text{ altfel } 1"$ ;  $f_B = \text{"dacă } B \text{ atunci } 1 \text{ altfel } 0"$ ) și această serie de două măsurători este echivalentă cu o măsurătoare pe cele trei categorii a scalei nominale menite să clasifice în categoriile  $A$ ,  $B$ , și  $C$ . Mergând mai departe,  $\{A, B, C\}$  va fi codificată echivalent în spațiul informațional prin  $\{10, 01, 00\}$ . Similar  $\{0, 1, 2, \dots\}$  poate (și adesea este) codificată echivalent în spațiul informațional ca matrici (infinite) (prezentate aici în ordine inversă după cum observăm cifrele din computer):  $0 \rightarrow (000\dots)$ ,  $1 \rightarrow (100\dots)$ ,  $2 \rightarrow (010\dots)$ , etc. Pentru valori reale de la  $[0,1)$  din nou avem serii (infinite)  $\sum_{i \geq 1} a_i \cdot 2^{-i}$ , unde  $a_i \in \{0,1\}$  obținem o codificare unică pentru fiecare număr de la  $[0,1)$  ca serii (infinite) de valori binare începând cu 0:  $0.a_1a_2\dots$ ; chiar mai departe, funcția  $f(x) = 1/(x-1)$  ne oferă o corespondență unică între  $[0,1)$  și  $[0,\infty)$ . Acest sens poate fi extins și mai mult pentru a codifica și semnul, și astfel existența scalei binare este suficientă pentru a construi orice reprezentare reală (acest lucru este efectuat de computer).

Cu privire la calculul puterii de discriminare a unei scale relative față de alta, vom lua această valoare din numărul total al valorilor distincte codificate în spațiul informațional, și felul entropiei Hartley [55] din acest punct de vedere a puterii de discriminare a scalelor de măsură.

### Prelevarea probelor

Toate metodele de analiză cantitativă includ câteva operații de laborator comune: prelevarea

probelor, uscarea, cântărirea și solvatarea [56]. Solvatarea este singura operație care nu este necesară întotdeauna deoarece există câteva metode instrumentale în care măsurătoarea este posibilă direct pe probă [57]. Orice analist experimentat efectuează aceste operațiuni oferindu-le o atenție deosebită, deoarece se știe faptul că pregătirea adecvată a măsurătorii este la fel de importantă ca și măsurătoarea în sine. O probă trebuie să fie reprezentativă pentru toate componentele luând în considerare măsura în care aceste componente sunt incluse în materialul de analizat. Dacă materialul este omogen, prelevarea probei nu este o problemă. Pentru materiale eterogene sunt necesare măsuri speciale de precauție în vederea obținerii unei probe reprezentative. O probă de laborator se poate alege la întâmplare sau se poate alege un plan elaborat statistic, care oferă teoretic fiecărui component din probă șanse egale de a fi detectat și analizat.

### **Prelevarea de probe din starea gazoasă**

Există trei metode de bază pentru colectarea gazelor. Acestea sunt: extinderea unui container care apoi poate fi descărcat, spălarea și înlocuirea unui lichid.

În toate cazurile, trebuie cunoscut volumul vaselor colectoare, temperatura și presiunea. Tipic, vasele de colectare sunt confecționate din sticlă și echipate cu orificiu de intrare și unul de ieșire care poate fi deschis sau închis corespunzător. Pentru a elimina contaminarea probelor, se spală exteriorul vasului cu gazul din care trebuie prelevate probe. Dispozitivul de prelevare trebuie astfel conceput încât trebuie să permită ca acest proces să ruleze fără probleme. Aerul este un amestec complex a mai multor gaze diferite. Compoziția sa reală depinde de mediul înconjurător și de locul de unde este prelevată proba. În prezent, datorită poluării, se fac eforturi din ce în ce mai mari pentru a studia și monitoriza calitatea aerului. Prezența aerului poate cauza ca diverși compuși să dea reacții de culoare specifice, cantitatea de anioni din aer (prin reacția cu o soluție bazică), sau cantitatea de cationi din aer (reacția cu o soluție acidă).

În vederea colectării unei probe de aer este prezentat mai jos un simplu colector care de asemenea măsoară și volumul acesteia. O posibilitate de a determina concentrația de anioni din aer este prin titrarea probei cu o bază adecvată (NaOH), ca în Figura 5 care arată o schemă a instalației experimentale.

Modul de lucru se poate imagina după cum urmează:

- ÷ Măsurări cu termometrul T temperatura mediului ambiant;
- ÷ Măsurări cu barometrul presiunea p a mediului ambiant;
- ÷ Adăugați soluție pentru a captura volumul V de aer: 20 ml. soluție de  $\text{CaCl}_2$  0.1M și 20 ml soluție de NaOH 0.1M;
- ÷ Umpleți cu apă distilată până peste tubul inferior;
- ÷ Adăugați un indicator care arată  $\text{pH} = 7$  (de exemplu albastru de brom-timol);

- ÷ Măsurăți diametrul tubului de admisie a aerului din apropierea manometrului; fie acesta  $d$ ;
- ÷ Porniți pompa de apă astfel încât debitul să fie constant vizibil și mic;
- ÷ Porniți cronometrul și măsurați timpul până la care se observă modificarea de culoare în soluția captată; fie acesta  $t$ .

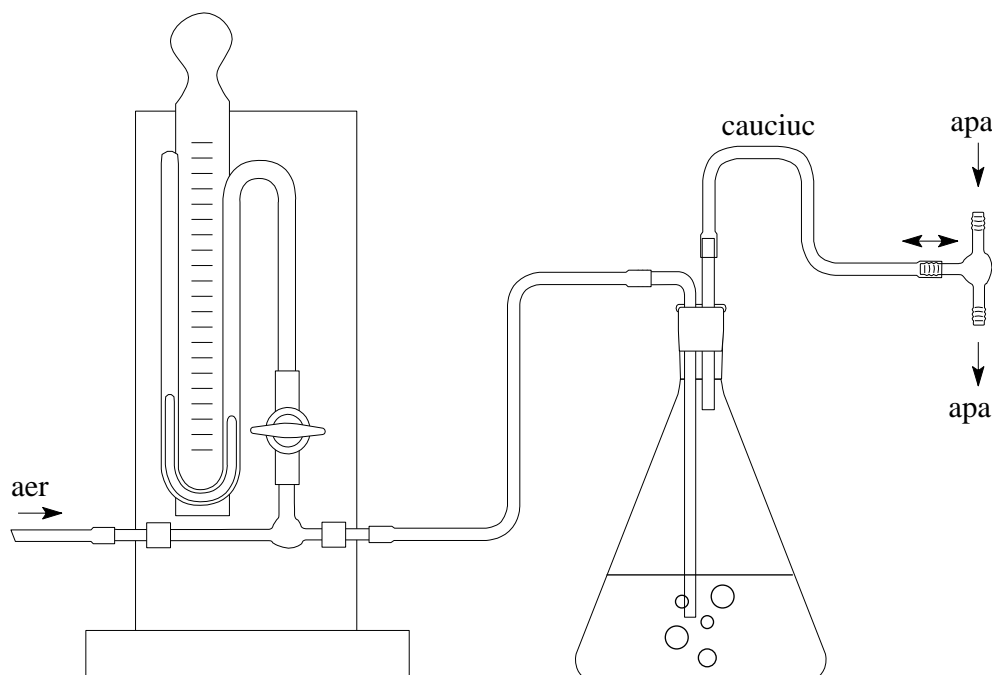


Figura 5. Captarea probelor de aer în soluție

Egalizând presiunea dinamică a curentului de aer datorită urcării coloanei de lichid din manometru, viteza rezultată a fluxului de aer prin tub este:

$v^2 = 2 \cdot g \cdot h \cdot \rho_l / \rho_{\text{aer}}$ , unde  $g$  este accelerația gravitațională ( $g = 9.8065 \text{ ms}^{-2}$ ),  $h$  este diferența între înălțimile coloanelor de lichid din manometru (m),  $\rho_l$  este densitatea lichidului din manometru (pentru apă  $\rho_l = 1000 \text{ kg/m}^3$ ),  $\rho_{\text{aer}}$  este densitatea aerului în condițiile de temperatură și presiune din laborator, din:  $\rho_{\text{aer}} = p \cdot M / (R \cdot T)$ , unde  $p$  este presiunea atmosferică (în  $\text{N/m}^2$ ),  $M$  masa moleculară a aerului (se poate utiliza  $M = 28.9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ),  $R$  este constanta gazelor ( $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ),  $T$  este temperatura absolută (în K). Volumul de aer care consumă întreaga cantitate de NaOH este dată de relația  $V = v \cdot t \cdot S$ , unde  $v$  este viteza fluxului de aer,  $t$  este timpul de neutralizare (s) și  $S$  ( $\text{m}^2$ ) este secțiunea tubului ( $S = \pi \cdot d^2 / 4$ ). Cantitatea de anioni este dată de echivalența cu cantitatea de NaOH neutralizată:  $n_{\text{NaOH}}$ , unde concentrația de anioni din aer este:  $c_{\text{aer}} = n_{\text{NaOH}} / V$ .

### Prelevarea probelor din starea lichidă

Prelevarea de probe de lichid pur sau omogen este simplă și de obicei se poate folosi orice dispozitiv care nu distruge puritatea și omogenitatea. Prelevarea de probe pentru amestecuri eterogene lichide ridică un anumit grad de dificultate. Metoda utilizată a fost selectată pe baza amestecului care trebuie analizat, adică o suspensie, o emulsie, un amestec de faze lichide nemișcibile, sau un lichid care

conține reziduuri solide. Când amestecul lichid este instabil (cum ar fi o emulsie) sau dacă conține componente volatile sau gaze dizolvate atunci apar dificultăți suplimentare. În general, alicotele sunt luate la întâmplare de la diferite adâncimi și din toate locurile din proba lichidă. Acestea pot fi analizate separat sau pot fi combinate pentru a obține compoziția probei, statică, reprezentativă a probei originale. Amestecurile de lichide nemișcibile sunt destul de comune în domeniu. Cele mai cunoscute sunt amestecurile benzină + apă și respectiv ulei + apă. Deversările accidentale de petrol sunt evenimente neplăcute pentru ecosistem. Pentru aceste amestecuri separarea fazelor și măsurarea raportului analiză cantitativă a fracțiilor separate sunt metode obișnuite în analiza instrumentală a lichidelor. În plus față de miscibilitate (de obicei în procente de greutate) un amestec de lichid este caracterizat de coeficientul de distribuție, care este definit pentru distribuirea unui compus prezent în amestecul celor două faze, exprimat ca și raport de greutate.

Dintr-un amestec de lichide nemișcibile este posibil să fie extras un component solvat (Figura 6).

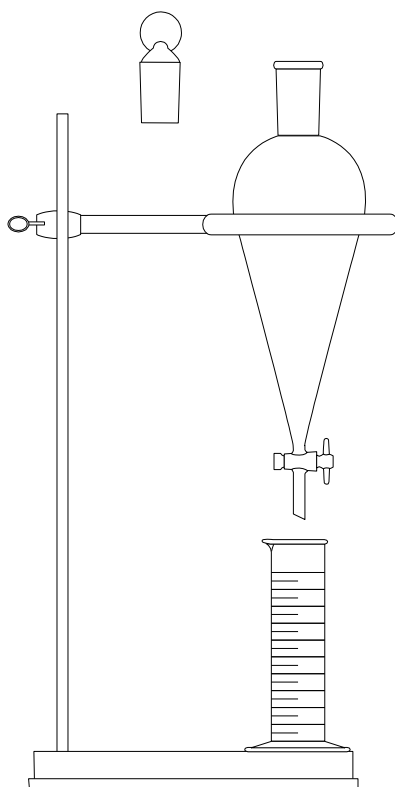


Figura 6. Extracția dintr-un amestec de două lichide nemișcibile

Pentru sistemele cu două componente separarea celor două faze lichide, în general, nu este totală, în special când unul din componenți este apa și celălalt lichid este parțial miscibil cu apa. Pentru proiectarea extracției unui amestec de lichide trebuie să se ia în considerare evaluarea miscibilității acestora în apă.

#### **Prelevarea probelor din starea solidă**

Analiza solidelor poate fi efectuată direct în fază solidă prin intermediul absorbției sau emisie



radiației în arc electric sau flacăra (vezi [58]) sau prin transformarea materialului solid într-o soluție prin dizolvarea cu sau fără modificarea stării de oxidare a elementelor constitutive, urmată de determinarea compoziției care se efectuează apoi în fază lichidă prin metode specifice.

Dacă solidul este omogen, se poate selecta orice parte ca fiind reprezentativă. Pentru un solid eterogen ar trebui pregătit un plan pentru a ajunge la toate secțiunile statistice de prelevare de probe. Prelevarea poate fi efectuată manual sau mecanic, când materialul de analizat are o masă mare (vezi Figura 7).

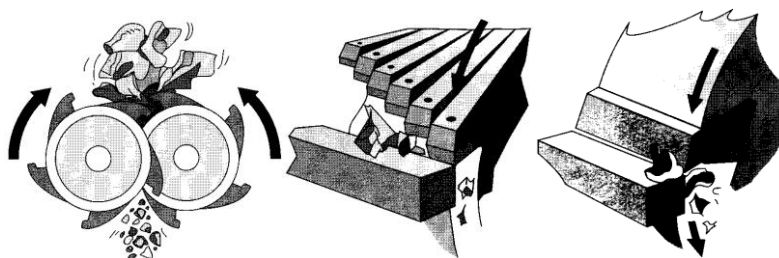


Figura 7. Aparate pentru reducerea dimensiunii probelor (Concasor și Tăietori transversali și paraleli)

Nu este întotdeauna posibil să se obțină statistic o probă reprezentativă. De exemplu, determinarea compoziției suprafeței, este o sarcină evident dificilă. Începând cu o cantitate limitată de probă de piatră și praf care se bazează în parte pe mărimea particulelor și parțial pe starea lor fizică. Dimensiunea particulelor este un parametru important în prelevarea de probe dintr-un solid, deoarece compoziția particulelor cu dimensiuni diferite poate varia. În general, o conversie mare a unei probe într-un eșantion de mărime adecvată pentru analiză cere, în primul rând, reducerea probei la dimensiune uniformă a particulelor și în al doilea rând, reducerea masei probei. O dimensiune uniformă a particulelor se obține prin trecerea probei prin concasoare, pulverizatoare, mori sau mojar. Aceasta se poate utiliza de asemenea când se scanează granulele sau metalul depozitat. Indiferent de metoda aleasă, este necesar să se asigure ca aceste operații să nu contamineze proba.

### Uscarea

După obținerea corespunzătoare a probei, analizele următoare vor decide dacă vor fi efectuate fie cu proba ca atare fie după ce aceasta a fost uscată. Majoritatea probelor conțin diferite cantități de apă datorită faptului că acestea sunt higroscopice sau este adsorbită apa la suprafață. Operația de uscare se realizează de obicei prin încălzirea probelor în etuvă, pe plită electrică, sau cu arzătorul Bunsen sau lămpi Meeker.

Din moment ce pentru uscare se utilizează metoda încălzirii, este posibil ca în încercarea de uscare a probei aceasta să se descompună sau să piardă componente volatile. Ambele cazuri se vor lua în considerare pentru a efectua o analiză corectă. După ce proba a fost uscată, de obicei va fi cântărită. Pentru a efectua acest lucru, se utilizează balanțele. Balanțele sunt instrumente ce măsoară masa, și pot fi de mai multe tipuri: balanțe tehnice (cu precizia de ordinul gramelor folosite pentru cântărirea

substanțelor a căror masă depășește 1 kg), balanțe farmaceutice (a căror precizie este de ordinul a 1 până la 10 mg folosite la cântărirea substanțelor a căror masă depășește 100g), balanțe analitice (cu precizie de 0.1 mg folosite la cântărirea substanțelor a căror masă este mai mică de 100g), balanțe electronice modificările de masă sunt înregistrate în timp) [1].

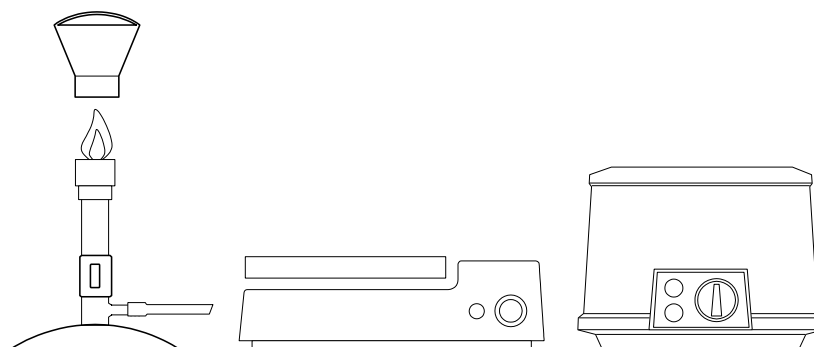


Figura 8. Aparate folosite la uscarea probelor

### Dizolvarea

După cântărirea probei, pasul următor poate fi dizolvarea acesteia. Dacă proba este solubilă în apă, nu există probleme la dizolvare, deși uneori lent proba poate hidroliza în apă cu formarea de compuși insolubili. Compușii organici de obicei se dizolvă în solvenți organici sau amestecuri de solvenți organici și apă. Există o varietate de instrumente și procese chimice care necesită o compoziție specifică a solventului. În alte cazuri nu este necesară etapa de dizolvare. Astfel, proba este excitată în arc sau scânteie iar apoi se analizează energia emisă. Metoda se poate folosi direct pentru o probă de lichid sau solid. Dacă este necesar să se țină cont de partea organică a amestecului de probe luate, atunci trebuie să se folosească solvenți organici specifici sau tehnologii specifice chimiei organice. Pentru probele anorganice, cel mai frecvent în industrie, acestea sunt dizolvate într-un acid sau topite în flux. Când se utilizează acizi, este important să se cunoască proprietățile chimice ale probei, dacă sunt necesari acizi oxidanți sau reducători, dacă procesul aplicat trebuie să respecte restricțiile tipurilor de anioni din soluție, și dacă după dizolvare trebuie sau nu îndepărtat excesul de acid.

Situații specifice:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nu ar trebui utilizat pentru probe care conțin Ba ( $\text{BaSO}_4$  este un precipitat alb insolubil);  $\text{HCl}$  nu ar trebui utilizat pentru probe care conțin Ag sau săruri de Ag ( $\text{AgCl}$  este un precipitat alb, insolubil). Selecția unui acid specific care trebuie utilizat la dizolvare este condusă pe baza proprietăților lor chimice, aceștia sunt oxidanți sau reducători. Acizii reducători folosiți sunt:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluat și  $\text{HClO}_4$  diluat. Acizi oxidanți sunt:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{HClO}_4$  fierbinte și concentrat. Dizolvarea metalelor cu ajutorul unui acid reducător este bazată pe abilitatea metalelor de a înlocui hidrogenul. În acest caz, trebuie să se țină cont de seria de activitate chimică a metalelor.

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

Dacă se utilizează  $\text{HClO}_4$  fierbinte și concentrate se obțin condiții oxidante puternice, de obicei se dizolvă toate metalele. Adesea se câștigă diverse avantaje din utilizarea amestecurilor de acizi. Cel

mai familiar este apa regală (amestec 1:3 de  $\text{HNO}_3\text{:HCl}$ ) din care  $\text{HNO}_3$  este un agent oxidant și  $\text{HCl}$  are proprietăți de complexare și conferă o aciditate puternică. Rețineți că solubilitatea multor ioni metalici este menținută numai în prezența agenților de complexare. Acidul fluorhidric ( $\text{HF}$ ), deși este un acid slab și reducător, oferă o descompunere rapidă a probelor de silicați cu formarea  $\text{SiF}_4$ . Prezintă o acțiune de complexare mai mare ca și acidul clorhidric ( $\text{HCl}$ ). Amestecul de  $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$  prezintă o acțiune de dizolvare mai puternică, dar necesită o manipulare mult mai atentă deoarece poate cauza explozii.

Fluxarea este mult mai eficientă decât tratamentul cu acid din două motive. Primul, datorită temperaturii mai ridicate necesare pentru topire (de la  $300^\circ\text{C}$  la  $1000^\circ\text{C}$ ) astfel procesele de reacție se desfășoară mai ușor. Al doilea avantaj este acela că dacă fluxările în contact cu proba conțin o cantitate mai mare de reactiv, reacția are loc mai rapid și echilibrul este deplasat spre formarea produșilor.

### **Distribuția prelevărilor și distribuția analizelor**

Măsurătorile sistematice repetate ale unei anumite caracteristici de la o populație conduce la conceptul de distribuție a prelevărilor. Fie o statistică într-o populație de subiecte ale măsurătorii. Distribuția prelevărilor este distribuția acelei statistici, considerate ca o variabilă aleatoare, care derivă dintr-o probă oarecare de dimensiune  $n$  fixă. Se poate considera distribuția statistică pentru toate prelevările posibile ale aceleiași populații ca fiind dată, de dimensiune. Distribuția prelevărilor depinde de distribuția de bază a populației, de statistica considerată, de procedura de prelevare folosită, și de dimensiunea probei utilizate. Există adesea un interes considerabil dacă distribuția prelevărilor se poate aproxima printr-o distribuție asimptotică, care corespunde cazului limită când  $n \rightarrow \infty$ .

Există o serie de distribuții cunoscute (teoretice) și atunci când este implicată prelevarea repetată, speranța este ca datele să se potrivească pe o distribuție cunoscută. De obicei această etapă presupune evaluarea potrivirii datelor cu una sau mai multe alternative și implică utilizarea unei serii în acord cu statistica de măsură (pentru mai multe detalii vezi <sup>[59]</sup>, <sup>[60]</sup>, <sup>[61]</sup> și <sup>[62]</sup>).

Atunci când există o îndoială cu privire la rapiditatea cu care au fost colectate datele, un test util îl reprezintă testul Benford <sup>[63]</sup>.

Când măsurătorile sunt mai mult opinii înregistrate pe scale ordinale (vezi de exemplu <sup>[64]</sup> și <sup>[65]</sup>) atunci testul pentru o proporție binomială poate necesita optimizarea parametrilor de distribuție, ca și în <sup>[66]</sup> și <sup>[67]</sup>.

Când există situații neprevăzute (contingență) în spatele observării atunci o bună alternativă este utilizarea statisticii Chi-pătrat (vezi <sup>[68]</sup>), așa cum este exemplificat în <sup>[69]</sup>, și în alte cazuri un pas preliminar este proiectarea experimentului (vezi <sup>[70]</sup>, <sup>[71]</sup>, <sup>[72]</sup> și <sup>[73]</sup>) (analiza factorilor poate fi al doilea așa cum este exemplificat în <sup>[74]</sup> și <sup>[75]</sup>) prin caracterizarea populației, așa cum este exemplificat în <sup>[76]</sup>, <sup>[77]</sup>, <sup>[78]</sup>, <sup>[79]</sup>, <sup>[80]</sup> și <sup>[81]</sup>.

În unele cazuri, fenomenul conduce la distribuție (vezi pentru detalii [82], [83]). În alte cazuri, înregistrarea distribuției observate poate fi suficientă pentru a caracteriza fenomenul (așa cum este exemplificat în [84]) în timp ce în alte cazuri poate avea ca rezultat o statistică (vezi [85]).

Cazul cel mai convenabil este atunci când sunt accesibile date suficiente pentru obținerea distribuției populației (vezi cazuri tipice în: [86], [87], [88], [89], [90], [91]) dar se pot extrage de asemenea cu succes unele informații și din date incomplete (vezi [92], [93], [94] și [95]).

Metoda rarefierii poate ajuta la reconstruirea distribuției prelevărilor (pentru detalii vezi [96]) și uniformizarea poate ajuta în indicarea tendinței generale (vezi [97], [98], [99], și [100]).

### **Analiza de asociere și regresie**

Rezultatul așteptat când este în curs de investigare o asociere dintre observații pereche este linearitatea (vezi [101], [102], [103], [104] și [105]; vezi ca exemple de analiză de regresii lineare: [106], [107], [108], [109], [110], [111], [112], [113], [114], [115], [116], [117], [118], [119], [120], [121], [122], [123], [124], [125], [126], [127], [128], [129], și [130]), dar se pot produce de asemenea și alte modele (vezi [131], [132], [133], [134], [135], [136] și [137]).

O sarcină dificilă este de a evalua calitatea modelului de regresie (pentru detalii vezi [138], [139], [140], [141], [142], [143], [144], [145], [146], [147] și [148]).

## Studiul difuziei și al vitezelor moleculare în stare gazoasă

### Introducere

Au fost stabilite următoarele inegalități (vezi Ex.23 în [5]; vezi de asemenea [149]), în care energia la modă este mai mică decât energia moleculelor cu viteza la modă, care este mai mică decât energia moleculelor cu viteză medie, care este mai mică decât energia moleculelor cu viteza egală cu viteza pătratică medie:

$$\hat{\varepsilon} = \frac{J-2}{2} \cdot k_B T \leq \frac{m\hat{s}^2}{2} = \frac{J-1}{2} \cdot k_B T \leq \frac{m\bar{s}^2}{2} = \left( \frac{\Gamma\left(\frac{J+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} \right)^2 \cdot k_B T \leq \bar{\varepsilon} = \frac{J}{2} \cdot k_B T$$

Exprimând din toate relațiile pe  $R \cdot T$  ( $R = k_B \cdot N_A$ ;  $m \cdot N_A = M$ ):

$$RT = \frac{M s_{\hat{\varepsilon}}^2}{J-2} = \frac{M s_s^2}{J-1} = \frac{M s_s^2}{2(\Gamma((J+1)/2)/\Gamma(J/2))^2} = \frac{M s_{\bar{\varepsilon}}^2}{J}$$

Pentru două gaze aflate la aceeași temperatură termenul  $k_B \cdot T$  este același, ceea ce permite obținerea unei relații dintre mase și viteze. Această lege poate fi ușor verificată experimental folosind un experiment simplu de difuzie în stare gazoasă. Se formulează astfel ipoteza că viteza de difuzie este proporțională cu viteza moleculelor. Pentru viteza moleculelor avem, așa cum s-a arătat anterior, mai multe statistici: viteze reale (când numărul componentelor energiei  $J$ , este întotdeauna 3) și viteze virtuale (când numărul componentelor energiei depinde de structura moleculelor).

Astfel, se deschide problema de a identifica care este numărul componentelor energiei (notate cu  $J$ ) care este folosit de molecule în procesul de difuzie, și aici efectul poate fi exprimat cu modele statistice de viteze virtuale (notate cu  $s$ ), sau viteze reale (notate cu  $v$ ), și anume media lor (marcată cu o bară deasupra) sau la modă (notate cu o pălărie) precum și cea a cantității fizice: viteza (notată cu  $s$ ) sau energia (notată cu  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon \sim s^2$ ) care corespund observabilei (formarea în experimentul care va fi efectuat a inelului de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

### Scop

Stabilirea pe cale experimentală a vitezelor de difuzie, și pe această cale, a modelului care leagă vitezele de difuzie cu vitezele moleculare (observate ca statistică moleculară) derivat din teoria cinetico-moleculară, ceea ce duce la obținerea coeficienților de difuzie.

### Material și metodă

Va fi studiată reacția în stare gazoasă dintre amoniac și acid clorhidric. Ambele substanțe sunt dizolvate în apă, și astfel se poate scrie o serie de reacții chimice, așa cum sunt prezentate în tabelul următor (vezi Tabelul 1).

Nr.	Reacții chimice de echilibru
R1	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
R2	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$
R3	$\text{NH}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
R4	$\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

Tabelul 1. Modele pentru reacția în stare gazoasă de producere a clorurii de amoniu

Presupunând că la temperatura camerei numărul componentelor energiei poate fi aproximat cu numărul de grade de libertate, pornind de la structura compușilor se pot calcula pătratele vitezelor virtuale ( $s$ ) și reale ( $v$ ), pentru fiecare posibil reactant care conduce la formarea clorurii de amoniu ce urmează a fi observată în experiment (Reactanții implicați în reacție R3 și R4). Calculele sunt date în următorul tabel ( $M(\text{H}) = 1.008$ ;  $M(\text{N}) = 14.007$ ;  $M(\text{Cl}) = 35.45$  g/mol):

$$s_{\varepsilon}^2 = \frac{J-2}{M} \cdot RT; s_s^2 = \frac{J-1}{M} \cdot RT; s_{\bar{s}}^2 = \frac{2}{M} \left( \frac{\Gamma((J+1)/2)}{\Gamma(J/2)} \right)^2 \cdot RT; s_{\bar{\varepsilon}}^2 = \frac{J}{M} \cdot RT; \frac{v^2}{3} = \frac{s^2}{J}$$

Prin aplicarea formulelor de mai sus asupra speciilor ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) și asupra gradelor lor de libertate corespunzătoare (6, 5, 6, 3), următoarele calcule permit exprimarea termenilor constanți multiplicați cu  $R \cdot T$  (unde  $T$  este temperatura și  $R$  este constanta gazelor ideale):

↓										
Specie	M	df= J	$\frac{s_{\varepsilon}^2}{RT} =$	$\frac{s_s^2}{RT} =$	$\frac{s_{\bar{s}}^2}{RT} =$	$\frac{s_{\bar{\varepsilon}}^2}{RT} =$	$\frac{v_{\varepsilon}^2}{RT} =$	$\frac{v_s^2}{RT} =$	$\frac{v_{\bar{s}}^2}{RT} =$	$\frac{v_{\bar{\varepsilon}}^2}{RT} =$
$\text{NH}_3$	17.031	6	0.2349	0.2936	0.3243	0.3523	0.1174	0.1468	0.1621	0.1761
$\text{HCl}$	35.45	5	0.0823	0.1097	0.1242	0.1371	0.0494	0.0658	0.0745	0.0823
$\text{NH}_4^+$	18.039	6	0.2217	0.2772	0.3061	0.3326	0.1109	0.1386	0.1531	0.1663
$\text{Cl}^-$	36.458	3	0.0282	0.0564	0.0718	0.0846	0.0282	0.0564	0.0718	0.0846

Aplicând rădăcina pătrată, se obține o expresie mai convenabilă, ce permite extragerea directă a formulei pentru viteză, cu un coeficient de multiplicare ca termenul  $\sqrt{RT}$  :

Specie	M	df= J	$\frac{s_{\varepsilon}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{s_s}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{s_{\bar{s}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{s_{\bar{\varepsilon}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{v_{\varepsilon}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{v_s}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{v_{\bar{s}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{v_{\bar{\varepsilon}}}{\sqrt{RT}} =$
$\text{NH}_3$	17.031	6	0.4847	0.5418	0.5695	0.5935	0.3426	0.3831	0.4026	0.4196
$\text{HCl}$	35.45	5	0.2869	0.3312	0.3524	0.3703	0.2223	0.2565	0.2729	0.2869
$\text{NH}_4^+$	18.039	6	0.4709	0.5265	0.5533	0.5767	0.3330	0.3723	0.3913	0.4078
$\text{Cl}^-$	36.458	3	0.1679	0.2375	0.2680	0.2909	0.1679	0.2375	0.2680	0.2909
$R = 8.134 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (constanta gazelor ideale)										

Tabelul 2. Rezumatul modelelor teoretice

Dacă vitezele date mai sus sunt împărțite, se obțin o serie de rapoarte a vitezelor. Astfel este posibil să se compare aceste rapoarte cu raportul vitezelor de difuzie obținut din experiment. Rezultatul acestei comparații poate decide care dintre vitezele moleculare sunt folosite de molecule pentru difuzie și respectiv care specii chimice difuzează, cele neutre sau cele ionice.

Rezultatele calculelor sunt redade în tabelul următor:

Cazul	Raportul vitezelor ( $v_A/v_B$ )	Seria de observare
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energie la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteză virtuală (s)	1.689	
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteză la modă ( $\hat{s}$ ), viteză virtuală (s)	1.636	
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteză medie ( $\bar{s}$ ), viteză virtuală (s)	1.616	
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energie medie ( $\bar{\epsilon}$ ), viteză virtuală (s)	1.603	
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energie la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteză reală (v)	1.542	
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteză la modă ( $\hat{s}$ ), viteză reală (v)	1.494	
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteză medie ( $\bar{s}$ ), viteză reală (v)	1.475	
R3 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie medie ( $\bar{\epsilon}$ ), viteză reală (v)	1.463	
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteză virtuală (s)	2.804	$\max (v_B/(v_A+v_B) \approx 0.26)$
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteză la modă ( $\hat{s}$ ), viteză virtuală (s)	2.217	
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteză medie ( $\bar{s}$ ), viteză virtuală (s)	2.065	
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie medie ( $\bar{\epsilon}$ ), viteză virtuală (s)	1.983	
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteză reală (v)	1.983	
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteză la modă ( $\hat{s}$ ), viteză reală (v)	1.568	
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteză medie ( $\bar{s}$ ), viteză reală (v)	1.460	
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie medie ( $\bar{\epsilon}$ ), viteză reală (v)	1.402	$\min (v_B/(v_A+v_B) \approx 0.42)$

### Aparatura experimentală

Pentru experimentul de difuzie în stare gazoasă a speciilor chimice implicate în formarea clorurii de amoniu (HCl, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) sunt necesare un tub de sticlă (de cel puțin) 1m lungime și diametru de aproximativ 2cm. Tubul trebuie să fie uscat. Sunt necesare de asemenea două dopuri de cauciuc, două tampoane de vată, un cadru de fixare orizontal a tubului de sticlă, un cronometru și o riglă pentru a măsura distanțe (vezi Fig. E5).

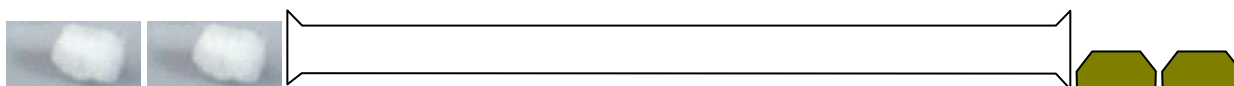


Fig. E5. Aparatura experimentală pentru studiul difuziei în stare gazoasă

### Modul de lucru

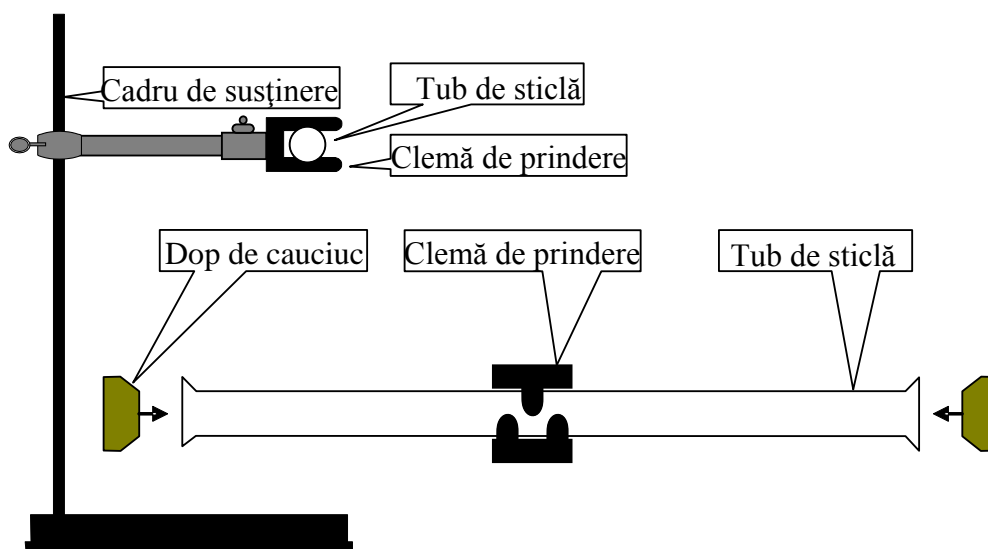


Fig. E6. Montajul experimental pentru studiul difuziei în stare gazoasă

Se assemblează aparatura experimentală așa după cum se arată în figura Fig. E6.

- ÷ Se parcurg pașii următori:
- ÷ Se umețează un tampon de vată în soluția de acid clorhidric și celălalt tampon în soluția de amoniac;
- ÷ Se introduc simultan pe o parte și cealaltă a tubului cele două tampoane de vată, se pornește cronometrul și se pun dopurile de cauciuc (v. Fig. E7);

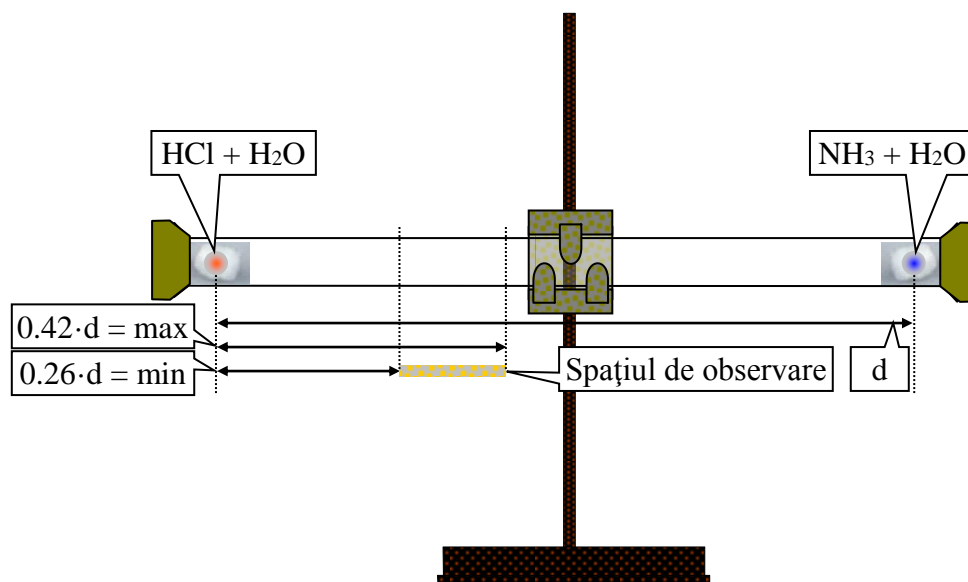


Fig. E7. Observarea formării clorurii de amoniu

- ÷ Se observă formarea inelului de clorură de amoniu; se notează timpul ( $t_0$ );
- ÷ Se măsoară distanța de la inel la spotul de amoniac; se notează această valoare ( $d_1$ );
- ÷ Se măsoară distanța de la inel la spotul de acid clorhidric; se notează această valoare ( $d_2$ );
- ÷ Se va citi valoarea temperaturii din laborator de pe termometru; se va exprima în K; se notează această valoare ( $T_1$ );

### Analiza datelor

Doi parametrii au fost identici în experiment: temperatura ( $T_1$ ) și timpul de difuzie ( $t_0$ ).

- ÷ Se pot astfel calcula vitezele de difuzie și raportul acestora. Se completează următorul tabel:

Speciile chimice	Distanțe (în m)	Timp (în s)	Viteze de difuzie (în m/s)	Raportul vitezelor
NH <sub>3</sub> sau NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$d_1 =$	$t_0 =$	$d_1/t_0 = v_1 =$	$v_1/v_2 =$
HCl sau Cl <sup>-</sup>	$d_2 =$		$d_2/t_0 = v_2 =$	

Tabelul 3. Datele experimentale pentru formarea clorurii de amoniu

- ÷ Se compară valoarea raportului vitezelor de difuzie cu valoarea raportului vitezelor moleculare cu scopul de a decide care dintre vitezele moleculare este responsabilă de mișcarea moleculelor în procesul de difuzie. Pentru aceasta, valorile rapoartelor vitezelor moleculare (din tabelul anterior) se sortează (crescător), se calculează diferențele dintre aceste valori și valoarea raportului observat și se caută diferența (absolută) cea mai mică care este realizată (se va completa tabelul 4; coloana



cu 'minimum' va conține o valoare pentru cea mai mică valoare absolută găsită):

Cazul	$\frac{v_A}{v_B}$	$\frac{v_A - v_1}{v_B - v_2}$	$\left  \frac{v_A - v_1}{v_B - v_2} \right $	=minimum
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie medie ( $\bar{\epsilon}$ ), viteză reală (v)	1.402			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteză medie ( $\bar{s}$ ), viteză reală (v)	1.460			?
R3 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie medie ( $\bar{\epsilon}$ ), viteză reală (v)	1.463			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteză medie ( $\bar{s}$ ), viteză reală (v)	1.475			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteză la modă ( $\hat{s}$ ), viteză reală (v)	1.494			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energie la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteză reală (v)	1.542			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteză la modă ( $\hat{s}$ ), viteză reală (v)	1.568			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energie medie ( $\bar{\epsilon}$ ), viteză virtuală (s)	1.603			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteză medie ( $\bar{s}$ ), viteză virtuală (s)	1.616			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteză la modă ( $\hat{s}$ ), viteză virtuală (s)	1.636			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energie la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteză virtuală (s)	1.689			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie medie ( $\bar{\epsilon}$ ), viteză virtuală (s)	1.983			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteză reală (v)	1.983			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteză medie ( $\bar{s}$ ), viteză virtuală (s)	2.065			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteză la modă ( $\hat{s}$ ), viteză virtuală (s)	2.217			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energie la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteză virtuală (s)	2.804			?

Tabelul 4. Acordul de măsură dintre observare și modele-modele clasificate în funcție de raportul vitezelor

- ÷ Se identifică diferența absolută cea mai mică între rapoartele vitezelor și astfel sunt identificate speciile chimice care difuzează în stare gazoasă la fel ca și legătura dintre vitezele moleculare și vitezele de difuzie.
- ÷ Se scriu relațiile care caracterizează modelul. Acestea includ reacțiile de formare a clorurii de amoniu (R3 sau R4), factorii determinanți în difuzie (energie sau viteză; viteze virtuale sau reale; vezi de asemenea [<sup>150</sup>] și [<sup>151</sup>]) și expresiile vitezelor moleculare pentru modelul identificat;
- ÷ Coeficienții de difuzie se calculează ca raport dintre vitezele de difuzie și vitezele moleculare:  $c_1 = c(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = v_1/v_A$ ;  $c_2 = c(\text{HCl}/\text{Cl}^-) = v_2/v_B$ , unde  $v_A$  și  $v_B$  sunt vitezele moleculare și valorile lor depind de modelul obținut; de exemplu când A = "NH<sub>4</sub><sup>+</sup>", cel mai bun model în acord cu datele experimentale se bazează pe energie medie ( $\bar{\epsilon}$ ) și viteze reale (v), apoi  $v_A = v_{\bar{\epsilon}}(\text{NH}_4^+) = 0.4196 \cdot \sqrt{RT}$  (acesta este numai un exemplu de calcul; vezi Tabelul 2);
- ÷ Se va completa tabelul următor:

Ecuatia reacției chimice	F1: energie sau viteză	F2: real sau virtual	Coeficienți de difuzie
			$c_1 =$
			$c_2 =$

Tabelul 5. Coeficienți de difuzie și modelul cinetic de difuzie

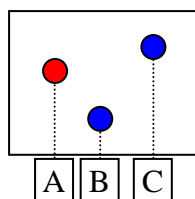
## Lectură suplimentară

### *Sisteme de particule și metoda de rarefiere*

Pentru un sistem  $S$  cu  $N$  molecule având un număr  $M$  de stări de energie diferite (fie  $N_1$  molecule în starea de energie  $\epsilon_1$ , ...,  $N_M$  în starea de energie  $\epsilon_M$ ; atunci  $N = \sum_{1 \leq i \leq M} N_i$ ). Sortarea stărilor energetice ( $\epsilon_1 < \dots < \epsilon_M$ ) nu afectează observarea. Observând  $n$  din  $N$  molecule care ies din sistem, se ridică o întrebare: câte molecule trebuie să se observe (să presupunem că observația este simultană) astfel încât întreaga diversitate de stări energetice să fie captată?

În primul rând, captarea întregii diversități ( $M$ ) este o chestiune de șansă. În al doilea rând, este evident că este necesar ca cel puțin  $n \geq M$ . În al treilea rând, un experiment izolat afectat sau nu din întâmplare, nu va caracteriza sistemul, în timp ce o repetare a acestuia de mai multe ori va asigura ca media (obținută) va fi o statistică suficientă [<sup>152</sup>] (vezi de asemenea [<sup>68</sup>]).

Un exemplu este folositor. Fie un sistem cu 3 molecule, una (A) fiind în starea energetică  $\epsilon_1$ , și alte două (B și C) fiind în starea energetică  $\epsilon_2$  (vezi figura de mai jos).



Se alege să se observe 0 molecule, apoi cu siguranță de fiecare dată sunt captate zero stări energetice, iar media este de asemenea zero. Similar, observând o moleculă, o singură stare energetică este captată de fiecare dată și media este de asemenea unu. Dacă sunt observate două molecule, atunci șansele de a observa unul din cazuri  $\{A, B\}$ ,  $\{A, C\}$  și  $\{B, C\}$  sunt egale. În primul caz ( $\{A, B\}$ ) sunt captate două stări energetice, în al doilea două din nou ( $\{A, C\}$ ), în al treilea numai una ( $\{B, C\}$ ), astfel media este  $(2+2+1)/3 \approx 1.66$ . Numai alegând să se observe toate trei moleculele de fiecare dată, suntem capabili de a capta adevărata diversitate a stărilor energetice (2 stări energetice). Acest rezultat este unul mai general, provenind din experimentul de tip Monte-Carlo [<sup>153</sup>] numit metoda de rarefiere [<sup>154</sup>] (vezi de asemenea [<sup>96</sup>]).

### *Distribuția multinomială de energii și maximizarea probabilității*

Presupunând că moleculele ocupă un volum definit ( $V = \text{constant}$ ) având șanse diferite de a avea o anumită energie  $\epsilon_k$  conform principiului rarefierii probabilitatea de a avea un anumit aranjament ( $N_1, \dots, N_k$ ) de energie este dată de numărul modurilor de selecție a acestora. Exprimând probabilitatea din distribuția multinomială, distribuția probabilității provine dintr-un anumit aranjament ( $N_1, \dots, N_k$ ), necesar care este rezultatul șansei maxime de a fi observate. Aplicând astfel maximizarea probabilității (metodă stabilită de Fisher, [<sup>155</sup>]; vezi de asemenea [<sup>59</sup>]):

$$\text{PMF}(N_1, \dots, N_K) = N! \prod_{j=1}^K p_j^{N_j} / \prod_{j=1}^K N_j!, \quad \text{MLE} = \ln(\text{PMF}) = \ln(N!) + \sum_{j=1}^K N_j \cdot \ln(p_j) - \sum_{j=1}^K \ln(N_j!)$$

Funcția MLE depinde, pentru un sistem de  $N$  particule, de valorile  $N_1, \dots, N_K$  și de șansa de observare maximizată în raport cu acestea. Din păcate acestea nu pot varia independent, fiind obiectul a două constrângeri, și anume  $N$  este numărul total de particule și  $E$  este energia (aditivă) totală a sistemului:  $N = \sum_{j=1}^K N_j$  și  $E = \sum_{j=1}^K \epsilon_j \cdot N_j$ . Astfel sistemul poate fi rezolvat aplicând metoda multiplicatorilor a lui Lagrange <sup>[156]</sup>: maximul de puncte a MLE sub constrângeri ( $N - \sum_{j=1}^K N_j = 0$  și  $E - \sum_{j=1}^K N_j \cdot \epsilon_j = 0$ ) se găsește între punctele extreme (unde  $\alpha$  și  $\beta$  sunt constantele care pot fi determinate prin reducerea numărului de variabile):

$$MLEI(N_1, \dots, N_K) = \ln(N!) + \sum_{j=1}^K N_j \cdot \ln(p_j) - \sum_{j=1}^K \ln(N_j!) + \alpha \left( N - \sum_{j=1}^K N_j \right) + \beta \left( E - \sum_{j=1}^K N_j \cdot \epsilon_j \right)$$

Derivata funcției MLE1 în raport cu o variabilă (observabilă)  $N_i$  este:

$$0 \equiv \frac{\partial}{\partial N_i} \ln(N!) + \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_{j=1}^K \ln(p_j^{N_j}) - \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_{j=1}^K \ln(N_j!) + \frac{\partial}{\partial N_i} \alpha \left( N - \sum_{j=1}^K N_j \right) + \frac{\partial}{\partial N_i} \beta \left( E - \sum_{j=1}^K \epsilon_j \cdot N_j \right)$$

și sunt îndeplinite simultan pentru fiecare  $i$ . Rezultă astfel o relație între  $N_i$ , probabilitatea de apariție  $p_i$  și energia lor  $\epsilon_i$ :

$$0 = \frac{\partial}{\partial N_i} N_i \ln(p_i) - \frac{\partial}{\partial N_i} \ln(N_i!) - \frac{\partial}{\partial N_i} \alpha(N_i) - \frac{\partial}{\partial N_i} \beta(\epsilon_i \cdot N_i) \rightarrow \frac{\partial}{\partial N_i} \ln(N_i!) = \ln(p_i) - \alpha - \beta \epsilon_i$$

unde  $\partial(\ln(\cdot))/\partial(\cdot) = \Psi(\cdot)$  este funcția digamma,  $\alpha$  și  $\beta$  sunt aceleași pentru orice  $i$  (fiind astfel statistica distribuției moleculelor în funcție de energie). Ecuația nu are o soluție analitică pentru orice  $x$  ( $N_i$ ). Funcția digamma poate fi exprimată utilizând <sup>[157]</sup>:

$$\Psi(N_i + 1) = -\gamma + \sum_{j=1}^{N_i} 1/j, \text{ or } 0 = \lim_{N_i \rightarrow \infty} (\Psi(N_i + 1) - \ln(N_i))$$

unde  $\gamma = -\Psi(1)$  este constanta Euler <sup>[158]</sup>. Pentru numere mari ( $N_i \gg 1$ ) este posibilă o aproximare pentru a obține o relație între energia și numărul de particule, Boltzmann <sup>[159]</sup> ajunge la o soluție (utilizând aproximarea Stirling <sup>[160]</sup>):

$$\ln(N_i) = \ln(p_i) - \alpha - \beta \epsilon_i \rightarrow N_i = p_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

Trebuie specificat că formula anterioară este numai una aproximativă (vezi <sup>[82]</sup> și <sup>[83]</sup>).

### ***Distribuția de viteză pentru un număr arbitrar de componente ale energiei***

Sărim peste unele etape, se poate demonstra că formula dată anterior poate oferi o distribuție a vitezelor pentru o componentă a energiei:

$$f(x) = a \cdot e^{-\pi a^2 x^2}, \text{ unde } a^2 = mN/(2\pi pV)$$

Presupunând că energia cinetică are  $J$  componente ( $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_J$ ) și pentru fiecare component se poate exprima o viteză virtuală ( $s$ ) de-a lungul acesteia ( $\epsilon_j = m \cdot s_j^2/2$ ), valoarea probabilității ca o moleculă să aibă ca și componente ale vitezei virtuale  $s_1, s_2, \dots, s_J$  este dată de  $dP = f(s_1)f(s_2)\dots f(s_J)ds_1ds_2\dots ds_J$  și media vitezelor și media vitezelor pătratice sunt date de relațiile:

$$M(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\sum_{j=1}^J s_j^2} \cdot \prod_{j=1}^J f(s_j) ds_1 ds_2 \dots ds_J ; M(s^2) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left( \sum_{j=1}^J s_j^2 \right) \cdot \prod_{j=1}^J f(s_j) ds_1 ds_2 \dots ds_J$$

Se poate verifica utilizând metoda substituției că (echipartiția energiei pe componentele sale):

$$M(s) = \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \pi^{1/2} a} = \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \sqrt{\frac{mN}{2pV}}} ; M(s^2) = \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \pi a^2} = J \cdot \frac{pV}{mN} ; E = N \cdot \frac{m \cdot M(s^2)}{2} = \frac{J}{2} \cdot pV$$

### ***Legea gazului ideal și relația dintre temperatură și viteză moleculară***

Sintetizarea unei serii de rezultate obținute a stabilit că:

$$\frac{1}{3} M(v^2) = \frac{pV}{mN}, \frac{\pi}{8} M^2(v) = \frac{pV}{mN}, \frac{1}{J} M(s^2) = \frac{pV}{mN}, \left( \frac{\Gamma(J/2)/\sqrt{2}}{\Gamma(J/2+1/2)} \right)^2 M^2(s) = \frac{pV}{mN}$$

unde  $v$  este viteza reală a moleculelor, și  $s$  este viteza virtuală a moleculelor.

Relația a fost verificată experimental și un experiment demonstrativ a fost posibil cu ajutorul unui termometru asigurând (păstrarea lui  $T = \text{constant}$ ) echilibrul termic sau urmărind transferul de energie (când  $T$  variază) dintre sistem și mediul. Prin utilizarea scalei de temperatură Kelvin, s-a arătat că (unde  $R$ ,  $N_A$  și  $k_B$  sunt constante experimentale:  $R = 8.3144621(75) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , constanta gazelor ideale;  $N_A = 6.02214129(27) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , numărul lui Avogadro;  $k_B = 1.3806488(13) \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , constanta lui Boltzmann):  $pV = NRT/N_A = Nk_B T$ .

Se poate face o identificare simplă între termeni, având în vedere că  $m = M/N_A$  unde  $M$  are sensul de masă molară (în contrast cu  $M(x)$  utilizat pentru media lui  $x$ ), atunci rezultă:

$$\frac{1}{3} M(v^2) = \frac{RT}{M}, \frac{\pi}{8} M^2(v) = \frac{RT}{M}, \frac{1}{J} M(s^2) = \frac{RT}{M}, \left( \frac{\Gamma(J/2)/\sqrt{2}}{\Gamma(J/2+1/2)} \right)^2 M^2(s) = \frac{RT}{M}$$

## Obținerea oxigenului: studiul legilor gazelor

### Introducere

Starea gazoasă este caracterizată printr-o energie internă din care partea cea mai mare este transformată în energie cinetică. Foarte des, pentru presiuni destul de mici și pentru temperaturi suficient de mari gazul este aproximat ca fiind gaz ideal, utilizând relația dintre parametrii săi de stare:

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$	$R = 8.314 \text{ J/mol/K}$	(Ideal)
$\rightarrow p \cdot M = \rho \cdot R \cdot T$		

Un studiu mai exact al stării gazoase este realizat prin implicarea funcțiilor termodinamice [161]. Oricum, în mod evident expresiile 'suficient de mici' (pentru presiuni) și 'suficient de mari' (pentru temperatură) depind de compoziția chimică a gazului. De exemplu la 101325 Pa (1 atm) și 298 K (25 °C) O<sub>2</sub> este în stare gazoasă, S<sub>8</sub> este în stare solidă în timp ce H<sub>2</sub>O este în stare lichidă. La o presiune dată, pe seamă ce temperatura devine tot mai mare decât temperatura de vaporizare (de trecere în stare gazoasă) cu (aproximativ) aceeași eroare aproximându-l când este considerat gaz ideal devine mai mică.

Aproximările utilizate adesea pentru comportarea unui gaz real sunt de fapt corecții aplicate legii gazelor ideale prin formule analitice numite viriale, și exprimate ca și în eq.1, unde  $B = B(T)$ ,  $C = C(T)$  sunt funcții de temperatură și  $V_m = V/n$  este volumul molar. Deoarece termenii de ordin superior multiplică inversul volumului molar ( $C$ , ...) și contribuie din ce în ce mai puțin la valoarea sa (ca sumă de), adesea fiind utilizată prima aproximare a ecuației viriale (eq.2).

Dezavantajul ecuației viriale este acela că valorile coeficienților depind de compoziția gazului. Pentru a avea o imagine a expresiei ecuațiilor viriale, să aruncăm o privire asupra ecuației viriale pentru hidrogen (eq.3).

$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$	$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} \right)$	$B = \sum_{i=1}^n a_i \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)^{i-1}$	$\begin{matrix} a_1 = 15.4 \\ a_2 = -9.00 \\ a_3 = -0.21 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{H}_2: n = 3, \\ T_0 = 298.15 \text{ K} \end{matrix}$
(eq.1)	(eq.2)	(eq.3)	

Alte aproximări sunt date de relațiile care implică valorile critice pentru presiune și temperatură. Punctul critic, caracterizat de presiunea critică, temperatura critică și volumul molar critic este punctul din care ('din care' referitor la temperatură și presiune) în general, nu mai există alte frontiere de faze (în general; în particular, aci este vorba despre frontiera dintre faza lichidă și gazoasă). De exemplu, pentru apă frontiera de fază dintre starea lichidă și gazoasă dispare când  $T \geq T_c = 647 \text{ K}$  (374 °C) și  $p \geq p_c = 22.064 \text{ MPa}$  (218 atm).

Oricum, sunt multe ecuații propuse să fie utilizate fiind în uz azi pentru aproximarea evoluției unui gaz real. O parte din aceste ecuații care sunt cel mai adesea utilizate sunt date în tabelul următor,

cu scopul de a fi utilizate în calcule ca parte din activitatea de laborator:

÷ modelul Van der Waals [<sup>162</sup>]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}$	(Waals)
$\rightarrow \rho^3 - \rho^2 M / b + \rho M^2 (RT + pb) / ab - p M^3 / ab = 0$		

÷ modelul Abel-Noble [<sup>163</sup>]:

$p = \frac{RT}{V_m - b}$	$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}$	(Abel-Noble)
$\rightarrow \rho^{-1} = (RT) / (pM) + b$		

÷ modelul Redlich-Kwong [<sup>164</sup>]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m (V_m + b) T^{0.5}}$	$a = \frac{171}{400} \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c}, \quad b = \frac{26}{300} \frac{RT_c}{p_c}$	(Redlich-Kwong)
$\rightarrow \rho^3 + \rho^2 M (RbT^{1.5} + pT^{0.5}b^2 - a) / ab + \rho RT^{1.5} M^2 / ab - p M^3 T^{0.5} / ab = 0$		

÷ modelul modificat al lui Berthelot [<sup>165</sup>]:

$p = \frac{RT}{V_m} (1 + a - ab)$	$a = \frac{9}{128} \frac{p/p_c}{T/T_c}, \quad b = \frac{6}{(T/T_c)^2}$	(Berthelot)
$\rightarrow pM = \rho RT (1 + a - ab)$		

÷ modelul Clausius [<sup>166</sup>]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T(V_m + c)^2}$	$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{p_c}, \quad b = V_c - \frac{RT_c}{4p_c},$ $c = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{p_c} - V_c$	(Clausius)
$\rightarrow \rho^3 + \rho^2 \frac{M(2RT^2c + 2pTbc - pTc^2 - a)}{ab + RT^2c^2 + pTbc^2} + \rho \frac{TM^2(RT + pb - 2pc)}{ab + RT^2c^2 + pTbc^2} - \frac{pTM^3}{ab + RT^2c^2 + pTbc^2} = 0$		

÷ modelul Wohl [<sup>167</sup>]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m(V_m - b)} + \frac{c}{T^2 V_m^3}$	$a = 6p_c T_c V_c^2, \quad b = \frac{V_c}{4}, \quad c = 4p_c T_c^2 V_c^3$	(Wohl)
$\rightarrow \rho^4 - \rho^3 \frac{M}{b} + \rho^2 \frac{aTM^2}{bc} - \rho \frac{T^2 M^3 (pb + RT)}{bc} + \frac{pT^2 M^4}{bc} = 0$		

Dezavantajul ecuației de stare (prezentată mai sus) pentru gazele reale constă în faptul că, constantele implicate în modele au expresii ce depind de parametri critici și care se pot obține numai pentru gaze pure, și astfel pentru amestecuri de gaze valorile constantelor implicate în modele ar trebui determinate experimental. De exemplu pentru aer valorile constantelor modelului Van der Waals sunt  $a = 0.1358$  și  $b = 3.64 \cdot 10^{-5}$ .

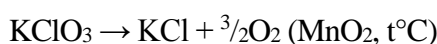
În laborator este ușor să se obțină oxigen pur prin descompunerea termică a sărurilor bogate în oxigen, astfel fiind utile constantele modelelor (pentru oxigen).

### Scop

Experimentul va fi condus operaționalizând cu principiul conservării masei și astfel se compară rezultatele experimentale cu cele provenite din aplicarea ecuațiilor de stare a gazelor. Se va studia obținerea oxigenului prin descompunerea unei sări de potasiu (clorat de potasiu).

### Material și metodă

În prezența unui catalizator (în acest caz se va utiliza  $\text{MnO}_2$ ) descompunerea termică a clorului de potasiu în clorură de potasiu are loc relativ rapid când se degajă oxigen, așa cum este redat prin ecuația reacției chimice:



Pentru valorile constantelor critice, ar trebui utilizată ref. [168]. Mai jos este prezentată o serie a acestor valori:

Substanța	$T_c$ (K)	$p_c$ (MPa)	$V_{c,m}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
Oxigen ( $\text{O}_2$ )	154.59	5.043	73
Ozon ( $\text{O}_3$ )	261.1	5.57	89
Nitrogen (azot) ( $\text{N}_2$ )	126.21	3.39	90
Apă ( $\text{H}_2\text{O}$ )	647.14	22.06	56
Dioxid de carbon ( $\text{CO}_2$ )	304.3	7.375	94
Dioxid de sulf ( $\text{SO}_2$ )	430.64	7.884	122
Argon (Ar)	150.87	4.898	75
Hidrogen ( $\text{H}_2$ )	32.97	1.293	65
Heliu (He)	5.19	0.227	57
Monoxid de carbon ( $\text{CO}$ )	132.86	3.494	93
Metan ( $\text{CH}_4$ )	190.56	4.599	98.6
Octan ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ )	568.7	2.49	492

Pentru valorile coeficienților viriali se poate face apel la un catalog cu tabele de constante fizice și chimice, cum ar fi CRC [169]. Iată mai jos este dată o listă de valori (pentru  $p \cdot V_m^2 = RT(V_m + B)$ ;  $B = \sum_i a_i(T_0 \cdot T^{-1} - 1)^{i-1}$ ,  $T_0 = 273.15$  K):

Substanța	Coeficienți
Oxigen ( $\text{O}_2$ )	$a_1 = -16$ ; $a_2 = -62$ ; $a_3 = -8$ ; $a_4 = -3$
Dioxid de carbon ( $\text{CO}_2$ )	$a_1 = -127$ ; $a_2 = -288$ ; $a_3 = -118$
Monoxid de carbon ( $\text{CO}$ )	$a_1 = -9$ ; $a_2 = -58$ ; $a_3 = -18$
Metan ( $\text{CH}_4$ )	$a_1 = -43$ ; $a_2 = -114$ ; $a_3 = -19$ ; $a_4 = -7$
Dioxid de sulf ( $\text{SO}_2$ )	$a_1 = -430$ ; $a_2 = -1193$ ; $a_3 = -1029$
Apă ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$a_1 = -1158$ ; $a_2 = -5157$ ; $a_3 = -10301$ ; $a_4 = -10597$ ; $a_5 = -4415$
Heliu (He)	$a_1 = 12.44$ ; $a_2 = -1.25$
Amoniac ( $\text{NH}_3$ )	$a_1 = -271$ ; $a_2 = -1022$ ; $a_3 = -2715$ ; $a_4 = -4189$
Argon (Ar)	$a_1 = -16$ ; $a_2 = -60$ ; $a_3 = -9.7$ ; $a_4 = -1.5$

Pentru forma generală a modelului virial, Wagner & colaboratorii [170] Au determinat expresia primului și al doilea coeficient virial pentru oxigen, rezultatul fiind dat în tabelul următor.

$p = (1 + B \cdot V_m + C \cdot V_m^2) \cdot V_m \cdot R \cdot T$	(Wagner)
$B = b_1 + b_2 \cdot T^{-0.25} + b_3 \cdot T^{-3.5} + b_4 \cdot T^{-4.5} + b_5 \cdot T^{-5.5}$	
$C = c_1 \cdot T^{-0.25} + c_2 \cdot T^{-6} + c_3 \cdot T^{-6.75}$	

Pentru T în K, B în dm <sup>3</sup> /mol și C în (dm <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup> :		Oxygen
b <sub>1</sub> = 0.143389	c <sub>1</sub> = 0.451336 · 10 <sup>-2</sup>	
b <sub>2</sub> = -0.629863	c <sub>2</sub> = 0.987169 · 10 <sup>11</sup>	
b <sub>3</sub> = -0.577814 · 10 <sup>7</sup>	c <sub>3</sub> = -0.364928 · 10 <sup>13</sup>	
b <sub>4</sub> = 0.695858 · 10 <sup>9</sup>		
b <sub>5</sub> = -0.246023 · 10 <sup>11</sup>		

Pentru a simplifica prelucrarea datelor unde sunt calculați coeficienții Van der Waals pentru oxigen ( $a = 1.382 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^6/\text{mol}^2$  și  $b = 0.0319 \text{ dm}^3/\text{mol}$ ) și ozon ( $a = 3.570 \cdot 10^{-5}$  și  $b = 0.0487$ ).

### Aparatura experimentală

Pentru desfășurarea experimentului sunt necesare (vezi Fig. 1): tabelul de lucru, un pahar sau un balon sau un pahar de orice tip, o eprubetă, un balon cu fund rotund mare (cu cel puțin două găuri), trei dopuri de cauciuc perforate și traversate de tuburi de sticlă (unul cu un tub lung), două furtunuri de cauciuc, suport pentru balonul cu fund rotund mare, bec de gaz, sistem înălțător (cric) pentru becul de gaz, cadru de susținere și cleme de prindere pentru susținerea eprubetei (acestea din urmă nu sunt prezentate în Fig. 1).

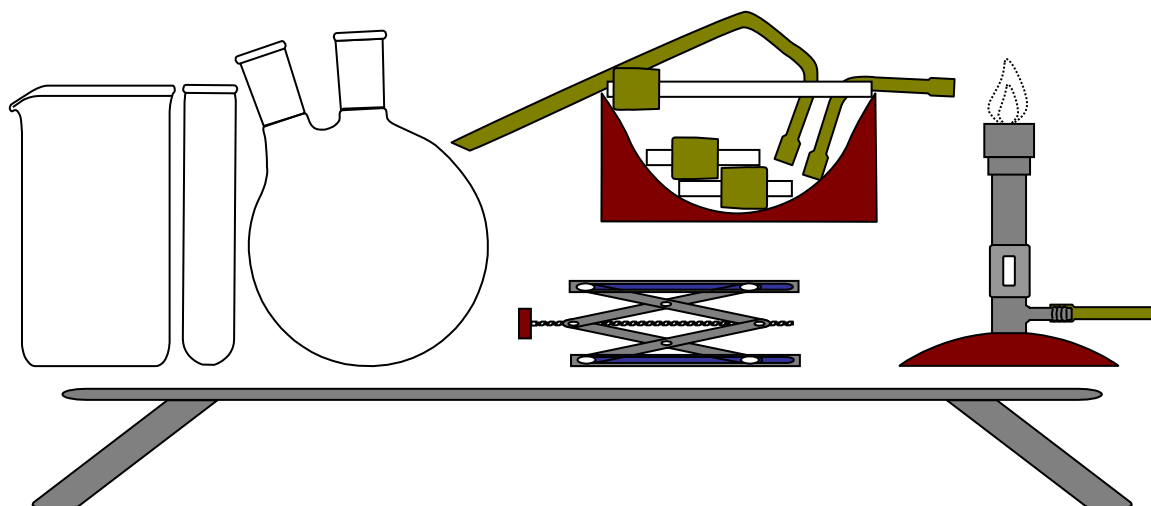
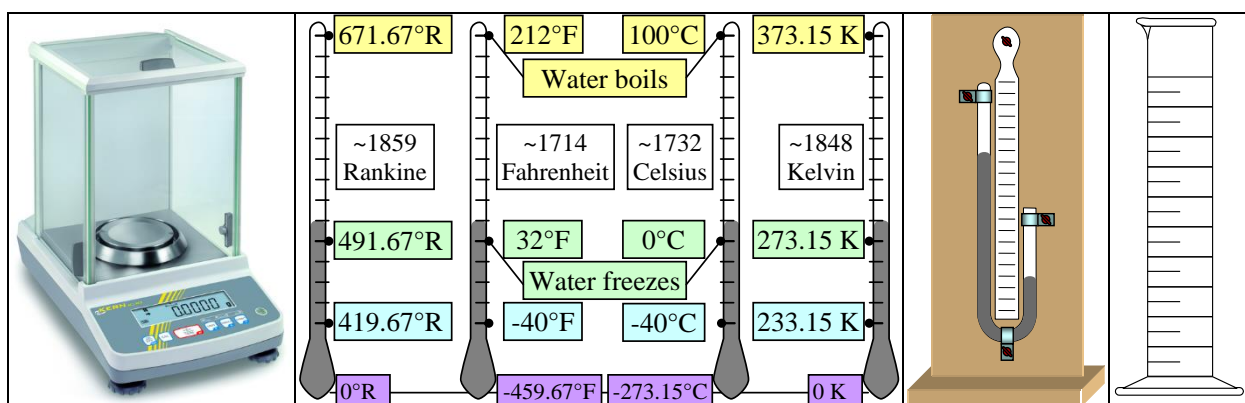


Fig. E1. Aparatura experimentală

Ca parte suplimentară la aparatura experimentală (din figura E1) sunt necesare de asemenea, o balanță analitică, un barometru, un termometru și un cilindru gradat, toate fiind părți ale echipamentului de laborator unde se desfășoară experimentul.





### Modul de lucru

Se assemblează aparatura experimentală ca în Fig. E2 (eprubeta este imobilizată prin fixarea cu cleme de cadrul de susținere).

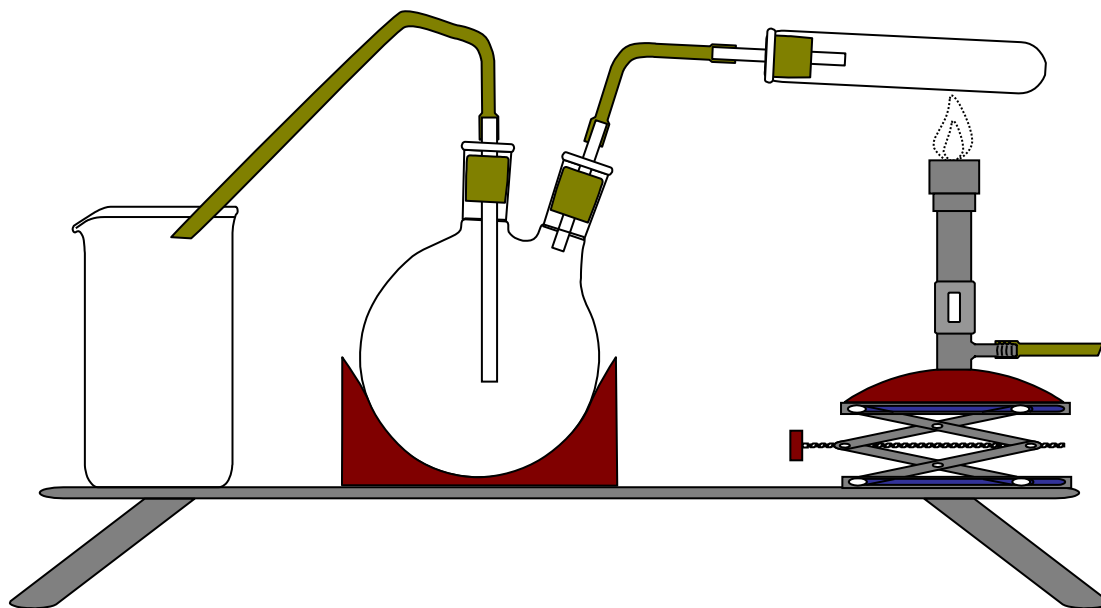


Fig. E2. Asamblarea experimentului pentru studiul legilor gazelor

Se vor parcurge următoarele etape:

- ÷ Se detașează eprubeta și se cântărește; se notează masa acesteia ( $m_1$ );
- ÷ În eprubetă se introduce aproximativ 1g de  $\text{KClO}_3$  și urme de  $\text{MnO}_2$  (catalizator); se recântărește eprubeta; se notează masa acesteia ( $m_2$ );
- ÷ Se fixează eprubeta; se aprinde becul de gaz; se verifică ca toate clemele fixate pe furtunurile de cauciuc să fie deschise pentru a se evita crearea de suprapresiuni;
- ÷ Se apropie becul de gaz de eprubetă și se încălzește vecinătatea din apropierea probei (vezi Fig. E3); se așteaptă până când temperatura este destul de mare ca să declanșeze reacția de descompunere;

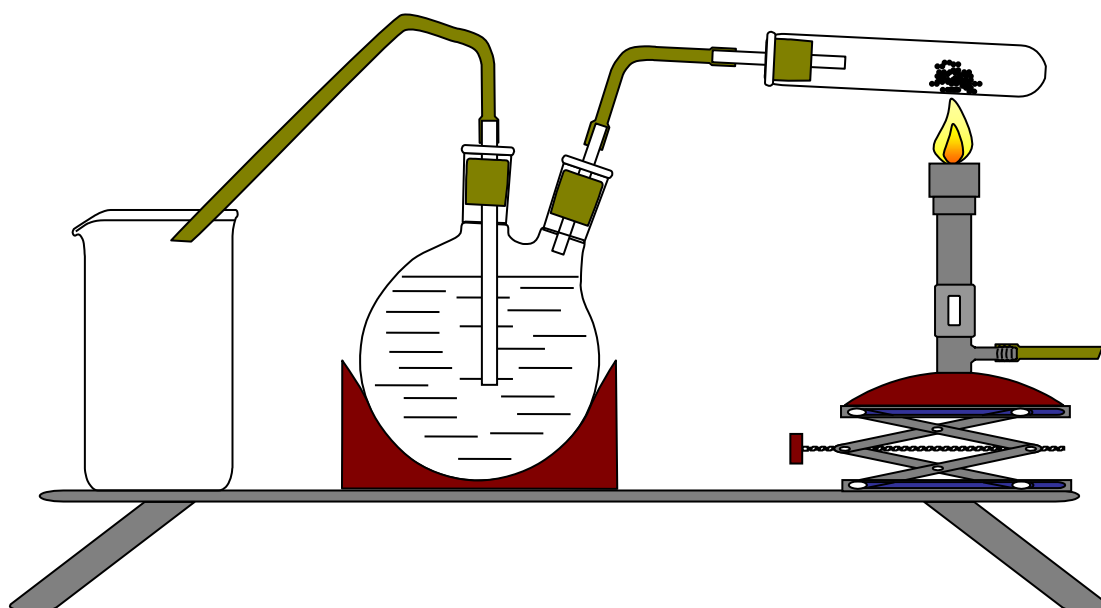


Fig. E3. Inițierea descompunerii termice

- ÷ Odată atinsă temperatura de inițializare a descompunerii termice, reacția se desfășoară rapid și din acest moment becul de gaz se poate îndepărta în siguranță (vezi Fig. E4);

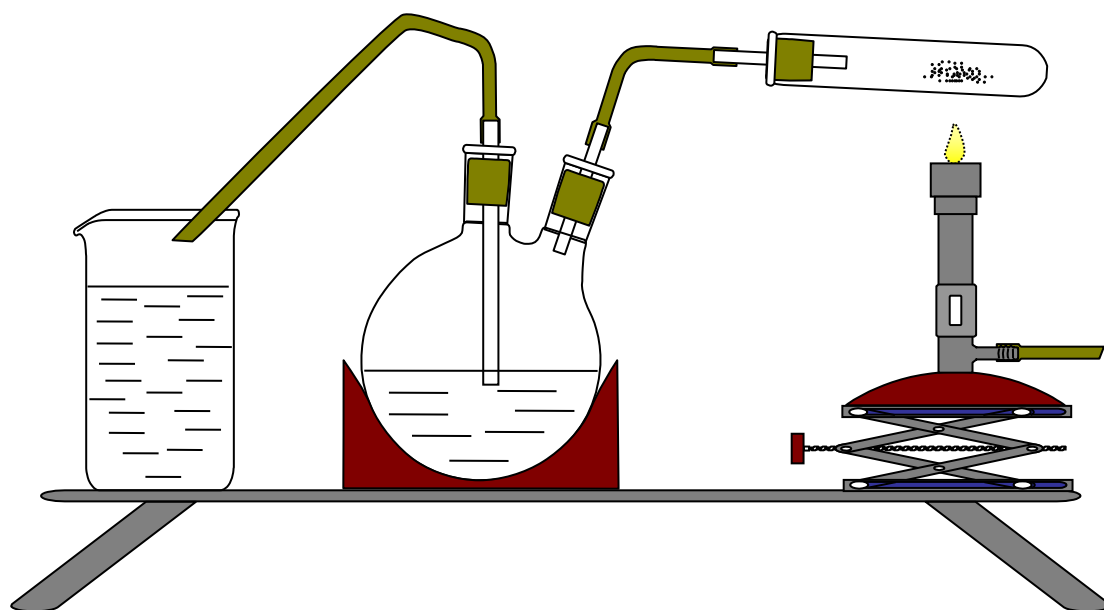


Fig. E4. Sfârșitul reacției de descompunere termică

- ÷ Se va stinge becul de gaz și clemele de pe furtunurile de cauciuc se vor închide; se va aștepta răcirea eprubetei; se va cântări apoi eprubeta din nou; se notează masa acesteia ( $m_3$ );
- ÷ Se măsoară volumul de apă dislocuit din balonul cu fund rotund mare de către oxigenul format în urma reacției de descompunere, apă care acum se găsește în paharul Berzelius; se notează volumul acesteia ( $V_1$ );
- ÷ Se citește de pe termometru temperatura din laborator; se notează valoarea acesteia ( $t_1$ );
- ÷ Se citește de pe barometru presiunea din laborator; se notează valoarea acesteia ( $P_1$ );

### Analiza datelor

- ÷ Dacă  $t_1$  este temperatura de pe termometru (în grade Celsius), atunci  $T_1 = t_1 + 273.15$  (în Kelvin).  
Dacă  $P_1$  este presiunea de pe barometru (în mmHg), atunci  $p_1 = 101325 \cdot P_1 / 760 = 133.322 \cdot P_1$  (în  $N/m^2$ ). Valorile se vor scrie în tabelul de mai jos:

Experiment	$t_1$ (°C)	$T_1$ (K)	$P_1$ (Torr)	$p_1$ (N/m <sup>2</sup> )
Data: Timp				

Se exprimă bilanțul de masă utilizând ecuația reacției chimice:

Reacție	$m_2 - m_1$		$m_3 - m_1$	$m_3 - m_2$	→	n
R <sub>1</sub> : $KClO_4 + MnO_2$		→	$KCl + MnO_2 + \frac{3}{2}O_2$			$n(O_2) = (m_3 - m_2) / M(O_2)$ ; $M(O_2) = 32$ g/mol
R <sub>2</sub> : $KClO_4 + MnO_2$		?	$KCl + MnO_2 + 2O_3$			$n(O_3) = (m_3 - m_2) / M(O_3)$ ; $M(O_3) = 48$ g/mol

- ÷ Se calculează cantitatea de gaz degajat (oxigen sau ozon) presupunând posibile două reacții. Luând în considerare că există abateri, devierile de la gazul ideal sunt mici, volumul de gaz degajat este utilizat pentru a decide care reacție a avut loc (R<sub>1</sub> sau R<sub>2</sub>):  $n_1 = (p_1 \cdot V_1) / (R \cdot T_1)$
- ÷ Valorile obținute se vor trece în tabelul următor care se încheie cu concluzia asupra reacției chimice

care a avut loc:

?	n <sub>1</sub> (mol)	n(O <sub>2</sub> ) (mol)	n(O <sub>3</sub> ) (mol)
Valori			
Concluzie:			

÷ Este posibil ca valorile să fie diferite, o cauză posibilă fiind eroarea experimentală, o altă cauză fiind abaterea de la legea gazului ideal; mărimea erorii se va evalua în raport cu modele.

Privind montajul experimental (vezi fig. E3 și E4) cea mai mare eroare de măsură care poate să apară este din neglijarea efectului coloanei de apă din tubul ascendent (și presiunea din balonul cu fund rotund în care este degajat oxigenul ca fiind mai mare decât presiunea atmosferică). Ca urmare modelele date anterior vor fi folosite pentru estimarea abaterii dintre presiunea observată (pe barometru) și cea calculată (din modele). Pentru fiecare model se efectuează calculele și rezultatele se vor scrie în următorul tabel (valorile observate se vor utiliza după cum urmează):

V <sub>m</sub>	p	T	R
V <sub>1</sub> /n <sub>1</sub>	p <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	8.314
[în m <sup>3</sup> ]	[în dm <sup>3</sup> ]	[în N/m <sup>2</sup> ]	[în K]

÷ Utilizând aceste valori, calculați și alegeți care eroare este cea mai mică:

Model	Formulă	Coeficienți	Rezultatul calculelor
Ideal	$\varepsilon_1 = p - \frac{RT}{V_m}$	-	$\varepsilon_1 =$
Van der Waals	$\varepsilon_{vdW} = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2}$	a = 1.382 · 10 <sup>5</sup> (dm <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup> b = 0.0319 (dm <sup>3</sup> /mol)	$\varepsilon_{vdW} =$
Abel-Noble	$\varepsilon_{A-N} = p - \frac{RT}{V_m - b}$	b = 0.0319 (dm <sup>3</sup> /mol)	$\varepsilon_{A-N} =$
Redlich-Kwong	$\varepsilon_{R-K} = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$	a = 1.741 (m <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup> b = 2.21 · 10 <sup>-5</sup> (m <sup>3</sup> /mol)	$\varepsilon_{R-K} =$
Clausius	$\varepsilon_C = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{T(V_m + c)^2}$	a = 21.363 (K · (m <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup> ) b = 9.285 · 10 <sup>-6</sup> (m <sup>3</sup> /mol) c = 2.257 · 10 <sup>-5</sup> (m <sup>3</sup> /mol)	$\varepsilon_C =$
Wohl	$\varepsilon_W = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{TV_m(V_m - b)} - \frac{c}{T^2V_m^3}$	a = 24.93 (unități SI) b = 1.825 · 10 <sup>-5</sup> (unități SI) c = 0.188 (unități SI)	$\varepsilon_W =$
Virial 1	$\varepsilon_{V1} = p - \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{1}{V_m} \sum_{i=1}^4 a_i \left( \frac{273.15}{T} - 1 \right)^{i-1} \right)$	a <sub>1</sub> = -16; a <sub>2</sub> = -62; a <sub>3</sub> = -8; a <sub>4</sub> = -3	$\varepsilon_{V1} =$
Virial 2	$\varepsilon_{V2} = p - (V_m + BV_m^2 + CV_m^3)RT \cdot 10^{-3}$	V <sub>m</sub> în dm <sup>3</sup> /mol b <sub>1</sub> ..b <sub>5</sub> și c <sub>1</sub> ..c <sub>3</sub> cf. Wagner	$\varepsilon_{V2} =$

Oferiți un răspuns la următoarele întrebări:

- ÷ Care model este cel mai apropiat față de ce ați observat experimental?
- ÷ Care este mărimea erorii relative (în procente)?
- ÷ Este mai bine a umfla pneurile cu azot (N<sub>2</sub>) decât cu aer? De ce?

### Lectură suplimentară: Echilibrul de stare și parametrii de stare

O stare care urmează să fie caracterizată de echilibrul de stare presupune estimarea echilibrului mecanic, termic și chimic. Cel puțin definiția echilibrului chimic presupune existența unei stări staționare (în timp) și din acest punct de vedere o consecință imediată este reflexivitatea echilibrului: dacă A este în echilibru, atunci A este în echilibru cu A. De asemenea trebuie acceptată simetria echilibrului: dacă A este în echilibru cu B, atunci B este în echilibru cu A. Mai mult, este asigurată de asemenea tranzitivitatea ("principiul zero al termodinamicii"): dacă A este în echilibru cu B, și B este în echilibru cu C, atunci A este în echilibru cu C, astfel conceptul de echilibru definește o relație de echivalență dintre sisteme (vezi figura următoare; conceptul de echilibru se află la baza construirii multor instrumente, inclusiv al termometrului).

Reflexiv	A (EQ) A
Simetric	Dacă [A (EQ) B] atunci [B (EQ) A]
Tranzitiv	Dacă [A (EQ) B] & [B (EQ) C] atunci [A (EQ) C]
Echivalent	(EQ) Reflexiv & Simetric & Tranzitiv

O stare este definită în general utilizând o serie de proprietăți observabile ale acesteia. Trebuie amintit faptul că numărul de parametri necesari pentru a defini o stare a unui sistem depinde de sistem și în general nu este cunoscut. Definirea unei proprietăți ca parametru de stare este legată direct de capacitatea noastră de a o observa în sistemul aflat în echilibru. Parametrii de stare pot fi clasificați după cum urmează (în tabelul următor):

Parametrii de stare			
Structura	Energie	Cantitate	? ...
Densitate ( $\rho$ )	Temperatură (T)	Masă (m)	...
Presiune (p)	Energie internă (E)	Volum (V)	
Masă molară (M)	Entalpie (H)	Număr de particule (N)	
Entropie (S)	Energie liberă Gibbs (G)	...	
Compoziție chimică (F)	Energie liberă Helmholtz (H)		
Fugacitate (f)	Exergie (B)		
...	...		

Caracteristic parametrilor de stare (sau funcțiilor de stare) este faptul că nu depind de succesiunea de procese prin care sistemul evoluează. Cu alte cuvinte, orice proces închis urmat de un proces va aduce sistemul în aceeași stare, caracterizată prin aceleași valori ale parametrilor de stare. Prin contrast, toți parametrii depind de succesiunea proceselor prin care sistemul evoluează intrând în categoria parametrilor de proces. Astfel, lucrul (mecanic, electric) și căldura sunt parametrii de proces.

## **Analiza calitativă a metalelor și a aliajelor acestora**

### **Introducere**

Există multe metode de analiză a probelor care conțin metale, unele din acestea efectuează analiza cu proba în stare solidă sau după trecerea metalelor ca și cationi într-o soluție.

În ceea ce privește sensul cuvântului 'calitativ', o metodă calitativă este folosită cu intenția de a oferi un răspuns cu 'Da/Nu' la întrebarea dacă un (anumit) metal este prezent în probă, în timp ce o metodă cantitativă este folosită cu intenția de a oferi o cantitate (cu unități de măsură cum ar fi masă sau volum) sau un raport (sau un procent) de prezență a metalului în probă. Există de asemenea metode numite 'semi-cantitative' a căror scop este de a fi utilizate drept condiții preliminare celorlalte două categorii.

Altă clasificare a metodelor ia în considerare dimensiunea (necesară) a probei, și din acest punct de vedere, metodele se pot adresa probelor macro (cantități) când dimensiunea este în jur de 100 mg, semi-micro (dimensiune în jur de 10 mg), micro (~ 1 mg), ultra-micro (~ 1 μg) și sub-micro (~ 10 ng).

Metodele chimice în general implică cantități macro, în timp ce metodele instrumentale implică cantități micro. Aparatele moderne de analiză în general cuplează metodele chimice cu cele instrumentale pentru a oferi ambele tipuri de informații calitative și cantitative referitor la compoziția probei.

Alte clasificări ale metodelor de analiză împart metodele în distructive (când o parte sau toată proba suferă modificări ireversibile în timpul analizei) sau nedistructive (când nu se aplică modificări sau se aplică modificări reversibile pe o parte sau pe întreaga probă).

Unele metode oferă informații corelate cu cantitatea (de metal din probă), și atunci sunt numite metode absolute sau stoechiometrice în timp ce alte metode oferă informații corelate cu raportul (sau proporția de metal din probă), și atunci se numesc metode relative sau ne stoechiometrice, monitorizarea metalelor fiind o problemă importantă în știința mediului [171].

Experimentul care se va efectua în laborator utilizează un aparat care perturbă metalele de pe suprafața probei și le trece ca și cationi în soluție cu ajutorul curentului electric continuu. Aparatul uneori este numit electrograf, dar datorită simplității acestuia în utilizare se poate numi mai bine ionizator de metale.

### **Scop**

Scopul activității de laborator este de a analiza calitativ o serie de probe metalice. Cu toate acestea fiecare student va analiza o singură probă.

## Material și metodă

Principiul analizei funcționează la fel pentru acest dispozitiv ca și pentru unul modern care este capabil să identifice metalele pe baza potențialului lor de oxidare, ionizatorul de metale este conectat la un circuit electric cu sursă de tensiune reglabilă (de obicei cu o funcție de producere a unei curbe potențial-timp cunoscută) și cu un aparat de înregistrare a intensității și tensiunii în timp.

Proba metalică este plasată între electrozii ionizatorului de metale iar între probă și electrodul pozitiv este plasată o hârtie de filtru îmbibată cu o soluție ce conține anioni azotat ( $\text{NO}_3^-$ ). Conectarea aparatului la sursa de curent care operează cu un potențial situat în domeniul 2-6 V va produce trecerea atomilor metalici din probă sub formă de cationi pe hârtia de filtru combinându-se cu anionii  $\text{NO}_3^-$ :

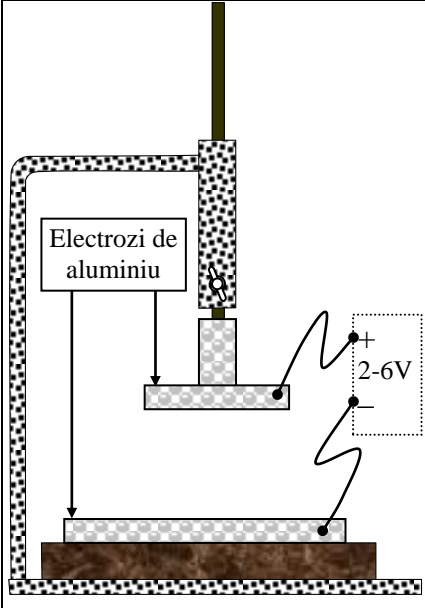
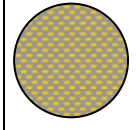
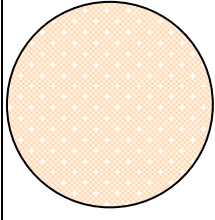
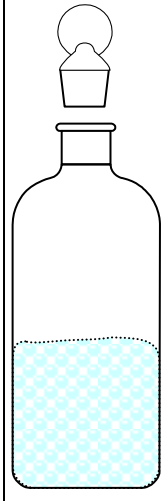
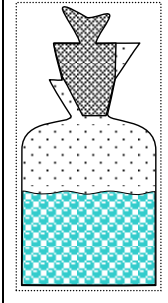
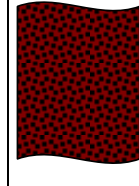
$\text{Me}^0 - \text{ne}^- \rightarrow$	$\text{Me}^{n+}$
Proba (conține $\text{Me}^0$ ) este conectată la anod (+), trecând astfel electronii ( $\text{ne}^-$ ) prin circuitul electric.	Hârtia de filtru (conține $\text{Me}^{n+}$ ) este conectată la catod (-), permițând migrarea cationilor metalici către acesta și descărcarea lor la catod.

Este o regulă generală că sărurile care conțin ioni azotat ( $\text{NO}_3^-$ ) sunt solubile. Sunt posibile la catod și alte descărcări de asemenea, și pentru alți ioni prezenți în soluție. Astfel, dacă scriem disocierea apei, este clar că ionii de hidrogen (numiți 'hidroniu') se pot descărca. Care ion se va descărca de fapt, depinde de potențialul de oxidare al metalului (și pentru competiția cu ionul hidroniu, dacă acest potențial este pozitiv sau nu; un potențial de electrod negativ indică faptul că hidrogenul se descarcă în locul cationului metalic).

$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Me}^0$
Disocierea apei	Reacții posibile la catod	

După cum se poate observa din tabelul anterior, consumarea ionilor hidroniu din apă poate conduce la o soluție bazică (cu un pH mai mare decât 7), când cationii metalului se combină cu gruparea hidroxid ( $\text{HO}^-$ ) pentru a forma hidroxizi ( $\text{Me}(\text{OH})_n$ ). Acesta este un rezultat nedorit, deoarece majoritatea hidroxizilor sunt parțial solubili, iar noi avem nevoie de combinații solubile ale cationilor din cel puțin două motive: pentru a păstra conducția curentului prin circuit suficient de mult timp pentru a trece câți mai mulți cationi metalici posibili pe hârtia de filtru precum și pentru etapa următoare, analiza cationilor metalici cu o serie de reacții specifice unde este necesar să avem compuși solubili pentru a face posibile reacțiile în soluție apoasă cu reactivii chimici corespunzători.

Pentru a efectua un experiment de analiză a probelor, este necesară proba, hârtie abrazivă pentru curățarea probei (unele metale se oxidează în prezența aerului și a umezelii, acoperindu-se cu un strat izolator de oxid și/sau hidroxid), o hârtie de filtru, o soluție de azotat (de obicei 5%  $\text{NaNO}_3$ ), o soluție de acid azotic (de obicei  $\text{HNO}_3$  diluat), ionizatorul de metale alături de sursa de curent (vezi figura următoare) precum și o serie de reactivi care conduc reacțiile specifice pentru identificarea cationilor.

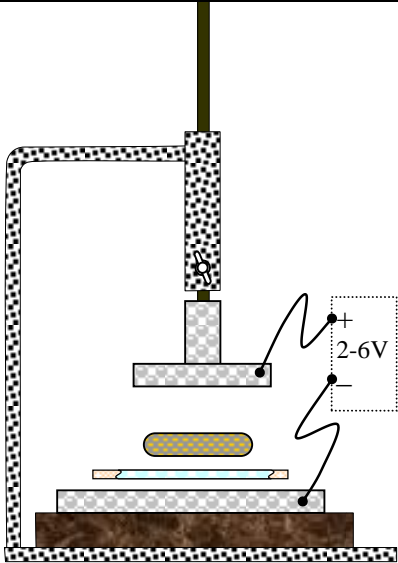
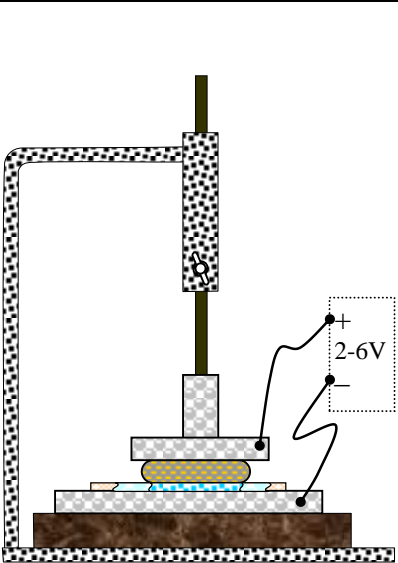
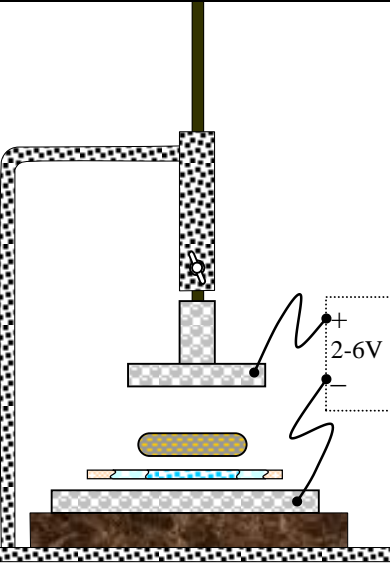
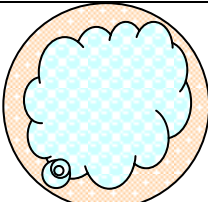
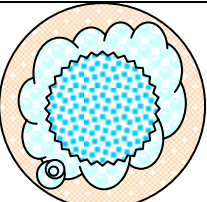

					
Ionizatorul de metale	Proba metalică	Hârtie de filtru	Soluție de azotat	Soluție de acid azotic	Hârtie abrazivă

### Modul de lucru

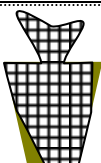
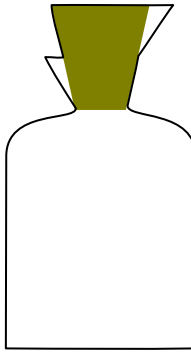
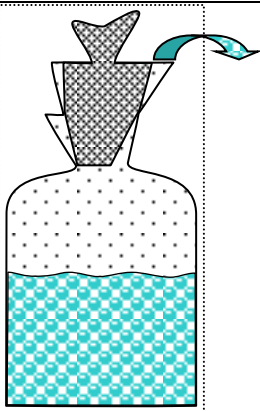
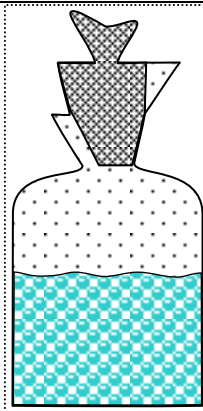
Succesiune etapelor este după cum urmează:

- ÷ Se curăță proba metalică cu hârtie abrazivă;
- ÷ Se degresează eventual proba cu lapte de var ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ );
- ÷ Se utilizează eventual un creion pentru împărțirea hârtiei de filtru în cel puțin opt părți, pentru a se utiliza fiecare în analiza unui anumit cation;
- ÷ Se îmbibă hârtia de filtru cu soluție azotat;
- ÷ Se adaugă (pe hârtia de filtru) câteva picături de acid azotic;
- ÷ Se curăță electrozii ionizatorului de metale de posibili ioni străini utilizând o bucată de hârtie (hârtie obișnuită, hârtie de filtru sau chiar abrazivă dacă este necesar);
- ÷ Se plasează hârtia de filtru umedă pe catod (electrodul de jos), proba peste aceasta și se utilizează apoi șurubul pentru a lăsa în jos anodul (electrodul de sus) peste probă;
- ÷ Se pornește sursa de curent; se apasă electrodul de deasupra dacă este necesar pentru a se închide circuitul până când rămâne o urmă clară a probei pe hârtia de filtru; se oprește sursa de curent; se repetă aceste etape dacă este necesar pentru a obține o difuzie uniformă a ionilor metalici pe hârtia de filtru;
- ÷ Se ridică apoi anodul; se îndepărtează proba metalică; se ia hârtia de filtru care conține cationii ce vor fi analizați;
- ÷ Se utilizează eventual o foarfecă (dar nu metalică, deoarece poate contamina hârtia de analizat cu ioni străini) pentru tăierea în bucăți a hârtiei de filtru;

- ÷ Se efectuează seria de reacții specifice pentru fiecare cation corespunzător metalelor următoare: Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Pb, Al, Zn (se utilizează eventual o lamelă de sticlă pentru aceste reacții);

		
Înainte închiderii circuitului electric	În timpul utilizării ionizatorului de metale	După deschiderea circuitului electric
Umectarea hârtiei de filtru	Proba cu cationici metalici	Bucăți din proba de analizat
		

Procedura experimentală a utilizării ionizatorului de metale

			
Dopul sticlutei picurătoare	Sticlută picurătoare	Sticlută deschisă	Sticlută închisă

Structura și utilizarea sticlutei picurătoare

### Identificarea cationilor

- ÷ Se vor efectua o serie de reacții specifice de identificare pentru cationii  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , și  $\text{Al}^{3+}$ ;
- ÷ O reacție pozitivă este suficientă pentru identificarea prezenței metalului respective în probă;



÷ Înainte de a începe efectuarea reacțiilor, pe baza notițelor date în tabelul următor precum și pe baza reactivilor chimici disponibili ar trebui scris un plan (care dintre reacții și în ce ordine) de efectuare a identificării cationilor;

÷ Seria de reacții este dată în tabelul următor:

Cationul	+	Reactivii Chimici	→	Produsii	Culoarea	Notă
Fe <sup>2+</sup>	+	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	→	Fe <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> + K <sup>+</sup>	albastru	1
	+	NaOH	→	Fe(OH) <sub>2</sub> + Na <sup>+</sup>	gri-verde aer → roșu-brun	
	+	DMG	→	Fe(DMG) <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	roșu	
	+	Dipiridil	→	Fe(dipiridil) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	roșu purpurii	
Fe <sup>3+</sup>	+	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	→	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> + K <sup>+</sup>	albastru	2
	+	NH <sub>4</sub> OH	→	Fe(OH) <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	maro-roșcat	3
	+	NH <sub>4</sub> SCN	→	Fe(SCN) <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	roșu	4
	+	CH <sub>3</sub> COONa	→	Fe(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> + Na <sup>+</sup>	roșu-brun	
	+	CH <sub>3</sub> COONa + KI	→	Fe(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> + I <sub>2</sub> + Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	brun	
	+	acid sulfosalicilic	→	Fe(sulfosalicilat) + H <sup>+</sup>	la pH ∈ [1.8, 2.5], roșu-violet	
Co <sup>2+</sup>	+	NH <sub>4</sub> SCN	→	Co(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	albastru	4
	+	NH <sub>4</sub> OH + DMG	→	Co(DMG) <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	maro închis	5
	+	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	→	Co(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + SO <sub>3</sub>	albastru Tenard la aprindere	6
	+	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	→	CoZnO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	verde Rinmann la aprindere	7
	+	NH <sub>4</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	roșu	
	+	NaOH	→	Co(OH) <sup>-</sup> încălzire → Co(OH) <sub>2</sub> aer → Co(OH) <sub>2</sub> <sup>1+</sup>	albastru închis încălzire → roșu aer → brun	
Cu <sup>2+</sup>	+	NH <sub>4</sub> OH	→	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	albastru intens	3
	+	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	→	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> + K <sup>+</sup>	roșu-brun	2
	+	Cupronă	→	Cu(cupronă) + H <sup>+</sup>	verde închis flacăra → albastru închis sau verde	
Pb <sup>2+</sup>	+	KI	→	PbI <sub>2</sub> + K <sup>+</sup>	galben	
	+	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	→	PbCrO <sub>4</sub> + K <sup>+</sup>	galben	
Sn <sup>4+</sup>	+	Cupferonă + NH <sub>4</sub> OH	→	Sn(cupferonă) <sub>4</sub> + H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	galben	
Zn <sup>2+</sup>	+	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	→	Zn <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> + K <sup>+</sup>	alb spre verde la încălzire	1
	+	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	→	CoZnO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	verde Rinmann la aprindere	7
	+	Ditizonă	→	Zn(ditizonă) <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	roșu	8
Cr <sup>3+</sup>	+	NH <sub>4</sub> OH	→	Cr(OH) <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gri-verde	3
	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (+ NaOH)	→	(CrO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O (+ Na <sup>+</sup> )	galben	
	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (+ HCl)	→	H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> (+ Cl <sup>-</sup> )	portocaliu	
Ni <sup>2+</sup>	+	NH <sub>4</sub> OH	→	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	albastru	3
	+	NH <sub>4</sub> OH + DMG	→	Ni(DMG) <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	roșu	5
	+	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	→	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	verde	
Al <sup>3+</sup>	+	NH <sub>4</sub> OH	→	Al(OH) <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	alb gelatinos	3
	+	Alizarină + NH <sub>4</sub> OH	→	Al(alizarină) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	roșu	
	+	Oxină	→	Al(oxină) <sub>3</sub> + H <sup>+</sup>	galben	
Mg <sup>2+</sup>	+	Oxină + NaOH	→	Mg(oxină) <sub>2</sub>	verde fosforescent	

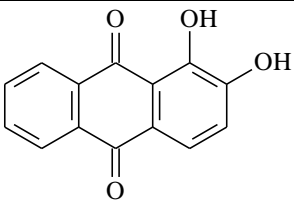
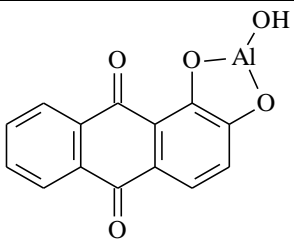
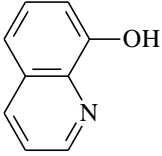
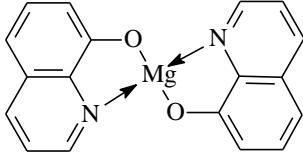
÷ Se vor citi cu atenție notele înaintea efectuării identificării cationilor:

Notă	Comentariu
1	Fe <sup>2+</sup> și Zn <sup>2+</sup> ambii reacționează selectiv cu K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>
2	Alți cationi care reacționează cu K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> pentru a forma precipitate intens colorate trebuie să fie absenți (de exemplu Co <sup>2+</sup> și Fe <sup>3+</sup> )
3	După cum este de așteptat, când mai mult de un cation dintre Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> este prezent în probă, reacția cu NH <sub>4</sub> OH nu este concludentă pentru prezența niciunui dintre cationi
4	în prezență ambilor cationi Fe <sup>3+</sup> și Co <sup>2+</sup> identificarea Co <sup>2+</sup> (albastru) este posibilă cu NH <sub>4</sub> SCN în prezență (prin extracția cu) un amestec de alcool amilic și eter
5	Co <sup>2+</sup> și Ni <sup>2+</sup> ambii reacționează selectiv cu DMG(II)

6	Când hârtia de filtru care conține $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ este aprinsă produce o cenușă albastră; reacția merge în ambele sensuri, la identificarea Co (când se adaugă pe hârtia de filtru $\text{NaNO}_3$ și $\text{HNO}_3$ și după migrarea $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ este adăugat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), și la identificarea Al (când se adaugă pe hârtia de filtru $\text{Na}_2\text{SO}_4$ și $\text{H}_2\text{SO}_4$ și după migrarea $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ este adăugat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ )
7	reacția merge în ambele sensuri, la identificarea $\text{Co}^{2+}$ (când este adăugat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), și la identificarea $\text{Zn}^{2+}$ (când se adaugă $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ )
8	formează un complex roșu solubil în solvenți organici (cum ar fi benzenul, toluenul, etc)

÷ Substanțele din reacțiile chimice din tabel au formula chimică structurală și reacționează conform tabelului următor:

Numele	Formula chimică	Complexul format
DMG	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
Dipiridilul		
acid sulfosalicilic		
Cupronă	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
Cupferonă		
Ditizonă		

Alizarină		
Oxină		

÷ În funcție de rezultatul identificării tabelul următor se va completa cu (Da/Nu).

Proba	Cationi→	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Nume→										

### Testul flăcării

- ÷ Când reacțiile de mai sus sunt concludente, se poate merge mai departe să se observe culoarea în flacără (prin arderea hârtiei de filtru cu proba ionului metalic pe ea);
- ÷ Tabelul următor conține culorile cunoscute în flacără a cationilor metalici (excitare termică):

Ionul	Culoarea flăcării
Cr <sup>2+</sup>	alb argintiu
Cr <sup>3+</sup>	violet (în prezența ionului NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Cr <sup>6+</sup>	portocaliu
Ni <sup>2+</sup>	albastru-verzui
Mn <sup>2+</sup>	roz
Pb <sup>2+</sup>	albastru deschis
Zn <sup>2+</sup>	verde deschis
Cu <sup>2+</sup>	albastru-verzui
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	albastru închis
FeSCN <sup>2+</sup>	roșu-brun (roșu vișiniu la portocaliu închis)
Al <sup>3+</sup>	alb-argintiu; în flacără foarte fierbinte albastru deschis
Na <sup>+</sup>	galben-portocaliu
K <sup>+</sup>	purpuru

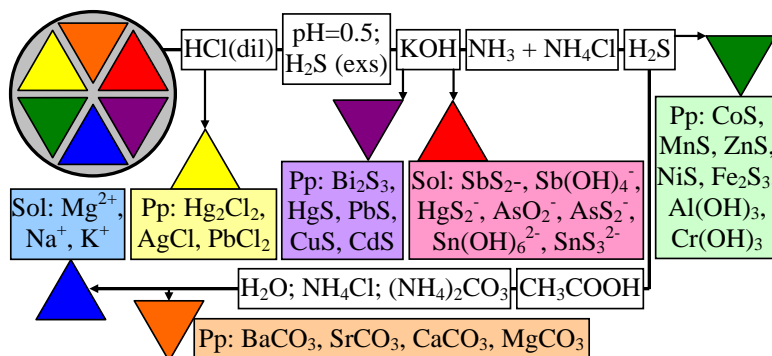
### Interpretarea rezultatelor

- ÷ Tabelul anterior va conține toate rezultatele obținute de un grup de studenți;
- ÷ Fiecare student va nota proba cu numele lui;
- ÷ Pentru proba lui fiecare student va scrie din nou reacțiile de identificare numai pentru cationii identificați;
- ÷ Pentru fiecare reacție scrisă (din nou) se vor stabili coeficienții acesteia (conservarea numărului de atomi pentru fiecare specie de la reactanți la produșii de reacție);
- ÷ Se va stabili acasă: bazându-vă pe conținutul (de metale) din probă utilizând literatura de specialitate (disponibilă de exemplu pe Internet) identificarea numelui aliajului (dacă este

disponibil și dacă se poate aplica) din care proba a fost luată (vezi de asemenea [172] și [173]).

### Lectură suplimentară

De fapt analiza cationilor necesită (la fel cum este de presupus ca va fi observat din efectuarea experimentului) separarea lor în grupuri mici pentru a evita interferența unuia cu altul în procesul de identificare (vezi de asemenea [174]). Această separare poate fi efectuată pe 'grupe analitice' când se bazează pe selectivitatea lor (de a reacționa și pe proprietățile compușilor) cu o serie de anioni, cationii sunt împărțiți în grupe după cum arată imaginea următoare:



Desigur că separarea poate continua și în general ideea este de a combina analizele chimice cu metodele instrumentale (vezi de asemenea [131], [175], [176], [177] și [178]).

# Studiul reacțiilor chimice

## Introducere

În general o reacție chimică se poate defini ca un proces care conduce la transformarea unui set de substanțe chimice (numiți reactanți sau reactivi) în alt set (numiți produși), în care modificările implică numai poziția electronilor în formarea sau ruperea legăturilor chimice dintre atomi (cu nici o schimbare a nucleelor).

Un proces chimic poate implica mai mult de o reacție chimică și apoi o reacție chimică este transformarea în care participanții (reactanții și produșii) sunt cunoscuți. Pentru participanți bine definiți reacțiile chimice sunt descrise cu ajutorul ecuațiilor chimice, care prezintă grafic materialele de start, produșii de sfârșit, și uneori produșii intermediari precum și condițiile de reacție. O ecuație chimică în general este scrisă ca "Reactanți  $\rightarrow$  Produși", în care simbolul " $\rightarrow$ " reprezintă formarea produșilor de reacție ("Produși") din reactanți ("Reactanți"). Un concept legat de conceptul de reacție chimică este echilibrul chimic. Teoretic toate reacțiile chimice evoluează către un echilibru între reactanți și produși dar în unele cazuri acest echilibru poate fi deplasat către stânga (către reactanți) sau către dreapta (către produși), și depinde de o serie de factori inclusiv temperatură, presiune, mediu înconjurător (de exemplu catalizatorii) și de interacțiunea sistemelor de reacție cu el (sistemul de reacție poate fi 'deschis' asta înseamnă că este posibil transferul de substanță către și dinspre mediul înconjurător sau poate fi 'închis', asta înseamnă că nu este permis nici un fel de transfer cu mediul înconjurător).

Într-un sistem este posibil să deplasăm echilibrul chimic dacă transformarea este însoțită de un transfer de substanță (către și dinspre mediul exterior). Astfel, reacția  $\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$ , care are loc la suprafața de contact dintre Zn (solid) și soluția de HCl (lichid) este o reacție 'totală' dacă hidrogenul eliberat părăsește sistemul (de exemplu dacă suprafața lichidului este în contact cu atmosfera, unde ajunge  $\text{H}_2$ , fiind astfel îndepărtat din mediul de reacție). În aceste cazuri se poate considera că reacțiile sunt totale (întreaga cantitate de Zn sau de HCl este consumată – oricare din ei este primul).

O reacție chimică este numită 'totală' dacă echilibrul acesteia este puternic deplasat către dreapta, asta însemnând că la sfârșitul reacției o cantitate foarte mică de reactanți (neglijabilă) mai este prezentă în sistem (cel de reacție). Aplicațiile reacțiilor totale includ metodele chimice de determinare a compoziției chimice, și sunt aplicate pe o scară largă pentru reacțiile din mediul apos. Reacțiile totale se pot găsi printre:

- ÷ Reacții acido-bazice. O reacție acido-bazică implică un transfer de protoni ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) de la o specie (acid) la o alta (bază). Un caz special de reacție acido-bazică este neutralizarea unde un acid și o bază formează sare și apă.
- ÷ Precipitarea. Precipitarea este formarea unui solid într-o soluție (sau în interiorul unui alt solid) în

timpul unei reacții chimice. De obicei are loc atunci când concentrația ionilor dizolvați depășește limita de solubilitate și formează o sare insolubilă. Pentru câteva aplicații a se vedea sursele, [179], [180].

- ÷ Complexarea. În reacțiile de complexare, câțiva liganzi (aceștia pot fi ioni și molecule neutre cum ar fi monoxidul de carbon, amoniac sau apă) reacționează cu unul (sau mai mulți) atomi 'centrali' (de obicei unul metalic) pentru a forma o combinație coordinativă sau complexă (liganzii înconjoară atomii centrali). Acest lucru este atins prin donarea perechilor de electroni neparticipanți ale liganzilor în orbitalii liberi ai atomului(lor) central(i) cu formarea legăturilor bipolare. Reacțiile de complexare includ de asemenea schimbul de liganzi, în care unul sau mai mulți liganzi sunt înlocuiți de către alții, și procese redox (vezi de asemenea [181]) care vor schimba starea de oxidare a atomului(lor) central(i).

O sarcină importantă în lucrul cu reacțiile chimice totale este stabilirea raportului dintre participanți. Aceste rapoarte rezultă pe cale naturală, aplicând principiile conservării pe parcursul reacțiilor, care sunt transpuse în ecuații ale reacțiilor chimice ca și coeficienți ale participanților la reacții. Pentru reacțiile chimice clasice (neincluzând aici transformările la nivelul nucleelor atomice) atunci când curentul electric nu este implicat se aplică **principiul conservării numărului de atomi (pentru fiecare element)** care postulează că pentru fiecare element (fie un element 'E') numărul de atomi (fie  $N('E',U)$  numărul de atomi ai lui E în compusul chimic U) înainte (de reacție) este egal cu numărul de atomi după (reacție).

Pentru o reacție se exprimă ca:  $\sum_{1 \leq i \leq m} \alpha_i R_i \rightarrow \sum_{1 \leq j \leq n} \beta_j P_j$ , în care  $(\alpha_i)_{1 \leq i \leq m}$  sunt coeficienții reactanților  $(R_i)_{1 \leq i \leq m}$  și  $(\beta_j)_{1 \leq j \leq n}$  sunt coeficienții produșilor  $(P_j)_{1 \leq j \leq n}$ , principiul conservării numărului de atomi oferă o relație de egalitate pentru fiecare element:  $\sum_{1 \leq i \leq m} \alpha_i \cdot N('E', R_i) = \sum_{1 \leq j \leq n} \beta_j \cdot N('E', P_j)$ .

Revenind la mediile apoase, când sunt efectuate reacții în astfel de medii, un punct important pentru reacțiile 'totale' este punctul de echivalență, definit ca momentul, în care (cel puțin o parte din) reactanți reacționează în întregime, când, bazându-ne pe ecuația reacției chimice este posibil să obținem cantitatea de reactanți consumată când unul dintre ei este cunoscut (de exemplu prin adăugarea lui în cantități mici până când este atins punctul de echivalență).

Considerând astfel reacția generală  $\alpha_1 R_1 + \sum_{2 \leq i \leq m} \alpha_i R_i \rightarrow \sum_{1 \leq j \leq n} \beta_j P_j$  când o cantitate cunoscută (în număr de molecule, sau, mai convenabil, în număr de moli) de reactant  $R_1$ , să spunem  $a_1$  (moli) este adăugată în sistemul de reacție până în momentul în care punctul de echivalență al reacției este atins, atunci cel puțin unul din ceilalți reactanți (de la  $R_2$  la  $R_m$ ) este consumat total, și cantitățile de reactanți care au reacționat pentru a forma produșii sunt:  $a_1 \cdot \alpha_1 / \alpha_1, a_1 \cdot \alpha_2 / \alpha_1, \dots, a_1 \cdot \alpha_m / \alpha_1$  (în aceleași unități ca și  $a_1$ ).

De o importanță practică când se efectuează reacții chimice în soluții apoase este exprimarea concentrației pe scale diferite, date în tabelul următor ( $L = \text{dm}^3$ ), datorită faptului că majoritatea

reacțiilor chimice au loc în fază apoasă (vezi ca și exemple [182], [183], [184], [185], [186]);

Nume	Formula	Cantitățile implicate	Unități de măsură
Concentrație masică	$\rho_i = \frac{m_i}{V}$	$\rho_i$ este concentrația masică a constituentului i $m_i$ masa constituentului i $V$ volumul de amestec	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{g}}{\text{L}}$
Concentrație molară	$c_i = \frac{n_i}{V}$	$c_i$ este concentrația molară a constituentului i $n_i$ este cantitatea (în moli) a constituentului i $V$ volumul de amestec	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 10^{-3} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
Concentrație numerică	$C_i = \frac{N_i}{V}$	$C_i$ este concentrația molară a constituentului i $N_i$ numărul de entități de constituent i $V$ este volumul amestecului	$\frac{1}{\text{m}^3} = 10^{-3} \cdot \frac{1}{\text{L}}$
Concentrația volumică	$\phi_i = \frac{V_i}{V}$	$\phi_i$ este concentrația volumică a constituentului i $V_i$ este volumul constituentului i $V$ este volumul amestecului	$1 = 100\%$
Normalitatea	$v_i = \frac{c_i}{e_i}$	$c_i$ este concentrația molară a constituentului i $e_i$ este numărul de specii reactive a constituentului i la dizolvare ( $\text{H}^+$ , $\text{HO}^-$ , $e^-$ , $\text{nM}^+$ )	$N = \frac{\text{Eq}}{\text{L}}$
Molalitate	$b_i = \frac{n_i}{m}$	$b_i$ este molalitatea constituentului i $n_i$ este cantitatea (în moli) de constituent i $m$ masa amestecului	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 10^{-3} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{g}}$
Fracția molară	$x_i = \frac{n_i}{n}$	$x_i$ este fracția molară a constituentului i $n_i$ este cantitatea (în moli) de constituent i $n$ este cantitatea (în moli) de amestec ( $n = \sum_i n_i$ )	$1 = 100\%$
Raport molar	$r_i = \frac{n_i}{n - n_i}$	$r_i$ este raportul molar al constituentului i $n_i$ este cantitatea (în moli) de constituent i $n$ este cantitatea (în moli) de amestec ( $n = \sum_i n_i$ )	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$
Fracția masică	$w_i = \frac{m_i}{m}$	$w_i$ este fracția masică a constituentului i $m_i$ este masa constituentului i $m$ este masa amestecului	$1 = 100\%$
Raport masic	$\varsigma_i = \frac{m_i}{m - m_i}$	$\varsigma_i$ este raportul masic al constituentului i $m_i$ este masa constituentului i $m$ este masa amestecului	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}} = \frac{\text{g}}{\text{g}} = 10^3 \cdot \frac{\text{g}}{\text{kg}}$
Titrul	$T_i = \frac{m_i}{V}$	$T_i$ este titrul constituentului i $m_i$ este masa constituentului i $V$ volumul amestecului (soluții apoase)	$\frac{\text{kg}}{\text{L}} = \frac{\text{g}}{\text{mL}}$
Concentrația procentuală masică	$\psi_i = 100w_i$	$\psi_i$ este concentrația procentuală masică a constituentului i $w_i$ este fracția masică a constituentului i	%
Concentrația procentuală volumică	$\Phi_i = 100\phi_i$	$\Phi_i$ este concentrația procentuală volumică a constituentului i $\phi_i$ este concentrația volumică a constituentului i	%

Tabelul 1. Concentrațiile exprimate în diferite unități și având referințe diferite

### Scop

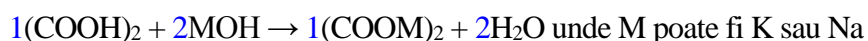
O serie de trei experimente vor fi efectuate pentru determinarea cantitativă a concentrației a trei soluții ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{KMnO}_4$ ). Pentru a putea efectua experimentul acesta se va folosi o soluție de concentrație cunoscută ( $(\text{COOH})_2$ ).

### Material și metodă

Când se folosesc reacții chimice pentru a obține masa reactanților, trebuie luate precauții cu privire la precizie. Astfel, nu toți reactivii chimici sunt suficienți de stabili în timp (în stare solidă sau lichidă) pentru a putea fi folosiți ca și referință. Pentru a se clasifica ca și referință, un reactiv chimic trebuie să aibă puritate mare, reactivitate scăzută (legat de stabilitatea lui), higroscopicitate scăzută

(adică umiditatea nu îl afectează foarte mult), înălțime echivalentă mare ( $E_i = M_i/e_i$ , pentru minimizarea erorilor de cântărire), precum și toxicitate scăzută și disponibilitate.

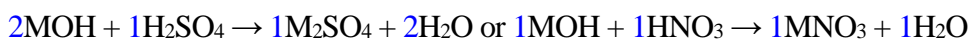
Când este dizolvat în apă, acidul oxalic (în stare solidă cristalizează cu două molecule de apă,  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) poate fi utilizat ca și standard analitic și prin urmare, prin utilizarea unei soluții de concentrație cunoscută de acid oxalic se poate obține cantitatea corespunzătoare a celorlalți reactanți care reacționează cu acesta. O aplicație tipică a acidului oxalic ca și referință este implicarea acestuia într-o reacție cu o bază, după cum urmează:



Hidroxidul de potasiu (KOH) prezintă multe aplicații industriale și de nișă care exploatează reactivitatea lui față de acizi și natura corozivă a acestuia. KOH este demn de remarcat ca și precursor pentru majoritatea săpunurilor moi și lichide precum și în cazul a numeroase chimicale care conțin potasiu. Hidroxidul de potasiu este de obicei disponibil ca și pastile (granule) translucide, care vor deveni lipicioase în aer din cauză că KOH este higroscopic. Consecvent, KOH tipic conține diverse cantități de apă (la fel ca și carbonații). Pentru prepararea soluțiilor de hidroxid de potasiu (KOH) de concentrații cunoscute, apa stocată în starea lui solidă este un inconvenient care poate fi rezolvat prin determinarea conținutului acestuia (în KOH) prin implicarea lui în reacții de neutralizare (cum ar fi reacția cu acidul oxalic). Cam aceleași idei se aplică și hidroxidului de sodiu (NaOH), care este un reactiv caustic și care este des utilizat la neutralizarea acizilor și la prepararea sărurilor de sodiu ca și reactivi chimici. Este de asemenea utilizat la scară largă în diverse aplicații, la fabricarea celulozei și hârtiei, la fabricarea săpunurilor și a detergenților și la tratarea apei. Aceste alcalii (KOH și NaOH) sunt deliquescente și ușor absorb umezeala și dioxidul de carbon din aer.

Soluțiile lor sunt cu o stabilitate redusă în aer, datorită formării carbonaților în soluție ( $\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$ ;  $\text{KHCO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3$ ;  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ). Datorită prezenței ionilor carbonat în soluție, când soluția de KOH (sau NaOH) este titrată cu un acid, curba de titrare a acesteia prezintă două puncte de inflexiune, unul corespunzător conținutului total de ioni de  $\text{K}^+$  (sau  $\text{Na}^+$ ) și altul corespunzător deplasării echilibrului  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$  către formarea de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Acesta este motivul pentru care soluțiile de KOH și NaOH nu sunt considerate standarde analitice, și ar trebui preparate cu multă precauție (prin expulzarea dioxidului de carbon prin fierberea soluției sau prin purjarea lui cu un gaz inert, [<sup>187</sup>]) chiar imediat înainte de utilizarea lor în determinări cantitative.

Odată determinată concentrația bazei (MOH) această bază poate fi utilizată mai departe pentru a determina concentrația unui acid, după cum urmează:

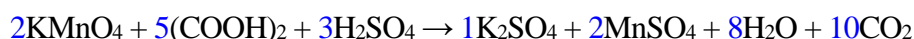


Permanganatul de potasiu ( $\text{KMnO}_4$ ) poate conține urme reduse de produși cum ar fi: dioxid de mangan unde concentrația de  $\text{KMnO}_4$  este modificată după preparare deoarece disociază prin



intermediul agenților reducători cum ar fi amoniacul și substanțele organice din apă; prin urmare, permanganatul de potasiu trebuie să fie standardizat înainte de utilizarea lui și ținut cel puțin 7-10 zile după preparare în locuri întunecoase și într-o sticlă închisă la culoare.

Utilizând reacția chimică următoare (unde  $Mn^{7+}$  se reduce la  $Mn^{2+}$  în exces de  $H_2SO_4$ ) concentrația soluției de  $KMnO_4$  poate fi determinată:



Cu scopul de a exprima concentrația în diferite unități de măsură este necesar să relaționăm unitățile fundamentale date în Tabelul 1. Astfel, masa amestecului ( $m$ ) și volumul amestecului ( $V$ ) sunt legate una de alta prin utilizarea densității amestecului ( $\rho$ ):  $\rho = m/V$ , precum și existența relației dintre numărul de moli ( $n_i$ ) și masă ( $m_i$ ) când masa moleculară ( $M_i$ ) este cunoscută ca:  $n_i = m_i/M_i$ . Mergând mai departe, este necesar să exprimăm densitatea ca și funcție de concentrație (vezi Tabelul 2).

Soluția	Variabila	Funcția, $f(x)$
KOH în $H_2O$	$\rho = f(c)$	$10.19_{\pm 0.70} - 4.41_{\pm 0.31} \cdot \ln(x + 12.63_{\pm 0.51}) + 0.654_{\pm 0.039} \cdot (\ln(x + 5.75_{\pm 0.48}))^2$
	$\rho = f(b)$	$(0.9979_{\pm 0.0002} + 0.0917_{\pm 0.0012} \cdot x) / (1 + 0.04285_{\pm 0.0010} \cdot x - 3.72_{\pm 1.44} \cdot 10^{-5} \cdot x^2)$
	$\rho = f(w)$	$1.256_{\pm 0.052} - 0.257_{\pm 0.052} \cdot \exp(+3.15_{\pm 0.54} \cdot x) + 0.976_{\pm 0.043} \cdot x^{1.703_{\pm 0.066}}$
NaOH în $H_2O$	$\rho = f(c)$	$0.9982_{\pm 0.0001} + 4.739_{\pm 0.072} \cdot 10^{-2} \cdot x^{1.001_{\pm 0.008}} - 4.479_{\pm 0.083} \cdot 10^{-3} \cdot x^{1.51_{\pm 0.03}}$
	$\rho = f(b)$	$1.636_{\pm 0.001} - \frac{6.357_{\pm 0.006} \cdot \exp(-x/14.79_{\pm 0.03})}{10} - \frac{1.81_{\pm 0.17} \cdot \exp(-x/3.15_{\pm 0.54})}{1000}$
	$\rho = f(w)$	$0.9985_{\pm 0.001} + \frac{x \cdot \exp(-1.571_{\pm 0.167} \cdot x)}{0.9056_{\pm 0.0035} - 1.408_{\pm 0.117} \cdot x + 0.9535_{\pm 0.1054} \cdot x^2}$
$KMnO_4$ în $H_2O$	$\rho = f(c)$	$0.9986_{\pm 0.0002} + 0.1029_{\pm 0.0008} \cdot x$
	$\rho = f(b)$	$0.9988_{\pm 0.0003} + 0.1003_{\pm 0.0014} \cdot x$
	$\rho = f(w)$	$0.9983_{\pm 0.0001} + 0.6779_{\pm 0.0016} \cdot x$
$H_2C_2O_4$ în $H_2O$	$\rho = f(c)$	$1.411_{\pm 0.031} - 3.811_{\pm 0.605} / (9.24_{\pm 0.77} + x)$
	$\rho = f(b)$	$\frac{0.9981_{\pm 0.0001} - 0.789_{\pm 0.121} \cdot x - 0.213_{\pm 0.018} \cdot x^2}{1 - 0.836_{\pm 0.120} \cdot x - 0.168_{\pm 0.019} \cdot x^2}$
	$\rho = f(w)$	$1.146_{\pm 0.026} + 0.306_{\pm 0.044} \cdot \ln(x + 0.616_{\pm 0.095})$
$H_2SO_4$ în $H_2O$	$\rho = f(c)$	$0.9977_{\pm 0.007} + \frac{x \cdot \exp(-0.1069_{\pm 0.021} \cdot x)}{15.3_{\pm 0.1} - 1.17_{\pm 0.01} \cdot x + 2.75_{\pm 0.04} \cdot 10^{-2} \cdot x^2}$
	$\rho = f(b)$	$1.796_{\pm 0.019} - 0.111_{\pm 0.028} \cdot \exp(-x/4.03_{\pm 0.55}) - 0.687_{\pm 0.010} \cdot \exp(-x/18.1_{\pm 1.6})$
	$\rho = f(w)$	$1.835_{\pm 0.003} + 0.511_{\pm 0.008} \cdot x - \arctan(0.461_{\pm 0.006} / (x - 0.823_{\pm 0.013})) / \pi$
$HNO_3$ în $H_2O$	$\rho = f(c)$	$1.276_{\pm 0.005} + 2.382_{\pm 0.043} \cdot 10^{-2} \cdot  9.14_{\pm 0.2} - x ^{1.111_{\pm 0.005}}$
	$\rho = f(b)$	$0.9982_{\pm 0.0001} + 3.453_{\pm 0.019} \cdot 10^{-2} \cdot x^{1.005_{\pm 0.007}} - 1.82_{\pm 0.27} \cdot 10^{-3} \cdot x^{1.78_{\pm 0.03}}$
	$\rho = f(w)$	$0.9982_{\pm 0.001} + \frac{x \cdot \exp(-1.473_{\pm 0.083} \cdot x)}{1.852_{\pm 0.005} - 3.362_{\pm 0.109} \cdot x + 2.416_{\pm 0.113} \cdot x^2}$

CuSO <sub>4</sub> în H <sub>2</sub> O	$\rho = f(c)$	$0.9981_{\pm 0.0001} - 1.653_{\pm 0.007} \cdot 10^{-1} \cdot x - 1.512_{\pm 0.133} \cdot 10^{-2} \cdot x^2 + 4.361_{\pm 0.651} \cdot 10^{-3} \cdot x^3$
	$\rho = f(b)$	$\frac{0.9981_{\pm 0.0001} + 0.3726_{\pm 0.038} \cdot x}{1 + 0.2075_{\pm 0.037} \cdot x - 1.725_{\pm 0.419} \cdot 10^{-2} \cdot x^2}$
	$\rho = f(w)$	$1.922_{\pm 0.009} + 0.865_{\pm 0.017} \cdot x - \arctan(0.102_{\pm 0.016} / (x - 0.419_{\pm 0.012})) / \pi$

Tabelul 2. Densitatea ca funcție de temperatură pentru câteva soluții apoase la 20°C

Când este necesară exprimarea densității ca funcție de condițiile experimentale – presiune, temperatură și concentrație (dacă se aplică) atunci se pot utiliza următoarele ecuații:

÷ pentru densitatea apei (g/cm<sup>3</sup>) ca funcție de presiune ( $p \in [0.8, 1.2]$  atm) și temperatură ( $t \in [0, 90]$  °C) se poate folosi următoarea ecuație:

$$\rho = \frac{0.99973_{\pm 0.0001\%} + 0.01334_{\pm 0.2\%} \cdot t - 8.0874_{\pm 0.04\%} \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 2.258_{\pm 0.3\%} \cdot 10^{-8} \cdot t^3 + 1.5_{\pm 5\%} \cdot 10^{-3} \cdot p}{1 + 1.327_{\pm 0.2\%} \cdot 10^{-2} \cdot t + 1.445_{\pm 5\%} \cdot p}$$

÷ pentru densitatea NaOH (g/cm<sup>3</sup>) ca funcție de temperatură ( $t \in [0, 100]$  °C) și concentrație ( $c \in [0, 0.5] \cdot 100\%$  wt) se poate folosi ecuația următoare:

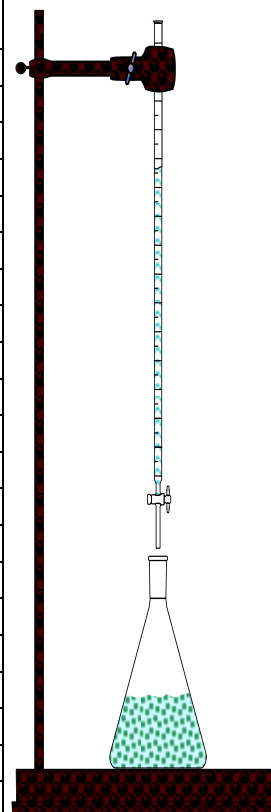
$$\rho = \frac{1.006_{\pm 0.001} + 1.296_{\pm 0.029} \cdot c - 4.537_{\pm 0.201} \cdot 10^{-4} \cdot t}{1 + 1.432_{\pm 0.194} \cdot 10^{-1} \cdot c + 4.849_{\pm 0.517} \cdot c \cdot t}$$

÷ pentru densitatea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g/cm<sup>3</sup>) ca funcție de temperatură ( $t \in [0, 50]$  °C) și concentrație ( $c \in [0.1, 0.9] \cdot 100\%$  wt) se poate folosi ecuația următoare:

$$\rho = \frac{0.9561_{\pm 0.007} + 0.4869_{\pm 0.0038} \cdot c - 1.3777_{\pm 0.0048} \cdot \sqrt{c} - 3.696_{\pm 0.040} \cdot 10^{-4} \cdot t - 3.402_{\pm 0.068} \cdot 10^{-4} \cdot t \cdot \sqrt{c}}{1 + 0.7635_{\pm 0.0036} \cdot c - 1.7283_{\pm 0.0063} \cdot \sqrt{c}}$$

Când se efectuează reacții chimice pentru a obține cantitatea echivalentă de reactiv chimic, sunt folosite substanțele numite 'indicatori' care în cantități foarte mici își schimbă culoarea într-un anumit interval de pH. Tabelul următor conține o listă cu indicatori, alături de perechea de culori și intervalul de pH de viraj:

Indicator	Color low	Range	Color high	culoare inferioară	culoare superioară
Picric acid		0.6-1.3		transparent	galben
Thymol 'blue'		0.6-1.3		roșu	galben
2,4-dinitrophenol		0.6-1.3		transparent	galben
Methyl 'yellow'		2.9-4.0		roșu	galben
Bromophenol 'blue'		3.0-4.6		galben	violet
Congo 'red'		3.0-5.0		indigo	roșu
Methyl 'orange'		3.1-4.4		roșu	galben
Bromocresol 'green'		3.8-5.4		galben	albastru
Methyl 'red'		4.3-6.2		roșu	galben
Azolitmin		4.5-8.3		roșu	albastru
Bromocresol 'purple'		5.2-6.8		galben	purpuriu
Bromothymol 'blue'		6.2-7.6		galben	albastru
Phenol 'red'		6.4-8.0		galben	roșu
Toluylen 'red'		6.8-8.0		roșu	galben
Cresol 'red'		7.2-8.8		galben	roz
Naphtholphthalein 'blue'		7.3-8.7		violet pai	turcoaz
Thymol 'blue'		8.0-9.6		galben	albastru
Phenolphthalein		8.3-10.0		transparent	fucsia
Thymolphthalein		8.3-10.0		transparent	albastru
Alizarine 'yellow'		10.1-12.0		galben	roșu
Picrylnitromethylamine		10.8-13.0		transparent	brun
Cyanidin	<3.0	7.0-8.0	>11	violet pai	albastru deschis



Biuretă pentru titrare

Tabelul 3. Indicatori folosiți pentru semnalarea punctului de echivalență în reacțiile de titrare

De obicei titrările sunt efectuate adăugând apă distilată în pahar astfel încât încă de la începutul titrării avem paharul plin cu reactiv la capacitatea 1/3 din volumul său (vezi biureta Tabelul 3).

### Modul de lucru

Pentru titrarea NaOH cu  $H_2C_2O_4$  succesiunea de pași este după cum urmează:

- ÷ Trei probe de volume cunoscute de NaOH (în jur de 5 ml, măsurat cu biureta) sunt luate în (trei) pahare Erlenmeyer, rezultatele se vor trece în Tabelul 4. Pentru fiecare din cele trei probe:
  - Se notează volumul inițial de pe biureta care conține NaOH (în coloana cu  $V_{\text{inițial}}$  în Tabelul 4);
  - Biureta se utilizează pentru a lua volumul aproximativ de NaOH dat mai sus;
  - Se notează volumul final de pe biureta care conține NaOH (în coloana cu  $V_{\text{final}}$  în Tabelul 4);
  - Se adaugă o picătură de indicator (de obicei indicatorul este fenolftaleină) (pentru a oferi schimbarea culorii soluției când este atins punctul de echivalență); se adaugă apă distilată;
- ÷ Prin utilizarea soluției de acid oxalic (din biureta care o conține) este efectuată titrarea hidroxidului de sodiu pentru fiecare din cele trei probe, rezultatele se vor nota în Tabelul 4. Pentru fiecare din cele trei probe:
  - Se notează volumul inițial de pe biureta care conține  $H_2C_2O_4$  (în coloana cu  $V_{\text{inițial}}$  din Tabelul 4);
  - Reacția dintre NaOH și  $H_2C_2O_4$  este efectuată până în momentul în care indicatorul arată

punctul de echivalență (schimbând culoarea soluției);

- Se notează volumul final de pe biureta care conține  $H_2C_2O_4$  (în coloana cu  $V_{final}$  din Tabelul 4);
- ÷ Se calculează și se notează diferențele dintre volumele inițiale și finale ( $\Delta V$ ), raportul lor precum și media acestora pentru probe în Tabelul 4.

$1(COOH)_2 + 2NaOH \rightarrow 1(COONa)_2 + 2H_2O$								
	NaOH (ml)			$H_2C_2O_4$ (ml)			$\frac{\Delta V(H_2C_2O_4)}{\Delta V(NaOH)}$	$a_1 = Media \left( \frac{\Delta V(H_2C_2O_4)}{\Delta V(NaOH)} \right)$
Proba	$V_{inițial}$	$V_{final}$	$\Delta V$	$V_{inițial}$	$V_{final}$	$\Delta V$		
1								$a_1 =$
2								
3								

Tabelul 4. Datele experimentale pentru titrarea NaOH cu  $H_2C_2O_4$

Pentru titrarea  $H_2SO_4$  cu NaOH succesiunea de etape este după cum urmează:

- ÷ Trei probe de volume cunoscute de  $H_2SO_4$  (în jur de 5ml, măsurat cu biureta) sunt pregătite în trei pahare Erlenmeyer, rezultatele se notează în Tabelul 5. Pentru fiecare din cele trei probe:
  - Se notează volumul inițial de pe biureta care conține  $H_2SO_4$  (în coloana cu  $V_{inițial}$  din Tabelul 5);
  - Biureta se folosește pentru a lua volumul aproximativ de  $H_2SO_4$  dat mai sus;
  - Se notează volumul final de pe biureta care conține  $H_2SO_4$  (în coloana cu  $V_{final}$  din Tabelul 5);
  - Se adaugă o picătură de indicator (de obicei indicatorul este fenolftaleina) (pentru a oferi schimbul de culoare al soluției când se atinge punctul de echivalență); se adaugă apă distilată;
- ÷ Prin utilizarea soluției de hidroxid de sodiu (din biureta care îl conține) este efectuată titrarea acidului sulfuric pentru fiecare din cele trei probe, rezultatele se notează în Tabelul 5. Pentru fiecare din cele trei probe:
  - Se notează volumul inițial de pe biureta care conține NaOH (în coloana cu  $V_{inițial}$  din Tabelul 5);
  - Se efectuează reacția dintre  $H_2SO_4$  și NaOH până în momentul în care indicatorul arată punctul de echivalență (schimbul de culoare al soluției);
  - Se notează volumul final de pe biureta care conține NaOH (în coloana cu  $V_{final}$  din Tabelul 5);
- ÷ Se calculează și se notează în Tabelul 5 diferența dintre volumele inițiale și finale ( $\Delta V$ ), rapoartele lor precum și media dintre aceste probe.

$2NaOH + 1H_2SO_4 \rightarrow 1Na_2SO_4 + 2H_2O$								
	$H_2SO_4$ (ml)			NaOH (ml)			$\frac{\Delta V(NaOH)}{\Delta V(H_2SO_4)}$	$a_2 = media \left( \frac{\Delta V(NaOH)}{\Delta V(H_2SO_4)} \right)$
Proba	$V_{inițial}$	$V_{final}$	$\Delta V$	$V_{inițial}$	$V_{final}$	$\Delta V$		
1								$a_2 =$
2								
3								

Tabelul 5. Datele experimentale pentru titrarea  $H_2SO_4$  cu NaOH

Se efectuează calculele preliminare pentru titrarea  $(COOH)_2$  și  $H_2SO_4$  cu  $KMnO_4$ . Se vor lua volume cunoscute de (în jur de  $x = 5$  ml, măsurate cu biureta)  $(COOH)_2$ . Se vor adăuga cantități suficiente de  $H_2SO_4$  (cantități corespunzătoare) (utilizând biureta). Cantitățile corespunzătoare de

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sunt calculate din echivalența cu (COOH)<sub>2</sub> și este  $y = (3/5) \cdot x / (a_1 \cdot a_2)$  ml, unde a<sub>1</sub> este din Tabelul 4, a<sub>2</sub> este din Tabelul 5, x este cantitatea de (COOH)<sub>2</sub>. Valorile se vor nota în Table 6.

a <sub>1</sub> · a <sub>2</sub> =	soluția de (COOH) <sub>2</sub>	soluția de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Volum (în ml)	x =	y =

Tabelul 6. Echivalența dintre (COOH)<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizată pentru titrarea KMnO<sub>4</sub>

În trei pahare Erlenmeyer, succesiunea de etape este după cum urmează (repetată pentru fiecare pahar):

- ÷ Se vor pregăti în pahare probe de x (ml) ca volum aproximativ de (COOH)<sub>2</sub> (se vor nota volumul inițial, volumul final și diferența acestora în Tabelul 7);
- ÷ Se adaugă un volum aproximativ de y + 1 (ml) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (se notează volumul inițial, volumul final și diferența acestora în Tabelul 7);
- ÷ Paharul este încălzit cu ajutorul unui bec de gaz; reacția necesită căldură pentru a se desfășura rapid; în jur de 60° C este suficient; din acest punct cu paharul cu reactiv încălzit este efectuată titrarea cu KMnO<sub>4</sub> manipulând paharul cu o panglică de hârtie:
  - Se notează volumul inițial de pe biureta cu KMnO<sub>4</sub> (în coloana cu V<sub>inițial</sub> din Tabelul 7);
  - Se efectuează reacția dintre KMnO<sub>4</sub> (din biuretă) cu amestecul de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (din pahar) până în momentul în care culoarea amestecului din pahar devine identică cu culoarea KMnO<sub>4</sub> (roz sau purpuriu), indicând atingerea punctului de echivalență;
  - Se notează volumul final de pe biureta cu KMnO<sub>4</sub> (în coloana cu V<sub>final</sub> din Tabelul 7);
- ÷ Se calculează și se notează în Tabelul 7 diferențele dintre volumele inițiale și finale (ΔV), rapoartele lor precum și media dintre probe.

$2\text{KMnO}_4 + 5(\text{COOH})_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$										
	(COOH) <sub>2</sub>			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			KMnO <sub>4</sub>			
Proba	V <sub>inițial</sub>	V <sub>final</sub>	ΔV	V <sub>inițial</sub>	V <sub>final</sub>	ΔV	V <sub>inițial</sub>	V <sub>final</sub>	ΔV	$a_3 = \text{Media} \left( \frac{\Delta V(\text{KMnO}_4)}{\Delta V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \right)$
1										a <sub>3</sub> =
2										
3										

Tabelul 7. Datele experimentale pentru titrarea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cu KMnO<sub>4</sub>

### Analiza datelor

Concentrațiile soluțiilor sunt exprimate în diferite unități de măsură utilizând diferite referințe prin completarea tabelului următor (Tabelul 8). Pentru a efectua acest lucru, se utilizează:

- ÷ Concentrația soluției de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de pe sticla cu reactiv (alături de unitățile acesteia de măsură!);
- ÷ Valorile din experiment (a<sub>1</sub> din Tabelul 4, a<sub>2</sub> din Tabelul 5, a<sub>3</sub> din Tabelul 7);
- ÷ Formulele care exprimă diferite tipuri de concentrații din Tabelul 1;
- ÷ Densitatea (ρ) ca funcție de concentrație din Tabelul 2;

Nume, unități și formule	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>
Numărul de electroni schimbați, e <sub>i</sub> =	2	1	2	5
Masă moleculară (g/mol), M <sub>i</sub> =	90.03	40.00	98.08	158.03
Volum utilizat, (ΔV <sub>Proba1</sub> + ΔV <sub>Proba2</sub> + V <sub>Proba3</sub> )/3 =				
Concentrație masică (g/L), ρ <sub>i</sub> = m <sub>i</sub> /V =				
Concentrația molară (mol/L), c <sub>i</sub> = n <sub>i</sub> /V =				
Concentrația volumică (adimensională), φ <sub>i</sub> = V <sub>i</sub> /V =				
Normalitate (Eq/L), v <sub>i</sub> = c <sub>i</sub> /e <sub>i</sub> =				
Molalitate (mol/g), b <sub>i</sub> = n <sub>i</sub> /m =				
Fracție molară (adimensională), x <sub>i</sub> = n <sub>i</sub> /n =				
Raport molar (mol/mol), r <sub>i</sub> = n <sub>i</sub> /(n-n <sub>i</sub> ) =				
Fracție masică (adimensională), w <sub>i</sub> = m <sub>i</sub> /m =				
Raport masic (g/g), ζ <sub>i</sub> = m <sub>i</sub> /(m-m <sub>i</sub> ) =				
Titru (g/mL), T <sub>i</sub> = m <sub>i</sub> /V =				
Concentrația masică procentuală (%), Ψ <sub>i</sub> = 100 · w <sub>i</sub> =				
Concentrația volumetrică procentuală (%), Φ <sub>i</sub> = 100 · φ <sub>i</sub> =				
Densitatea soluției (kg/m <sup>3</sup> ) din concentrația acesteia, ρ =				
Masa soluției (kg) m = V · ρ =				

Tabelul 8. Concentrațiile soluțiilor, exprimate în diferite unități de măsură cu diferite referințe

Indicii pentru completarea Tabelului 8:

- ÷ Se va începe cu completarea concentrației de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dată pe sticla cu reactiv (în locul potrivit ei luând în considerare unitățile sale de măsură);
- ÷ Se va calcula densitatea de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> din concentrația acesteia (utilizând formula proprie dată în Tabelul 2);
- ÷ Se va calcula media volumelor de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilizat (aici sunt de fapt trei 'volume medii' utilizate, una pentru fiecare reacție; aici este vorba despre prima, 1(COOH)<sub>2</sub> + 2NaOH → 1(COONa)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O), V(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = (ΔV<sub>Proba1</sub>(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) + ΔV<sub>Proba2</sub>(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) + ΔV<sub>Proba3</sub>(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>))/3; cu ajutorul densității imediat rezultă masa acesteia, m = V · ρ;
- ÷ Prin utilizarea celorlalte valori date (masă molară, electronii schimbați), este numai o chestiune de înlocuire a acestor date cu valori în formule pentru a obține toate celelalte concentrații;
- ÷ Punctul cheie de trecere de la o coloană la alta (de la prima la a doua dată aici) este de a exprima concentrația molară c(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), dacă această concentrație nu este cea dată pe sticla cu reactiv; atunci, numărul de moli este n(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = c(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) · V(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>);
- ÷ Utilizând reacțiile chimice egalate se va calcula numărul de moli ale celorlalte, ca și cele date mai jos:

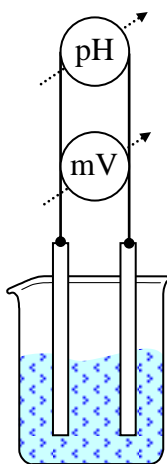
Ecuția reacției chimice	Correspondența în moli
1(COOH) <sub>2</sub> + 2NaOH → 1(COONa) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	n(NaOH) = 2 · n(H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
2NaOH + 1H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → 1Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	n(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 1/2 · n(NaOH)
2KMnO <sub>4</sub> + 5(COOH) <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → 1K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2MnSO <sub>4</sub> + 8H <sub>2</sub> O + 10CO <sub>2</sub>	n(KMnO <sub>4</sub> ) = 5/2 · n(H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )

- ÷ Se va calcula media volumelor utilizate în fiecare reacție,  $V(\cdot) = (\Delta V_{\text{Proba1}}(\cdot) + \Delta V_{\text{Proba2}}(\cdot) + \Delta V_{\text{Proba3}}(\cdot))/3$ , pentru toți reactanții (aici volumul de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  este subiectul de schimb de la o reacție la alta și ar trebui considerat volumul de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  implicat în reacția aceea din care se calculează cantitatea corespunzătoare a altui reactant);
- ÷ Utilizând aceste volume și numărul de moli calculați concentrațiile molare ( $c = n/V$ );
- ÷ Utilizând concentrațiile molare, calculați densitățile (folosind formulele apropiate din Tabelul 2);
- ÷ Având densitatea imediat rezultă masele,  $m(\cdot) = V(\cdot) \cdot \rho(\cdot)$ ;
- ÷ Prin utilizarea celorlalte valori date (masă molară, electronii schimbați), este numai o chestiune de înlocuire a acestor date cu valori în formule pentru a obține toate celelalte concentrații.

### Lectură suplimentară

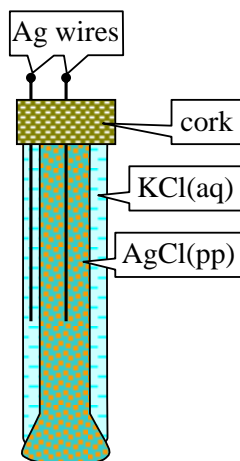
Soluția de permanganat de potasiu poate fi utilizată mai departe pentru oxidarea substanțelor organice, cum ar fi zaharidele (glucoză, dextroză, lactoză, galactoză și fructoză) în medii alcaline (+ NaOH) sau acide (+  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Din nefericire aceste reacții nu pot fi utilizate pentru determinările cantitative al conținutului de zaharide datorită multiplelor posibilități de evoluție și formare de numeroși produși ([<sup>188</sup>]). Alte căi de oxidare a zaharidelor sunt prin modificarea stării de oxidare ale ionilor de cupru, prin utilizarea câtorva reactivi specifici, cum ar fi reactivul Fehling ([<sup>189</sup>]).

O reacție stoechiometrică de neutralizare implică trecerea de la o soluție acidă la o soluție bazică (presupunând că un acid este titrat cu o bază; sau vice-versa o bază este titrată cu un acid) evoluția reacției poate fi trasată prin determinarea pH-ului soluției pe o cale continuă care depinde apoi de cantitatea de soluție adăugată. Calea uzuală este de a folosi un aparat care convertește concentrația ionilor de hidrogen în curent electric într-o mică celulă numită celulă electrochimică ca și în figura de mai jos (vezi de asemenea [<sup>190</sup>]). De fapt, 'electrodul' de referință constă dintr-o pereche de electrozi, cu o membrană permeabilă care se imersează în soluția de măsurat (vezi figura de mai jos).



$$\text{pH} = - \frac{E(\text{H}^+ / \text{H}_2) + E_{\text{ref}} - E_{\text{ref}}^0}{\ln(10) \cdot RT / F}$$

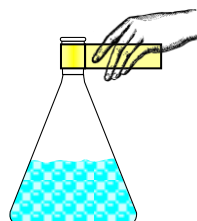
Construcția generală a unei  
celule electrochimice



$$E = E^0 - (RT/F) \cdot \ln(a(\text{Cl}^-));$$

$a$  = activitatea chimică;  
 $a = j \cdot c$ ;  $j$  = tăria ionică

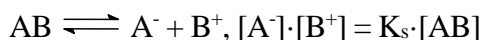
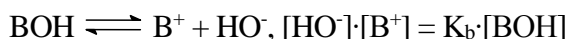
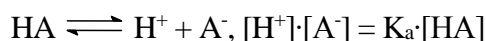
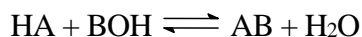
Principiul constructiv  
al unui electrod



Manipularea paharului fierbinte cu o  
panglică de hârtie

O reprezentare grafică a pH-ului (sau a potențialului,  $E$ ) depinde de cantitatea adăugată și este numită curbă de titrare. Prin trasarea curbei de titrare, este posibil să se obțină mai departe (cu o precizie mai mare decât cea obținută cu ajutorul indicatorilor de culoare) volumul care a fost necesar pentru neutralizarea probei (pentru mai multe detalii vezi [191], [192] și [193]).

Pentru exemplificare, să luăm un acid slab (cum ar fi  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{AcOH}$ ,  $K_a(\text{AcOH}) = 1.76 \cdot 10^{-5}$ ) de o concentrație dată ( $C_a$ ) pentru a fi titrat cu o bază slabă (cum ar fi  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$ ) de o concentrație dată ( $C_b$ ). Alături de ecuația generală a reacției, trebuie considerate de asemenea alte reacții (de echilibru), incluzând disocierea apei ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $K_w = 10^{-14}$ ):



Pentru un număr de  $n$  picături de bază (fiecare picătură având volumul  $V_b$ ) peste o soluție de acid (de un volum  $V_a$ ) volumul total de apă este  $V_w = (1 - C_a) \cdot V_a + (1 - C_b) \cdot V_x$ . Aplicând principiul conservării,  $C_a = [\text{HA}] + [\text{H}^+] - [\text{HO}^-]$  și  $C_s = [\text{A}^-] - [\text{H}^+] + [\text{HO}^-]$ , ne conduce la o ecuație de gradul trei în ioni hidroniu ( $x = [\text{H}^+]$ ), unde  $C_s = C_b \cdot V_x / (V_a + V_x)$  și  $C_x = (C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_x) / (V_a + V_x)$ :  $x^3 + (K_a + C_s) \cdot x^2 - (K_w + C_x \cdot K_a) \cdot x - K_w \cdot K_a = 0$ .

La punctul de echivalență există o hidroliză slabă, cu toate acestea atunci  $C_s = [\text{B}^+] = [\text{A}^-]$  și

$$x^2 = (K_w \cdot K_a / K_b) \cdot (K_b + C_s) / (K_a + C_s), \text{ la punctul de echivalență.}$$

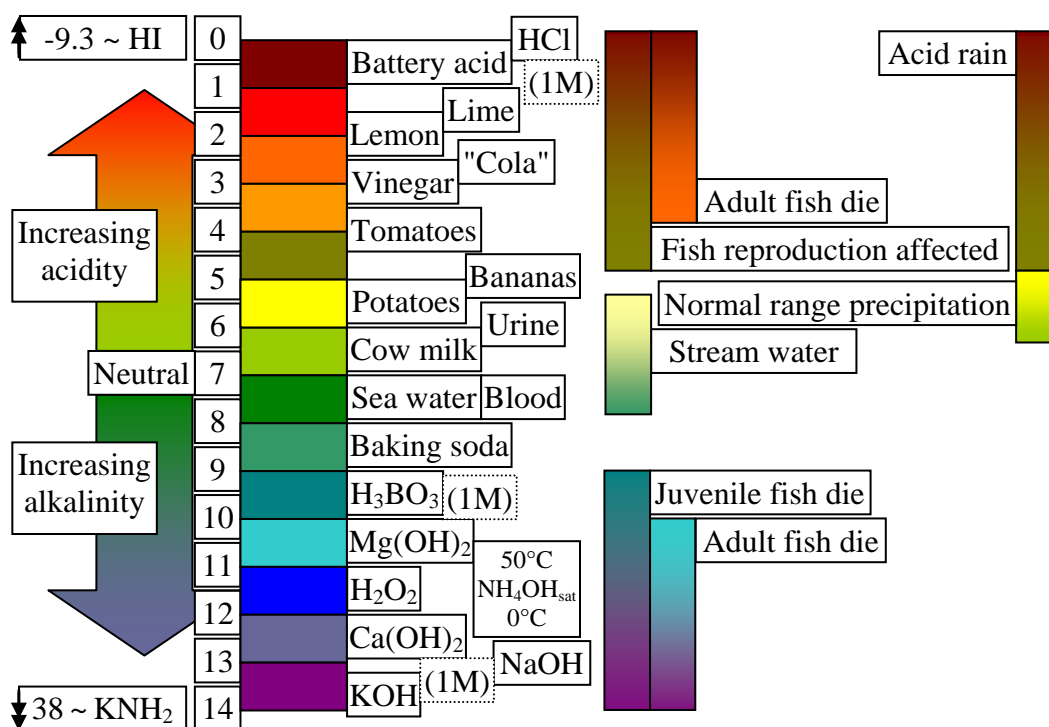
Analog,  $x^3 + (K_w/K_b + C_x) \cdot x^2 - (K_w + C_s \cdot K_w/K_b) \cdot x - K_w^2/K_b = 0$ , când se trece de punctul de echilibru, unde expresiile lui  $C_x$  (exces de bază) și  $C_s$  sunt  $C_x = (C_b \cdot V_x - C_a \cdot V_a) / (V_a + V_x)$  și  $C_s = C_a \cdot V_a / (V_a + V_x)$ . Ecuațiile de gradul trei pot fi rezolvate și soluțiile acestora (numai acelea care sunt cu



sens adevărat, în intervalul [0.1]) pot fi descrise ca o funcție de volumul adăugat. O aplicație online care implementează aceasta procedură de calcul este disponibilă (vezi [194] și articolele [195] și [196]).

Alte aplicații bazate pe senzori includ [197], [198], [199], [200], [201], [202] și [203] (vezi de asemenea [204]).

Măsurătorile de pH (vezi [205], [206]; și în general, măsurătorile bazate pe senzori, vezi de exemplu [207]) prezintă aplicații foarte importante, începând cu partea de mediu și biologică, la cele industriale. O imagine ilustrativă referitoare la pH-ul unor reactivi chimici comuni precum și a câtorva produse naturale este dată mai jos:



O categorie aparte de senzori electrochimici sunt cei cu membrană modificată care constă dintr-un electrod de cărbune sticlos sau aur care la capăt prezintă o membrană permeabilă ce are la bază diverse combinații complexe cu liganzi organici și care pot prezenta aplicații importante în domeniul farmaceutic [208],[209].

Tot ca și senzori electrochimici se pot folosi și unele sticle semiconductoare. Sticlele sunt niște materiale obținute în urma răcirii bruște a topiturii unor amestecuri de oxizi [210].

Folositor este de asemenea crearea unei baze de date (pentru proceduri rapide, vezi [211]) cu constantele de echilibru ale reacțiilor chimice (vezi [212] și [213]).

# Analiza apelor

## Introducere

În starea ei lichidă, apa formează pânzele freatice a lumii, râuri, lacuri, oceane și ploaia fiind astfel constituentul major al fluidelor viețuitoarelor, procentul ei în corpul uman ajunge de la 50% la 80%.

Apa este un bun solvent polar (adesea este numit solvent universal) dizolvând multe substanțe în cantități mai mari decât orice alt lichid comun fiind importantă în procesele chimice, fizice și biologice.

Sursele de apă includ apa proaspătă (din pânzele freatice), apa sărată (din râuri și lacuri), apa marină (din mări și oceane) precum și icebergurile (din zona polară) și ghețarii (la altitudini mari în munți).

Apa pură ( $H_2O$ ) este esențial neexistentă în mediul natural. Apa naturală, din atmosferă, de la suprafața pământului, sau din subteran conține întotdeauna dizolvate minerale și gaze ca rezultat al interacțiunilor sale cu atmosfera, mineralele din roci, materia organică, și organismele vii. Unele substanțe sunt miscibile (se amestecă în orice proporție), altele sunt hidrofile (sunt atrase către și tind să fie dizolvate de către apă), altele sunt solubile (depinde de temperatură, presiune și de pH) în timp ce altele sunt nemișcibile (nu pot fi amestecate sau să prezinte omogenitate).

Purificarea apei este procesul de îndepărtare a contaminanților chimici, biologici, solidelor în suspensie și gazelor nedorite (pentru mai multe detalii vezi [214], [215]). Scopul acestui proces este de a produce apă corespunzătoare unui proces specific. Majoritatea apei este dezinfectată pentru consumul uman (apa de băut) dar purificarea apei poate de asemenea să fie destinată pentru o varietate mare de alte scopuri (să corespundă cerințelor aplicațiilor medicale [216], farmaceutice [217], chimice și industriale [218]). Purificarea include procese fizice (filtrare, sedimentare și distilare), procese biologice (utilizarea filtrelor pe bază de nisip fin și carbon biologic activ), procese chimice (floculare și clorinare).

Analizele chimice ale apei sunt efectuate pentru a identifica și cuantifica componenții chimici și proprietăți incluzând pH, cationi majoritari ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) și anioni ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ), elemente în urme ( $Rb^+$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , etc.), volatile instabile ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $O_2$ ) și izotopi ( $^{18}O^{2-}$ ,  $^2H^+$ ), substanțe organice și nutrienți.

## Scop

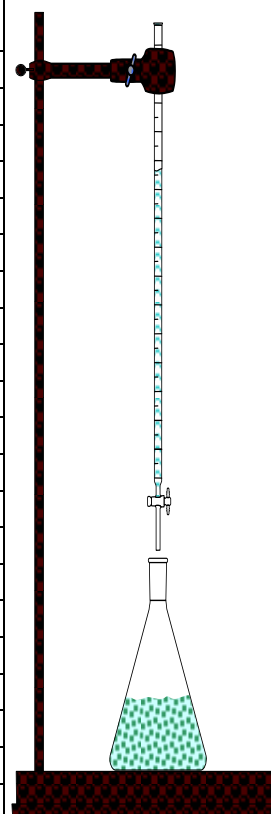
Se va determina aciditatea, alcalinitatea și duritatea totală a apei.

## Material și metodă

Probele de apă vor fi analizate în laborator și se va obține un buletin de analize. Pentru a putea efectua acestea, se vor lua probe de apă de la robinet și reacțiile de neutralizare se vor efectua pentru a

cuantifica aciditatea și alcalinitatea apei, prin utilizarea biuretei și a indicatorilor de culoare pentru punctul de echivalență al reacțiilor (vezi Figura 1).

Indicator	Color low	Range	Color high	culoare inferioară	culoare superioară
Picric acid		0.6-1.3		transparent	galben
Thymol 'blue'		0.6-1.3		roșu	galben
2,4-dinitrophenol		0.6-1.3		transparent	galben
Methyl 'yellow'		2.9-4.0		roșu	galben
Bromophenol 'blue'		3.0-4.6		galben	violet
Congo 'red'		3.0-5.0		indigo	roșu
Methyl 'orange'		3.1-4.4		roșu	galben
Bromocresol 'green'		3.8-5.4		galben	albastru
Methyl 'red'		4.3-6.2		roșu	galben
Azolitmin		4.5-8.3		roșu	albastru
Bromocresol 'purple'		5.2-6.8		galben	purpuriu
Bromothymol 'blue'		6.2-7.6		galben	albastru
Phenol 'red'		6.4-8.0		galben	roșu
Toluylene 'red'		6.8-8.0		roșu	galben
Cresol 'red'		7.2-8.8		galben	roz
Naphtholphthalein 'blue'		7.3-8.7		violet pai	turcoaz
Thymol 'blue'		8.0-9.6		galben	albastru
Phenolphthalein		8.3-10.0		transparent	fucsia
Thymolphthalein		8.3-10.0		transparent	albastru
Alizarine 'yellow'		10.1-12.0		galben	roșu
Picrylnitromethylamine		10.8-13.0		transparent	brun
Cyanidin	<3.0	7.0-8.0	>11	violet pai	albastru deschis



Biuretă pentru titrare

Figura 1. Indicatori utilizați pentru a indica punctul de echivalență la reacțiile de titrare

O serie de săruri disociază în apa de la robinet, iar ca rezultat, aceasta conține o serie de ioni (suma tuturor sarcinilor pozitive date de cationi este egală cu suma tuturor sarcinilor negative dată de anioni).

Cationi	Anioni
$H^+$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Na^+$ , $Mg^{2+}$ , alții <sup>+</sup>	$HO^-$ , $H_xCO_3^{(2-x)-}$ , $H_xPO_4^{(3-x)-}$ , $H_xSiO_3^{(2-x)-}$ , $SO_4^{2-}$ , $Cl^-$ , $NO_3^-$ , $CH_3COO^-$ , $HCOO^-$ , alții <sup>-</sup>

Figura 2. Conținutul calitativ al apei de băut

Aciditatea apei este expresia cantitativă a capacității sale de a neutraliza o bază tare la un pH stabilit fiind un indicator al puterii de coroziune al acesteia. Aciditatea poate fi cauzată de dioxidul de carbon (sub forma acidului carbonic), acizi organici slabi (exemplele includ acizii acetic, citric, tanic și formic), și acizi minerali tari (exemplele includ acizii sulfuric și clorhidric). Aciditatea este determinată prin titrare cu hidroxid de sodiu (NaOH). Aciditatea determinată în prezența metil-orange-ului (punctul de sfârșit la pH de 3.7) corespunde la neutralizarea acizilor minerali, fiind numită aciditate minerală, în timp ce aciditatea determinată în prezența fenolftaleinei (punct de sfârșit la pH de 8.3) corespunde la neutralizarea acidului carbonic la bicarbonații fiind numită aciditate totală.

Alcalinitatea apei este expresia cantitativă a capacității sale de a neutraliza acizi tari la un pH stabilit fiind un indicator la conținutului în săruri cu hidroliză bazică. Alcalinitatea poate fi cauzată de

bicarbonați ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonați ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), hidroxizi ( $\text{HO}^-$ ), și fosfați posibili ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) și silicați ( $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ). Alcalinitatea este determinată prin titrare cu acid clorhidric ( $\text{HCl}$ ). Alcalinitatea determinată în prezența fenolftaleinei (punct de sfârșit la pH de 8.3) corespunde la  $[\text{HO}^-] + \frac{1}{2}[\text{CO}_3^{2-}] + \frac{1}{3}[\text{PO}_4^{3-}]$  fiind numită alcalinitate parțială, în timp ce alcalinitatea determinată în prezența metil-orange-lui (punct de sfârșit la pH de 3.7) corespunde la  $[\text{HO}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{2}{3}[\text{PO}_4^{3-}]$ , fiind numită alcalinitate totală.

Aciditatea apei cu conținut de anioni					
Apă cu conținut de anioni + NaOH Aciditate minerală (cu metil-orange, pH ~ 3,7)			Apă cu conținut de anioni + NaOH Aciditate totală (cu fenolftaleină, pH ~ 8,3)		
De la acizi tari (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , etc.) 2NaOH + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2HO <sup>-</sup> NaOH + Cl <sup>-</sup> → NaCl + HO <sup>-</sup> NaOH + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → NaNO <sub>3</sub> + HO <sup>-</sup> minerală			De la acizi slabi (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , HCOO <sup>-</sup> , etc.) NaOH + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → NaHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + HO <sup>-</sup> NaOH + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> COONa + HO <sup>-</sup> NaOH + HCOO <sup>-</sup> → HCOONa + HO <sup>-</sup> totală = minerală + slabă		
Rezultatele sunt raportate în mg CaCO <sub>3</sub> /L: Aciditate = 50000 · V <sub>NaOH</sub> · C <sub>NaOH</sub> / V <sub>probei</sub>					

Tabelul 2. Măsurători de aciditate a apei

Alcalinitatea apei cu conținut de anioni					
Apă cu conținut de anioni + HCl Alcalinitate parțială (cu fenolftaleină, pH ~ 8,3)			Apă cu conținut de anioni + HCl Alcalinitate totală (cu metil-orange, pH ~ 3,7)		
$\text{HCl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ $\text{HCl} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^-$ $\text{HCl} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$			$\text{HCl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ $2\text{HCl} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cl}^-$ $2\text{HCl} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{Cl}^-$		
Alcalinitate parțială = $[\text{HO}^-] + \frac{1}{2}[\text{CO}_3^{2-}] + \frac{1}{3}[\text{PO}_4^{3-}]$			Alcalinitate totală = $[\text{HO}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{2}{3}[\text{PO}_4^{3-}]$		
Rezultatele sunt raportate în mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ : Alcalinitate = $50000 \cdot V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} / V_{\text{probei}}$					

Tabelul 3. Măsurători de alcalinitate a apei

$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol}$  și schimbă doi  $e^-$ , și apoi are 50 g/echivalent sau 50000 mg/echivalent și astfel factorul de 50000 este utilizat pentru a exprima în termeni de mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ .

Duritatea apei este datorată prezenței ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$ . Metoda preferată pentru determinarea durității este de a calcula din rezultatele determinărilor separate a conținutului în calciu ( $[\text{Ca}^{2+}]$  în mg/L) și magneziu ( $[\text{Mg}^{2+}]$  în mg/L), când valoarea durității (în echivalenți mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) =  $2.497 \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{mg/L}} + 4.118 \cdot [\text{Mg}^{2+}]_{\text{mg/L}}$ .

O alternativă (vezi [219]) este metoda titrimetrică cu EDTA. Acidul etilendiamintetraacetic și sarea lui de sodiu (cu abrevierea EDTA) formează un complex chelatic solubil când este adăugat peste o soluție de ioni bivalenți ( $M^{2+}$ , cum ar fi  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Dacă o cantitate mică de indicator cum ar fi eriocrom negru T este adăugat peste o soluție apoasă care conține  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  la un pH  $\sim 10.0 \pm 0.1$ , soluția devine roșu-vișiniu. Dacă soluția este titrată cu EDTA, ionii de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  vor fi complexați de EDTA, și când toți ionii de  $M^{2+}$  sunt complexați, soluția își schimbă culoarea de la roșu-vișiniu la

albastru, marcând punctul de final al titrării. EDTA, de asemenea complexează selectiv metalele grele, și cu toate acestea, o cantitate mică de sare neutră de magneziu cu EDTA este adăugată la soluția tampon (se introduce în soluție ioni de  $Mg^{2+}$ , fiind eliberați din complexul cu EDTA prin înlocuirea cu ioni de metale grele din soluție). Rezultatul se numește duritate totală (oferind rezultatul pentru concentrația totală a ionilor bivalenți): duritatea totală (în mg echivalenți  $CaCO_3/L$ ) =  $V_{EDTA} \cdot B / V_{probei}$ , unde B este mg  $CaCO_3$  echivalenți la 1.00 mL EDTA titrant.

Dedurizarea apei se efectuează cu coloane de rășini schimbătoare de ioni puternic acide (de obicei grupări ale acidului sulfonic,  $RSO_3H$ , cum ar fi polistiren-sulfonat de sodiu). Dedurizarea are ca scop înlocuirea ionilor de  $Mg^{2+}$  și  $Ca^{2+}$  din apă cu ioni de  $Na^+$ :  $2-SO_3Na + Ca^{2+} \rightarrow (-SO_3)_2Ca + 2Na^+$ .

### **Procedură care se efectuează de tehnician când este necesar**

#### ***Regenerarea coloanei de rășini pentru dedurizarea apei***

Regenerarea coloanei de rășini pentru dedurizarea apei ar trebui efectuată periodic din moment ce după fiecare utilizare a acesteia, ionii de  $Ca^{2+}$  și  $Mg^{2+}$  rămân prinși în coloană și astfel rășina devine mai puțin folositoare când nu mai reține acești ioni din soluție. Acest moment este atunci când o soluție trecută peste coloană mai conține ioni de  $Ca^{2+}$  și  $Mg^{2+}$  (în proporții mai mari), și o titrare cu EDTA poate evidenția acest lucru. Atunci, etapele următoare ar trebui urmate:

- ÷ Se spală coloana cu o soluție care conține o cantitate mare de ioni de sodiu (ex.: o soluție care conține cantități mari de sare obișnuită ( $NaCl$ ) dizolvate în ea);
- ÷ Ionii de calciu ( $Ca^{2+}$ ) și magneziu ( $Mg^{2+}$ ) migrează de pe rășină, fiind înlocuiți de ionii de sodiu din soluție până când se ajunge la un nou echilibru.

#### ***Soluția standard de $Ca^{2+}$***

Pentru soluția standard de  $Ca^{2+}$ , etapele următoare ar trebui parcurse:

- ÷ Se cântărește 1.000 g de pudră anhidră de  $CaCO_3$  (standard primar sau reactiv special cu conținut mic de metale grele, alcalii și magneziu) într-un pahar Erlenmeyer de 500 mL;
- ÷ Se pune o pâlnie în gâtul paharului și se adaugă, pe rând, câte puțin, 1 + 1 HCl până la dizolvarea completă a  $CaCO_3$ ;
- ÷ Se adaugă 200 mL de apă distilată și se fierbe câteva minute pentru îndepărtarea  $CO_2$ ;
- ÷ Se răcește, se adaugă câteva picături de indicator roșu metil, și se adaugă 3N  $NH_4OH$  sau 1 + 1 HCl, așa cum se cere, până la obținerea unei culori intermediare portocalii (între roșu și galben);
- ÷ Se transvazează cantitativ soluția și se diluează cu apă distilată până la 1000 mL.

#### ***Prepararea titrantului standard de EDTA***

Pentru titrantul standard de EDTA de concentrație 0.01M, ar trebui parcurse următoarele etape:

- ÷ Se cântărește 3.723 g EDTA (etilendiaminetetraacetat de sodiu dihidrat, numită de asemenea sare disodică a acidului (etilendinitrilo)tetraacetic) reactiv analitic;

- ÷ Se dizolvă în apă distilată și se diluează la 1000 mL;
- ÷ Standardizată ca și soluția standard de  $\text{Ca}^{2+}$ ;
- ÷ Apoi se titrează cu EDTA, 1mL EDTA corespunde la 1.00 mg  $\text{CaCO}_3$  (constanta B de mai sus se trece pe sticla cu EDTA).

### Modul de lucru

#### *Aciditatea și alcalinitatea apei*

Pentru *aciditatea minerală* se vor parcurge etapele următoare (pentru două probe de aproximativ 100 ml apă de robinet):

- ÷ Într-un pahar Erlenmeyer (cu volumul de 300 ml) se va lua o probă de apă; se notează volumul acesteia ( $V_j$ );
- ÷ Se adaugă o picătură de metil-orange ca și indicator;
- ÷ Se notează în tabelul următor volumul de NaOH de pe biuretă ( $V_{\text{inițial}}$ );
- ÷ Se titrează proba de apă cu NaOH până în momentul în care se observă o schimbare de culoare;
- ÷ Se notează volumul de NaOH pe biuretă ( $V_{\text{final}}$ ) în tabelul următor;

Pentru *aciditatea totală* se repetă etapele de la 'aciditatea minerală' înlocuind 'indicatorul metil-orange' cu 'indicatorul fenolftaleină'.

Pentru *alcalinitatea totală* se repetă etapele de la 'aciditatea minerală' înlocuind 'NaOH' cu 'HCl'.

Pentru *alcalinitatea permanentă* se repetă etapele de la 'aciditatea minerală' înlocuind 'NaOH' cu 'HCl' și 'indicatorul metil-orange' cu 'indicatorul fenolftaleină'.

Analiza	Apa (ml)	Titrantul	Indicator	$V_{\text{inițial}}$	$V_{\text{final}}$	$(V_{\text{final}} - V_{\text{inițial}})/V_i$	Media( $(V_{\text{final}} - V_{\text{inițial}})/V_i$ )
aciditatea minerală	$V_1 =$	NaOH	metil-orange				$a_1 =$
	$V_2 =$						
aciditatea totală	$V_3 =$	NaOH	fenolftaleină				$a_2 =$
	$V_4 =$						
alcalinitatea totală	$V_5 =$	HCl	metil-orange				$a_3 =$
	$V_6 =$						
alcalinitatea parțială	$V_7 =$	HCl	fenolftaleină				$a_4 =$
	$V_8 =$						

Tabelul 4. Aciditatea și alcalinitatea probelor de apă

#### *Duritatea și dedurizarea apei*

Pentru *duritate* se vor parcurge următoarele etape (pentru două probe de apă de robinet cu volumul de 100 ml):

- ÷ Într-un pahar Erlenmeyer (cu volumul de 300 ml) se va lua o probă de apă; se notează volumul acesteia ( $V_j$ );
- ÷ Se adaugă cu 2 mL de HCl mai mult decât media volumelor ( $V_{\text{final}} - V_{\text{inițial}}$ ) necesare pentru aciditatea minerală;

- ÷ Se fierbe proba din pahar timp de 5 minute;
- ÷ Se adaugă 2 ml NaOH;
- ÷ Se adaugă 2 ml soluție tampon (NH<sub>4</sub>OH) (pentru a obține un pH de 10±0.1);
- ÷ Se adaugă câteva cristale de indicator eriocrom negru T (până când soluția devine slab colorată);
- ÷ Se notează în tabelul următor volumul de EDTA de pe biuretă (V<sub>inițial</sub>);
- ÷ Se titrează proba de apă cu EDTA până în momentul în care se observă o schimbare de culoare;
- ÷ Se notează în tabelul următor volumul de EDTA de pe biuretă (V<sub>final</sub>);

Pentru *dedurizare* se adaugă apă de la robinet peste coloana cu rășină pentru a colecta două probe (vezi figura) și apoi se repetă procedura de determinare a durtății cu apa dedurizată, valorile se completează în tabelul următor (Tabelul 4).

Duritatea	Apă (ml)	Titrant	Indicator	V <sub>inițial</sub>	V <sub>final</sub>	(V <sub>final</sub> -V <sub>inițial</sub> )/V <sub>i</sub>	Media((V <sub>final</sub> -V <sub>inițial</sub> )/V <sub>i</sub> )
normală	V <sub>1</sub> =	EDTA	eriocrom negru T				a <sub>5</sub> =
	V <sub>2</sub> =						
dedurizată	V <sub>3</sub> =						a <sub>6</sub> =
	V <sub>4</sub> =						

Tabelul 4. Duritatea apei normale și dedurizate

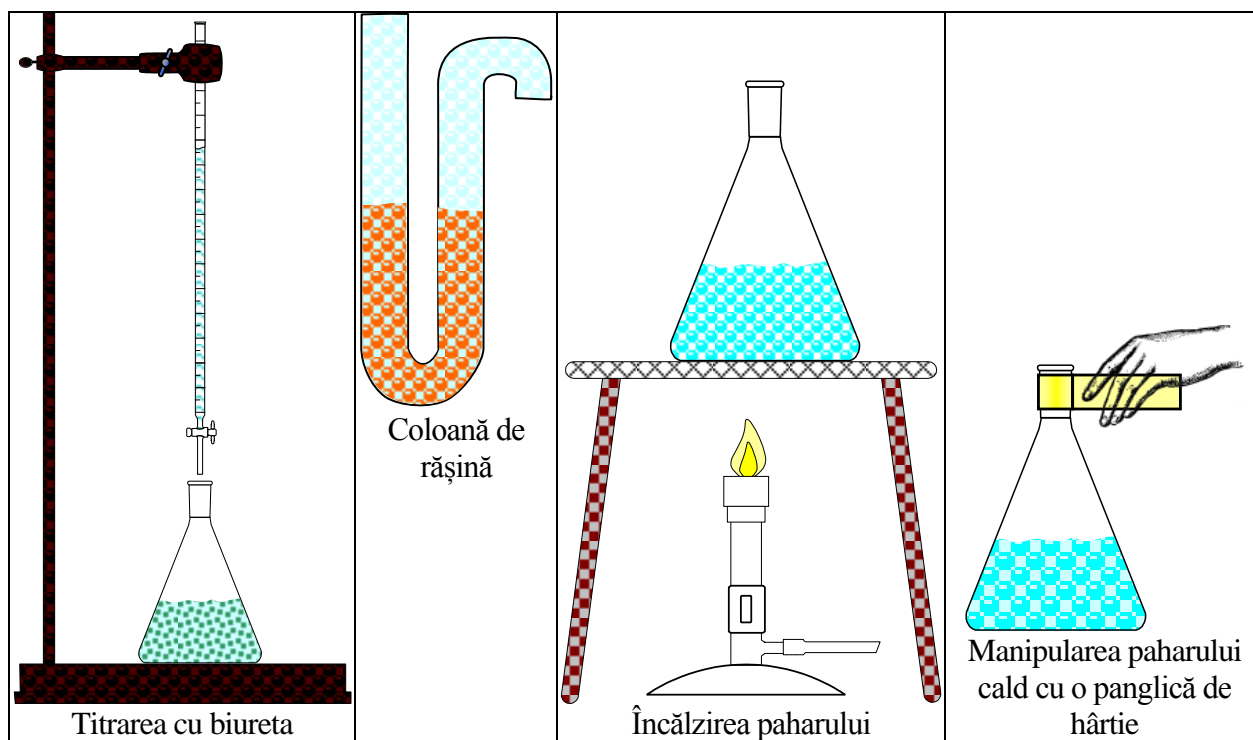


Figura 1. Efectuarea experimentelor

### Analiza datelor

Dacă apa conține numai HO<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> și CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ca baze semnificative, atunci cantitatea de ioni H<sup>+</sup> necesară pentru atingerea punctului final al fenolftaleinei este egală cu cantitatea de ioni HO<sup>-</sup> plus cantitatea de ioni CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> prezenți în mod obișnuit ( $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ ;  $H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$ , deoarece la pH = 8.3 unde fenolftaleina își schimbă culoarea majoritatea alcalinității va fi sub formă de

$\text{HCO}_3^-$ . Orice ioni  $\text{HO}^-$  sau  $\text{CO}_3^{2-}$  rămași vor fi egalați exact prin cantitatea echivalentă de  $\text{CO}_2$ .

Pentru a atinge punctul final al metil-orange-lui, trebuie adăugată o cantitate suplimentară de  $\text{H}^+$  cantității prezente de ioni  $\text{HCO}_3^-$  la punctul final al fenolftaleinei:  $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Aceasta va fi egală cu cantitatea de ioni  $\text{HCO}_3^-$  plus ionii  $\text{CO}_3^{2-}$  prezenți în mod obișnuit, din moment ce carbonatul a fost convertit în totalitate în bicarbonat în prima etapă, și astfel se poate efectua calculul concentrațiilor acestor specii (vezi Tabelul 5).

Alcalinitate	Dacă $a_3/a_4 \leq 2$	Dacă $a_3/a_4 \geq 2$
din $\text{HO}^-$	$2 \cdot (\text{alcalinitate parțială}) - (\text{alcalinitate totală})$	0
din $\text{CO}_3^{2-}$	$2 \cdot (\text{alcalinitate totală} - \text{alcalinitate parțială})$	$2 \cdot (\text{alcalinitate parțială})$
din $\text{HCO}_3^-$	0	$\text{alcalinitate totală} - \text{alcalinitate parțială}$

Tabelul 5. Calculele aproximative din alcalinitatea apei

Astfel, pornind de la rezultatele experimentale (datele din Tabelul 4) ar trebui efectuate calcule bazate pe formulele date (vezi Tabelul 2, Tabelul 3 și Tabelul 5), și rezultatele se vor trece în tabelul de mai jos adică în buletinul de analiză al apei (Tabelul 6).

Cantitatea	Valoarea	Unitatea de măsură
Soluții utilizate		
÷ Concentrația soluției de NaOH	de completat	de completat
÷ Concentrația soluției de HCl	de completat	de completat
÷ Concentrația soluției de EDTA	de completat	de completat
Aciditate și alcalinitate		
÷ Aciditate minerală	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
÷ Aciditate totală	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
÷ Diferență (acizi slabi)	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
÷ Alcalinitate parțială	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
÷ Alcalinitate totală	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
÷ Alcalinitate aproximativă din $\text{HO}^-$	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
÷ Alcalinitate aproximativă din $\text{HCO}_3^-$	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
÷ Alcalinitate aproximativă din $\text{CO}_3^{2-}$	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
Duritatea apei		
÷ Apă normală	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
÷ Apă dedurizată	de completat	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$

Tabelul 6. Buletin de analize al apei

## Lectură suplimentară

### Complexometrie

Complexometria (sau chelatometria) este bazată pe formarea complexilor metalici cu acizi policarboxilici și poliamine fiind o metodă îmbunătățită după 1940. În timpul titrării probei soluția formează complecși stoechiometrici solubili și nedisociați. Tehnicile prin care este efectuată această operație sunt proceduri tipice de titrare. Metoda generală are trei aspecte principale: alegerea unui agent chelatic potrivit, alegerea condițiilor optime experimentale date de titrare (verificarea pH și prezența liganzilor competitivi) și alegerea unei metode apropiate pentru detecția punctului de echivalență.



Titrarea prin complexare combină în general avantajele și dezavantajele metodelor de titrare și formare a complexilor: produsul de reacție (complexul) este nedisociat, complexul nu prezintă erori de coprecipitare (ca și titrarea prin precipitare), prezintă selectivitate: agentul de complexare coordonează numai la anumiți ioni metalici, în timp ce stoichiometria nu este la fel de bine definită ca și în titrarea prin precipitare, neutralizare sau redox, dacă agentul de complexare este un solvent organic trebuie atenție la solubilitatea acestuia. Dintre aceștia, cel mai utilizat este acidul etilendiamintetraacetic (EDTA), notat simbolic  $H_4Y$  (de obicei sarea disodică a acestui acid, care este solubilă în apă și notată  $H_2YNa_2$ ), cu formula structurală în figura 2, alături de logaritmiile constantelor de solubilitate pentru complexii cu EDTA a unor ioni metalici. EDTA are 6 constante de aciditate,  $pK_{a-2} = 0.0$ ;  $pK_{a-1} = 1.5$ ;  $pK_{a1} = 2.0$ ;  $pK_{a2} = 2.66$ ;  $pK_{a3} = 6.16$ ; și  $pK_{a4} = 10.24$ . Această combinație este de asemenea cunoscută sub numele de Complexon III. Prezintă abilitatea de a forma complexi stabili, numiți complexoni, cu un număr mare de metale (Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Fe, etc.). Acești complexi sunt cicluri închise (în acest caz de 5 atomi), și complexii chelatici sunt cunoscuți a fi foarte stabili, dar nu colorați. Complexonul III este des utilizat în analizele chimice pentru a determina cantitatea multor metale, prin titrare complexonometrică.

Grupa 1	Grupa 2		Grupa 3
Mg 8.69	Mn	13.58	Hg 21.8
Ca 10.7	Fe	14.33	Bi 23
Sr 8.63	Pământuri rare	15.3-19.8	Co 36
Ba 7.76	Co	16.21	Cr 23
	Ni	18.56	Fe 25.1
	Cu	18.79	Ga 20.27
	Zn	16.5	In 24.95
	Cd	16.59	Sc 23.1
	Al	16.13	Sn 22
	Pb	18.3	Ti 17.7
	TiO	17.3	Tl 23.2
	V	12.7	V 25.9
	VO	18.77	

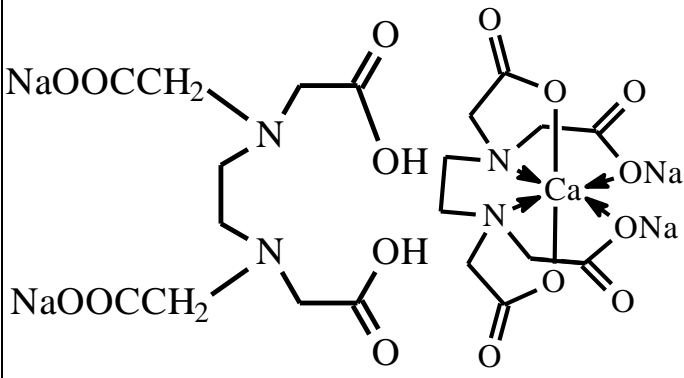


Figura 2. Solubilitățile complexilor cu EDTA pe grupe analitice de cationi (exprimată în unități de  $pK_a$ )

O alternativă care poate avea ca scop creșterea sensibilității, este efectuarea anterioară a unei analize calitative (vezi de exemplu [220] și [221]). Alte studii preliminare pot include modelarea moleculară (vezi [222], [223], [224], [225], [226], [227], [228], [229], [230] și [231]).

Pentru a indica punctul de echivalență în titrarea complexonometrică sunt folosiți indicatori complexonometrici. Aceștia sunt substanțe organice care formează complexi colorați cu ionii metalici, mai puțin stabili decât aceia ai metalului respectiv cu complexonul III. În timpul titrării cu soluție de EDTA, care îndepărtează complexii ionilor metalici cu indicatorul, se formează complexonii care sunt mult mai stabili. La sfârșitul titrării, la punctul de echivalență, cantitatea totală de metal prezentă în

probă este legată în formă de complexon (deschis la culoare), iar culoarea soluției indicatoare apare clară. Cei mai utilizați indicatori complexonometrici sunt eriocrom negru T și murexidul. Din cauză că EDTA este un acid, pH depinde de stabilitatea complexelor săi. Astfel, în soluție puternic acidă, complexul tinde să elibereze ionii metalici reformând acidul. Cu toate acestea titrarea complexonometrică este efectuată în mediu bazic (în prezența unei soluții tampon bazice).

### ***Speciile responsabile pentru alcalinitatea și aciditatea apelor***

Alcalinitatea și aciditatea poate fi interpretată în termenii concentrației constituenților specifici numai când compoziția chimică a apei este cunoscută (acesta fiind cazul 'ideal'). Speciile care dau alcalinitatea apei sunt baze și speciile care dau aciditatea apei sunt acizii. În apele proaspete nepolluate, hidroxizii, carbonații și bicarbonații sunt cele mai importante baze. Cu toate acestea, alcalinitatea totală este adesea aproximată ca suma numărului de echivalenți ai acestor baze (minus concentrația ionului de hidrogen):

$$\text{Alcalinitate totală} \sim [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}^-] - [\text{H}^+]$$

În cazuri rare alte baze pot fi de asemenea importante cum ar fi silicații, amoniacul, fosfații, borații și bazele organice. De exemplu, apele extrem de moi (cu duritate mică) (alcalinitatea totală < 10 mg CaCO<sub>3</sub>/L) conțin astfel atât de puțin bicarbonat încât concentrația amoniacului și silicaților devine importantă. Pe lângă ionii de H<sup>+</sup> și OH<sup>-</sup>, anionii întâlniți în apele proaspete în ordinea importanței sunt carbonat, sulfat, clorură, silicat, anioni organici, nitrat, fluorură, bor, bromură, amoniac, și fosfat. Dintre aceștia, sulfatul, clorura, nitratul, fluorura, și bromura sunt insuficienți de bazici pentru a contribui la alcalinitate privind concentrația lor. Similar, majoritatea cationilor importanți cum ar fi calciu, sodiu, magneziu, potasiu și stronțiu nu hidrolizează pentru a extinde suficient intervalul de pH de interes pentru a conta la alcalinitate, iar speciile rămase de interes sunt prezentate în tabelul următor (Tabelul 7), alături de concentrația lor obișnuită (c, în moli/L).

Specia	c	Ref	pKa	Echilibru
Carbonat	1·10 <sup>-3</sup> [232]		10.3	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> ⇌ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>
			6.4	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Silicat	2·10 <sup>-4</sup> [233]		9.8	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> + H <sup>+</sup> ⇌ H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>
Organice	1·10 <sup>-4</sup> [234]		3-10	R-COO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ R-COOH
Borat	1·10 <sup>-6</sup> [235]		9.2	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ B(OH) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
Amoniac	2·10 <sup>-6</sup> [236]		9.2	NH <sub>4</sub> OH + H <sup>+</sup> ⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O
Fier	2·10 <sup>-6</sup> [237]		6.0	Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O
			4.6	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O
Aluminiu	2·10 <sup>-6</sup> [238]		8.0	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ Al(OH) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
			5.7	Al(OH) <sub>3</sub> + H <sup>+</sup> ⇌ Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O
			4.3	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ Al(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O
			5.0	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ Al <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O
Fosfat	7·10 <sup>-7</sup> [239]		12.3	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
			7.2	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
			2.1	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Hidroxid	$2 \cdot 10^{-7}$ [240]	14.0	$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$
Cupru	$1 \cdot 10^{-7}$ [241]	9.8	$\text{Cu}(\text{OH})_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
		7.3	$\text{Cu}(\text{OH})^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
Nichel	$2 \cdot 10^{-8}$ [242]	6.9	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})^+$
Cadmiu	$1 \cdot 10^{-8}$ [243]	7.6	$\text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
Plumb	$1 \cdot 10^{-8}$ [244]	6.2	$\text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
Sulfură	$2 \cdot 10^{-5}$ [245]	19.0	$\text{S}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HS}^-$
		7.0	$\text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$
Zinc	$8 \cdot 10^{-7}$ [246]	6.1	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O}$
		9.0	$\text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

Tabelul 7. Speciile care contribuie la alcalinitatea apei de băut

Bazându-ne pe concentrațiile medii prezentate aici, interpretarea practică a alcalinității apei proaspete în termenii sistemului carbonat este justificată. Este important de a puncta faptul că deși carbonații contribuie la alcalinitate, adăugarea de dioxid de carbon în apă nu va altera alcalinitatea acesteia, deoarece dioxidul de carbon consumă o moleculă de hidroxid pentru fiecare moleculă de bicarbonat formată.



Adiția sau pierderea dioxidului de carbon poate, totuși, avea ca rezultat modificarea pH-ului.

În contrast cu apele proaspete, apele marine au așa concentrații mari de alte baze, iar alcalinitatea totală este de obicei exprimată ca:

$$\text{Alcalinitate totală} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4] + [\text{Mg}(\text{OH})^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

În industrie, pot fi implicate procese speciale pentru îndepărtarea unor compuși specifici din faza gazoasă sau lichidă (vezi [56] și [57]) în timp ce monitorizarea mediului necesită analize complexe care implică identificarea mecanismelor (vezi [247]).

# Studiul procesului de coroziune prin metoda gravimetrică și volumetrică

## Introducere

Coroziunea este o distrugere graduală a materialelor prin reacții chimice cu substanțe din mediul lor. Coroziunea poate să apară în materiale, altele decât metale (cum ar fi ceramici sau polimeri), dar în acest context, termenul de degradare este mai comun.

Cu toate acestea, în cel mai comun sens utilizat, coroziunea înseamnă oxidare electrochimică a metalelor în reacție cu un oxidant (cum ar fi oxigenul), tipic producându-se oxizi sau săruri ale metalului. Ruginirea (formarea oxizilor de fier) este un exemplu bine cunoscut de coroziune.

Multe aliaje se corodează mereu prin expunerea la umezeala din aer, iar procesul poate fi puternic afectat de prezența unor anumite substanțe. Coroziunea poate avea loc local prin formarea unui punct sau fisuri, sau se poate extinde pe o arie mare (mai mult sau mai puțin uniformă) la suprafață (are loc pe suprafețele expuse fiind un proces de difuziune controlată).

Există câteva metode de a reduce activitatea chimică la suprafața expusă, cum ar fi pasivarea sau electrodepunerea.

Pasivarea implică depunerea unui strat exterior bazat pe un material, care poate fi aplicat ca și un microînveliș, sau care se formează spontan în natură. Ca și tehnică, pasivarea este utilizarea unui strat subțire de material protector, cum ar fi un oxid metalic, pentru a crea o barieră împotriva coroziunii.

Electrodepunerea este un proces care utilizează curentul electric pentru a reduce cationii metalici dizolvați astfel încât ei formează un metal coerent sau înveliș de aliaj pe o suprafață metalică comportându-se ca și un electrod. Electrodepunerea este larg utilizată în diferite ramuri industriale pentru acoperirea metalelor sau a obiectelor din aliaj cu un strat subțire a unui metal sau aliaj diferit sau a aceluiași aliaj dar cu compoziție diferită. Oricum, scopul este același, de a crește rezistența materialului la coroziune. Cromarea este utilizată pentru aluminiu, zinc, cadmiu, cupru, argint, magneziu, și aliaje de staniu în timp ce nichelarea (depunerea de nichel) și galvanizarea (depunerea de zinc) sunt des utilizate pentru aliaje ale fierului. Alte alternative sunt efectuarea de electrodepuneri cu un aliaj (vezi [248]).

Analiza gravimetrică este definită ca și determinarea cantitativă a cantităților bazate pe diferența de masă și eventual bazate pe corespondențele cu reacțiile chimice. Masa este cea mai fundamentală dintre toate măsurătorile analitice, iar gravimetria este cea mai veche tehnică cantitativă. Similar, analiza volumetrică este definită ca și determinarea cantitativă a cantităților bazate pe diferența de volum și eventual bazate pe corespondențe cu reacțiile chimice.

Ambele tipuri de măsurători gravimetrice și volumetrice pot fi efectuate în toate stările de agregare (solidă, lichidă, gazoasă) dar în general este preferată starea solidă pentru gravimetrie și

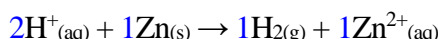
lichidă sau gazoasă pentru volumetrie. Ambele metode sunt metode chimice, însemnând că analiza este bazată pe schimbul în substanță datorită unei reacții chimice iar măsurătorile sunt efectuate în unități absolute (de masă și volum).

### Scop

Se vor efectua două experimente de coroziune, unul în mediu acid pentru studiul coroziunii zincului, și altul în mediu bazic pentru studiul coroziunii aluminiului.

### Material și metodă

În mediu apos acid (bazat pe apă) coroziunea zincului evoluează prin reacția chimică următoare:



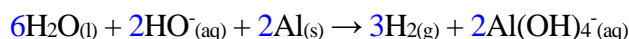
Reacția dată anterior este una 'totală' în timp ce hidrogenul ( $\text{H}_2$ ) părăsește mediul de reacție (soluția apoasă) fiind eliberat ca și gaz (în atmosferă). Coroziunea în adâncime a probelor de zinc poate fi prevenită prin depunerea pe suprafața zincului a unui precipitat (cum ar fi  $\text{ZnS}$  când este utilizat  $\text{H}_2\text{S}$  pentru a preveni aciditatea). O informație utilă este legată de solubilitatea sărurilor de Zn în apă, iar tabelul următor oferă solubilitățile, exprimate în fracții masice (vezi Tabelul 1).

Sarea	Solubilitate ( $w_i = m_i/m$ ), ca funcție de temperatură (în $^{\circ}\text{C}$ ), când este disponibilă
$\text{ZnBr}_2$	$w_i = 0.832_{\pm 0.003} + 2.68_{\pm 0.82} \cdot 10^{-4} \cdot  t - 13.6_{\pm 2.6} ^{1.41_{\pm 0.08}} - 5.795_{\pm 1.295} \cdot 10^{-4} \cdot  t - 35.6_{\pm 1.3} ^{1.25_{\pm 0.08}}$
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$w_i(t=20^{\circ}\text{C}) = 0.231$
$\text{ZnCO}_3$	$w_i(t=20^{\circ}\text{C}) = 4.692 \cdot 10^{-7}$
$\text{ZnCl}_2$	$w_i = 0.810_{\pm 0.003} + 2.46_{\pm 0.32} \cdot 10^{-3} \cdot (t - 28.1_{\pm 2.5})$ pentru $t < 28.1_{\pm 2.5}$ , $w_i = 0.810_{\pm 0.003} + 6.66_{\pm 0.54} \cdot 10^{-4} \cdot (t - 28.1_{\pm 2.5})$ altfel
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$	$w_i = 0.6_{\pm N/A} + 0.1_{\pm N/A} / (1 + e^{-(t-15_{\pm N/A})/2.6_{\pm N/A}})$
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	$w_i = 0.44_{\pm 0.02} + 9_{\pm 7} \cdot 10^{-4} \cdot t$
$\text{ZnI}_2$	$w_i = 0.858_{\pm 0.009} - 0.046_{\pm 0.007} \cdot e^{-0.5 \cdot (t/80_{\pm 10})^2}$
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	$w_i = 2.7_{\pm 0.2} \cdot 10^{-3} + 1.85_{\pm 0.11} \cdot 10^{-4} \cdot t - 1.5_{\pm 0.2} \cdot 10^{-6} \cdot t^2$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$w_i = 0.49_{\pm 0.06} + 0.39_{\pm 0.10} / (1 + e^{-(t-35_{\pm 5})/6.4_{\pm 4.6}})$
$\text{ZnSO}_3$	$w_i = 1.768_{\pm 0.002} \cdot 10^{-3} + 8.7_{\pm 0.4} \cdot 10^{-7} \cdot t$
$\text{ZnSO}_4$	$w_i = 0.434_{\pm 0.003} + 3.06_{\pm 0.06} \cdot 10^{-3} \cdot (t - 47.2_{\pm 0.6})$ for $t < 47.2_{\pm 0.6}$ , $w_i = 0.434_{\pm 0.003} - 1.09_{\pm 0.05} \cdot 10^{-3} \cdot (t - 47.2_{\pm 0.6})$ altfel

Tabelul 1. Solubilitățile unor săruri de Zn în apă

După cum se poate observa din tabelul anterior (vezi Tabelul 1) solubilitățile mari, favorizează continuarea procesului de coroziune în adâncimea metalului, acestea sunt în ordine descrescătoare pentru sărurile de Zn cu Iodul ( $\text{ZnI}_2$ ), Bromul ( $\text{ZnBr}_2$ ), Clorul ( $\text{ZnCl}_2$ ), precum și pentru  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$ , și  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ . Astfel, este de așteptat ca Zn să fie eficient corodat în medii apoase ale HI, HBr, HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ , și  $\text{HClO}_4$ .

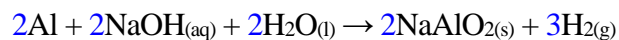
În medii apoase bazice (bazate pe apă) coroziunea aluminiului evoluează prin următoarea reacție:



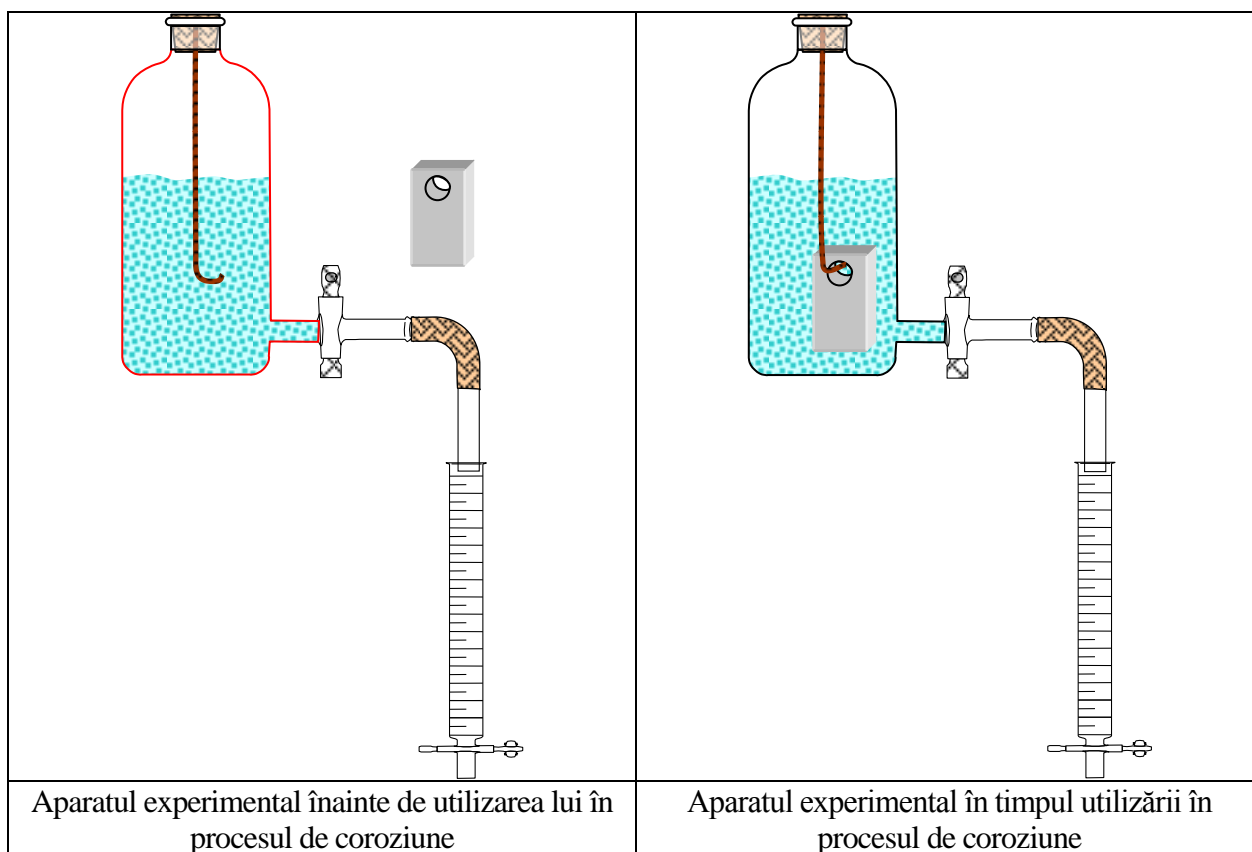
Reacția dată anterior este una 'totală' în timp ce hidrogenul ( $\text{H}_2$ ) părăsește mediul de reacție (soluția apoasă) fiind eliberat ca și gaz (în atmosferă). Coroziunea în adâncime a probei de aluminiu

poate fi prevenită prin depunerea unui precipitat pe suprafața aluminiului.

În prezența altor ioni metalici, cum ar fi  $\text{Na}^+$  și  $\text{K}^+$ , în prima etapă este format un oxid dublu ( $\text{NaAlO}_2$  sau  $\text{KAlO}_2$ ), care mai târziu absoarbe diferite cantități de apă în structura lui solidă (vezi [249]) în funcție de temperatură:



Aparatul experimental pentru coroziunea zincului este asamblat și experimentul este efectuat ca și în figura de mai jos (vezi Figura 1).



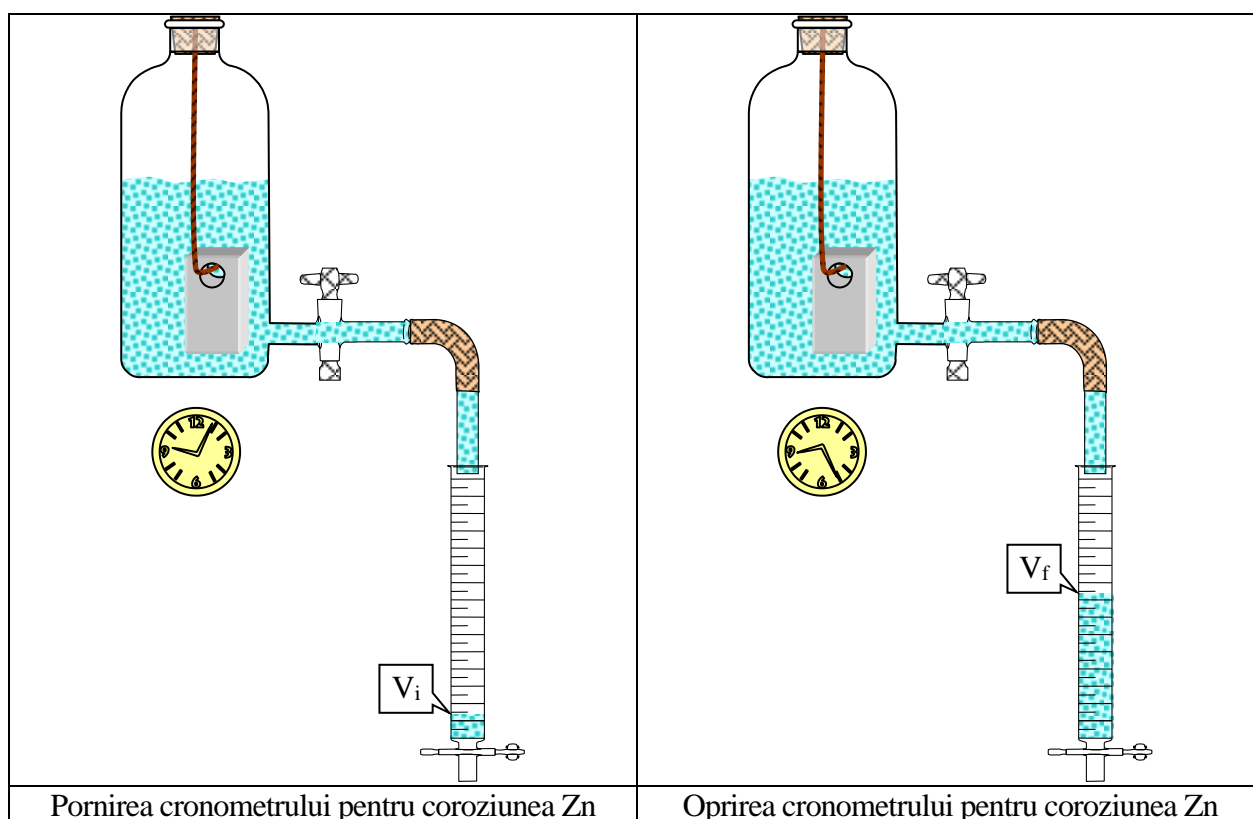


Figura 1. Studiul coroziunii zincului prin metoda volumetrică

Aparatul experimental pentru coroziunea aluminiului este asamblat și experimentul este efectuat ca și în figura de mai jos (vezi Figura 2).

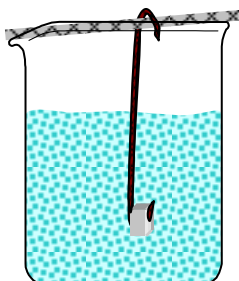


Figura 2. Studiul coroziunii aluminiului prin metoda gravimetrică

## Modul de lucru

### Coroziunea zincului

Sucesiunea de etape este după cum urmează (datele se vor completa în Tabelul 2):

- ÷ Se va lua proba, se va curăța (cu hârtie abrazivă) și se va degresa (cu lapte de var,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dacă este necesar;
- ÷ Se va măsura suprafața probei (prin utilizarea unei rigle) și se va nota valoarea acesteia (S);
- ÷ Se va deschide vasul de coroziune, se va fixa proba în suportul ei și se va pune dopul asigurându-se ca nici un pic de aer să nu intre în vasul de coroziune (vasul să se închidă etanș);
- ÷ Se va deschide clema pentru a permite lichidului să treacă din vasul de coroziune în biuretă;
- ÷ Se așteaptă câteva momente până lichidul va curge cu o viteză constantă;

- ÷ În același moment, se va nota nivelul lichidului din biuretă ( $V_i = V_1$ ) și se va porni cronometrul ( $t_1$ );
- ÷ După un timp, în același moment se înregistrează nivelul lichidului din biuretă ( $V_f = V_2$ ) și se oprește cronometrul ( $t_2$ );
- ÷ Se închide clema care permite lichidului să treacă din vas;
- ÷ Se îndepărtează proba din vas prin scoaterea dopului de care este conectată.

S	$V_i = V_1$	$V_f = V_2$	$\Delta V$	$\Delta t = t_2 - t_1$
cm <sup>2</sup>	ml	ml	ml	s

Tabelul 2. Datele experimentale de la coroziunea zincului

### **Coroziunea aluminiului**

Succesiunea de etape este după cum urmează (datele se vor completa în Tabelul 3):

- ÷ Se va lua proba, se va curăța (cu hârtie abrazivă) și se va degresa (cu lapte de var,  $\text{Ca(OH)}_2$ ) dacă este necesar;
- ÷ Se va măsura suprafața probei (cu ajutorul riglei) și se va nota valoarea acesteia (S);
- ÷ Se va cântări proba cu ajutorul balanței analitice și se va nota valoarea acesteia ( $m_1$ );
- ÷ Se va fixa proba în suport, se va pune în paharul de coroziune și se va porni cronometrul ( $t_1$ );
- ÷ După un timp (în jur de 15 minute) se va opri cronometrul ( $t_2$ ) și se va îndepărta proba din vasul de coroziune;
- ÷ Se va utiliza o hârtie de filtru sau altceva rugos pentru a curăța suprafața probei;
- ÷ Se va cântări proba din nou ( $m_2$ ).

S	$m_1$	$m_2$	$\Delta m = m_2 - m_1$	$\Delta t = t_2 - t_1$
cm <sup>2</sup>	g	g	g	s

Tabelul 3. Datele experimentale pentru coroziunea aluminiului

- ÷ Pentru a efectua calculele necesare, referitoare la coroziune, este necesar a se lua valorile temperaturii și presiunii din laborator, utilizând barometrul și termometrul disponibile în laborator. Să notăm aceste valori cu T (pentru temperatură, în K) și p (pentru presiune, în cmHg). Valorile se vor nota în Tabelul 4, unde sunt date de asemenea valorile standard pentru temperatură ( $T_0$ ) și presiune ( $p_0$ ) precum și densitățile și masele molare ale metalelor.

T	p	$T_0$	$p_0$	$\rho_{\text{Zn}}$	$\rho_{\text{Al}}$	$M_{\text{Zn}}$	$M_{\text{Al}}$
K	cmHg	K	cmHg	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	g/mol	g/mol
		273.15	75.6	2700	7140	65.38	26.982

Tabelul 4. Condițiile experimentale din timpul procesului de coroziune

### **Analiza datelor**

Subiectul de analiză a datelor este de asumare a clasei de coroziune precum și de a calcula volumul de hidrogen eliberat în timpul procesului. În funcție de viteza de coroziune materialele pot fi



clasificate ca și în Tabelul 5.

Clasa	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Viteza de coroziune ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	< 0.1	[0.1, 0.32)	[0.32, 1.00)	[1.00, 3.20)	[3.20, 10.00)	$\geq 10$
Nume	Foarte rezistent	Rezistent	Mediu	Puțin rezistent	Foarte puțin rezistent	Extrem de puțin rezistent

Tabelul 5. Clasele de coroziune

Hidrogenul eliberat este considerat a fi un gaz ideal, iar volumul său în condiții standard poate fi obținut din volumul de hidrogen eliberat în condițiile existente în laborator prin utilizarea relației de transformare în condiții standard.

Pentru a calcula volumul de hidrogen eliberat în timpul procesului de coroziune al zincului ne folosim de volumul de lichid colectat în biuretă (care egal în volum cu hidrogenul eliberat). Pentru a obține cantitatea de metal consumată în reacție, trebuie să facem apel la ecuația reacției chimice. Când este eliberat 1 mol de hidrogen ( $\text{H}_2$ ), este consumat 1 mol de Zn, și numărul de moli de zinc este egal cu numărul de moli de hidrogen ( $\text{H}_2$ ) eliberat. Numărul de moli de hidrogen poate fi calculat din volumul său în condiții standard (1 mol de gaz ideal ocupă  $V_0 = 22.711 \text{ dm}^3$  la  $0^\circ\text{C}$  și  $10^5 \text{ Pa}$ ), iar numărul de moli de zinc este automat cunoscut. Pentru a obține masa zincului consumat este necesar să se exprime masa lui din numărul de moli, și pentru a obține volumul său este necesar să se utilizeze densitatea.

Pentru a calcula volumul de hidrogen eliberat în timpul procesului de coroziune al aluminiului este necesar în primul rând numărul său de moli din cantitatea de metal consumată în reacție, apelând la ecuația reacției chimice. Când sunt eliberați 3 moli de hidrogen ( $\text{H}_2$ ), se consumă 2 moli de Al. Numărul de moli de hidrogen poate fi utilizat la obținerea volumului în condiții standard (1 mol de gaz ideal ocupă  $V_0 = 22.711 \text{ dm}^3$  la  $0^\circ\text{C}$  și  $10^5 \text{ Pa}$ ), numărul de moli de Al aflându-se imediat din masa acestuia. Pentru a obține volumul de aluminiu consumat este necesar să se exprime volumul său utilizând densitatea.

Volumul împărțit la suprafață oferă valoarea indicelui de adâncime sau penetrare. Pentru a obține viteza de coroziune pe an, acest indice de adâncime ar trebui împărțit la timpul de coroziune (în s) și multiplicat cu numărul de secunde din 365 zile ( $31536000 \text{ s}$ ).

Pentru coroziunea Zn se va completa tabelul următor (Tabelul 6).

Parametru	Măsura	Unitate	Valoare	Indicii de calcul
Suprafața	S	cm <sup>2</sup>		din Tabelul 2
Timp de coroziune	Δt	s		din Tabelul 2
Volumul de H <sub>2</sub>	ΔV(H <sub>2</sub> )	ml		din Tabelul 2
Volumul standard de H <sub>2</sub>	ΔV <sub>STD</sub> (H <sub>2</sub> )	dm <sup>3</sup>		$\Delta V_{STD} = \Delta V \cdot (p/p_0) \cdot (T_0/T)$
Numărul de moli de H <sub>2</sub>	Δn(H <sub>2</sub> )	moli		$\Delta n = \Delta V \cdot (p/p_0) \cdot (T_0/T) / V_0$
Numărul de moli de Zn	Δn(Zn)	moli		$2H^+_{(aq)} + 1Zn_{(s)} \rightarrow 1H_{2(g)} + 1Zn^{2+}_{(aq)}$
Masa de Zn corodată	Δm(Zn)	g		$\Delta m = \Delta n \cdot M$
Volumul de Zn corodat	ΔV(Zn)	m <sup>3</sup>		$\Delta V = \Delta m / \rho$
Indicele de adâncime Zn	Δh(Zn)	m		$\Delta h = \Delta V / S$
Viteza de penetrare	v(Zn)	μm/an		$v = \Delta h / \Delta t$
Clasa de rezistență	a Zn	C1-C6		din Tabelul 5

Tabelul 6. Calculele pentru coroziunea Zn

Pentru coroziunea Al se va completa tabelul următor (Tabelul 7).

Parametru	Măsură	Unitate	Valoare	Indicii de calcul
Suprafață	S	cm <sup>2</sup>		din Tabelul 2
Timp de coroziune	Δt	s		din Tabelul 2
Masa de Al corodată	Δm(Al)	g		din Tabelul 2
Numărul de moli de Al	Δn(Al)	moli		$\Delta n = \Delta m / M$
Număr de moli de H <sub>2</sub>	Δn(H <sub>2</sub> )	moli		$2Al + 2NaOH_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2NaAlO_{2(s)} + 3H_{2(g)}$
Volum standard de H <sub>2</sub>	ΔV <sub>STD</sub> (H <sub>2</sub> )	dm <sup>3</sup>		$\Delta V_{STD} = \Delta n \cdot V_0$
Volum de H <sub>2</sub>	ΔV(H <sub>2</sub> )	ml		$\Delta V = \Delta V_{STD} \cdot (p_0/p) \cdot (T/T_0)$
Volum de Al corodat	ΔV(Al)	m <sup>3</sup>		$\Delta V = \Delta m / \rho$
Indicele de adâncime Al	Δh(Al)	m		$\Delta h = \Delta V / S$
Viteza de penetrare	v(Al)	μm/an		$v = \Delta h / \Delta t$
Clasa de rezistență	a Al	C1-C6		din Tabelul 5

Tabelul 7. Calculele pentru coroziunea Al

## Protecția împotriva coroziunii prin electrodepunere (nichelare)

### Introducere

Electrodepunerea este o acoperire a suprafeței în care un metal este depus pe o suprafață conductivă. Este utilizată pentru decorarea obiectelor, pentru inhibarea coroziunii, pentru întărire, pentru reducerea frecării, pentru a crește durabilitatea, pentru a crește adeziunea vopselelor, pentru a altera conductivitatea, pentru a crește reflexia IR, pentru captarea radiațiilor sau pentru alte scopuri.

În electrodepunere, un metal ionic primește electroni pentru a forma un substrat protector ne ionic. Un sistem obișnuit implică o soluție chimică cu forma ionică a metalului, un anod (încărcat pozitiv) care poate fi alcătuit din metalul care va fi depus (un anod solubil) sau un anod insolubil (de obicei carbon, platină, titan, plumb, sau oțel), și în final, un catod (încărcat negativ) cu surplus de electroni pentru a produce un film metalic ne ionic.

Cromarea este un tratament de finisare utilizat la depunerea electrolitică a cromului. Cea mai comună formă de cromare este forma subțire, cromul decorativ strălucitor, care este de obicei un strat cu grosimea de 10- $\mu\text{m}$  depus peste unul de nichel. Când se efectuează depuneri pe fier sau oțel, o depunere anterioară de cupru, permite nichelului să adere la probă. Pori (găuri foarte mici) din straturile de nichel și crom funcționează ca atenuatori de stres cauzat de expansiunea termică dar de asemenea reduc rezistența la coroziune a stratului. Rezistența la coroziune rezultă din ceea ce se numește strat de pasivare, care este determinat de procesele și compoziția chimică, și este distrus de fisuri și pori. În caz special, microporii pot ajuta la distribuția potențialului electrochimic care accelerează coroziunea galvanică dintre straturile de nichel și crom. În funcție de aplicații, sunt necesare învelișuri de diferite grosimi, ce vor necesita diferite echilibre ale proprietăților menționate anterior. Cromul subțire strălucitor conferă un finisaj ca de oglindă, la elemente cum ar fi rame metalice de mobilier și tapițerii auto. Depozitele groase, până la 1000  $\mu\text{m}$ , se numesc crom greu și sunt utilizate la echipamente industriale pentru a reduce frecarea și uzura.

Depunerea nichelului este de obicei efectuată pentru oțel, cupru și aliaje de cupru, zinc și aliaje de zinc. Când este electrodepus nichel pentru protecție anticorozivă, grosimea stratului de nichel oferă clasa de protecție a depunerii (vezi Tabelul 1).

Gradul	A	B	C	D	E	F	G
Grosime (inchi)	0.0016	0.0012	0.0010	0.0008	0.0006	0.0004	0.0002
Grosime ( $\mu\text{m}$ )	40.6	30.5	25.4	20.3	15.2	10.2	5.1

Tabelul 1. Gradele pentru depunerea nichelului

### Scop

Se vor efectua două experimente de depunere a nichelului, unul ca urmare a precipitării pentru o depunere bună de nichel când randamentul de utilizare a curentului electric va fi subiectul de calcul,

și celălalt prin utilizarea unei densități mari de curent cu timp de electrodepunere redus, când se va efectua o analiză calitativă a depunerii (de căutare a porilor).

### Material și metodă

Depunerea de nichel prin electrodepunere este de obicei efectuată având cationi de nichel în baie în care se efectuează depunerea de nichel.

Se conectează apoi obiectul metalic la catodul sursei de curent iar la anodul sursei de curent este conectată o piesă de nichel.

În absența curentului electric nu se întâmplă nimic. Pentru ca să treacă cationii de nichel din soluție la catod (și să treacă atomii de nichel de pe piesa metalică în soluție ca și cationi) este necesar să se asigure minimul de diferență de potențial dintre cei doi electrozi. Potențialul standard de electrod pentru reducerea  $\text{Ni}^{2+}$  este  $-0.25\text{V}$ , și astfel este asigurată o diferență mai mare decât acest potențial, având loc reacțiile chimice următoare (Tabelul 2).

Electrod	Conectat cu	Semi-reacția	Observații
Catod (-)	Piesă metalică	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	Din soluție este depus nichel pe piesa metalică
Anod (+)	Piesă de nichel	$\text{Ni}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	Este dizolvat nichel în soluția de electroliză

Tabelul 2. Semi-reacțiile care au loc la depunerea nichelului

Densitățile mari de curent trebuie evitate, deoarece la densități mari de curent anionii de oxigen ( $\text{O}^{2-}$ ) au tendința de a se descărca la anod ( $\text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^0$ ) iar oxigenul atomic format se combină cu nichelul de pe suprafața piesei de nichel, formând un strat de oxid de nichel ( $\text{NiO}$ ) care previne dizolvarea nichelului în soluția de electrodepunere. Ca și consecință, soluția devine puternic acidă, cu cationi de nichel dizolvați din ce în ce mai puțini.

Soluția de electrodepunere pentru depunerea nichelului este sensibilă la pH. pH-ul ar trebui să fie între 5,4 și 6 iar pentru a asigura acest pH, alături de sarea de nichel este dizolvat de asemenea un acid (sulfuric, boric sau citric).

Conductivitatea electrică a soluțiilor sărurilor de nichel este relativ mică. Pentru a îmbunătăți conductivitatea sunt adăugate săruri conductibile. Aceste săruri ar trebui să aibă cationi care se descarcă la catod la potențiale mai mari (pentru a preveni depunerea acestor cationi în locul cationilor de nichel) dar cu grade de disociere mai mari pentru a oferi purtători pentru sarcinile electrice. Exemple de astfel de săruri includ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și  $\text{NaCl}$ . Clorurile ajută la dizolvarea nichelului de la anod, dar în același timp densitatea mare de cationi de nichel în soluție oferă de asemenea o depunere prea rapidă a nichelului pe catod, creând cristale mici de nichel la suprafața piesei metalice, cu rezistență redusă la coroziune, și cu toate acestea sarea de sulfat de nichel este alternativa preferată. Pentru a avea multe puncte de cristalizare este adăugată o sare de magneziu, oferind astfel o depunere uniformă a nichelului. Astfel o atenție specială trebuie oferită la prepararea soluției de electroliză. Rețeta de preparare a soluției de electroliză este dată în tabelul următor (vezi Tabelul 3; se va dizolva în 0.3 L de

apă și după dizolvarea componentelor se va completa cu apă până la 0.5 L).

Substanța	Cantitatea	Rolul
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	68g	Sursă de $\text{Ni}^{2+}$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	8g	Pentru conducție
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24g	Site-uri de cristalizare
$\text{H}_3\text{BO}_3$	2g	Tampon de pH

Tabelul 3. Rețeta de preparare a soluției de electroliză pentru depunerea nichelului

Calitatea nichelului depus depinde de densitatea de curent. La densități de curent prea mici depunerea este lentă, cristalele de nichel vor crește mari și stratul depus va fi moale și mat. La densități de curent prea mari, nichelul va fi depus sub formă de pulbere, legăturile dintre atomi fiind create neregulat, iar stratul va avea atunci o culoare neagră. Densitatea optimă de curent depinde de compoziția și de dimensiunile băii de depunere a nichelului. Pentru baia care se utilizează în laborator pentru experiment densitatea optimă de curent este  $D_C = 0.5 \text{ A/dm}^2$ . Determinarea densității de curent optime implică o serie de experimente preliminare cu celula Hull [250].

Experimentul de depunere a nichelului este efectuat utilizând o baie de electroliză conectată la o sursă de curent (U) și interconectată cu un reostat (R) și un ampermetru (A).

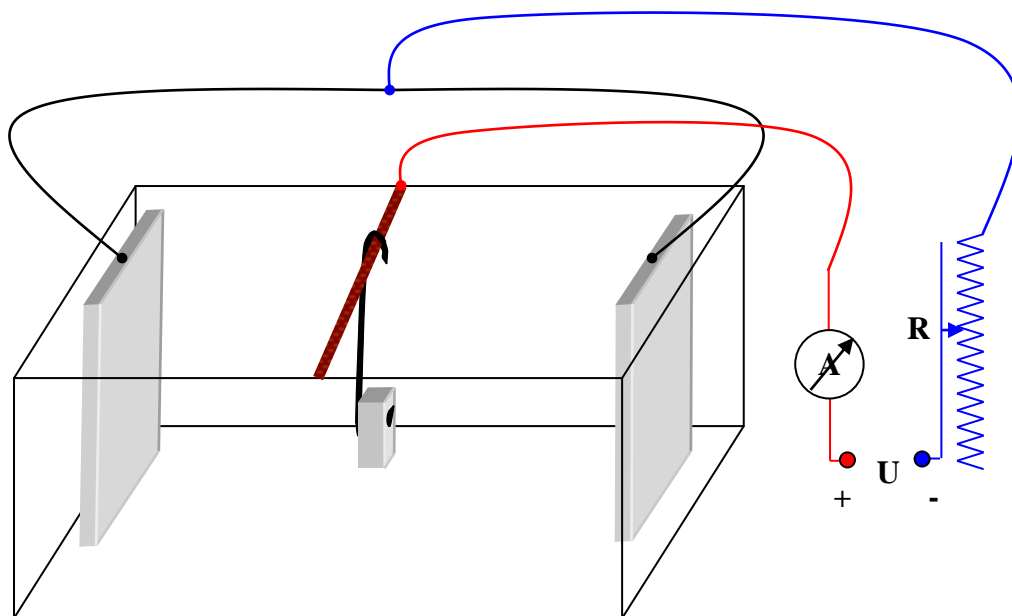


Figura 1. Aparatura pentru depunerea nichelului

## Modul de lucru

### Experimentul de eficiență a depunerii nichelului

Succesiunea de pași este după cum urmează (datele se vor completa în Tabelul 4):

- ÷ Se va lua proba (cea mai mare), se va curăța (cu hârtie abrazivă) și se va degresa (cu lapte de var  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dacă este necesar;
- ÷ Se va măsura suprafața probei (utilizând o riglă) și se va nota valoarea (S); piesa are două fețe, vă rugăm să țineți cont de ambele fețe;
- ÷ Se va calcula intensitatea de curent ideală ( $I_{id}$ ) prin utilizarea densității de curent ideale ( $D_C = 0.5$

A/dm<sup>2</sup>);

- ÷ Se va cântări proba cu ajutorul balanței analitice și se va nota valoarea acesteia ( $m_1$ );
- ÷ Se va pune proba în baia de electroliză;
- ÷ Se va conecta sursa de curent la rețea și se va porni cronometrul ( $t_1$ );
- ÷ Se va regla intensitatea curentului utilizând un potențiomtru (R) la valoarea cea mai apropiată (de valoarea ideală) a diviziunii de pe ampermetru și se va nota valoarea ( $I_{exp}$ );
- ÷ După un timp (în jur de 15 minute), simultan se va deconecta sursa de curent de la rețea și se va opri cronometrul, se va nota valoarea timpului ( $t_2$ );
- ÷ Se va cântări din nou proba utilizând balanța analitică și se va nota valoarea acesteia ( $m_2$ ).

S	$I_{id}$	$I_{exp}$	$m_1$	$m_2$	$t_1$	$t_2$
cm <sup>2</sup>	A	A	g	g	hh:mm:ss	hh:mm:ss

Tabelul 4. Datele experimentale de la depunerea nichelului

### *Experimentul pentru calitatea nichelului depus*

Succesiunea de etape este după cum urmează:

- ÷ Se va lua proba (cea mai mică), se va curăța (cu hârtie abrazivă) și se va degresa (cu lapte de var, Ca(OH)<sub>2</sub>) dacă este necesar;
- ÷ Se va pune proba în baia de electroliză;
- ÷ Se va conecta sursa de curent la rețea; vă rugăm nu reglați intensitatea curentului;
- ÷ După un timp (în jur de 5 minute), se va deconecta sursa de curent de la rețea;
- ÷ Se va curăța proba cu apă;
- ÷ Se va împărți cu un creion o hârtie de filtru în pătrățele de 1cm<sup>2</sup> (vezi Figura 2);

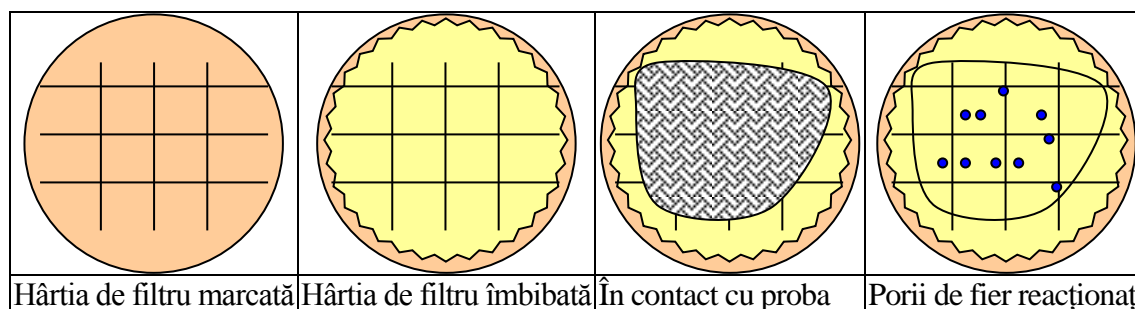


Figura 2. Studiul calitativ a depunerii nichelului

- ÷ Se va îmbiba hârtia de filtru cu K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>;
- ÷ Se va pune proba pe hârtia de filtru (timp de un minut); fierul de pe suprafața probei dacă există reacționează cu K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> rezultând spoturi de culoare albastră intensă, în urma reacției:  $3Fe^{2+} + 2K_3Fe(CN)_6 \rightarrow 1Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+$ ;
- ÷ Se va îndepărta proba de pe hârtia de filtru și se vor număra porii din fiecare pătrățel, se vor completa ulterior rezultatele în tabelul următor (Tabelul 5);

Suprafața	S11	S12	S21	S22	Media
Pori					

Tabelul 5. Datele experimentale de la studiul calitativ al depunerii nichelului

### Analiza datelor pentru experimentul cu eficiența depunerii nichelului

Pentru a evalua eficiența depunerii nichelului, trebuie calculată masa teoretică de nichel prin utilizarea legii electrolizei:

$$\Delta m_{teor} = \frac{M(Ni) \cdot I_{exp} \cdot \Delta t_{exp}}{n_{e^-}(Ni) \cdot F} ; \eta = 100 \cdot \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{teor}} [\%]$$

unde:

- ÷  $M(Ni)$  este masa molară a Ni,  $M(Ni) = 58.693 \text{ g/mol}$ ;
- ÷  $I_{exp}$  este intensitatea curentului utilizat în experimentul de depunere a nichelului (din Tabelul 4);
- ÷  $\Delta t_{exp}$  este timpul în care s-a depus nichelul pe probă;
- ÷  $n_{e^-}$  este numărul de electroni schimbați la depunere ( $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$ );
- ÷  $F$  este constanta Faraday,  $F = 96500 \text{ A} \cdot \text{s}$ ;

S	$I_{exp}$	$\Delta m_{exp} = m_2 - m_1$	$\Delta t_{exp} = t_2 - t_1$	$\Delta m_{teor}$	$\eta$	$\Delta h$	Grad
$\text{cm}^2$	A	g	s	g	%	$\mu\text{m}$	A-G

Tabelul 6. Analiza datelor de la depunerea nichelului

Pentru a evalua grosimea medie a stratului de nichel depus, masa practică a nichelului depus este transformată în unități de volum prin utilizarea densității nichelului ( $\Delta V_{exp} = \Delta m_{exp}/\rho$ ,  $\rho(Ni) = 8908 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) și grosimea ( $\Delta h$ ) este obținută prin împărțirea acestui volum la suprafață ( $\Delta h = \Delta V_{exp}/S$ ).

## Producerea curentului electric. Pile electrochimice

### Introducere

O celulă electrochimică este un dispozitiv capabil fie să genereze energie electrică în urma unor reacții chimice fie să faciliteze reacțiile chimice prin introducerea de energie electrică.

O celulă electrochimică poate fi creată prin plasarea electrozilor într-un electrolit unde o reacție chimică fie folosește fie generează un curent electric. (vezi Tabelul 1). Celulele electrochimice care generează un curent electric sunt numite celule voltaice sau celule galvanice în timp ce celelalte celule electrochimice în care se folosește o sursă externă de curent electric pentru a conduce reacția chimică care nu ar avea loc în mod spontan, poartă denumirea de celule electrolitice sau de electroliză.

Reacțiile redox (reducere și oxidare) au loc în celule electrochimice. Reacțiile spontane au loc în celulele galvanice (voltaice) unde ulterior se poate produce în urma lor curent electric, în timp ce reacțiile care nu sunt spontane au loc în celulele electrolitice unde este necesar curent electric pentru producerea lor. Ambele tipuri de celule conțin doi electrozi (anod și catod) unde au loc reacțiile de oxidare și reducere. Conform convenției, oxidarea are loc la electrodul numit anod și reducerea are loc la electrodul numit catod. Astfel, în ambele tipuri de celule galvanice și electrolitice, oxidarea are loc la anod, reducerea are loc la catod, iar electronii circulă de la anod la catod (vezi Tabelul 1).

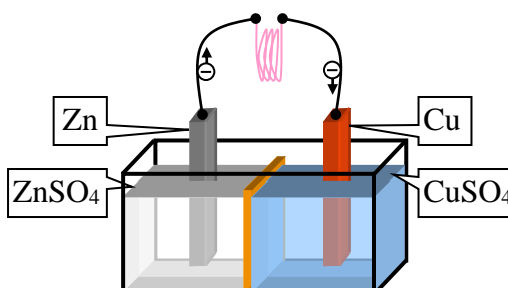
Celula	Reacția	Anod	Catod	Curent electric
Galvanică	Spontană	Negativ	Pozitiv	Este produs în timpul reacției chimice
Electrolitică	Nesontană	Pozitiv	Negativ	Este consumat pentru a produce reacția chimică

Tabelul 1. Convenția pentru celulele electrochimice

Bateriile obișnuite sunt alcătuite din una sau mai multe celule galvanice. O celulă galvanică poate fi creată utilizând ca electrozi oricare două metale diferite din moment ce metalele diferă în tendința lor de a pierde electroni. Zincul pierde mai ușor electroni decât cuprul, așa că plasarea metalelor ca zincul și cuprul în soluții de săruri ale acestora poate provoca "curgerea" electronilor printr-un fir extern de la zinc la cupru. În momentul în care atomul de zinc cedă electroni, el devine ion pozitiv și trece în soluția apoasă, micșorându-se astfel masa electrodului de zinc. De partea cuprului, cei doi electroni primiți permit transformarea ionului de cupru din soluție într-un atom de cupru neutru care se va depune pe electrodul de cupru și va conduce la creșterea masei acestuia.

Semi-reacția	Tipul	Electrodul	Sarcina	Potențial
$\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	oxidare	anod	negativ	+0.763
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	reducere	catod	pozitiv	+0.337

Tabelul 2. Exemplu tipic de celulă galvanică  
(Celula Daniel)





De obicei se scriu cele două reacții care au loc (literele din paranteze reamintesc faptul că zincul trece din solid (s) în soluția apoasă (aq) și vice-versa pentru cupru). În limbajul electrochimic aceste două procese tipice, care au loc la cei doi electrozi se numesc "semi-reacții".

### Scop

Se vor efectua trei experimente de măsură a forței electromotoare (potențialului): pentru celula Daniel, pentru o baterie obișnuită, și pentru o celulă fotovoltaică.

### Material și metodă

Experimentul construit pentru măsurători cu celula galvanică Daniel este ilustrat în Figura 1, cu bateria în Figura 2 și cu celula fotovoltaică în Figura 3.

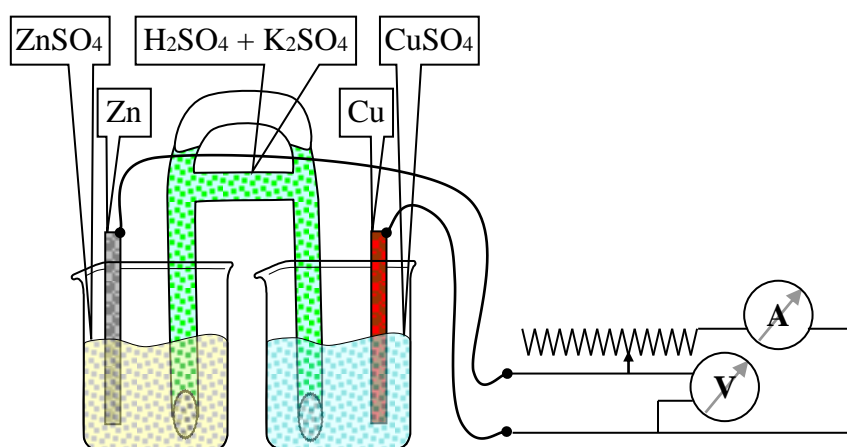


Figura 1. Măsurători cu celula galvanică Daniel

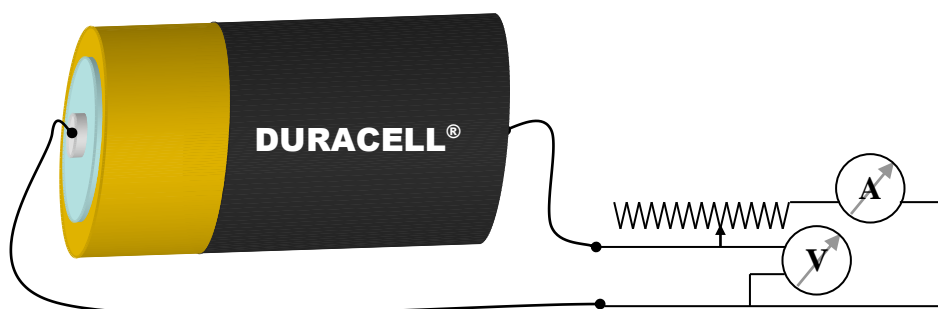


Figura 2. Măsurători cu baterie Duracell

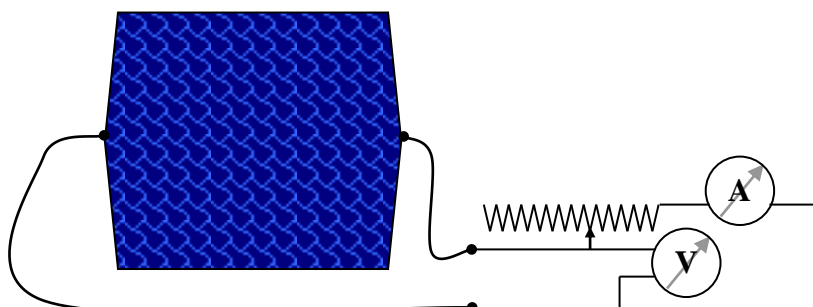
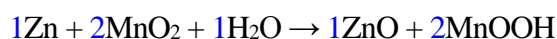


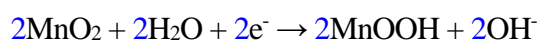
Figura 3. Măsurători cu celula fotovoltaică

Celula galvanică (Figura 1) constă din două pahare, unul care conține soluție de  $\text{ZnSO}_4$  în care este imersat un electrod de Zn, celălalt care conține o soluție de  $\text{CuSO}_4$  în care este imersat un electrod de Cu. Transferul de ioni dintr-un pahar în altul este posibil prin intermediul unei punți care conține o soluție cu același anion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ca și soluțiile din pahare. La fiecare electrod se stabilește un echilibru chimic. Fiind mult mai activ, zincul are tendința de a trece în soluție, iar cuprul fiind mai puțin activ, are tendința de a precipita pe electrod. Procesul chimic global este posibil atunci când electronilor li se permite să se deplaseze prin circuitul exterior.

Bateriile cilindrice alcaline sunt construite cu un anod de zinc cu suprafață mare, un catod de dioxid de mangan cu densitate mare, și un electrolit de hidroxid de potasiu. Bateriile produc electricitate când catodul de dioxid de mangan este redus și anodul de zinc devine oxidat. Ecuația globală a reacției este după cum urmează:



În timpul acestei reacții, apa ( $\text{H}_2\text{O}$ ) este consumată și se produc ioni hidroxil ( $\text{OH}^-$ ) pe catodul de  $\text{MnO}_2$  ca și în reacția următoare:



În același timp, anodul consumă ionii hidroxil și produce apă ca și în reacția de mai jos:



Celulele solare obișnuite sunt confecționate din silicon amorf depus în filme subțiri în atmosferă de Ar și  $\text{H}_2$  când sunt create joncțiuni p-n unde este prezent efectul fotovoltaic. Celula fotovoltaică trebuie să aibă o anumită asimetrie spațială cum ar fi suprafața de contact dintre doi semiconductori cu diferite proprietăți electronice pentru a conduce electronii excitați de lumină prin circuitul exterior. Surplusul de energie al electronilor excitați generează o diferență de potențial (forța electromotoare).

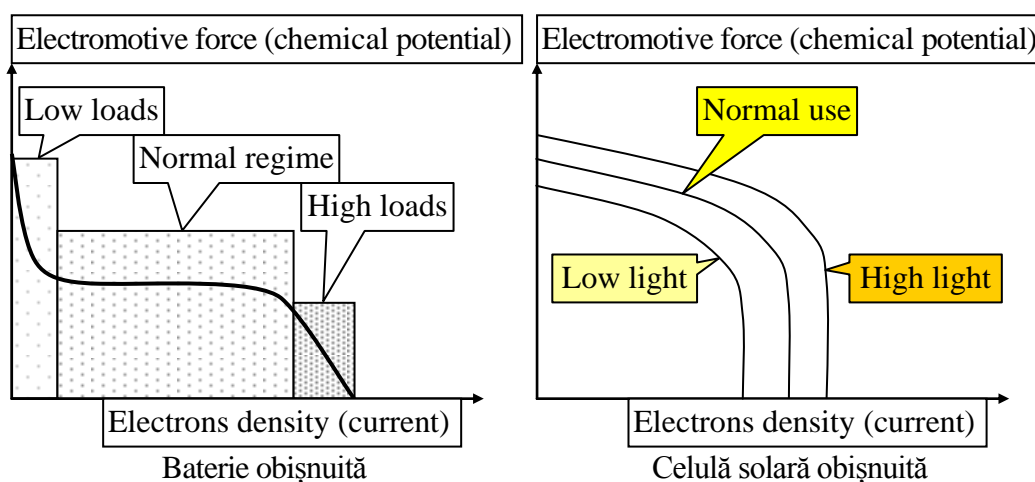


Figura 4. Regimul de lucru a două surse chimice de energie electrică

Există câteva diferențe între sursele chimice convenționale de energie-baterii-cele neconvenționale-celule fotovoltaice, așa după cum sunt ilustrate în Figura 4. Este de așteptat faptul ca

celulele solare să ofere un curent constant pentru orice nivel de iluminare în timp ce tensiunea să fie determinată de rezistența de sarcină. Diferența principală constă în rezistența internă: celula fotovoltaică are rezistența internă mult mai mare (decât bateria) și astfel este de așteptat faptul ca celula fotovoltaică să acționeze ca o sursă de curent, în timp ce bateria să acționeze ca o sursă de tensiune.

### Modul de lucru

Pentru fiecare experiment (din cele trei) succesiunea de etape este după cum urmează (datele se vor trece în Tabelul 3):

- ÷ Se vor conecta dispozitivele exterioare (rezistență variabilă, ampermetru și voltmetru) la celulă;
- ÷ Se va regla sarcina (utilizând o rezistență variabilă) pentru a avea valorile de pe ambele aparate în interiorul scalei de măsură;
- ÷ Se va lua o măsurătoare de tensiune (U) și una de intensitate (I);
- ÷ Se va regla sarcina (utilizând rezistența variabilă) până când ambele aparate indică o schimbare sesizabilă a valorilor măsurate;
- ÷ Se va lua o a doua măsurătoare a tensiunii (U) și a intensității (I);
- ÷ Se va continua (în aceeași direcție) reglarea sarcinii (utilizând rezistența variabilă) până când ambele aparate vor indica o schimbare sesizabilă a valorilor măsurate;
- ÷ Se va lua o a treia măsurătoare a tensiunii (U) și a intensității (I);
- ÷ Pentru celulele fotovoltaice este de preferat să se efectueze încă două măsurători.

Celula Daniel			Baterie			Celulă solară		
Nr	Tensiune (U)	Intensitate (I)	Nr	Tensiune (U)	Intensitate (I)	Nr	Tensiune (U)	Intensitate (I)
1	$V_1 =$	$I_1 =$	1	$V_1 =$	$I_1 =$	1	$V_1 =$	$I_1 =$
2	$V_2 =$	$I_2 =$	2	$V_2 =$	$I_2 =$	2	$V_2 =$	$I_2 =$
3	$V_3 =$	$I_3 =$	3	$V_3 =$	$I_3 =$	3	$V_3 =$	$I_3 =$
						4	$V_4 =$	$I_4 =$
						5	$V_5 =$	$I_5 =$

Tabelul 3. Date experimentale pentru măsurătorile de la celulele chimice

### Analiza datelor pentru forța electromotoare a celulelor chimice

Este de așteptat să se obțină o dependență liniară a tensiunii relative în raport cu intensitatea pentru celula Daniel și baterie și este de așteptat să fie o dependență neliniară pentru celula solară.

Să considerăm circuitul electric următor asociat cu experimentul (vezi Figura 5).

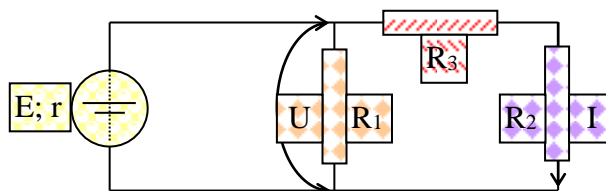


Figura 5. Circuitul electric utilizat în măsurători

Aplicând legile curentului electric pentru circuite (legile Kirchhoff) și pentru consumatori

(legea lui Ohm) se pot obține ecuațiile următoare:

$$\div E = I_0 \cdot r + U \text{ pentru circuitul care conține sursa și voltmetrul } (U = I_1 \cdot R_1);$$

$$\div E = I_0 \cdot r + I \cdot R_3 + I \cdot R_2 \text{ pentru circuitul care conține sursa și ampermetrul } (I_0 = I + I_1);$$

Mărimile căutate sunt  $E$  și  $r$ , iar valorile cunoscute sunt  $U$  și  $I$ . Astfel, dacă facem substituția:

$$E - U = (I + I_1) \cdot r, E = (I + I_1) \cdot r + I \cdot (R_3 + R_2) = E - U + I \cdot (R_3 + R_2) \rightarrow U = I \cdot (R_3 + R_2) \text{ cele două ecuații sunt reduse la una singură: } E - U = (I + I_1) \cdot r \text{ care conține și intensitatea curentului prin voltmetru } (I_1).$$

De obicei este de așteptat ca  $I_1 \ll I$  din cauză că majoritatea voltmetrelor sunt construite astfel încât să aibă o rezistență internă foarte mare ( $R_1 \gg r, R_1 \gg R_2, R_1 \gg R_3$ ) și astfel intensitatea  $I_1$  poate deveni neglijabilă raportată la altele ( $I_1 \ll I, I_1 \ll I_0$ ). Prin utilizarea acestei aproximări, ecuația devine:  $E - U = I \cdot r$  care încă conține două necunoscute ( $E$  și  $r$ ).

Cum este posibil să se rezolve o ecuație matematică cu două necunoscute? Calea magică vine din experimente: colectând diferite valori pentru  $U$  și  $I$  în timp ce  $E$  și  $r$  rămân aceleași iar acest lucru am realizat noi (vezi Tabelul 3):  $E - V_1 = I_1 \cdot r$ ;  $E - V_2 = I_2 \cdot r$ ;  $E - V_3 = I_3 \cdot r$ . Oops!

Cum este posibil să rezolvăm un sistem matematic de trei ecuații liniare pentru a obține două necunoscute? Calea magică poate veni din statistică: cu siguranță că valorile înregistrate conțin erori, și astfel obținerea unei soluții 'exacte' este numai o himeră (vezi Figura 6) din moment ce unele dintre măsurători pot conține mai multe erori ca altele (și astfel fiind subiectul de a fi aberantă).

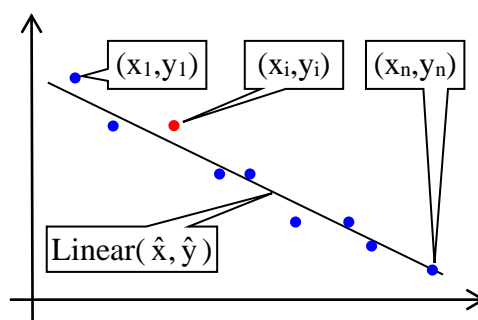


Figura 6. Provocarea regresiei liniare

Există mai multe abordări de a rezolva regresia liniară, dar ceea ce este important de amintit este faptul că în cazul nostru ambele variabile (tensiunea și curentul) sunt subiectul erorilor (vezi [251], [252], [253]).

O abordare posibilă este de a lua valori perechi-perechi și de a calcula necunoscutele iar apoi media rezultatelor. Calculele se vor completa în Tabelul 4.

Experiment	Perechea	Tensiunea		Intensitatea		r	E	Media(r)	Media(E)
		$V_A$	$V_B$	$I_A$	$I_B$	$(V_A - V_B) / (I_B - I_A)$	$V_A + I_A \cdot r$		
Celula Daniel	(1,2)								
	(1,3)								
	(2,3)								
...									

Tabelul 4. Structura datelor analizei rezultatelor

### **Lectură suplimentară**

Alte lucrări care au studiat regresia dintre variabilele măsurate și care pot fi consultate sunt: [254], [255], [256], [257], [258], [259], [260], [261], [262], [263] și [264].

Atunci când softul disponibil nu oferă procedura dorită de calcul, alternativa este de a construi procedura de calcul utilizând bibliotecile de calcul ale softului generic (vezi [265], [266], [267]).

## **Reguli de protecție a muncii în laboratorul de Chimie**

### **Introducere**

Înainte de a începe activitatea în laborator este necesar să se cunoască practici sigure care trebuie urmate tot timpul. Este de așteptat ca aceste reguli să fie citite cu atenție și să fie trecut un examen înaintea începerii lucrului în laboratorul de chimie.

### **Scop**

Recunoașterea problemelor de securitate și sănătate în laborator a început din momentul pasajului din anul 1970 din Actul de Sănătate și Siguranță Profesională [268]. Considerentele de securitate și sănătate sunt la fel de importante ca și alte materiale predate în curriculum. Studiile profesionale indică faptul că rata de prejudiciu este cea mai mare în timpul perioadei inițiale de angajament și scade odată cu creșterea experienței. Într-un laborator unde studenții experimentează activități noi, probabilitatea de incidente, rănire și prejudiciu este mare. Prin urmare, este esențial ca studenții să știe ce poate merge prost, cum să prevină asemenea evenimente, și ce este de făcut în cazul unei urgențe.

### **Măsuri generale de securitate**

Atunci când experimentele necesită și modul de lucru indică, ochelari de siguranță aprobați sau ochelari de protecție aceștia trebuie purtați tot timpul. De obicei nu există un risc crescut la expunere chimică dacă alegeți să purtați lentile de contact. Cele mai frecvente excepții sunt vaporii de alcool izopropilic, vaporii de alcool etilic, clorură de metilen și etilen oxidul.

Dacă ceva ajunge în ochii voștri, pleoapele trebuie ținute deschise în timp ce se clătesc ochii cu apă timp de 15 minute din sticla pentru clătirea ochilor. Primele 10 secunde sunt cruciale. Imediat trebuie mers la cea mai apropiată secție de clătire a ochilor (la chiuvete sau în față la trusa de prim ajutor) și se începe clătirea acestora. Cineva va trebui să înștiințeze instructorul sau cadrul didactic. Arsurile chimice periculoase, în special cele periculoase pentru ochi sunt acizii și bazele tari, bromuri, clorură de aluminiu și sulfură de amoniu.

Dacă există un accident sau prejudiciu (rănire) în laborator, se vor lua măsurile cele mai apropiate de securitate și apoi se va înștiința cadrul didactic. Dacă există o scurgere chimică mare pe haine, dușul de siguranță trebuie utilizat imediat. Hainele trebuie îndepărtate de urgență în cazul unei scurgeri chimice mari. Se va spăla orice produs chimic de pe piele cu apă. În cazul în care îmbrăcămintea ia foc persoana respectivă se va întinde imediat jos și se va rostogoli pentru stingerea focului. Cineva va aduce pătura de incendiu pentru persoana respectivă. Vă rugăm a nu se alerga la pătura sau dușul de siguranță. Simpla sufocare a focului cu sticlă de ceas suficient de mare sau cu un

pahar pus invers poate opri un foc mic. În cazul baloanelor cu mai multe gâturi se introduc dopuri de cauciuc sau rodate. Nu se va folosi niciodată un prosop – poate răsturna containerul și răspândi incendiu, inclusiv poate lua și el foc.

Pentru a stinge un foc deschis în laborator, se vor descărca micile stingătoare din laborator. Descărcarea se va face la baza sursei flăcării, cu deplasări lente dintr-o parte în alta pentru a evita răspândirea flăcării, între timp se va suna pentru asistență, și pentru a pornirea alarmelor locale dacă este necesar. În cazul în care focul nu este adus sub control și începe să se răspândească, se vor suna pompierii în timp ce se va folosi stingătorul mare de pe hol. Se vor evacua toate persoanele din laborator cu excepția celor implicați în stingerea incendiului.

### **Manipularea produselor chimice**

Unii solvenți sunt inflamabili și necesită precauții cu privire la utilizarea lor. Trei solvenți obișnuiți extrem de inflamabili sunt dietileterul, eter de petrol și sulfura de carbon. Toate sursele de flăcări și scântei (motoare și încălzitoare) trebuie să fie oprite în aria în care se folosesc solvenții. Trebuie să fie folosită o nișă atunci când se lucrează sau se transferă orice cantitate de solvent inflamabil.

Cinci solvenți obișnuiți mai puțin periculoși, dar încă foarte inflamabili sunt acetona, benzenul, ciclohexanul, etanolul și metanolul. Toate sursele de flăcări și scântei din imediata lor apropiere ar trebui oprite și o nișă ar trebui utilizată la toate operațiunile cu aceștia cu excepția spălării sticlăriei. Vaporii tuturor solvenților menționați anterior sunt dăunători și nu ar trebui inhalați.

În scopul prevenirii riscurilor respiratorii, următoarele produse chimice ar trebui utilizate numai sub nișă: hidroxid de amoniu, acizi concentrați (cum ar fi acid azotic, acetic, sulfuric și clorhidric), sulfură de amoniu, acetaldehidă, anhidridă acetică și anilină.

Deși se va încerca să nu se lucreze în laborator cu substanțe cu risc exploziv, existența lor și potențialul pericol ar trebui cunoscute. Compușii organici pot reacționa violent cu următoarele substanțe: azotat de amoniu, clorat de potasiu, ionul dicromat, ionul permanganat, sulf, ionul perclorat. Compușii solizi ai argintului sau mercurului precum și oxalații metalelor grele sunt explozivi. Combinarea iodului cu amoniacul sau aluminiu este o reacție explozivă.

Bioacumulantii sunt otrăvuri cumulative, substanțe care se pot acumula în corp și pot cauza probleme de sănătate. Se va evita inhalarea pulberilor acestor substanțe. Nu aruncați niciodată aceste substanțe sau soluții care conțin aceste substanțe la chiuvetă. Se vor asigura containere speciale pentru deșeuri. Otrăvurile cumulative includ, dar nu sunt limitate la, compuși care conțin unul din elementele sau ionii: argint, plumb, stibiu, arseniu, beriliu, mercur, cadmiu, cromat, dicromat, fluorură.

În cazul mercurului lichid, sursa cea mai probabilă este un termometru spart. Este important să înștiințați cadrul didactic despre orice termometre sparte, astfel încât să se utilizeze echipamente

speciale la curățarea scurgerii de mercur.

Se utilizează o nișă pentru a trage vaporii toxici sau inflamabili din laborator. Dacă există îndoieli referitoare la eficiența nișei, ar trebui rugat cadrul didactic să testeze fluxul de aer. Nișa ar trebui folosită în cazul oricăror îndoieli cu privire la reacție sau toxicitatea compușilor utilizați sau produși.

### **Normele obișnuite de siguranță**

Vă rugăm urmați următoarele reguli:

- ÷ Niciodată nu gustați substanțele chimice;
- ÷ Nu inspirați vaporii direct ci ventilați vaporii către nas;
- ÷ Tratați o eprubetă cu conținut, care o încălziți asemănător cu un pistol încărcat și astfel niciodată nu o îndreptați către direcția cuiva, încălziți încet de-a lungul acesteia și niciodată nu puneți mai mult de jumătate;
- ÷ Când turnați substanțele chimice, utilizați o bară magnetică sau o baghetă pentru direcționarea curgerii;
- ÷ Clătiți canalizarea chiuvetei cu apă după deversarea substanțelor chimice acolo;
- ÷ Niciodată nu turnați înapoi în sticlele cu reactivi soluțiile neutilizate;
- ÷ Adăugați un reactiv peste altul cu precauție și foarte încet;
- ÷ Nu adăugați niciun solid sau un lichid peste altul în apropierea punctului de fierbere al unuia dintre ei sau când diferența de temperatură este mare;
- ÷ Vă rugăm evitați să aspirați cu gura lichidul la umplerea pipetelor;
- ÷ Nu folosiți sticlăria cu marginea ruptă sau ciobită;
- ÷ Când folosiți tuburi de sticlă, toate capetele ar trebui lustruite în flacără; când introduceți tuburi de sticlă, tije sau termometre prin dopuri asigurați-vă că aveți dimensiunea potrivită, ungeți sticla cu apă sau glicerină, înfășurați un prosop în jurul sticlei, țineți sticla aproape (la mai puțin de 5 cm) de dop, și introduceți utilizând presarea pe dop;
- ÷ Aruncați sticlăria spartă în containerul special pentru colectarea sticlăriei și nu aruncați deșeurile de hârtie împreună cu deșeurile chimice;
- ÷ Nu depozitați reactivi sau substanțe chimice în dulapuri dacă nu vă spune cadrul didactic să faceți acest lucru;
- ÷ Nu folosiți gheața de la mașina de gheață din laborator pentru băuturi;
- ÷ Părul lung, bărbile și cravatele pot fi periculoase în laborator deoarece pot lua foc, pot pătrunde în chimicale, sau pot fi prinse în aparate, și prin urmare legați-vă părul sau barba într-un mod sigur și îndepărtați orice cravată sau eșarfă;



- ÷ Nu purtați mâneci largi sau cloș sau eșarfe; Sandalele nu sunt acceptabile ca și încălțăminte pentru munca în laborator iar hainele de bumbac (ex. jeanșii) sunt mai sigure decât poliesterul.

### **Comportamentul general**

Când efectuați lucrări în laborator, vă rugăm luați în considerare că:

- ÷ Jocul brutal sau alte acte de neglijență sunt interzise; nu vă angajați în glume practice sau comportament zgomotos în laborator și niciodată nu alergați prin laborator;
- ÷ Utilizarea echipamentelor audio sau video personale este interzisă în laborator;
- ÷ Păstrarea spațiului de lucru îngrijit și curat este o chestiune de supraviețuire;
- ÷ Niciodată nu lucrați singuri (nesupravegheați) în laborator;
- ÷ Reactivii și echipamentele ar trebui puse la locul lor după utilizare;
- ÷ Recipientele cu reactivi, soluțiile, sticlăria nu trebuie depozitate pe termen lung sub nișă;
- ÷ Toate recipientele ar trebui etichetate pentru identificarea conținutului, altfel nu ar trebui folosite;
- ÷ Experimentele neautorizate nu sunt permise deoarece studenții nu pot fi siguri că un experiment este sigur pentru a putea fi efectuat; vă rugăm fiți atenți deoarece astfel de infracțiuni vor avea ca rezultat penalizări academice severe;
- ÷ Substanțele chimice nu pot fi mutate din laborator deoarece majoritatea lor sunt periculoase, în special în condiții din exteriorul laboratorului; în orice fel mutarea lor neautorizată este ilegală;
- ÷ Din cauza riscului de a ajunge chimicale toxice în gură, nu este permis fumatul, mestecatul, mâncatul sau băutul în laboratorul de chimie;
- ÷ Vă rugăm informați cadrul didactic dacă aveți orice fel de condiție fizică care poate prezenta o problemă (de exemplu, alergii, epilepsie, probleme respiratorii, sarcină);
- ÷ Nu efectuați nici un fel de experiment dacă sunteți sub influența drogurilor sau alcoolului; pe lângă pericolul iminent al acestora, vaporii unor chimicale sunt toxici când se combină cu alcool în sânge (în special tetraclorura de carbon);
- ÷ Niciodată nu se lasă experimentele în desfășurare nesupravegheate și niciodată nu încercați să prindeți un obiect în cădere;
- ÷ Fiți foarte atenți când manipulați sticlăria fierbinte și aparatele din laborator, deoarece sticlăria fierbinte arată exact la fel ca și cea rece;
- ÷ Asigurați-vă că nu este nici un solvent inflamabil în apropiere atunci când aprindeți flacăra și nu lăsați becurile de gaz Bunsen nesupravegheate;
- ÷ Haine, pungi, rucsacuri și alte obiecte personale trebuie depozitate în aria destinată acestora lângă ușa laboratorului, nu deasupra pe masa de lucru, vă rugăm mențineți suprafața de lucru curată și liberă de orice obiect care nu este necesar;

- ÷ Curățați temeinic spațiul de lucru din laborator la sfârșitul sesiunii de lucru în laboratorul de chimie;

### **Practici de igienă**

Vă rugăm să țineți mâinile departe de față, ochi, gură și corp atunci când se utilizează substanțe chimice. Mâncarea și băutura, deschisă sau închisă nu ar trebui niciodată adusă în laborator sau în aria de depozitare a substanțelor chimice. Nu se aplică produse cosmetice în timpul laboratorului sau în aria de depozitare a chimicalelor. Se vor spăla mâinile după ce se îndepărtează mănușile, și înainte de părăsirea laboratorului.

### **Prevederile legale de securitate a muncii**

Reglementările naționale pe acest subiect (sunt în vigoare din 20 Martie, 2015 [<sup>269</sup>]):

- ÷ Legea 319/2006 – Legea securității și sănătății în muncă, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 646 din 26 Iulie, 2006;
- ÷ Legea 90/1996 – Legea Protecției Muncii, republicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 47 din 29 Ianuarie, 2001;
- ÷ Decizia Guvernului 1425/2006 de aprobare a Normelor Metodologice de aplicare a Legii 319/2006 pentru protecția muncii, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 882 din 30 Octombrie, 2006;
- ÷ Decizia Guvernului 955/2010 de modificare și completare a Normelor pentru aplicarea Legii 319/2006 pentru protecția muncii, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 661 din 27 Septembrie, 2010;
- ÷ Legea 53/2003 – Codul Muncii, completat și republicat în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 345 din 18 Mai, 2011;
- ÷ Legea 108/1999 pentru stabilirea și organizarea inspecțiilor în muncă republicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 740 din 10 Octombrie, 2002;
- ÷ Ordonanța de Urgență a Guvernului 96/2003 privind protecția maternității la locurile de muncă actualizată și aprobată prin Legea 25/2004, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 214 din 11 Martie, 2004;
- ÷ Legea 245/2004 pe siguranța generală a produselor, republicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 899 din 28 Decembrie, 2007;
- ÷ Legea 240/2004 privind răspunderea producătorului pentru daunele provocate de produsele cu defecte, republicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 313 din 22 Aprilie, 2008;
- ÷ Legea 436/2001 privind aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului 99/2000 cu privire la măsurile ce se pot aplica în timpul perioadelor cu temperaturi extreme pentru protecția angajaților, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 404 din 20 Iulie, 2001;

- ÷ Legea 202/2002 asupra oportunităților egale dintre femei și bărbați, republicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 150 din 1 Martie, 2007;
- ÷ Legea 320/2001 pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului 137/1999 privind modificarea și completarea Legii 108/1999 asupra stabilirii și organizării inspecției muncii, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 344 din 28 Iulie, 2001;
- ÷ Legea 177/2000 modificarea și completarea Legii Protecției Muncii Legea 90/1996, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 522 din 24 Octombrie, 2000;
- ÷ Legea 155/2000 pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului 16/2000 cu privire la rectificarea convențiilor adoptate de Organizația Internațională a Muncii, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 360 din 2 August, 2000;
- ÷ Legea 130/1999 cu privire la anumite măsuri de protecție a persoanelor angajate, republicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 355 din 27 Iulie, 1999;
- ÷ Legea 31/1991 cu privire la stabilirea timpului de lucru timp de 8 ore/zi pentru muncitorii care lucrează în medii periculoase, cu risc sau în condiții grele, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 654 din 31 Decembrie, 1999;
- ÷ Legea 126/1995 asupra regimului materialelor explozive, republicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 177 din 12 Septembrie, 2014;
- ÷ Legea 211/2011 referitoare la regimul deșeurilor, republicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 220 din 28 Martie, 2014;
- ÷ Legea 360/2003 asupra substanțelor și preparatelor periculoase, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 635 din 5 Septembrie, 2003, și modificată de legea 263/2005, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 899 din 7 octombrie, 2005;
- ÷ Legea 451/2001 pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului 200/2000 asupra clasificării, etichetării și împachetării substanțelor și preparatelor chimice, publicată în Monitorul Oficial al României, part I, nr. 416 din 26 Iulie, 2001.

## Obligațiile studenților pentru a efectua laboratoare de chimie

Laboratorul de chimie are loc în timpul primului semestru având 7 întâlniri de desfășurare a activităților de laborator. Fiecare student va avea un caiet de laborator pentru înregistrarea observațiilor experimentale, procesarea și interpretarea rezultatelor; caietul de laborator va avea următoarea structură:

- ÷ Nume, prenume, disciplină (pe prima pagină);
- ÷ Lista lucrărilor de laborator și bibliografia (pe a doua pagină);
- ÷ Instrumentarul de laborator – desene și formule chimice (paginile 3-5);
- ÷ Seria succesivă de lucrări care vor fi și/sau au fost efectuate (paginile următoare).

Tabelele de observații experimentale, formule și tabelele de prelucrare a rezultatelor sunt obligatorii de a exista în caiet înaintea întâlnirii pentru efectuarea fiecărei activități practice.

Fiecare student va pregăti (va cunoaște) modul(rile) de lucru a activității planificate de a fi efectuate în laborator.

Prelucrarea datelor și interpretarea rezultatelor sunt obligatorii după efectuarea fiecărui experiment.

Activitățile practice sunt efectuate după cum urmează:

1. Prezentarea laboratorului de chimie (în timpul primei și a doua săptămâni a semestrului). Sunt asumate măsurile de securitate în laborator. Este efectuat un experiment demonstrativ: *Studiul difuziei în stare gazoasă și al vitezelor moleculare*. Fiecare student va nota (individual) valorile observate și va efectua toate calculele (aceeași regulă se aplică pentru restul activităților de laborator).
2. În acest stadiu, caietele de laborator trebuie să fie la zi (în timpul săptămânilor 3 și 4 a semestrului). Este efectuat un experiment frontal: *Obținerea oxigenului: studiul legilor gazelor*. În acest moment studenții vor fi împărțiți pe grupuri de lucru (de la 2 la 5 studenți) pentru următoarele serii de activități care vor fi în ciclu (prin rotire; 3 → 4; 4 → 5; 5 → 6; 6 → 7; 7 → 3).

Următoarele activități sunt planificate și efectuate în grupul de lucru atribuit fiecărui student:

3. Activitatea de efectuat: *Analiza calitativă a metalelor și aliajelor*. În această (a treia) întâlnire se vor efectua de asemenea exerciții de scriere a formulelor chimice.
4. Activitatea de efectuat: *Studiul reacțiilor chimice*. În această (a patra) întâlnire vor fi date teste de scriere a formulelor chimice.
5. Activitatea de efectuat: *Analiza apelor*. În această (a cincea) întâlnire vor fi date teste de scriere \ formulelor chimice.
6. Activitatea de efectuat: *Studiul coroziunii prin metoda gravimetrică și volumetrică*. În această (penultimă) întâlnire, se va da testul din activitățile de laborator.

7. Activitatea de efectuat: *Protecția anticorozivă prin electrodepunerea nichelului*. În această (ultimă) întâlnire, se va da testul din activitățile de laborator. Se vor verifica și caietele de laborator.

Activitățile de laborator sunt toate obligatorii și vor trebui efectuate conform orarului. Toate absențele se vor recupera. O absență (1/7) se va recupera gratis fără chitanță. Recuperarea celorlalte (de la 2/7 la 7/7) trebuie planificată în avans împreună cu cadrul didactic.

Activitatea de laborator este notată cu admis/respins. Pentru a promova laboratorul de chimie, fiecare student trebuie să participe și să efectueze toate cele 7 activități de laborator și să promoveze ambele teste (de formule chimice și testul din activitățile de laborator).

Se pot câștiga bonusuri posibile efectuând activități suplimentare în laborator pe bază de voluntariat. Acest lucru presupune cunoașterea modului de lucru și este posibil numai după aprobarea de către cadrul didactic:

- ÷ Efectuarea de măsurători cu *Balanța analitică* (pentru toate grupurile);
- ÷ *Producerea electricității cu celulele electrochimice* (de a fi efectuată suplimentar în oricare din întâlnirile de la a doua la ultima);

În momentul datei de examen (data planificată pentru examenul la disciplina Chimie) este necesar ca fiecare student să aibă dat cel puțin odată testul din teorie pe calculator (în prezența cadrului didactic). Pentru mai multe detalii, vă rugăm vizitați site-ul <http://l.academicdirect.org> și consultați următoarele lucrări: [270], [271], [272], [273], [274], [275], [276] și [64].

## Bibliografie

- <sup>1</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Romeo CHIRA, 2000. Book of practical works for chemistry and biochemistry of pollutants (in Romanian). Cluj-Napoca: UTPres, 113 p.
- <sup>2</sup> Horea I. NAȘCU, Liana T. MARTA, Elena M. PICĂ, Violeta POPESCU, Mihaela L. UNGUREȘAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2002. Chemistry - practical works guide (in Romanian). Cluj-Napoca: UTPres, 159 p.
- <sup>3</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela L. UNGUREȘAN, 2002. Physical chemistry. Experiments of chemical and instrumental analysis (in Romanian). Cluj-Napoca: Amici, 120 p.
- <sup>4</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2003. Applied chemical and instrumental analysis (in Romanian). Cluj-Napoca: AcademicDirect, 60 p.
- <sup>5</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2013. Physical chemistry: theory, applications and problems (in Romanian). Cluj-Napoca: AcademicDirect, 158 p.
- <sup>6</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2013. Presentation and processing of the experimental data (in Romanian & English). Cluj-Napoca: UTPres, 70 p.
- <sup>7</sup> George BOOLE, 1854. An Investigation of the Laws of Thought. (Reprinted 2003 as Laws of Thought. New York: Prometheus Books. ISBN 1-59102-089-1), p. 430.
- <sup>8</sup> Ronald A. FISHER, 1922. On the interpretation of  $\chi^2$  from contingency tables, and the calculation of P. Journal of the Royal Statistical Society 85(1): 87-94.
- <sup>9</sup> Isaac NEWTON, 1687. Philosophiæ naturalis principia mathematica. London: Juffu Societatis Regiæ, full text: <http://www.ntnu.no/ub/spesialsamlingene/ebok/02a019654.html>
- <sup>10</sup> Julian L. COOLIDGE, 1949. The Story of the Binomial Theorem. The American Mathematical Monthly 56(3): 147-157. full text: <http://www.jstor.org/stable/2305028>
- <sup>11</sup> Jacobi BERNOULLI, 1713. Ars Conjectandi. Basel: Thurnisius.
- <sup>12</sup> Abraham De MOIVRE, 1738. Approximatio ad Summam Terminorum Binomii  $(a+b)^n$  in Seriem expansi (presented privately to some friends in 1733), p. 235-243 In: The Doctrine of Chance: or The Method of Calculating the Probability of Events in Play (2<sup>nd</sup> ed.), London: W. Pearson.
- <sup>13</sup> Johann C. F. GAUSS, 1823. Theoria combinationum observationum erroribus minimis obnoxiae. Pars prior, et Pars posterior. Comment. Societ. R. Sci. Gottingensis Recentiores 5: 33-90.
- <sup>14</sup> Abraham WALD, 1939. Contributions to the Theory of Statistical Estimation and Testing Hypothesis. The Annals of Mathematical Statistics 10(4): 299-326.
- <sup>15</sup> Allan AGRESTI, Brent A. COULL, 1998. Approximate is Better than "Exact" for Interval Estimation of Binomial Proportions. American Statistician 52(2): 119-126.
- <sup>16</sup> Allan AGRESTI, Yongyi MIN, 2001. On small-sample confidence intervals for parameters in discrete distributions. Biometrics 57(3): 963-971.
- <sup>17</sup> Allan AGRESTI, 2001. Exact inference for categorical data: Recent advances and continuing controversies. Statistics in Medicine 20(17-18): 2709-2722.
- <sup>18</sup> Allan AGRESTI, 2002. Dealing with discreteness: Making 'exact' confidence intervals for proportions, differences of proportions, and odds ratios more exact. Statistical Methods in Medical Research 12(1): 3-21.
- <sup>19</sup> Wolfgang K. ENGEL, 1973. Onset of synthesis of mitochondrial enzymes during mouse development. Synchronous activation of parental alleles at the gene locus for the M form of NADP dependent malate dehydrogenase. Humangenetik 20(2): 133-140.
- <sup>20</sup> David L. MEADOWS, Jerome S. SCHULTZ, 1991. A molecular model for singlet/singlet energy transfer of monovalent ligand/receptor interactions. Biotechnology and Bioengineering 37(11): 1066-1075.
- <sup>21</sup> Mark D. SZCZELKUN, 2002. Kinetic models of translocation, head-on collision, and DNA cleavage by type I restriction endonucleases. Biochemistry 41(6): 2067-2074.
- <sup>22</sup> Tijen TANYALÇIN, François J. M. EYSKENS, Eddy PHILIPS, Marc LEFEVERE, Benal BÜYÜKGEBİZ, 2002. A marked difference between two populations under mass screening of neonatal TSH and biotinidase activity. Accreditation and Quality Assurance 7(11): 498-506.
- <sup>23</sup> Enrique A. OSSET, Mercedes FERNÁNDEZ, Juan A. RAGA, Aneta KOSTADINOVA, 2005. Mediterranean Diplodus annularis (Teleostei: Sparidae) and its brain parasite: Unforeseen outcome. Parasitology International 54(3): 201-206.
- <sup>24</sup> Clarke R. CONANT, Marc R. Van GILST, Stephen E. WEITZEL, William A. REES, Peter H. von HIPPEL, 2005. A Quantitative Description of the Binding States and In Vitro Function of Antitermination Protein N of Bacteriophage? Journal of Molecular Biology 348(5): 1039-1057.
- <sup>25</sup> Matthew A. CARLTON, William D. STANSFIELD, 2005. Making babies by the flip of a coin? American Statistician 59(2): 180-182.
- <sup>26</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Tudor DRUGAN, Andrei ACHIMAȘ-CADARIU, 2004. Creating therapy studies critical appraised topics. CatRom original software for Romanian physicians. Applied Medical Informatics 15(3-4): 26-33.
- <sup>27</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Andrei ACHIMAȘ-CADARIU, 2004. Creating diagnostic critical appraised topics. CatRom original software for Romanian physicians. Applied Medical Informatics 14(1-2): 27-34.

- <sup>28</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Andrei ACHIMAȘ-CADARIU, 2003. Creating etiology/prognostic critical appraised topics. CatRom original software for Romanian physicians. *Applied Medical Informatics* 13(3-4): 11-16.
- <sup>29</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2007. Communication of results on risk factors studies: confidence intervals. *Leonardo Journal of Sciences* 6(10): 179-187.
- <sup>30</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Radu E. SESTRAS, 2008. Reporting results and associated statistics in quantitative genetic studies. *Bulletin UASVM Cluj-Napoca. Horticulture* 65(1): 71-79.
- <sup>31</sup> Ronald A. FISHER, 1925. Theory of statistical estimation. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 22: 700-725.
- <sup>32</sup> Ronald A. FISHER, 1912. On an Absolute Criterion for Fitting Frequency Curves. *Messenger of Mathematics* 41: 155-160.
- <sup>33</sup> Evan COOCH, Gary WHITE, 2011. Program MARK. A gentle introduction. Internet: E-book (22 Dec. 2011, 927p.).
- <sup>34</sup> Tudor DRUGAN, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Andrei ACHIMAȘ-CADARIU, 2003. Binomial distribution sample confidence intervals estimation 1. Sampling and medical key parameters calculation. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 2(3): 45-74.
- <sup>35</sup> Bernard ROSNER, 1995. Hypothesis Testing: Categorical Data (p. 345-442) In: *Fundamentals of Biostatistics* (4<sup>th</sup> ed.). Belmont: Duxbury Press.
- <sup>36</sup> Robert G. NEWCOMBE, 1998. Two-sided confidence intervals for the single proportion; comparison of seven methods. *Statistics in Medicine* 17(8): 857-872.
- <sup>37</sup> Ana M. PIRES, 200X. Confidence intervals for a binomial proportion: comparison of methods and software evaluation (web only). URL: [http://www.math.ist.utl.pt/~apires/AP\\_COMPSTAT02.pdf](http://www.math.ist.utl.pt/~apires/AP_COMPSTAT02.pdf)
- <sup>38</sup> Lawrence D. BROWN, Tony T. CAI, Anirban DasGUPTA, 2001. Interval estimation for a binomial proportion. *Statistical Science* 16(2): 101-133.
- <sup>39</sup> Edwin B. WILSON, 1927. Probable Inference, the Law of Succession, and Statistical Inference. *Journal of the American Statistical Association* 22(158): 209-212.
- <sup>40</sup> J. R. ANDERSON, Leslie E. BERNSTEIN, Malcolm C. PIKE, 1982. Approximate Confidence Intervals for Probabilities of Survival and Quantiles in Life-Table Analysis. *Biometrics* 38(2): 407-416.
- <sup>41</sup> Barnet WOOLF, 1955. On estimating the relation between blood group and disease. *Annals of Human Genetics* 19: 251-253.
- <sup>42</sup> John J. GART, 1966. Alternative analyses of contingency tables. *Journal of Royal Statistical Society B28*: 164-179.
- <sup>43</sup> Ronald A. FISHER, 1956. *Statistical Methods for Scientific Inference*. Edinburgh: Oliver and Boyd.
- <sup>44</sup> Charles J. CLOPPER, Egon S. PEARSON, 1934. The use of confidence or fiducial limits illustrated in the case of the binomial. *Biometrika* 26: 404-413.
- <sup>45</sup> Allan AGRESTI, 2003. Dealing with discreteness: making 'exact' confidence intervals for proportions, differences of proportions, and odds ratios more exact. *Statistical Methods in Medical Research* 12: 3-21.
- <sup>46</sup> Harold JEFFREYS. *Theory of Probability* (3rd Ed). Clarendon Press, Oxford, 1961. <http://ccn.loc.gov/62000074>
- <sup>47</sup> Colin R. BLYTH, Harold A. STILL, 1983. Binomial confidence intervals. *Journal of the American Statistical Association* 78(381): 108-116.
- <sup>48</sup> George CASELLA, 1986. Refining binomial confidence intervals. *The Canadian Journal of Statistics* 14(2): 113-129.
- <sup>49</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2008. Optimized Confidence Intervals for Binomial Distributed Samples. *International Journal of Pure and Applied Mathematics* 47(1): 1-8.
- <sup>50</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2007. How to Assess Dose-Response Study Outcome: a Statistical Approach. *Recent Advances in Synthesis & Chemical Biology VI*: P36.
- <sup>51</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2010. Exact Probabilities on Confidence Limits for Binomial Samples: Applied to the Difference between Two Proportions. *TheScientificWorldJOURNAL* 10(5): 865-878.
- <sup>52</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2008. Assessment of Confidence Intervals used in Medical Studies (in Romanian). Cluj-Napoca: AcademicPres & AcademicDirect, p. 234 (+p. 10 intro).
- <sup>53</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2005. Binomial distribution sample confidence intervals estimation for positive and negative likelihood ratio medical key parameters. *Annual Symposium on Biomedical and Health Informatics. Special Issue: from Foundations to Applications to Policy*. CD: 66-70.
- <sup>54</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2011. Sampling distribution in biodiversity analysis - Project proposal PN-II-ID-PCE-2011-3-0103, not funded (It was found "not eligible", see UEFISCDI.ro website).
- <sup>55</sup> Ralph V. L. HARTLEY, 1928. Transmission of Information. *Bell Syst Tech J* 1928: 535-563.
- <sup>56</sup> Mihaela L. UNGUREȘAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2001. Desulfuration of waste gases from industrial processes. *Chemical methods. Oradea University Annals, Chemistry Fascicle VIII*: 19-24.
- <sup>57</sup> Mihaela L. UNGUREȘAN, Lorentz JÄNTSCHI, Delia DICU, 2001. Desulfuration of waste gases from industrial processes. *Electrochemical Methods. Oradea University Annals, Chemistry Fascicle VIII*: 25-30.
- <sup>58</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Elena Maria PICĂ, 2003. Coals analysis by sample study. *UNITECH'03 International Scientific Conference 2003*: 263-266.
- <sup>59</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2009. Distribution fitting 1. Parameters estimation under assumption of agreement between observation and model. *Bulletin UASVM Cluj-Napoca. Horticulture* 66(2): 684-690.
- <sup>60</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2009. Distribution fitting 2. Pearson-Fisher, Kolmogorov-Smirnov, Anderson-Darling, Wilks-Shapiro, Kramer-von-Mises and Jarque-Bera statistics. *Bulletin UASVM Cluj-Napoca*.

---

Horticulture 66(2): 691-697.

- <sup>61</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2009. Distribution fitting 3. Analysis under normality assumption. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture 66(2): 698-705.
- <sup>62</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2009. Observation vs. observable: maximum likelihood estimations according to the assumption of generalized Gauss and Laplace distributions. Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies 8(15): 81-104.
- <sup>63</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Carmen E. STOENOIU, Mihaela IANCU, Monica M. MARTA, Elena M. PICĂ, Monica ȘTEFU, Adriana F. SESTRĂȘ, Marcel M. DUDA, Radu E. SESTRĂȘ, Ștefan ȚIGAN, Ioan ABRUDAN, Mugur C. BĂLAN, 2009. Distribution fitting 4. Benford test on a sample of observed genotypes number from running of a genetic algorithm. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Agriculture 66(1): 82-88.
- <sup>64</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Carmen E. STOENOIU, Sorana D. BOLBOACĂ, Mugur C. BĂLAN, Liviu C. BOLUNDUȚ, Violeta POPESCU, Horea I. NAȘCU, Ioan ABRUDAN, 2009. (Distribution fitting 5.) Knowledge assessment: distribution of answers to an online quizzed system. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture 66(2): 680-683.
- <sup>65</sup> Monica M. MARTA, Carmen E. STOENOIU, Lorentz JÄNTSCHI, Ioan ABRUDAN, 2009. (Distribution fitting 6.) Key issues in choosing a university. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture 66(2): 816-822.
- <sup>66</sup> Carmen E. STOENOIU, Sorana D. BOLBOACĂ, Ioan ABRUDAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2009. Student perception of degree of academic community involvement in academic life. Actual Problems of Economics 11(101): 276-283.
- <sup>67</sup> Carmen E. STOENOIU, Sorana D. BOLBOACĂ, Ioan ABRUDAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2010. The role of the academic community in defining the professional route: students' perception. Actual Problems of Economics 103(1): 277-285.
- <sup>68</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Adriana F. SESTRĂȘ, Radu E. SESTRĂȘ, Doru C. PAMFIL, 2011. Pearson-Fisher chi-square statistic revisited. Information 2(3): 528-545.
- <sup>69</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Mugur C. BĂLAN, 2009. (Distribution fitting 7.) Analysis of the genotypes number in different selection and survival strategies. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture 66(1): 58-65.
- <sup>70</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2007. Design of experiments: useful orthogonal arrays for number of experiments from 4 to 16. Entropy 9(4): 198-232.
- <sup>71</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Radu E. SESTRĂȘ, 2010. Recording evolution supervised by a genetic algorithm for quantitative structure-activity relationship optimization. Applied Medical Informatics 26(2): 89-100.
- <sup>72</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2013. Supervised evolution: research concerning the number of evolutions that occur under certain constraints. Chemical Biology & Drug Design 82(5): 603-611.
- <sup>73</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Daniela D. ROȘCA, Lorentz JÄNTSCHI, 2014. Structure-activity relationships from natural evolution. MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry 71(1): 149-172.
- <sup>74</sup> Dana M. POPA, Letitia OPREAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2011. Neural network on photodegradation of octylphenol using natural and artificial UV radiation. Applied Medical Informatics 29(3): 1-10.
- <sup>75</sup> Dana M. POPA, Letiția OPREAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2011. Factor analysis on physical-chemical parameters of wastewater from Medias's treatment plant. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Animal sciences and Biotechnology 68(1-2): 368-375.
- <sup>76</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Radu E. SESTRĂȘ, 2009. Statistical approaches in analysis of variance: from random arrangements to Latin square experimental design. Leonardo Journal of Sciences 8(15): 71-82.
- <sup>77</sup> Radu E. SESTRĂȘ, Catalina DAN, Doru PAMFIL, Adriana F. SESTRĂȘ, Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2010. The variability of juvenile period, fruits size and response to diseases attack on F-1 interspecific apple hybrids and the efficiency of selection. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca 38(1): 234-240.
- <sup>78</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Adriana F. SESTRĂȘ, Radu E. SESTRĂȘ, 2010. Statistics and genetic analysis of quantitative traits using Griffing's experimental method IV: a practical guideline. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture 67(1): 56-64.
- <sup>79</sup> Catalina DAN, Radu E. SESTRĂȘ, Adriana SESTRĂȘ, Doru PAMFIL, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2010. Heritability and genetic parameters estimated for fruits size in F1 interspecific apple hybrids. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture 67(1): 65-71.
- <sup>80</sup> Adriana F. SESTRĂȘ, Doru PAMFIL, Catalina DAN, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Radu E. SESTRĂȘ, 2011. Possibilities to improve apple scab (*venturia inaequalis* (cke.) wint.) and powdery mildew [*podosphaera leucotricha* (ell. et everh.) salm.] resistance on apple by increasing genetic diversity using potentials of wild species. Australian Journal of Crop Science 25(1): 2217-2221.
- <sup>81</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Adriana D. BACIU, Radu E. SESTRĂȘ, 2011. Griffing experimental method II: step-by-step descriptive and inferential analysis of variances. JP Journal of Biostatistics 6(1): 31-52.
- <sup>82</sup> Monica P. FODOR, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2013. Distribution of molecules by kinetic energy revisited. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture 70(1): 10-18.
- <sup>83</sup> Monica G. HĂȘMĂȘANU, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2014. Bose-Einstein and Fermi-Dirac distributions and their use in biological sciences. Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Veterinary Medicine 71(1): 114-123.
- <sup>84</sup> Mugur C. BĂLAN, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, Radu E. SESTRĂȘ, 2009. (Distribution fitting 8.) Weather monitoring: wind analysis (May, 2009; GPS: Lat. N46°45'35"; Long. E23°34'19"). Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture 66(1): 7-9.
- <sup>85</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2012. Distribution fitting 16. How many colors are actually in the field? Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture 69(1): 184-188.



- <sup>86</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2011. Distributing correlation coefficients of linear structure-activity/property models. *Leonardo Journal of Sciences* 10(19): 27-48.
- <sup>87</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mugur C. BĂLAN, Radu E. SESTRAS, 2011. Distribution fitting 13. Analysis of independent, multiplicative effect of factors. Application to the effect of essential oils extracts from plant species on bacterial species. Application to the factors of antibacterial activity of plant species. *Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Animal sciences and Biotechnology* 68(1-2): 323-331.
- <sup>88</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Radu E. SESTRAS, 2011. Distribution fitting 12. Sampling distribution of compounds abundance from plant species measured by instrumentation. Application to plants metabolism classification. *Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture* 68(1): 54-61.
- <sup>89</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Rodica C. SOBOLU, Sorana D. BOLBOACĂ, 2012. An analysis of the distribution of seed size: a case study of the gymnosperms. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* 40(2): 46-52.
- <sup>90</sup> Radu E. SESTRAS, Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2012. Poisson parameters of antimicrobial activity: a quantitative structure-activity approach. *International Journal of Molecular Sciences* 13(4): 5207-5229.
- <sup>91</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Radu E. SESTRAS, 2012. A simulation study for the distribution law of relative moments of evolution. *Complexity* 17(6): 52-63.
- <sup>92</sup> Anamaria D. HOSU, Claudia V. CIMPOIU, Vasile MICLAUŞ, Lorentz JÄNTSCHI, 2011. Antioxidant content of three different varieties of wine grapes. *Biotechnology and Biotechnological Equipment* 25(1): 2217-2221.
- <sup>93</sup> Anamaria D. HOSU, Claudia V. CIMPOIU, Nastasia POP, Vasile MICLAUŞ, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2011. The analysis of different factors affecting the red wines antioxidant content. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* 39(1): 159-164.
- <sup>94</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mugur C. BĂLAN, Radu E. SESTRAS, 2011. Chlorophylls - natural solar cells. *Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Agriculture* 68(1): 181-187.
- <sup>95</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Radu E. SESTRAS, Sorana D. BOLBOACĂ, 2013. Modeling the antioxidant capacity of red wine from different production years and sources under censoring. *Computational and Mathematical Methods in Medicine* 2013: a267360 (7p).
- <sup>96</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2014. Rarefaction on natural compound extracts diversity among genus. *Journal of Computational Science* 5(3): 363-367.
- <sup>97</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mugur C. BĂLAN, Radu E. SESTRAS, 2010. Tendency of evolution supervised by genetic algorithms. *Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture* 67(1): 80-85.
- <sup>98</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mircea V. DIUDEA, Radu E. SESTRAS, 2010. Average trends over millennia of evolution supervised by genetic algorithms. 3. Analysis of phenotypes associations. *Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Agriculture* 67(1): 169-174.
- <sup>99</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mircea V. DIUDEA, Radu E. SESTRAS, 2010. Average trends over millennia of evolution supervised by genetic algorithms. 2. Analysis of phenotypes. *Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Agriculture* 67(1): 161-168.
- <sup>100</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mircea V. DIUDEA, Radu E. SESTRAS, 2010. Average trends over millennia of evolution supervised by genetic algorithms. 1. Analysis of genotypes. *Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Horticulture* 67(1): 72-79.
- <sup>101</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2005. Molecular descriptors family on structure activity relationships 1. Review of the methodology. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 4(6): 76-98.
- <sup>102</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2006. Pearson versus Spearman, Kendall's tau correlation analysis on structure-activity relationships of biologic active compounds. *Leonardo Journal of Sciences* 5(9): 179-200.
- <sup>103</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2007. The jungle of linear regression revisited. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 6(10): 169-187.
- <sup>104</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2007. Results from the use of molecular descriptors family on structure property/activity relationships. *International Journal of Molecular Sciences* 8(3): 189-203.
- <sup>105</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2007. How good can the characteristic polynomial be for correlations? *International Journal of Molecular Sciences* 8(4): 335-345.
- <sup>106</sup> Sorana Daniela BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2005. Molecular descriptors family on structure activity relationships 2. Insecticidal activity of neonicotinoid compounds. *Leonardo Journal of Sciences* 4(6): 78-85.
- <sup>107</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2005. Molecular descriptors family on structure activity relationships 3. Antituberculosic activity of some polyhydroxyxanthenes. *Leonardo Journal of Sciences* 4(7): 58-64.
- <sup>108</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2005. Molecular descriptors family on structure activity relationships 4. Molar refraction of cyclic organophosphorus compounds. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 4(7): 55-102.
- <sup>109</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela L. UNGUREŞAN, Sorana D. BOLBOACĂ, 2005. Complex structural information integration: inhibitor activity on carbonic anhydrase II of substituted disulfonamides. *Applied Medical Informatics* 17(3-4): 12-21.
- <sup>110</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2006. Molecular descriptors family on structure activity relationships 5. Antimalarial activity of 2,4-diamino-6-quinazoline sulfonamide derivatives. *Leonardo Journal of Sciences* 5(8): 77-88.
- <sup>111</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2006. Molecular descriptors family on structure activity relationships 6. Octanol-water partition coefficient of polychlorinated biphenyls, *Leonardo Electronic Journal of Practices and*

- Technologies 5(8): 71-86.
- <sup>112</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2006. Modeling of structure-toxicity relationship of alkyl metal compounds by integration of complex structural information. *Therapeutics: Pharmacology and Clinical Toxicology* X(1): 110-114.
- <sup>113</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Claudia FILIP, Ștefan ȚIGAN, Lorentz JĂNTSCHI, 2006. Antioxidant efficacy of 3-indolyl derivatives by complex information integration. *Clujul Medical* LXXIX(2): 204-209.
- <sup>114</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2006. Modelling the inhibitory activity on carbonic anhydrase IV of substituted thiadiazole- and thiadiazoline- disulfonamides: integration of structure information. *Electronic Journal of Biomedicine* 2006(2): 22-33.
- <sup>115</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2006. Molecular descriptors family on structure-activity relationships: modeling herbicidal activity of substituted triazines class. *Bulletin UASMV Cluj-Napoca. Agriculture* 62: 35-40.
- <sup>116</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2007. Modeling the octanol-water partition coefficient of substituted phenols by the use of structure information. *International Journal of Quantum Chemistry* 107(8): 1736-1744.
- <sup>117</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2007. Modelling the inhibitory activity on carbonic anhydrase I of some substituted thiadiazole and thiadiazoline-disulfonamides: integration of structure information. *Computer-Aided Chemical Engineering* 24(2007): 965-970.
- <sup>118</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2007. Antiallergic activity of substituted benzamides: characterization, estimation and prediction. *Clujul Medical* LXXX(1): 125-132.
- <sup>119</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2007. Structure versus biological role of substituted thiadiazole- and thiadiazoline- disulfonamides. *Studii si Cercetari Stiintifice Universitatea Bacau Seria Biologie* 12(1): 50-56.
- <sup>120</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mircea V. DIUDEA, 2007. Chromatographic retention times of polychlorinated biphenyls: from structural information to property characterization. *International Journal of Molecular Sciences* 8(11): 1125-1157.
- <sup>121</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2008. Structure activity relationships of taxoids therein molecular descriptors family approach. *Archives of Medical Science* 4(1): 7-15.
- <sup>122</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2008. A structural modelling study on marine sediments toxicity. *Marine Drugs* 6(2): 372-388.
- <sup>123</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Violeta POPESCU, Sorana D. BOLBOACĂ, 2008. Toxicity caused by para-substituents of phenole on *tetrahymena pyriformis* and structure-activity relationships. *Electronic Journal of Biotechnology* 11(3): a9
- <sup>124</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2008. A structural informatics study on collagen. *Chemical Biology & Drug Design* 71(2): 173-179.
- <sup>125</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2008. Modelling analysis of amino acids hydrophobicity. *MATCH-communications in mathematical and in computer chemistry* 60(3): 1021-1032.
- <sup>126</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Monica M. MARTA, Carmen E. STOENOIU, Lorentz JĂNTSCHI, 2009. Molecular descriptors family on vertex cutting: relationships between acalazolamide structures and their inhibitory activity. *Applied Medical Informatics* 25(3-4): 65-74.
- <sup>127</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Radu E. SESTRĂȘ, 2010. Meta-heuristics on quantitative structure-activity relationships: study on polychlorinated biphenyls. *Journal of Molecular Modeling* 16(2): 377-386.
- <sup>128</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Radu E. SESTRĂȘ, 2010. A study of genetic algorithm evolution on the lipophilicity of polychlorinated biphenyls. *Chemistry & Biodiversity* 7(8): 1978-1989.
- <sup>129</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2008. Structure-property based model for alkanes boiling points. *International Journal of Pure and Applied Mathematics* 47(1): 23-30.
- <sup>130</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Monica M. MARTA, Lorentz JĂNTSCHI, 2010. Binding affinity of triphenyl acrylonitriles to estrogen receptors: quantitative structure-activity relationships. *Folia medica* 52(3): 37-45.
- <sup>131</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Elena M. PICĂ, Claudia V. CIMPOIU, Lorentz JĂNTSCHI, 2008. Statistical assessment of solvent mixtures models used for separation of biological active compounds. *Molecules* 13(8): 1617-1639.
- <sup>132</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Mircea V. DIUDEA, 2009. Subgraphs of pair vertices. *Journal of Mathematical Chemistry* 45(2): 364-371.
- <sup>133</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Cristina M. FURDUI, 2009. Characteristic and counting polynomials: modelling nonane isomers properties. *Molecular Simulation* 35(3): 220-227.
- <sup>134</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2009. Counting polynomials on regular iterative structures. *Applied Medical Informatics* 24(1-2): 67-95.
- <sup>135</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2009. Entropy due to fragmentation of dendrimers. *Surveys in Mathematics and its Applications* 4: 168-176.
- <sup>136</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, Radu E. SESTRĂȘ, 2011. Dependence between determination coefficient and number of regressors: a case study on retention times of mycotoxins. *Studia Universitatis Babeș-Bolyai. Series Chemia* LVI(1): 157-166.
- <sup>137</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2010. The relationship between energy calculations and boiling points of n-alkanes. *Studia Universitatis Babeș-Bolyai. Series Chemia* LV(4): 61-68.
- <sup>138</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2007. Triazines herbicidal assessed activity. *Studii si Cercetari Stiintifice Universitatea Bacau Seria Biologie* 12(1): 57-62.
- <sup>139</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2008. Modelling the property of compounds from structure: statistical

- methods for models validation. *Environmental Chemistry Letters* 6(3): 175-181.
- <sup>140</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Carmen E. STOENOIU, Sorana D. BOLBOACĂ, 2008. A formula for vertex cuts in b-trees. *International Journal of Pure and Applied Mathematics* 47(1): 17-22.
- <sup>141</sup> Carmen E. STOENOIU, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2008. Model formulation & interpretation - from experiment to theory. *International Journal of Pure and Applied Mathematics* 47(1): 9-16.
- <sup>142</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2008. Informational entropy of b-ary trees after a vertex cut. *Entropy* 10(4): 576-588.
- <sup>143</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2009. Comparison of QSAR performances on carboquinone derivatives. *TheScientificWorldJOURNAL* 9(10): 1148-1166.
- <sup>144</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2011. Predictivity approach for quantitative structure-property models. Application for blood-brain barrier permeation of diverse drug-like compounds. *International Journal of Molecular Sciences* 12(7): 4348-4364.
- <sup>145</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2013. The effect of leverage and influential on structure-activity relationships. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* 16(4): 288-297.
- <sup>146</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2013. Quantitative structure-activity relationships: linear regression modelling and validation strategies by example. *Biomath* 2(1): a1309089 (11p).
- <sup>147</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2010. Diagnostic of a QSPR model: aqueous solubility of drug-like compounds. *Studia Universitatis Babes-Bolyai. Series Chemia LV*(4): 69-76.
- <sup>148</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2014. Sensitivity, specificity, and accuracy of predictive models on phenols toxicity. *Journal of Computational Science* 5(3): 345-350.
- <sup>149</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela L. UNGUREȘAN, 2001. Physical chemistry. Molecular kinetic and dynamic (in Romanian). Cluj-Napoca: Mediamira, 159 p.
- <sup>150</sup> Elena M. PICĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 1999. Simulation of diffusion equation. *Acta Tehnica Napocensis. Series Applied Mathematics and Mechanics* 42(II): 47-54.
- <sup>151</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Elena M. PICĂ, 2003. Numerical simulation of concurrent diffusion and reaction. *Annals of West University of Timișoara. Series Chemistry* 12(3): 1107-1112
- <sup>152</sup> Ronald A. FISHER, 1922. On the Mathematical Foundations of Theoretical Statistics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 222: 309-368.
- <sup>153</sup> Nicholas METROPOLIS, Stanislaw ULAM, 1949. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association* 44(247):335-341.
- <sup>154</sup> Howard SANDERS. 1968. Marine Benthic Diversity: A Comparative Study. *The American Naturalist* 102(925): 243-283.
- <sup>155</sup> Ronald A. FISHER, 1912. On an Absolute Criterion for Fitting Frequency Curves. *Messenger of Mathematics* 41:155-160.
- <sup>156</sup> Joseph L. LAGRANGE, 1811. *Analytical mechanics* (in French). Paris: Courcier.
- <sup>157</sup> Leonhard EULER, 1781. Observations in harmonic progress (in Latin). *Commentarii academiae scientiarum Petropolitanae* 7: 150-161.
- <sup>158</sup> Leonhard EULER, 1781. Memorable numbers, in harmonic progression sums, natural occurring (in Latin). *Acta academiae scientiarum Petropolitanae* II: 45-75.
- <sup>159</sup> Ludwig BOLTZMANN, 1868. Studies on the balance of kinetic energy between moving material points (in German). *Wiener Berichte* 58: 517-560.
- <sup>160</sup> James STIRLING, 1730. *Differential Methods* (in Latin). London: Bowyer.
- <sup>161</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2014. First order derivatives of thermodynamic functions under assumption of no chemical changes revisited. *Journal of Computational Science* 5(4): 597-602.
- <sup>162</sup> Johannes D. van der WAALS, 1873. On the continuity of the gas and liquid state (In Dutch). PhD Thesis, Leiden University, The Netherlands.
- <sup>163</sup> Andrew NOBLE, Frederick A. ABEL, 1875. Researches on explosives. Fired gunpowder. *Phil Trans Roy Soc Lond* 165: 49-155.
- <sup>164</sup> Otto REDLICH, Joseph N. S. KWONG, 1949. On The Thermodynamics of Solutions. *Chemical Reviews* 44(1): 233-244.
- <sup>165</sup> Marcellin BERTHELOT, 1879. Essay on mechanical chemistry founded on thermo chemistry (In French). Paris: Dunod.
- <sup>166</sup> Rudolf CLAUSIUS, 1879. The mechanical theory of heat. London, Macmillan.
- <sup>167</sup> Alfred WOHL, 1914. Investigation of the condition equation (In German). *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (Leipzig) 87: 1-39.
- <sup>168</sup> Robert C. REID, John M. PRAUSNITZ, Bruce E. POLING, 1987. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill: New York.
- <sup>169</sup> Henry V. KEHIAIAN, 2009. Virial Coefficients of Selected Gases. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. Lide DR). 89(6): 27-35.
- <sup>170</sup> Wolfgang J. WAGNER, Johannes EWERS, Robert SCHMIDT, 1984. An equation of state for oxygen vapour - second and third virial coefficients. *Cryogenics* 24(1): 37-43.
- <sup>171</sup> Ioan SUCIU, Constantin COSMA, Mihai TODICĂ, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2008. Analysis of soil heavy metal pollution and pattern in central Transylvania. *International Journal of Molecular Sciences* 9(4): 434-453.

- <sup>172</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2002. Property investigations with an automat correlation routine and applications for a set of alloys. *Acta Tehnica Napocensis, series Machines Building, Materials* 45(1): 296-301.
- <sup>173</sup> Delia Maria GLIGOR, Lorentz JÄNTSCHI, 2005. Periodic system of elements database and its applications. *Oradea University Annals, Chemistry Fascicle* 12: 180-194.
- <sup>174</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2003. Physical chemistry. Chemical and instrumental analysis (in Romanian). Cluj-Napoca: AcademicDirect, 64 p.
- <sup>175</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorin HODIŞAN, Claudia CIMPOIU, Ionela CETERAŞ, 2005. Analysis of some steroids by tlc using optimum mobile phases. *Acta Universitatis Cibiniensis, Seria F Chemia* 8(1): 67-76.
- <sup>176</sup> Claudia CIMPOIU, Lorentz JÄNTSCHI, Teodor HODIŞAN, 1999. A new mathematical model for the optimization of the mobile phase composition in HPTLC and the comparison with other models. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 22(10): 1429-1441
- <sup>177</sup> Claudia V. CIMPOIU, Lorentz JÄNTSCHI, Teodor HODIŞAN, 1998. A new method for mobile phase optimization in high-performance thin-layer chromatography (HPTLC). *Journal of Planar Chromatography - Modern TLC* 11: 191-194.
- <sup>178</sup> Carmen E. STOENOIU, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2006. Mobile phase optimization method for steroids separation. *Applied Medical Informatics* 18(1-2): 17-24.
- <sup>179</sup> Liana T. MARTA, Ion G. DEAC, Victor FRUTH, Maria ZAHARESCU, Lorentz JÄNTSCHI, 2000. High-Tc superconducting materials. Comparative study: coprecipitation vs solid state phase preparation. *Second International Conference on Powder Metallurgy* 2: 627-632.
- <sup>180</sup> Liana T. MARTA, Ion G. DEAC, Victor FRUTH, Maria ZAHARESCU, Lorentz JÄNTSCHI, 2000. High-Tc superconducting materials. The influence of Pb addition on the tc and magnetic properties. *Second International Conference on Powder Metallurgy* 2: 633-636.
- <sup>181</sup> Mihaela L. UNGUREŞAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2003. Modeling of statistical kinetics fast redox reactions data. *Annals of West University of Timişoara, Series Chemistry* 12(3): 285-292.
- <sup>182</sup> Cornelia NICOARĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2011. Kinetic study of *saccharomyces pastorianus* (carlsbergensis) multiplication, *Bulletin UASVM Cluj-Napoca. Animal sciences and Biotechnology* 68(1-2): 362-367.
- <sup>183</sup> Mihaela L. UNGUREŞAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2003. Biochemical processes modeling. *International Conference on Materials Science and Engineering BRAMAT Proceedings* 2003(4): 434-441.
- <sup>184</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Elena M. PICĂ, 2002. Numerical kinetic chemistry. *International Conference on Quality Control, Automation and Robotics Proceedings* 2002(1): 263-268.
- <sup>185</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Elena Maria PICĂ, 2003. New approach of well known oscilating reaction models. *Annals of West University of Timisoara. Series Chemistry* 12(3): 1169-1176.
- <sup>186</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2003. Kinetic biochemistry. *Leonardo Journal of Sciences* 2(2): 1-40.
- <sup>187</sup> Giorgio G. BOMBI, Carlo MACCÀ, 1990. Titrations of monoprotic acids with sodium hydroxide contaminated by sodium carbonate. *Journal of Chemical Education* 67 (12): 1072-1072.
- <sup>188</sup> Calvin A. BUEHLER, 1922. The oxidation of lactose, glucose, and galactose by means of neutral and alkaline potassium permanganate. PhD Thesis in Chemistry (Advisor: Prof. Dr. Lloyd W. EVANS). Columbus: The Ohio State University.
- <sup>189</sup> Hermann von FEHLING, 1849. The quantitative determination of sugar and starch by means of copper sulfate (in German). *Annalen der Chemie und Pharmacie* 72(1): 106-113.
- <sup>190</sup> Elena M. PICĂ, Mihaela L. UNGUREŞAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2004. Amperometric sensors for the analysis of the oxygen content. *Acta Tehnica Napocensis, series Machines Building, Materials* 47: 91-98.
- <sup>191</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Horea I. NAŞCU, 2002. Numerical description of titration. *International Conference on Quality Control, Automation and Robotics Proceedings* 2002(1): 259-262.
- <sup>192</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2003. Metrology and monitoring of environment (in Romanian). Cluj-Napoca: Amici, 148 p.
- <sup>193</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2002. Chemical and instrumental analysis (in Romanian). Cluj-Napoca: UTPres, 138 p.
- <sup>194</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2007. Acid - base titration simulator. Online software available at URL: <http://l.academicdirect.org/Education/Training/titration/>
- <sup>195</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Horea I. NAŞCU, 2002. Free software development. 3. Numerical description of soft acid with soft base titration, *Leonardo Journal of Sciences* 1(1): 53-68.
- <sup>196</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Delia GLIGOR, Mihaela L. UNGUREŞAN, 2003. Acid-base titration numerical simulator. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Physics XLVIII(1SI)*: 278-284.
- <sup>197</sup> Mugur C. BĂLAN, Mihai DAMIAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2008. Solar radiation monitoring system. *Proceedings of the 36-th international symposium on agricultural engineering: Actual Tasks on Agricultural Engineering Proceedings* 36: 507-517.
- <sup>198</sup> Mugur C. BALAN, Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mihai DAMIAN, 2010. Thermal solar collector behaviour in Romania. *Polish Journal of Environmental Studies* 19(1): 231-241.
- <sup>199</sup> Mugur C. BĂLAN, Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Monica ŞTEFU, Radu E. SESTRAS, 2009. Weather monitoring setup and analysis of air, soil and leaf parameters. *Bulletin UASVM Cluj-Napoca. Horticulture* 66(2): 672-679.
- <sup>200</sup> Mugur C. BĂLAN, Mihai DAMIAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2008. Preliminary results on design and implementation of a solar radiation monitoring system. *Sensors* 8(2): 963-978.
- <sup>201</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2011. Inference in meteorological data taken from January 8, 2011 at three different locations. *MACRo 2011 Proceedings of the 3rd International Conference on Recent Achievements in Mechatronics, Automation,*

- Computer Science and Robotics 2011: 239-247.
- <sup>202</sup> Mugur C. BĂLAN, Tudor P. TODORAN, Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2013. Assessments about soil temperature variation under censored data and importance for geothermal energy applications. Illustration with Romanian data. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 5(4): a041809 (13p).
- <sup>203</sup> Ferenc GÁSPÁR, Mugur C. BALAN, Lorentz JĂNTSCHI, Victor ROS, 2012. Evaluation of global solar radiation received by a spherical solar collector. *Bulletin UASVM Cluj-Napoca. Horticulture* 69(2): 128-135.
- <sup>204</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Mihaela L. UNGUREȘAN, 2001. Special chapters of chemistry for automatics (in Romanian), Cluj-Napoca: UTPres, 202 p.
- <sup>205</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Horea I. NAȘCU, 2009. Analytical and instrumental chemistry (in Romanian). Cluj-Napoca: AcademicPres, 250 p.
- <sup>206</sup> Horea I. NAȘCU, Lorentz JĂNTSCHI, 2006. Instrumental and analytical chemistry (in Romanian). Cluj-Napoca: AcademicDirect & AcademicPres, 320 p.
- <sup>207</sup> Elena M. PICĂ, Mihaela L. UNGUREȘAN, Lorentz JĂNTSCHI, 2004. Oxygen content analysis with current sensors. A&QT-R 2004 (THETA 14) 2004 IEEE-TTTC - International Conference on Automation, Quality and Testing, Robotics - Proceedings 2004(1): 471-472.
- <sup>208</sup> Dana VLASCICI, Stela PRUNEANU, Liliana OLENIC, Florina POGĂCEAN, Vasile OSTAFE, Vlad CHIRIAC, Elena M. PICĂ, Liviu C. BOLUNDUȚ, Luminița NICA, Eugenia FĂGĂDAR-COSMA, 2010. Manganese(III) porphyrin-based potentiometric sensors for diclofenac assay in pharmaceutical preparations. *Sensors* 10(10): 8850-8864.
- <sup>209</sup> Stela PRUNEANU, Florina POGĂCEAN, Camelia GROȘAN, Elena M. PICĂ, Liviu C. BOLUNDUȚ, Alexandru S. BIRIȘ, 2011. Electrochemical investigation of atenolol oxidation and detection by using a multicomponent nanostructural assembly of amino acids and gold nanoparticles. *Chemical Physics Letters* 504(1-3): 56-61.
- <sup>210</sup> Marius RADA, Liviu C. BOLUNDUȚ, Elena M. PICĂ, Mioara ZAGRAI, Simona RADA, Eugen CULEA, 2013. Mixed ionic-electronic conduction and electrochemical behavior of the lead and molybdenum ions in the lead-molybdate-germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 365: 105-111.
- <sup>211</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Mădălina A. VĂLEANU, Sorana D. BOLBOACĂ, 2006. Rapid programming of relational databases applications (in Romanian). Cluj-Napoca: AcademicDirect & AcademicPres, 233 p.
- <sup>212</sup> Monica ȘTEFU, Mihaela L. UNGUREȘAN, Lorentz JĂNTSCHI, 2002. Free software development. 2. Chemical database management. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 1(1): 69-76.
- <sup>213</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Mihaela L. UNGUREȘAN, 2003. Computer implementation of thermodynamic functions for using in the labs. *International Conference on Materials Science and Engineering BRAMAT Proceedings* 2003(3): 131-136.
- <sup>214</sup> Dan ILINA, Monica Palaghia FODOR, Lorentz JĂNTSCHI, 2007. The control of the infrastructure of the rural water wells in the plain area. *Bulletin UASVM Cluj-Napoca. Horticulture* 64(1-2): 628-633.
- <sup>215</sup> Vlad DOBRA, Lorentz JĂNTSCHI, Tudor TODORAN, Gabriela BĂLAN, 2010. Comparative analysis of climatic parameters measured in two different locations. *Automation in Production Planning and Manufacturing* 11: 246-249.
- <sup>216</sup> Lorentz JĂNTSCHI, 2003. Microbiology and toxicology. *Phytochemistry studies* (in Romanian). Cluj-Napoca: Amici, 183 p.
- <sup>217</sup> Lorentz JĂNTSCHI, 2005. Microbiology and toxicology and phytochemistry studies (in Romanian). Cluj-Napoca: AcademicDirect, 75 p.
- <sup>218</sup> Mihaela L. UNGUREȘAN, Elena M. PICĂ, Lorentz JĂNTSCHI, 2005. Desulphurisation of waste gases from the industrial processes. *International Conference on Materials Science and Engineering BRAMAT Proceedings* 2005: 280-286.
- <sup>219</sup> Vlad T. DOBRA, Mugur C. BĂLAN, Lorentz JĂNTSCHI, 2011. Semi-quantitative calibration of PortaLibs 2000 for magnesium. *MACRo 2011 Proceedings of the 3rd International Conference on Recent Achievements in Mechatronics, Automation, Computer Science and Robotics* 2011: 163-174.
- <sup>220</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorin HODIȘAN, Claudia V. CIMPOIU, Anamaria D. HOSU, Eugen DARVASI, Teodor HODIȘAN, 2007. Modeling of thin-layer chromatographic separation of androstane isomers. *JPC - Journal of Planar Chromatography - Modern TLC* 20(2): 91-94.
- <sup>221</sup> Radu E. SESTRAS, Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2012. Quantum mechanics study on a series of steroids relating separation with structure. *JPC - Journal of Planar Chromatography - Modern TLC* 25(6): 528-533.
- <sup>222</sup> Mircea V. DIUDEA, Ivan GUTMAN, Lorentz JĂNTSCHI, 2001. Molecular topology. *Huntington: Nova Science*, 332 p.
- <sup>223</sup> Mircea V. DIUDEA, Lorentz JĂNTSCHI, Ljupco PEJOV, 2002. Topological substituent descriptors. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 1(1): 1-18.
- <sup>224</sup> Lorentz JĂNTSCHI, 2004. MDF - a new QSAR/QSPR molecular descriptors family. *Leonardo Journal of Sciences* 3(4): 68-85.
- <sup>225</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2007. Structure-activity relationships on the molecular descriptors family project at the end. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 6(11): 163-180.
- <sup>226</sup> Lorentz JĂNTSCHI, 2007. Characteristic and counting polynomials of nonane isomers, Cluj-Napoca: AcademicDirect, 101p.
- <sup>227</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Carmen E. STOENOIU, Sorana D. BOLBOACĂ, 2008. A formula for vertex cuts in b-trees. *International Journal of Pure and Applied Mathematics* 47(1): 17-22.
- <sup>228</sup> Lorentz JĂNTSCHI, Mircea V. DIUDEA, 2009. Subgraphs of pair vertices. *Journal of Mathematical Chemistry* 45(2): 364-371.

- <sup>229</sup> Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2010. From molecular structure to molecular design through the molecular descriptors family methodology. In: QSPR-QSAR studies on desired properties for drug design (ed.: Eduardo A. CASTRO), Kerala: Research Signpost, p. 117-166.
- <sup>230</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2011. Computer assisted geometry optimization for in silico modeling. *Applied Medical Informatics* 29(3): 11-18.
- <sup>231</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mircea V. DIUDEA, 2013. Molecular design and QSARs with molecular descriptors family. *Current Computer-Aided Drug Design* 9(2): 195-205.
- <sup>232</sup> United States Environmental Protection Agency, 2006. Voluntary Estuary Monitoring Manual. Chapter 11: pH and Alkalinity. Washington.
- <sup>233</sup> United States Environmental Protection Agency, 2002. Permeation and Leaching. Office of Ground Water and Drinking Water. Distribution System Issue Paper. Washington.
- <sup>234</sup> Kathryn M. DOCHERTY, Katherine C. YOUNG, Patricia A. MAURICE, Scott D. BRIDGHAM, 2006. Dissolved organic matter concentration and quality influences upon structure and function of freshwater microbial communities. *Microbial Ecology* 52(3): 378-388.
- <sup>235</sup> European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, 1995. Technical Report 63: Reproductive and general toxicology of some inorganic borates and risk assessment for human beings. Brussels.
- <sup>236</sup> United States Environmental Protection Agency, 2013. EPA- 820-F-13-013: Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Ammonia - Freshwater. Washington.
- <sup>237</sup> Burke W. PHIPPEN, 2008. Ambient water quality guidelines for Iron. Ministry of Environment Province of British Columbia. Victoria.
- <sup>238</sup> Canadian Ministry of Environment and Parks, 1988. Water Quality: Water Quality Criteria for Aluminum. Quebec.
- <sup>239</sup> Canadian Council of Ministers of the Environment, 2004. Phosphorus: Canadian guidance framework for the management of freshwater systems. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Quebec.
- <sup>240</sup> United States National Research Council, 1972. Water quality criteria, 1972 : a report of the Committee on Water Quality Criteria. Environmental Protection Agency. Washington.
- <sup>241</sup> United States Environmental Protection Agency, 1994. EPA-823-B-94-001: Use of water-effect ratio in water quality standards. Office science and technology. Washington.
- <sup>242</sup> Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1984. EIFAC Technical paper 45: Water quality criteria for European freshwater fish. Report on Nickel and freshwater fish. Rome.
- <sup>243</sup> World Health Organization, 1992. Environmental Health Criteria 134 - Cadmium. International Programme on Chemical Safety. Geneva.
- <sup>244</sup> United States Environmental Protection Agency, 1980. EPA-440-5-80-057: Ambient water quality criteria for lead. Office of water regulations and standards criteria and standards division. Washington.
- <sup>245</sup> World Health Organization, 1996. Guidelines for drinking-water quality. 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva.
- <sup>246</sup> United States Department of Interior, 1998. Guidelines for interpretation of the biological effects of selected constituents in biota, water, and sediment: Zinc. National Irrigation Water Quality Program: Information report no. 3.
- <sup>247</sup> Constantin COSMA, Ioan SUCIU, Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2008. Ion-molecule reactions and chemical composition of emanated gases from Herculan spa geothermal sources. *International Journal of Molecular Sciences* 9(6): 1024-1033.
- <sup>248</sup> Alec S. WATSON, 1994. Nickel alloy plating. ASM Handbook. Volume 5: Surface engineering. Novelty: ASM International.
- <sup>249</sup> James A. KADUK, Shiyu PEI, 1995. The crystal structure of hydrated sodium aluminate,  $\text{NaAlO}_2 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$ , and its dehydration product. *Journal of Solid State Chemistry* 115(1): 126-139.
- <sup>250</sup> Mark R. ROBISON, 2014. Modeling and experimental validation of electroplating deposit distributions in copper sulfate solutions. MSc Thesis. Department of Metallurgical Engineering. The University of Utah.
- <sup>251</sup> Costel SÂRBU, Lorentz JÄNTSCHI, 1998. Statistic validation and evaluation of analytical methods by comparative studies. I. Validation of analytical methods using regression analysis (in Romanian). *Revista de Chimie* 49(1): 19-24
- <sup>252</sup> Horea I. NASCU, Lorentz JÄNTSCHI, Teodor HODIȘAN, Claudia CIMPOIU, Gabriela CÂMPAN, 1999. Some applications of statistics in analytical chemistry. *Reviews in Analytical Chemistry* XVIII(6): 409-456.
- <sup>253</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2002. Free software development. 1. Fitting statistical regressions. *Leonardo Journal of Sciences* 1(1): 31-52.
- <sup>254</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela L. UNGUREȘAN, 2001. Parallel processing of statistical data. C++ applications. Oradea University Annals, Mathematics Fascicle VIII: 105-112.
- <sup>255</sup> Elena M. PICĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2003. Case study of coals Farcasesti area. 1. Dependencies excluding fixed carbon determinations. *Annals of West University of Timișoara, Series Chemistry* 12(3): 1127-1136.
- <sup>256</sup> Elena M. PICĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2003. Case study of coals Farcasesti area. 2. Dependencies including fixed carbon determinations. *Annals of West University of Timișoara, Series Chemistry* 12(3): 1137-1144.
- <sup>257</sup> Lorentz JÄNTSCHI, Mircea V. DIUDEA, 2003. Data mining. 1. Glycine content estimation from activity coefficients measurement. *Leonardo Journal of Sciences* 2(2): 53-63.
- <sup>258</sup> Lorentz JÄNTSCHI, 2004. Delphi client - server implementation of multiple linear regression findings: a QSAR/QSPR application. *Applied Medical Informatics* 15(3-4): 48-55.



- 259 Lorentz JÄNTSCHI, 2004. QSPR on estimating of polychlorinated biphenyls relative response factor using molecular descriptors family. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 3(5): 67-84.
- 260 Lorentz JÄNTSCHI, 2004. Water activated carbon organics adsorption structure - property relationships. *Leonardo Journal of Sciences* 3(5): 63-73.
- 261 Sorana D. BOLBOACĂ, Ștefan ȚIGAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2006. Molecular descriptors family on structure-activity relationships on anti-HIV-1 potencies of HEPTA and TIBO derivatives. *Integrating Biomedical Information: From eCell to ePatient Proceedings 2006*: 110-114.
- 262 Lorentz JÄNTSCHI, Gabriel KATONA, Mircea V. DIUDEA, 2000. Modeling molecular properties by Cluj indices. *Commun. Math. Comput. Chem. (MATCH)* 41: 151-188.
- 263 Lorentz JÄNTSCHI, Simona MURESAN, Mircea V. DIUDEA, 2000. Modeling molar refraction and chromatographic retention by Szeged indices. *Studia Universitatis Babes-Bolyai. Series Chemia XLV(1-2)*: 313-318.
- 264 Oleg URSU, Marinela DON, Gabriel KATONA, Lorentz JÄNTSCHI, Mircea V. DIUDEA, 2004. QSAR study on dipeptide ace inhibitors. *Carpathian Journal of Mathematics* 20(2): 275-280.
- 265 Lorentz JÄNTSCHI, 2002. Automat server side processing of statistical data. *UNITECH'02 International Scientific Conference Proceedings 2002*: 185-189.
- 266 Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela UNGURESAN, 2002. Correlations and regressions with MathLab. *International Conference on Quality Control, Automation and Robotics Proceedings* 1:194-199.
- 267 Lorentz JÄNTSCHI, Elena ZAHARIEVA-STOYANOVA, 2003. MathLab as tool for process modeling. *International Conference on Materials Science and Engineering BRAMAT Proceedings 2003(3)*: 137-142.
- 268 CPSC (U.S. Consumer Safety Product Commission), 2006. Publication No. 390: School chemistry laboratory safety guide. Department of Health and Human Services. Centers for Disease Control and Prevention. National Institute for Occupational Safety and Health. Bethesda: NIOSH. URL: [www.cpsc.gov](http://www.cpsc.gov).
- 269 For update, please consult Romanian Official Gazette, URL: <http://monitoruloficial.ro/>
- 270 Horea I. NAȘCU, Lorentz JÄNTSCHI, 2004. Multiple choice examination system 1. Database design and implementation for general chemistry. *Leonardo Journal of Sciences* 3(5): 18-33.
- 271 Horea I. NASCU, Lorentz JÄNTSCHI, 2004. Multiple choice examination system 2. Online quizzes for general chemistry. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 3(5): 26-36.
- 272 Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2006. Auto-calibrated online evaluation: database design and implementation. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 5(9): 179-192.
- 273 Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2006. Computer aided system for student's knowledge assessment. *10th World Multi-Conference on Systemics, Cybernetics and Informatics 2006(1)*: 97-101.
- 274 Lorentz JÄNTSCHI, Carmen E. STOENOIU, Sorana D. BOLBOACĂ, 2007. Linking assessment to e-learning in microbiology and toxicology for undergraduate students. *EUROCON, 2007. The International Conference on "Computer as a Tool" Proceedings 2007*: 2447-2452.
- 275 Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2007. Computer-based testing on physical chemistry topic: a case study. *International Journal of Education and Development using Information and Communication Technology* 3(1): a242.
- 276 Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Monica M. MARTA, Alexandru LASZLO, 2008. E-learning and e-evaluation: a case study. *HSI, 2008. Conference on Human System Interaction Proceedings #4-KF-003247*.