



**UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI**

**FACULTATEA DE CHIMIE**

**ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE**

***Rolul metalelor cu valență variabilă în mecanismul  
reacțional al sistemelor chimice cu autoorganizare***

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**Conducători de doctorat:**

**Prof. univ. dr. BOURCEANU Gelu**

**Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași**

**Acad. prof. DUCA Gheorghe**

**Academia de Științe a Moldovei**

**Student-doctorand:**

**Chimist**

**Ungureanu Iurie**

**2018**

## **Mulțumiri**

Exprim cele mai sincere mulțumiri d-lui conducător de doctorat, prof. univ. dr. Gelu Bourceanu, pentru îndrumarea științifică și susținere morală, pe care mi le-a acordat la elaborarea tezei de doctorat și formarea mea profesională.

Mulțumesc d-lui academician prof. Gheorghe Duca de la Academia de Științe a Republicii Moldova pentru acceptarea de a-mi fi cel de-al doilea conducător științific.

Mulțumesc d-lui conf. dr. Ionel Humelnicu pentru primirea călduroasă și amabilitatea sa de a-mi permite să lucrez în laboratorul de Spectroscopie de la colectivul de Chimie fizică.

De asemenea, aduc multe mulțumiri d-lui director al Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, dr. Anton Airinei, pentru acordul dat pentru a realiza foarte multe experimente în laboratorul de Spectroscopie UV-VIS al institutului.

Multe mulțumiri d-nei lector dr. Maria Ignat care m-a ajutat la realizarea unor spectre în laboratorul de la Chimia materialelor de la Facultatea de Chimie.

Multe mulțumiri trei chimiste, Ana Stan, cu care am efectuat multe experimente în laboratorul de spectroscopie UV-VIS de la colectivul de chimie fizică.

Nu în ultimul rând, îmi exprim profunda mea recunoștință, d-lui prof. dr. Guy Schmitz de la Universitatea Liberă din Bruxelles, pentru o excelentă colaborare științifică pe parcursul a trei ani (2014-2017).

## CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b> .....	4
<b>PARTEA I</b> <i>Partea teoretică</i> .....	6
<b>I. CINETICA REACȚIILOR ÎN SISTEME CHIMICE COMPLEXE</b> .....	7
<b>I.1. Rețea de reacții și mecanismul reacțional</b> .....	7
<b>I.2. Reacții chimice liniar independente</b> .....	7
<b>I.2.1. Obținerea matricei stoechiometrice</b> .....	8
<b>II. CINETICA REACȚIILOR CHIMICE ÎN SOLUȚIE</b> .....	10
<b>III. SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ÎN UV-VIS</b> .....	15
<b>III.1. Metoda punctului izobestic</b> .....	17
<b>III.2. Metoda Ostromisslensky-Job</b> .....	19
<b>IV. REACȚII OSCILANTE</b> .....	22
<b>IV.1. Reacția Dushman</b> .....	22
<b>IV.2. Reacția Bray – Liebafsky</b> .....	23
<b>IV.3. Reacția Briggs – Rauscher</b> .....	27
<b>BIBLIOGRAFIE</b> .....	28
<b>PARTEA II</b> <i>Partea experimentală</i> .....	31
<b>SCOPUL ȘI MOTIVAȚIA LUCRĂRII DE DOCTORAT</b> .....	32
<b>V. EFECTUL Ce(III) ȘI Mn(II) ASUPRA REACȚIEI DUSHMAN</b> .....	33
<b>V.1. Studiul spectral al reacției Dushman prin spectroscopie UV-VIS</b> .....	33
<b>V.2. Evoluția temporală a reacției Dushman în absența și în prezența ionilor metalici <math>Ce^{3+}</math> și <math>Mn^{2+}</math> în exces de KI</b> .....	41
<b>V.3. Studiul sistemului <math>Me^{z+} - IO_3^-</math></b> .....	48
<b>V.3.1. Metoda punctului izobestic aplicată sistemului <math>Me^{z+} - IO_3^-</math></b> .....	48
<b>V.3.2. Metoda Ostromisslensky – Job aplicată sistemului <math>Ce^{3+} - IO_3^-</math></b> .....	56
<b>V.4. Studiul sistemului <math>Ce^{3+}</math> și <math>I^-</math></b> .....	57
<b>V.5. Studiul sistemului <math>Ce^{3+}</math> și <math>I_2</math></b> .....	57
<b>V.6. Studiul sistemului <math>Ce^{3+}</math> și <math>I_3^-</math></b> .....	59
<b>V.7. Efectul tăriei ionice asupra absorbantelor în reacția Dushman</b> .....	64
<b>V.8. Un model pentru reacția Briggs - Rauscher</b> .....	70
<b>CONCLUZII</b> .....	77
<b>BIBLIOGRAFIE</b> .....	79
<b>ANEXĂ</b>	

## INTRODUCERE

Departa de echilibru termodinamic, în domeniul nelinier al termodinamicii, sistemele chimice complexe, electrochimice sau chiar hidrodinamice sunt capabile de a se restructura realizând tranziția de la o stare de dezordine la o stare de ordine temporală sau spațio-temporală sau chiar spațială, dacă dinamica de evoluție este puternic neliniară. În cazul sistemelor chimice dinamica este neliniară dacă în membrul drept al ecuațiilor diferențiale apar termeni de ordinul doi, așa cum este redat în ecuația diferențială de mai jos:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_i, x_i^2, x_i x_j, \dots \lambda.)$$

În această ecuație termenii de ordinul doi,  $x_i^2, x_i x_j$ , exprimă neliniaritatea în dinamica de evoluție și redau ciocnirile bimoleculare, iar  $\lambda$  reprezintă forțele termodinamice, sau parametrii de constrângere, ce acționează pe frontieră sistemul. În cazul sistemelor chimice, concentrațiile reactanților joacă rolul de forte termodinamice.

Această lucrare ce constituie teza mea de doctorat are două părți:

**Prima parte** este partea teoretică, ce cuprinde date din literatura de specialitate și anume:

- studiul evoluției sistemului reactant prin metode spectrale,
- metode spectrale de identificare a complexilor ce s-ar forma în urma unor reacții dintre ionii metalici și speciile chimice din sistemul chimic,
- tăria ionică,
- cinetica reacțiilor ionice.

Aspectele teoretice tratate în această prima parte au fost aplicate în interpretarea și prelucrarea datelor experimentale, din partea a doua, ce constituie contribuțiile mele personale.

**Partea a doua**, este partea originală, care a fost realizată în cea mai mare parte pe baza datelor experimentale dar și prin prelucrarea teoretică a acestor date cu ajutorul unor programe de integrare numerică a ecuațiilor diferențiale ce redau evoluția temporală a speciilor chimice intermediare din sistem.

Lucrarea își propune să aducă noi contribuții la mecanismul reacțional al reacției oscilante Briggs-Rauscher. În acest scop reacția oscilantă a fost studiată pe subsisteme. Unul dintre subsisteme a fost și reacția Dushman pe care am studiat-o detaliat, experimental, prin spectroscopie UV-VIS.

Partea experimentală a fost realizată în laboratoarele de spectroscopie de la Chimie fizică, Chimie organică și Chimia materialelor de la Facultatea de Chimie a Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași și Laboratorul de Spectroscopie UV-VIS de la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași.

Pe baza datelor experimentale s-a putut dovedi că diminuarea absorbanței, datorită formării speciilor  $I_2$  și  $I_3^-$  în reacția Dushman, nu se datorează formării ionilor complecși de forma  $Me^{Z+}X^-$ , unde  $X^-$  reprezintă:  $IO_3^-, I^-, I_3^-, I_2^-$  ci datorită tăriei ionice și a unor reacții ionice din interiorul sistemului chimic.

De asemenea, luând în considerație rezultatele experimentale, s-a propus un nou model pentru reacția oscilantă, cu autoorganizare, Briggs – Rauscher

## PARTEA II

### Partea experimentală

#### Reactivii chimici și aparatura spectrală

Pentru realizarea experimentelor din această teză s-au folosit următorii reactivi:

$KIO_3$ ;  $KI$ ;  $MnSO_4 \cdot H_2O$  (PROLABO);

$I_2$ ;  $HClO_4$  (MERK).

$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (ALDRICH);

Soluțiile au fost preparate cu apă obținută cu ajutorul unui aparat,

MILI-Q, Integral System, cu caracteristica 18,2 M $\Omega$ .cm.

#### Aparatele spectrale :

*Spectrophotometer* **U-2001; HITACHI** de la Laboratorul de Spectroscopie, grupul de chimie fizică, Facultatea de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași.

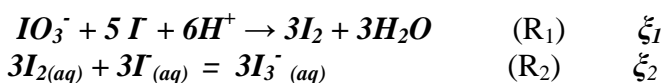
*Spectrophotometer* **SPECORD 200, ANALYTIK JENA**, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași.

*Spectrophotometer* **SHIMADZU 2401**, grupul de chimia materialelor, Facultatea de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

S-au utilizat mai multe spectrofotometre deoarece s-au realizat peste 600 de spectre în vederea elucidării naturii fenomenelor cercetate! Din acest motiv niciun laborator nu putea să afecteze așa de mult timp continuu.

### SCOPUL ȘI MOTIVAȚIA LUCRĂRII DE DOCTORAT

Reacția Dushman [1,2]:



pe care o vom studia în această lucrare, poate fi considerată ca un subsistem al reacției oscilante Briggs-Rauscher,  $\{ IO_3^-, H_2O_2, H^+, Me^{z+}, MA \}$  [3-14] și, mai precis, a reacției Bray-Liebhafsky  $\{ IO_3^-, H_2O_2, H^+ \}$  care, așa cum se observă, la rândul ei, poate fi considerată ca un subsistem al sistemului Briggs-Rauscher [15-23]. Așa cum se observă, în sistemul oscilant Briggs-Rauscher, se găsește și ionul metalic cu valența variabilă,  $Me^{z+}/Me^{(z+1)}$ .

S-a studiat influența ionilor metalici,  $Ce^{3+}$  și  $Mn^{2+}$ , asupra reacției Dushman pentru a elucidă rolul acestor ioni în această reacție și implicit asupra mecanismului reacției Briggs-Rauscher pe care-l analizăm în ultima parte a acestei lucrări. Pe baza rezultatelor obținute vom da un model reacțional modificat pentru reacția oscilantă Briggs-Rauscher.

## V. EFECTUL Ce(III) ȘI Mn(II) ASUPRA REACȚIEI DUSHMAN

În această prima parte a lucrării noi ne-am propus să studiem influența ionilor metalici  $Ce^{3+}$  și  $Mn^{2+}$  asupra absorbăței datorată speciilor  $I_2$  și  $I_3^-$  cât și posibilitatea de formare a ionilor complecși de forma  $Me^{z+}X^-$ , unde  $X^-$  reprezintă:  $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $I_2$ ,  $I_3^-$ .

### V.1. Studiul spectral al reacției Dushman prin spectroscopie UV-VIS.

Pentru a realiza experimentele necesare s-au utilizat următorii reactivi:

$KIO_3$ ;  $KI$ ;  $MnSO_4 \cdot H_2O$  (PROLABO);

$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (ALDRICH);

$I_2$ ,  $HClO_4$  (MERK).

Concentrațiile inițiale ale soluțiilor:  $IO_3^-$ ,  $H^+$  și  $Me^{z+}$  în reactor sunt aceleași care au fost folosite pentru studiul reacției oscilante Briggs-Rauscher, adică:

$$[IO_3^-] = 4,4 \times 10^{-2} M;$$

$$[HClO_4] = 5,3 \times 10^{-2} M;$$

$$[Me^{z+}] = 8,0 \times 10^{-3} M [29 - 32, 43].$$

Trei solutii de concentrații diferite cu ioni de  $Me^{z+}$  au fost utilizate în lucru:

$$[Me^{z+}] = 0,032M;$$

$$[Me^{z+}] = 0,032M/10;$$

$$[Me^{z+}] = 0,032M/100;$$

În cuva spectrofotometrului s-au introdus volumele soluțiilor în următoarea ordine:

$$(1) 0,8mL IO_3^- + 0,8mL H_2O + 0,8 mL H^+ + 0,8 mL I^-$$

$$(2) 0,8mL IO_3^- + 0,8mL mL Me^{z+} (0,032) + 0,8 mL H^+ + 0,8 mL I^-$$

$$(3) 0,8mL IO_3^- + 0,8mL mL Me^{z+} (0,0032) + 0,8 mL H^+ + 0,8 mL I^-$$

$$(4) 0,8mL IO_3^- + 0,8mL mL Me^{z+} (0,00032) + 0,8 mL H^+ + 0,8 mL I^-$$

În acest caz, concentrațiile inițiale în cuvă, la  $t = 0$ , sunt:

$$[IO_3^-]_0 = 5,8666 \times 10^{-4} M \times (0,8/3,2) = 1,4666 \times 10^{-4} M;$$

$$[I^-]_0 = 2,9333 \times 10^{-3} M \times (0,8/3,2) = 7,3332 \times 10^{-4} M;$$

$$[H^+]_0 = 4,24 \times 10^{-3} M \times (0,8/3,2) = 1,06 \times 10^{-3} M;$$

$$[Me^{z+}]_0 = 0,032M \times (0,8/3,2) = 8,0 \times 10^{-3} M; \text{ și respectiv:}$$

$$[Me^{z+}]_0 = 8,0 \times 10^{-4} M; [Me^{z+}]_0 = 8 \times 10^{-5} M.$$

S-a studiat dinamica reacției Dushman în prezența și în absența ionilor de  $Ce^{3+}$ , figura 5.1 și 5.2, și a ionilor de  $Mn^{2+}$ , figura 5.3 și 5.4, în funcție de timp, în intervalul 0-800 secunde, la lungimea de undă  $\lambda = 351nm$  și  $\lambda = 460nm$ . La aceste lungimi de undă coeficienții molari de extincție,  $\epsilon$ , pentru  $I_3^-$  și  $I_2$  sunt:

$\epsilon(I_3^-, 351 nm) = 26 400$ , respectiv:  $\epsilon(I_2, 351 nm) = 18$  și  $\epsilon(I_3^-, 460 nm) = 746$ , respectiv

$$\epsilon(I_2, 460 nm) = 975 [39-43].$$

În figura 5.1 sunt prezentate evoluțiile temporale ale absorbățelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de  $Ce^{3+}$  pentru reacția Dushman, absorbăță = f(timp), la  $\lambda = 351 nm$ .

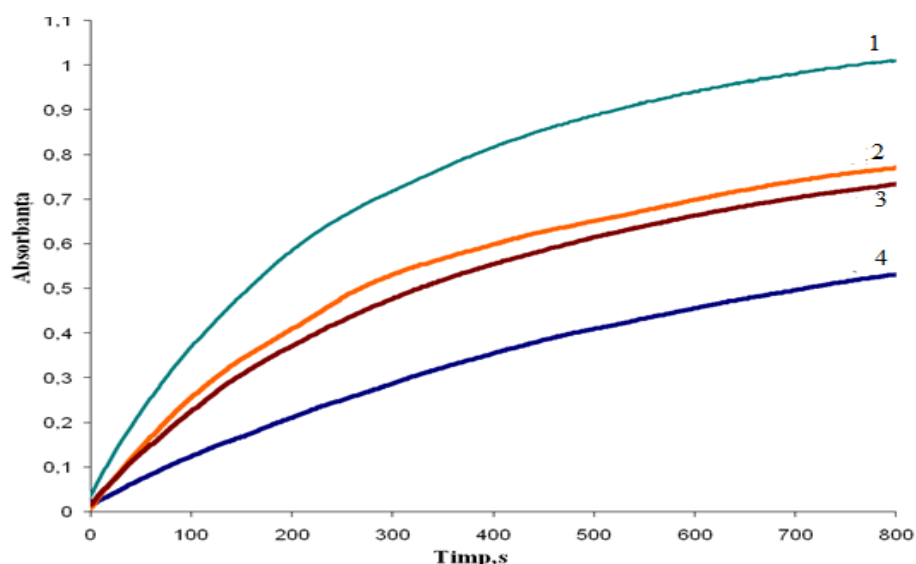


Fig. 5.1. Evoluțiile temporale ale absorbanelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de  $Ce^{3+}$  pentru reacția Dushman. Curba 1 -  $[IO_3^-]_0 = 1,4666 \times 10^{-4} M$ ;  $[I^-]_0 = 7,3332 \times 10^{-4} M$ ;  $[H^+]_0 = 1,06 \times 10^{-3} M$ ; (fără  $Ce^{3+}$ );  
 Curba 2 -  $[Ce^{3+}]_0 = 8,0 \times 10^{-5} M$ ; Curba 3 -  $[Ce^{3+}]_0 = 8,0 \times 10^{-4} M$ ;  
 Curba 4 -  $[Ce^{3+}]_0 = 8,0 \times 10^{-3} M$ .

În figura 5.2 sunt redată evoluțiile temporale ale absorbanelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de  $Mn^{2+}$  pentru reacția Dushman, absorbantă =  $f(\text{timp})$ , la  $\lambda = 351 \text{ nm}$ .

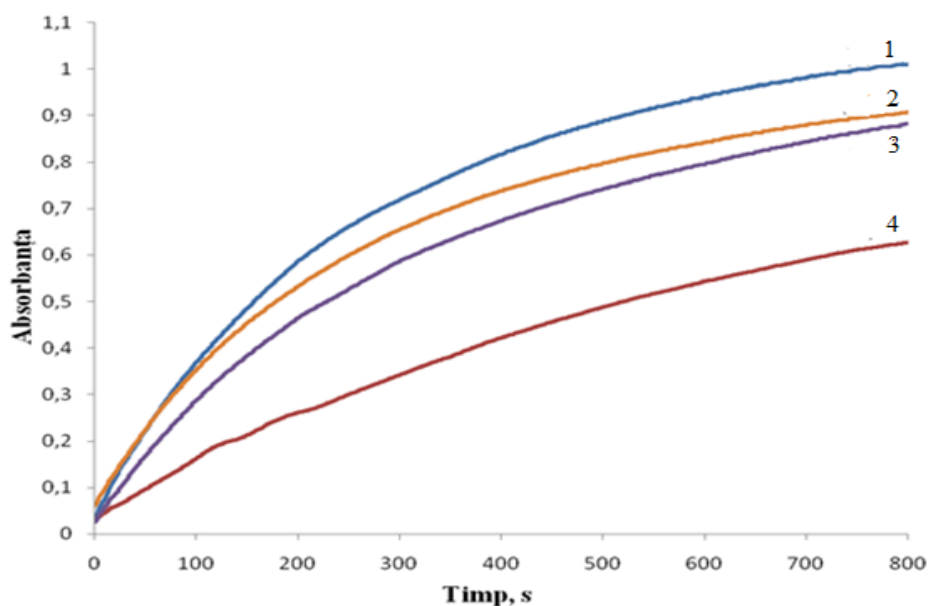


Fig. 5.2. Evoluțiile temporale ale absorbanelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de  $Mn^{2+}$  pentru reacția Dushman. Curba 1 -  $[IO_3^-]_0 = 1,4666 \times 10^{-4} M$ ;  $[I^-]_0 = 7,3332 \times 10^{-4} M$ ;  $[H^+]_0 = 1,06 \times 10^{-3} M$ ; (fără  $Mn^{2+}$ );  
 Curba 2 -  $[Mn^{2+}]_0 = 8,0 \times 10^{-5} M$ ; Curba 3 -  $[Mn^{2+}]_0 = 8,0 \times 10^{-4} M$ ;  
 Curba 4 -  $[Mn^{2+}]_0 = 8,0 \times 10^{-3} M$ .

S-au trasat spectrele acestor solutii si la lungimea de undă,  $\lambda = 460 \text{ nm}$ , deoarece iodul molecular are absorbanta maximă în domeniul vizibil la aceasta lungime de undă

cu coeficientul molar de extincție,  $\epsilon(I_2) = 746$ , iar coeficientul molar de extincție pentru  $I_3^-$  este  $\epsilon(I_3^-) = 975$ .

În figura 5.3 sunt ilustrate evoluțiile temporale ale soluțiilor (1) - (4), în prezența și în absența ionul de  $Ce^{3+}$ , pentru reacția Dushman la  $\lambda = 460\text{nm}$ .

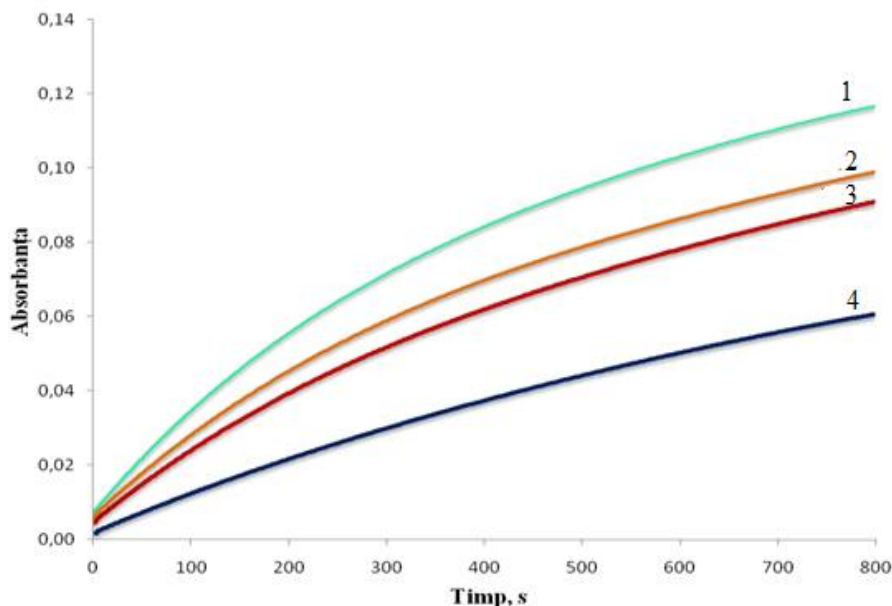


Fig. 5.3. Evoluțiile temporale ale absorbanelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de  $Ce^{3+}$  pentru reacția Dushman. Curba 1 -  $[IO_3^-]_0 = 1,4666 \times 10^{-4} M$ ;  $[I]_0 = 7,3332 \times 10^{-4} M$ ;  $[H^+]_0 = 1,06 \times 10^{-3} M$ ; (fără  $Ce^{3+}$ );  
Curba 2 -  $[Ce^{3+}]_0 = 8,0 \times 10^{-5} M$ ; Curba 3 -  $[Ce^{3+}]_0 = 8,0 \times 10^{-4} M$ ;  
Curba 4 -  $[Ce^{3+}]_0 = 8,0 \times 10^{-3} M$ .

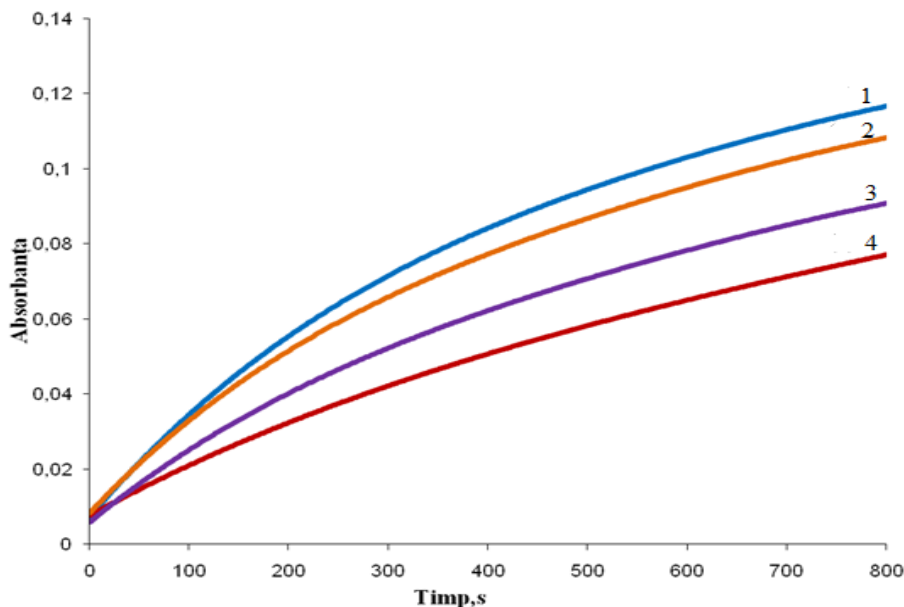


Fig. 5.4. Evoluțiile temporale ale absorbanelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de  $Mn^{2+}$  pentru reacția Dushman. Curba 1 -  $[IO_3^-]_0 = 1,4666 \times 10^{-4} M$ ;  $[I]_0 = 7,3332 \times 10^{-4} M$ ;  $[H^+]_0 = 1,06 \times 10^{-3} M$ ; (fără  $Mn^{2+}$ );  
Curba 2 -  $[Mn^{2+}]_0 = 8,0 \times 10^{-5} M$ ; Curba 3 -  $[Mn^{2+}]_0 = 8,0 \times 10^{-4} M$ ;  
Curba 4 -  $[Mn^{2+}]_0 = 8,0 \times 10^{-3} M$ .



În figura 5.4 se dau evoluțiile temporale ale absorbanțelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de  $Mn^{2+}$  pentru reacția Dushman, absorbanță = f(timp), la  $\lambda=460nm$ .

S-au calculat concentrațiile  $[I_2]$ ,  $[I_3^-]$  cu ajutorul sistemului de ecuații:

$$Abs_{350nm} = 18[I_2] + 26400[I_3^-]$$

$$Abs_{460nm} = 746[I_2] + 975[I_3^-]$$

Putem scrie ecuațiile de bilant!

$$(1) \quad [IO_3^-] = [IO_3^-]_0 - 1 \xi_1$$

$$(2) \quad [I^-] = [I^-]_0 - 5 \xi_1 - 1 \xi_2 \quad (\mathbf{I})$$

$$(3) \quad [I_2] = 0 + 3 \xi_1 - 1 \xi_2$$

$$(4) \quad [I_3^-] = 0 + \xi_2$$

Cu ajutorul acestor ecuații s-au calculat concentrațiile speciilor  $I_2$ ,  $I_3^-$ ,  $I^-$ ,  $IO_3^-$  din reacția Dushman.

În figura 5.5 este redată evoluția concentrației  $I_2$  în timp, în absența și în prezența ionilor metalici.

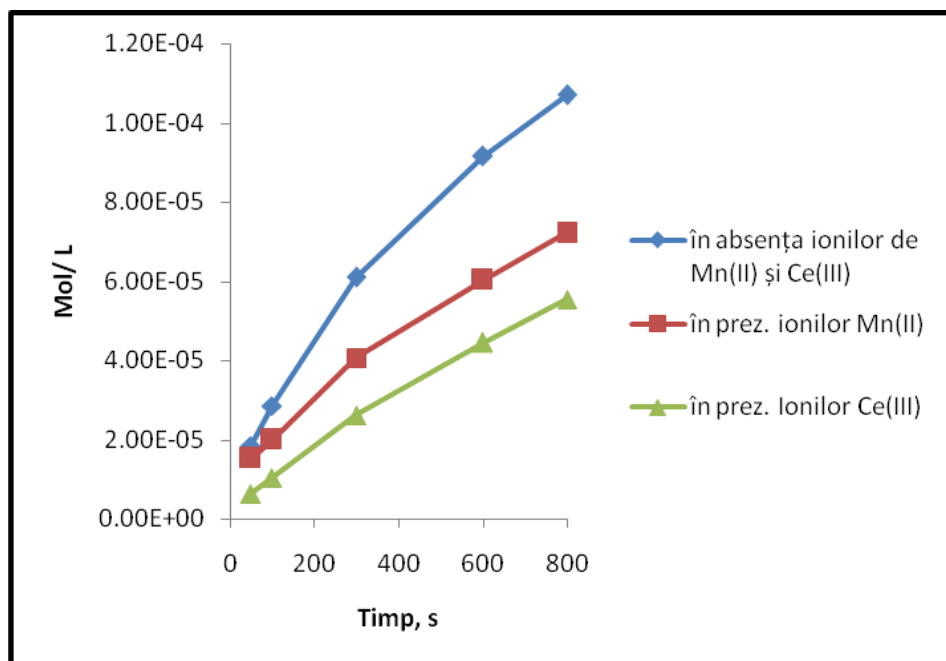


Fig. 5.5. Evoluția  $I_2$  în timp, în reacția Dushman, în prezența și absența ionilor metalici.

În figura 5.6 se redă evoluția concentrației de  $I_3^-$  în timp, odată cu avansarea reacției.

Scăderea concentrațiilor speciilor  $I_2$  și  $I_3^-$ , în prezența ionilor metalici  $Ce^{3+}$  și  $Mn^{2+}$  (vezi figurile 5.5 și 5.6), am presupus-o că s-ar datora formării unor ioni complecși de forma  $MeIO_3^-$ . Utilizând ecuațiile de bilanț (I) s-au calculat concentrațiile ionului iodat,  $IO_3^-$ , care ar fi fost captat de către ionii metalici pentru formarea ionului complex  $MeIO_3^-$ .

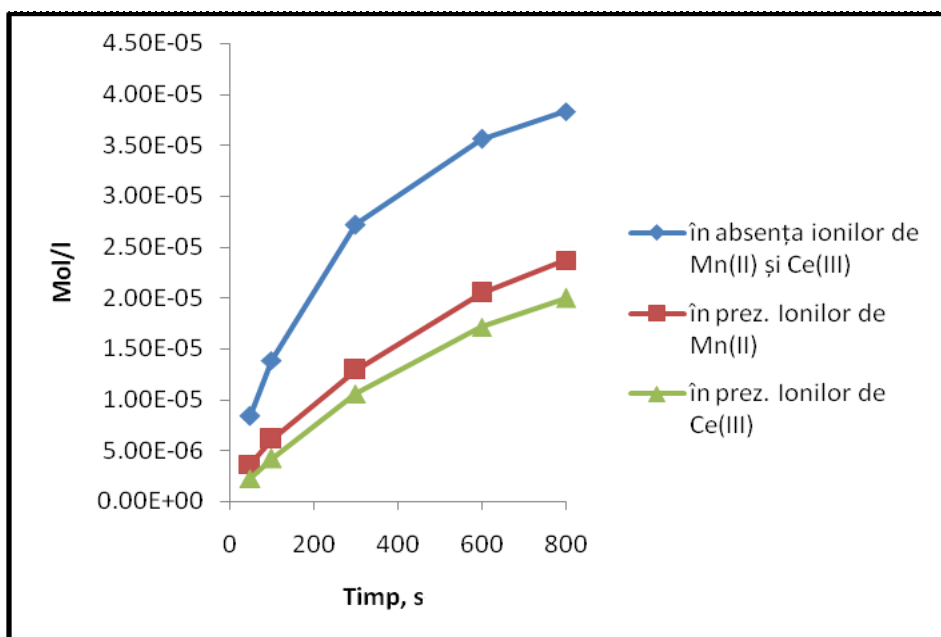


Fig. 5.6. Evoluția  $I_3^-$  în timp, în reacția Dushman, în prezența și absența ionilor metalici.

În figura 5.7 este reprezentată evoluția concentrației ionului captat,  $[IO_3^-]_{capt}$  de către ionul de  $Ce^{3+}$  în funcție de timp.

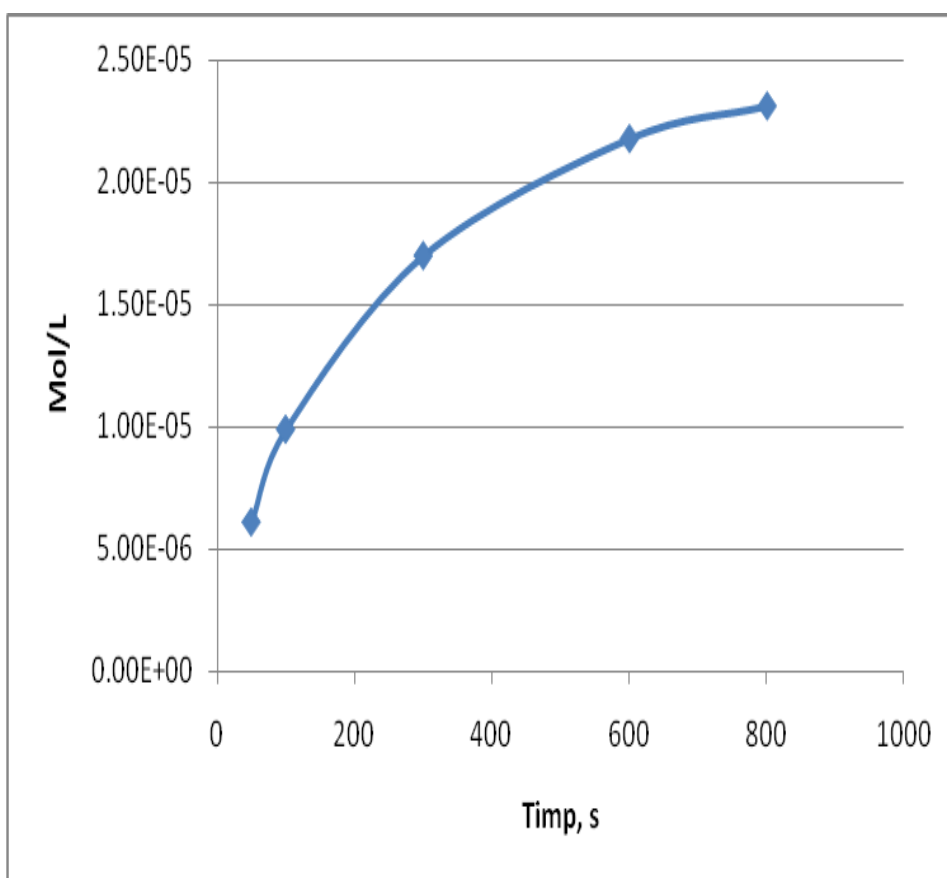


Fig. 5.7. Evoluția concentrației ionului  $IO_3^-$  captat de către  $Ce^{3+}$ .

În acord cu reprezentările din figurile 5.5 și 5.6, care arată o creștere a concentrațiilor speciilor  $I_2$  și  $I_3^-$  în timp, pe seama consumului de  $IO_3^-$  și a  $I$ ,

reprezentarea din figura 5.7 arată că concentrațiile  $IO_3^-$  captat crește în timp. Dacă ar fi adevărat, atunci ar trebui ca, concentrațiile speciilor  $I_2$  și  $I_3^-$  să scadă în timp. Dimpotrivă, figurile 5.1-5.6 arată că absorbbanțele spectrale date de speciile  $I_2$  și  $I_3^-$  cresc. Rezultă că scăderea absorbbanțelor în prezența ionilor metalici  $Ce^{3+}$  și  $Mn^{2+}$  nu ar fi cauzată de captarea ionului  $IO_3^-$  de către acești ioni metalici! Așadar, de fapt ionul iodat nu este captat!

Pentru a găsi cauza micșorării absorbbanței trebuie ca reacția Dushman să se studieze pe subsisteme.

### V.3. Studiul sistemului $Me^{z+} - IO_3^-$

#### V.3.1. Metoda punctului izobestic aplicată sistemului $Me^{z+} - IO_3^-$

În cele ce urmează vom prezenta rezultatele folosind metoda punctului izobestic, pentru a identifica dacă s-ar forma un complex dintre ionul  $IO_3^-$  cu ionii  $Ce^{3+}$  și  $Mn^{2+}$ . În acest scop au fost preparate soluțiile stock:

$$[IO_3^-] = 4 \times 4,4 \times 10^{-2} M = 0,176 M / 300 = 5,8666 \times 10^{-4} M;$$

$$[H^+] = 4 \times 6 \times 5,3 \times 10^{-2} M = 1,272 M / 300 = 4,24 \times 10^{-3} M;$$

Trei soluții de concentrații diferite cu ioni de  $Me^{z+}$  au fost utilizate în lucru:

$$[Me^{z+}] = 0,032 M;$$

$$[Me^{z+}] = 0,032 M / 10;$$

$$[Me^{z+}] = 0,032 M / 100;$$

S-au trasat spectrele, absorbbanța în funcție de lungimea de undă pentru un număr mare de soluții. Spectrele sunt date în figurile de mai jos.

În figurile 5.17 și 5.18 se dau spectrele soluțiilor pentru cazul când ionul metalic este  $Ce^{3+}$ . Din analiza acestor spectre observăm că nu există niciun punct izobestic. Rezultă că nu s-ar forma ionul complex de forma  $[CeIO_3]^{2+}$ .

Pe baza acestor spectre putem obține informații despre posibilitatea formării ionilor complecși  $Ce(III)-IO_3^-$  și  $Mn(II)-IO_3^-$  și pe altă cale spectrală și anume, folosind valorile absorbbanțelor la o anumită lungime de undă.

În tabelul 5.2 de mai jos s-au dat absorbbanțele la  $\lambda = 222,0$  nm pentru diferite concentrații ale ionului  $Ce^{3+}$ , dar concentrația ionului  $IO_3^-$  s-a menținut constantă și absorbbanțele amestecurilor corespunzătoare. În ultima coloană se dau absorbbanțele calculate ca suma absorbbanțelor individuale pentru aceleași concentrații. Observăm că cele două absorbbanțe, experimentale și calculate ale amestecului, sunt aproape egale. Dacă s-ar fi format un ion complex de forma  $[CeIO_3]^{2+}$ , atunci cele două absorbbanțe ale amestecului, experimentală și calculată, ar fi foarte diferite.

Luând în considerație aceste rezultate obținute din analiza spectrelor corespunzătoare, rezultă cu claritate că nu se formează un ion complex de forma  $Ce(III)-IO_3^-$ .

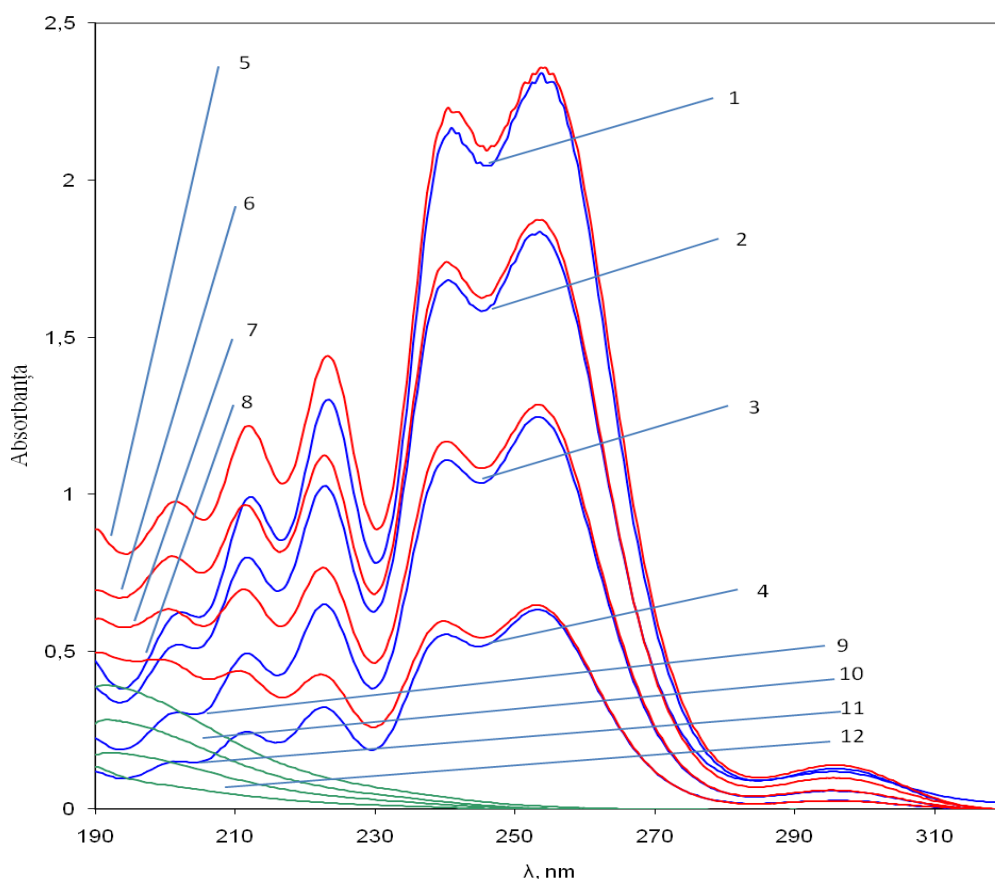


Fig.5.17. Spectrele soluțiilor pentru diferite concentrații ale ionilor de  $Ce^{3+}$ , concentrația  $IO_3^-$  constantă, și a amestecurilor corespunzătoare. Curba 1 -  $[Ce^{3+}]_0 = 4 \times 10^{-3} M$ ; Curba 2 -  $[Ce^{3+}]_0 = 3 \times 10^{-3} M$ ; Curba 3 -  $[Ce^{3+}]_0 = 2 \times 10^{-3} M$ ; Curba 4 -  $[Ce^{3+}]_0 = 1 \times 10^{-3} M$ ; Curba 5 -  $[Ce^{3+}]_0 = 4 \times 10^{-3} M$ ;  $[IO_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} M$ ; Curba 6 -  $[Ce^{3+}]_0 = 3 \times 10^{-3} M$ ;  $[IO_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} M$ ; Curba 7 -  $[Ce^{3+}]_0 = 2 \times 10^{-3} M$ ;  $[IO_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} M$ ; Curba 8 -  $[Ce^{3+}]_0 = 1 \times 10^{-3} M$ ;  $[IO_3^-]_0 = 7,332 \times 10^{-5} M$ ; Curba 9 -  $[IO_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} M$ ; Curba 10 -  $[IO_3^-]_0 = 5,5 \times 10^{-5} M$ ; Curba 11 -  $[IO_3^-]_0 = 3,666 \times 10^{-5} M$ ; Curba 12 -  $[IO_3^-]_0 = 1,839 \times 10^{-5} M$ .

Tabelul 5.2. Absorbanțele la  $\lambda = 222,0 \text{ nm}$  pentru diferite concentrații ale ionilor de  $Ce^{3+}$ , concentrația  $IO_3^-$  constantă, și a amestecurilor corespunzătoare.

$[Ce^{3+}]$	$A(222nm)$	$[IO_3^-]$	$A(222)$	$A(222nm) \text{ exp. amestec } ([Ce^{3+}] + [IO_3^-])$	$A(222nm) \text{ calc. amestec } ([Ce^{3+}] + [IO_3^-])$
$3 \times 10^{-3} M$	1,015	$7,3325 \times 10^{-5} M$	0,106	1,111	1,121
$2 \times 10^{-3} M$	0,643	$7,3325 \times 10^{-5} M$	0,106	0,763	0,749
$1 \times 10^{-3} M$	0,321	$7,3325 \times 10^{-5} M$	0,106	0,428	0,427

În continuare s-au trasat aceleași spectre, în aceleași condiții, dar în cazul ionului  $Mn^{2+}$  (figura 5.19). Din analiza acestor spectre se poate observa nu numai că nu există un punct izobestic, dar nici, cel puțin, nu se intersectează absorbanțele ionului  $Mn^{2+}$  cu

absorbanțele ionului  $IO_3^-$ , cu atât mai mult nu se intersectează absorbanțele amestecului ( $Mn^{2+}$  și  $IO_3^-$ ) cu absorbanțele ionului  $Mn^{2+}$ . Este foarte clar că, și în cazul subsistemului  $\{Mn^{2+}, IO_3^-\}$ , este exclusă formarea complexului  $Mn(II)-IO_3^-$ .

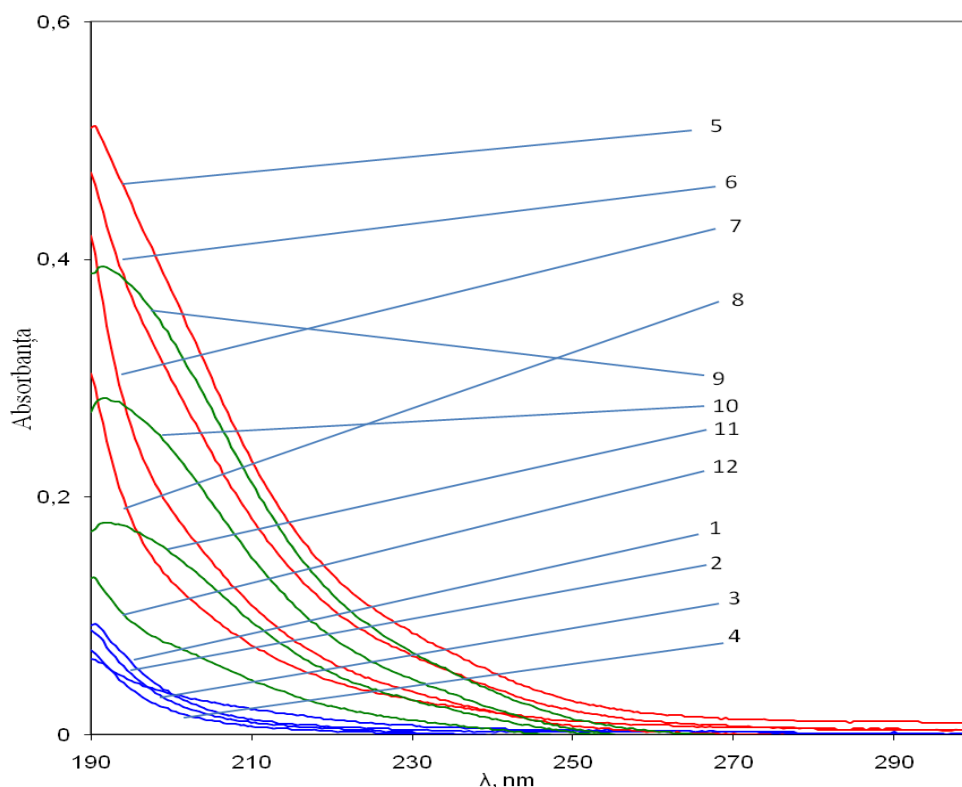


Fig. 5.19. Spectrele soluțiilor pentru diferite concentrații ale ionilor de  $IO_3^-$ , concentrația de  $Mn^{2+}$  constantă, și a amestecurilor corespunzătoare. Curba 1- $[Mn^{2+}]_0= 4 \times 10^{-3}M$ ; Curba 2- $[Mn^{2+}]_0=3 \times 10^{-3}M$ ; Curba 3-  $[Mn^{2+}]_0=2 \times 10^{-3}M$ ; Curba 4- $[Mn^{2+}]_0=1 \times 10^{-3}M$ ; Curba 5-  $[Mn^{2+}]_0=4 \times 10^{-3}M$ ;  $[IO_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5}M$ ; Curba 6- $[Mn^{2+}]_0 = 4 \times 10^{-3}M$ ;  $[IO_3^-]_0 = 5,5 \times 10^{-5} M$ ; Curba 7-  $[Mn^{2+}]_0 = 4 \times 10^{-3}M$ ;  $[IO_3^-]_0=3,666 \times 10^{-5} M$ ; Curba 8 -  $[Mn^{2+}]_0=4 \times 10^{-3}M$ ;  $[IO_3^-]_0 =1,839 \times 10^{-5}M$ ; Curba 9 -  $[IO_3^-]_0=7,3325 \times 10^{-5}M$ ; Curba 10 -  $[IO_3^-]_0 =5,5 \times 10^{-5} M$ ; Curba 11 -  $[IO_3^-]_0=3,666 \times 10^{-5}M$ ; Curba 12 -  $[IO_3^-]_0=1,839 \times 10^{-5} M$ .

### V.3.2. Metoda Ostromisslensky-Job aplicată subsistemului $Ce^{3+} - IO_3^-$

În continuare, s-a investigat subsistemul,  $Ce^{3+} - IO_3^-$  aplicând metoda Ostromisslensky - Job [24-28], pentru a aduce argumente suplimentare în favoarea sau defavoarea formării ionului complex  $Ce(III)-IO_3^-$ .

Metoda Ostromisslensky – Job impune condiția:

$$[Ce^{3+}] + [IO_3^-] = ct.$$

S-a lucrat cu concentrațiile:

$$[IO_3^-]_0 = [Ce^{3+}]_0 = 8 \times 10^{-4}M;$$

$$[HClO_4]_0 = 4,24 \times 10^{-3}M(5/20) = 1,06 \times 10^{-3}M$$

$$V_{\text{(Volumul soluției de lucru)}} = n_{mL} IO_3^- + m_{mL} Ce^{3+} + 5 mL H^+ + 5 mL H_2O = 20mL$$

și prin urmare,

$$\left[ \frac{n_{mL}[IO_3^-]}{20} + \frac{m_{mL}[Ce^{3+}]}{20} \right] \times 8 \times 10^{-4}M = 4 \times 10^{-4}M = const.$$

$n_{mL} IO_3^- = 1, 2, 3, 4, 4.5, 5, 5.5, 5.8, 6, 6.3, 6.6, 6.8, 7, 7.2$   
 $m_{mL} Ce^{3+} = 9, 8, 7, 6, 5.5, 5, 4.5, 4.2, 4, 3.7, 3.4, 3.2, 3, 2.8$   
 $x (IO_3^-) = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.58, 0.6, 0.63, 0.66, 0.68, 0.7, 0.72$   
 $x$ , reprezintă fracția molară a ionului  $IO_3^-$

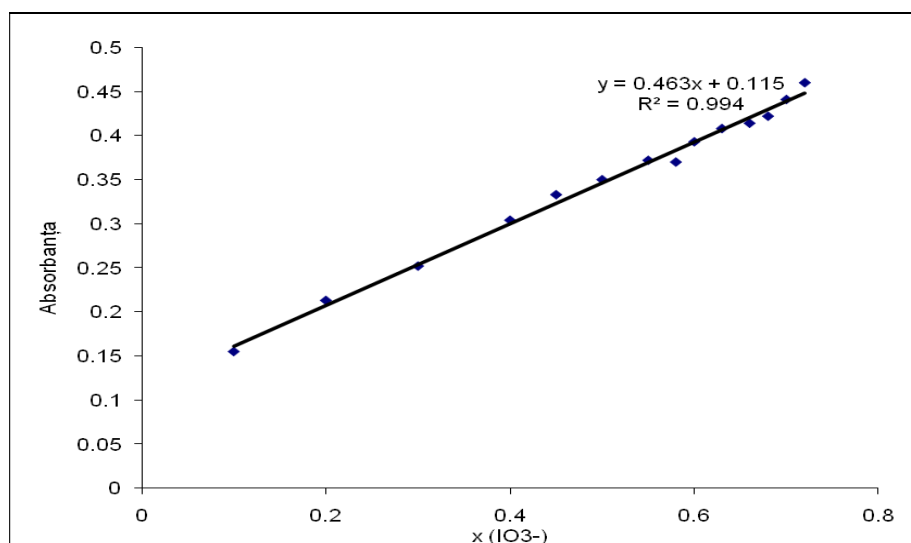


Fig. 5.21. Dependența absorbantei în funcție de fracția molară a  $IO_3^-$

Pentru aceste soluții au fost realizate spectrele în domeniul  $\lambda = 190 - 300\text{nm}$  și s-a luat în considerare absorbanta de la  $\lambda = 222,0\text{ nm}$  deoarece ambele specii,  $Ce^{3+}$  și  $IO_3^-$ , prezintă absorbție la această lungime de undă. În figura 5.21 s-a reprezentat  $Absorbanta_{(222nm)} = f(\text{fracția molară a } IO_3^-)$ .

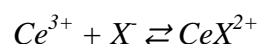
Se poate observa că nu se realizează nici o combinație complexă  $Ce(III)-IO_3^-$ . Dacă s-ar fi format un ion complex  $Ce(III)-IO_3^-$ , ar fi trebuit ca la fracția molară  $x = 0.5$  sau  $x = 0.67$ , sau  $x = 0.75$  să se obțină un unghi și nu o linie dreaptă așa cum este redată în figura 5.21. Pentru  $x = 0.5$  s-ar fi obținut ionul complex 1:1,  $[Ce(III)(IO_3)]^{2+}$ . Pentru  $x = 0.67$  s-ar fi obținut ionul complex 1:2,  $[Ce(III)(IO_3)_2]^+$  etc.

Deci, inexistența unor astfel de complecși nu poate explica efectul de micșorare ale absorbanțelor în reacția Dushman, cauzată de  $Ce(III)$  și  $Mn(II)$ .

#### V.4. Studiul sistemului $Ce^{3+}$ și $I^-$

Deoarece posibilitatea de formare a unui ion molecular complex dintre  $Ce^{3+}$  și ionul  $I^-$  a fost studiată [38], noi nu am mai realizat și spectrele amestecurilor  $Ce^{3+}$  și  $I^-$ .

Constantele termodinamice de echilibru,  $K_a$ , de formare a asociațiilor, dintre ionul  $Ce^{3+}$  cu ionii halogeni  $X^-$  în acord cu reacția:



au fost determinate experimental de către S. Mayer și S. Schwartz [38]. Ei au găsit următoarele valori:  $K_{a(F^-)}=7,30$ ;  $K_{a(Cl^-)}=3,01$ ;  $K_{a(Br^-)}=2,40$ ;  $K_{a(I^-)}=0,00$ ;

Observăm că pe măsura ce volumul ionului halogen,  $X^-$ , crește, posibilitatea de formare a asociațiilor de ioni scade. În acord cu valoarea constantei termodinamice de echilibru, perechea  $CeI^{2+}$  nu se poate forma.

### V.5. Studiul sistemului $Ce^{3+}$ și $I_2$

În continuare s-a studiat spectrul amestecului  $Ce(III)$  cu  $I_2$  în vederea identificării, în cazul în care se formează, a unui complex de tipul  $CeI_2^{3+}$ .

S-au preparat soluțiile:

$$\begin{aligned} [I_2]_0 &= 9,7714 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [Ce^{3+}] &= 3,2 \times 10^{-2} \text{ M}; \\ [HClO_4] &= 4,24 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

S-au trasat spectrele,  $Abs = f(\lambda)$ , pentru soluțiile:

1.  $2,5\text{mL } I_2 + 0,2\text{mL } Ce^{3+} + 0,50\text{mL } H^+$
2.  $2,5\text{mL } I_2 + 0,2\text{mL } H_2O + 0,50\text{mL } H^+$
3.  $2,5 \text{ mL } H_2O + 0,2\text{mL } Ce^{3+} + 0,50 \text{ mL } H^+$

În figura 5.22 se dau spectrele corespunzătoare.

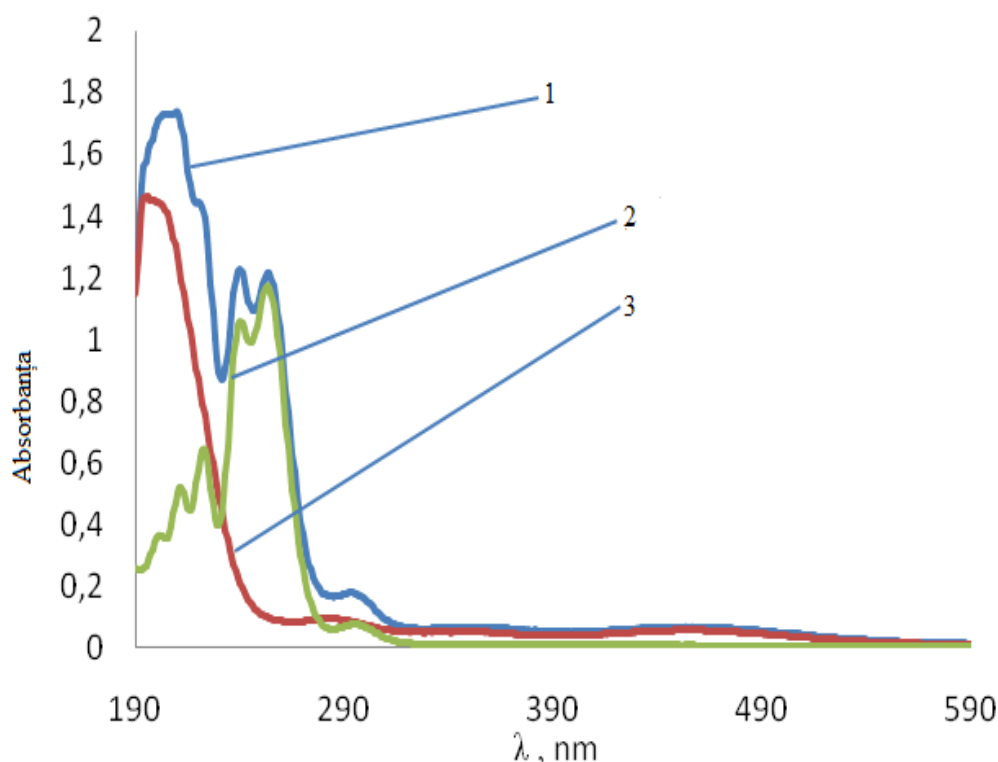


Fig. 5.22. Absorbanta în funcție de lungime de undă a ionilor  $Ce^{3+}$ ,  $I_2$ , și amestecurile corespunzătoare. Curba 1-  $[Ce^{3+}]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[I_2]_0 = 7,643 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; Curba 2-  $[Ce^{3+}]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; Curba 3 -  $[I_2]_0 = 7,643 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

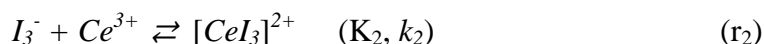
Absorbantele celor trei soluții la  $\lambda = 252\text{nm}$  (la aceasta lungime de undă prezintă absorbanta cele două specii) sunt:

$$\begin{aligned} Abs(Ce^{3+}) &= 1,164; \quad Abs(I_2) = 0,100; \\ Abs\{Ce^{3+} + I_2\} &= 1,210; \\ Abs(Ce^{3+}) + Abs(I_2) &= 1,164 + 0,100 = 1,264 \end{aligned}$$

În limita erorilor experimentale se poate admite că suma absorbanțelor speciilor este aproximativ egală cu absorbanța amestecului  $\{Ce^{3+} + I_2\}$ . În concluzie, specia chimică de forma  $CeI_2^{3+}$  nu se formează.

### V.5. Studiul sistemului $Ce^{3+}$ și $I_3^-$

În continuare s-au studiat reacțiile:



presupunând că reacția (r<sub>2</sub>) se realizează.

În acest scop s-a preparat o soluție de  $(I_2 + I^-)$  din  $I_2$  proaspăt obținut prin sublimare și KI (Prolab) și soluția de  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (ALDRICH).

$$[I_2] = 7,9156 \times 10^{-5} M;$$

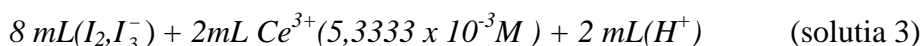
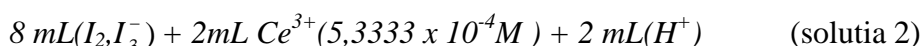
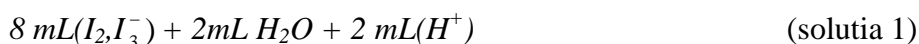
$$[I^-] = 0,01205 M.$$

S-au preparat și soluțiile proaspete de  $Ce_2(SO_4)_3$  de concentrații:

$$[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-3} M;$$

$$[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-4} M.$$

S-au trasat spectrele soluțiilor:



Având concentrațiile de echilibru și  $\epsilon(I_3^-, 351 \text{ nm}) = 26\,400$ ,  $\epsilon(I_2, 351 \text{ nm}) = 18$ , absorbanța calculată, în absența ionului de  $Ce^{3+}$ , are valoarea:  $A_{calc.} = 1,1882$ .

Spectrele și absorbanțele, în funcție de timp, au fost trasate cu un spectrofotometru SPECORD 200 ANALYTIK JENA de la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași.

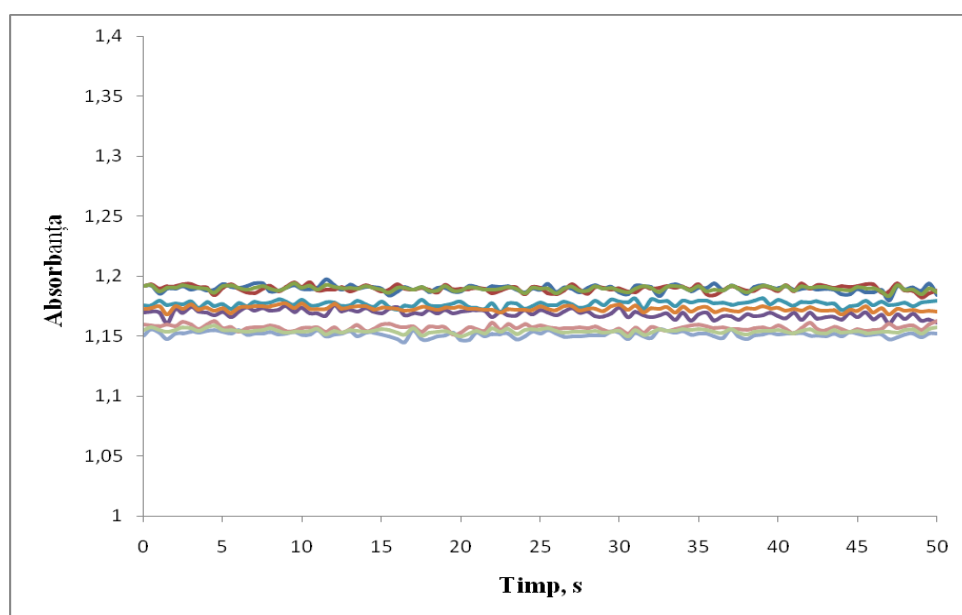


Fig. 5.23. Spectrele celor 3 soluții de mai sus în funcție de timp, la  $\lambda = 351 \text{ nm}$ .



În figura 5.23 sunt prezentate spectrele soluțiilor în funcție de timp, la  $\lambda = 351$  nm, în intervalul 0-50 secunde.

S-au obținut următoarele serii de valori experimentale pentru absorbante, obținute în condițiile următoare (numerotarea de sus în jos: soluția 1, soluția 2, soluția 3):

1. Trei serii de valori numerice: două serii de valori experimentale și o serie dată de media acestor valori. Valorile medii de pe orizontală (0-50sec) sunt: 1,1896; 1,1896; 1,1896 (fără  $Ce^{3+}$ )( solutia 1);
2. Trei serii de valori numerice: două serii de valori experimentale și o serie dată de media acestora în prezența ceriului de concentrație  $[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-4} M$ . Valorile medii de pe orizontală (0-50sec) sunt: 1,1687; 1,1769; 1,1728 (solutia 2);
3. Aceleași considerații în prezența ceriului de concentrație  $[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-3} M$ . Valorile medii de pe orizontală (0-50 sec) sunt: 1,1514; 1,1569; 1,1541 (solutia 3). Pentru calculul coeficientului molar de extincție  $\epsilon(CeI_3^{2+})$  este nevoie de absorbanta calculată, Abs(calc.) dată mai sus și de absorbantele experimentale. În acest scop s-a folosit un program Maple. S-au luat foarte multe valori ale absorbantelor date în figura 5.23 însă, spre exemplificare, vom da două cazuri

**Abs.calc. = 1,1882 = ct**

- a) Pentru: Abs(exp.) = 1,1896;**  
**Abs( $[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-3} M$ ) = 1,1514;**  
**Abs( $[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-4} M$ ) = 1,1687**

se obține:

$$\epsilon(CeI_3^{2+}) = 26399,96 \text{ și } K_2 = -0,000054;$$

$$[CeI_3^{2+}] = -18259M;$$

$$[I_3^-] = 18253M$$

*Aceste valori nu au niciun sens fizic. Rezultă că nu se formează ionul complex,  $CeI_3^{2+}$*

- b) Pentru: Abs.exp. = 1,1896;**  
**Abs( $[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-3} M$ ) = 1,1569;**  
**Abs( $[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-4} M$ ) = 1,1769**

avem:

$$\epsilon(CeI_3^{2+}) = 21727 \text{ și } K_2 = 909,9;$$

$$[CeI_3^{2+}] = 1,512 \times 10^{-5} M;$$

$$[I_3^-] = 3,208 \times 10^{-5} M;$$

*Aceste valori ar dovedi că se formează ionul complex  $CeI_3^{2+}$ .*

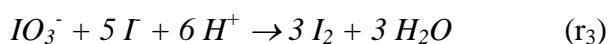
Deci, pentru unele valori ale absorbantei ar rezulta că se formează ionul complex  $CeI_3^{2+}$ , dar pentru majoritatea cazurilor, rezultatele obținute arată că nu se formează acest ion complex. Noi considerăm că acest ion complex  $CeI_3^{2+}$  se formează, dar este extrem de instabil, având un timp de viață foarte mic!

Dacă ionul complex  $CeI_3^{2+}$  ar avea o anumită stabilitate atunci ar trebui să verificăm curbele experimentale din figura 5.9, folosind, de exemplu, valorile găsite mai sus:

$$\epsilon(CeI_3^{2+}) = 21727 \text{ și } K_2 = 909,9.$$

În acest scop vom lua în considerare reacțiile:





Condițiile inițiale sunt:

$$[IO_3^-]_0 = 1,463 \times 10^{-4} M;$$

$$[I^-]_0 = 8,778 \times 10^{-4} M;$$

$$[HClO_4]_0 = 1,60 \times 10^{-3} M;$$

$$[Ce^{3+}]_0 = 8,0 \times 10^{-3} M.$$

Pentru integrarea numerică a ecuațiilor diferențiale scrise, luând în considerare ecuațiile (r<sub>1</sub>) - (r<sub>3</sub>), s-au utilizat următoarele date de intrare:

$$\varepsilon(I^-) = 0; \varepsilon(IO_3^-) = 0; \varepsilon(I_2) = 18; \varepsilon(I_3^-) = 26400; \varepsilon(Ce^{3+}) = 0; \varepsilon(CeI_3^{2+}) = 21727;$$

$$k_1 = 5 \times 10^9; k_{-1} = 5 \times 10^9 / 721; k_2 = 5 \times 10^9; k_{-2} = 5 \times 10^9 / 909; k_{03} = 1,19 \times 10^9; k_{-03} = 0.$$

Rezultatele integrării sunt prezentate în figura 5.24.

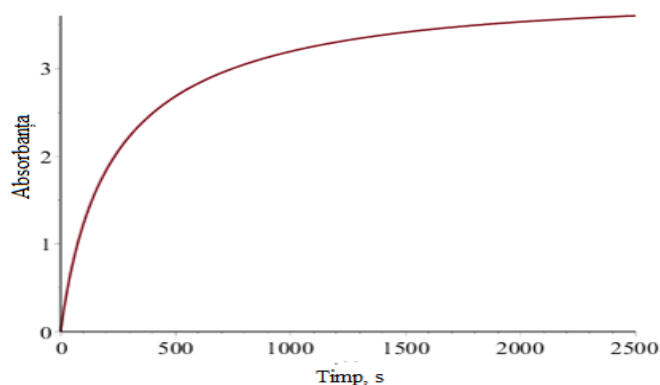


Fig. 5.24. Evoluția absorbantei în timp.

Dacă se compară această curbă a absorbantei obținută teoretic (prin integrare) cu absorbanta experimentală dată de curba 4 din figura 5.9 se poate observa că absorbanta experimentală este cu mult mai mică decât cea teoretică. Rezultă ca reacția de formare (r<sub>2</sub>) a  $CeI_3^{2+}$  nu se realizează!

Dacă reacția (r<sub>2</sub>) nu se realizează, atunci putem considera  $k_2 = 0$ . În acest caz, rezultatul integrării este dat în figura 5.25.

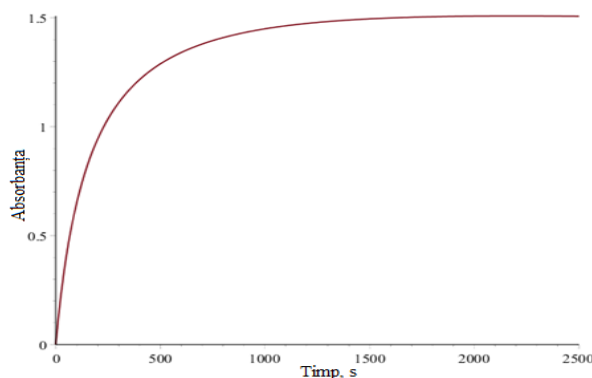


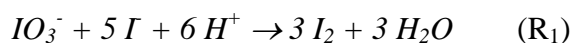
Fig. 5.25. Evoluția absorbantei în timp.

Din nou, dacă se compară această curbă a absorbantei obținute teoretic (Abs.calc.)=1,505 cu absorbanta experimentală, curba 4 din figura 5.9 în care Abs = 1,281, se observă că, deși cele două absorbante s-au apropiat foarte mult, mai rămâne o diferență mică, care trebuie explicată. Rezultă că mai sunt și alte fenomene care trebuie luate în considerație, cum ar fi tăria ionică și alte reacții ionice.

## V.7. Efectul tăriei ionice asupra absorbantei în reacția Dushman

În cele ce urmează s-a studiat efectul tăriei ionice asupra constantelor de viteză și a constantelor de echilibru ce pot fi calculate cu exactitate de expresiile Debye-Hückel.

Așa cum am precizat, reacția Dushman în condițiile experimentale trebuie redată prin cele două ecuații (R<sub>1</sub>) și (R<sub>2</sub>), deoarece produsul de reacție este un amestec de I<sub>2</sub> și I<sub>3</sub><sup>-</sup> într-un raport variabil.



În cuvă concentrațiile reactanților au fost:

$$[KIO_3] = 0,176M \times (0,665/200) \times (0,8/3,2) = 1,463 \times 10^{-4}M;$$

$$[KI] = 1,056M \times (0,665/200) \times (0,8/3,2) = 8,778 \times 10^{-4}M;$$

$$[HClO_4] = 1,5931 \times (0,665/200) \times (0,8/3,2) = 1,3242 \times 10^{-3}M;$$

$$[Ce^{3+}] = [Mn^{2+}] = 0,032 \times (0,8/3,2) = 8,0 \times 10^{-3}M;$$

$$[Ce^{3+}] = [Mn^{2+}] = 0,0032 \times (0,8/3,2) = 8,0 \times 10^{-4}M;$$

$$[Ce^{3+}] = [Mn^{2+}] = 0,00032 \times (0,8/3,2) = 8,0 \times 10^{-5}M.$$

Cu ajutorul expresiei (2.17)

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{2,58\sqrt{\mu}}{1 + 2,4\sqrt{\mu}} \quad (2.17)$$

s-a calculat constanta de viteză,  $k$ , luând în considerare constanta de viteză,  $k_0$ , (în absența tăriei ionice) și tăria ionică,  $\mu$ , a soluțiilor din cuvă. Tăria ionică a soluției din cuvă, în absența ionilor metalici, are valoarea:

$$\mu_{\text{cuvă(fără metal)}} = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = 2,3483 \times 10^{-3};$$

În cazul reacției Dushman,  $k_1^0 = 1,19 \times 10^9$ , reprezintă constanta de viteză extrapolată a reacției (R<sub>1</sub>), în absența tăriei ionice, iar  $k_1$  în prezența tăriei ionice. Întroducând valoarea tăriei ionice în (2.17) se obține:

$$k_1 = 1,19 \times 10^9 \times 0,7726 = 9,1948 \times 10^8; \text{ (fără ion metalic)}$$

Tăria ionică în prezența ionilor  $Ce^{3+}$ :

$$\mu_{\text{cuvă(Ce/1)}} = 0,06 + 2,3483 \times 10^{-3} = 6,2348 \times 10^{-2};$$

Întroducând aceasta valoare a tăriei ionice în (2.17) se găsește:

$$k_1 = 1,19 \times 10^9 \times 0,3955 = 4,7067 \times 10^8;$$

$$\mu_{\text{cuvă(Ce/10)}} = 0,006 + 2,3483 \times 10^{-3} = 8,3489 \times 10^{-3};$$

Similar, se introduce această valoare în (2.17) și se obține:

$$k_1 = 1,19 \times 10^9 \times 0,6631 = 7,8912 \times 10^8;$$

$$\mu_{\text{cuvă(Ce/100)}} = 0,0006 + 2,3483 \times 10^{-3} = 2,9489 \times 10^{-3};$$

De asemenea,

$$k_1 = 1,19 \times 10^9 \times 0,7517 = 8,9460 \times 10^8;$$

Figurile 5.26 și 5.27 prezintă efectele sărurilor ionilor de  $Mn(II)$  și  $Ce(III)$  asupra reacției Dushman la  $\lambda = 351 \text{ nm}$ , adică asupra absorbanțelor. Efecte similare au fost observate și la  $\lambda = 460 \text{ nm}$ .

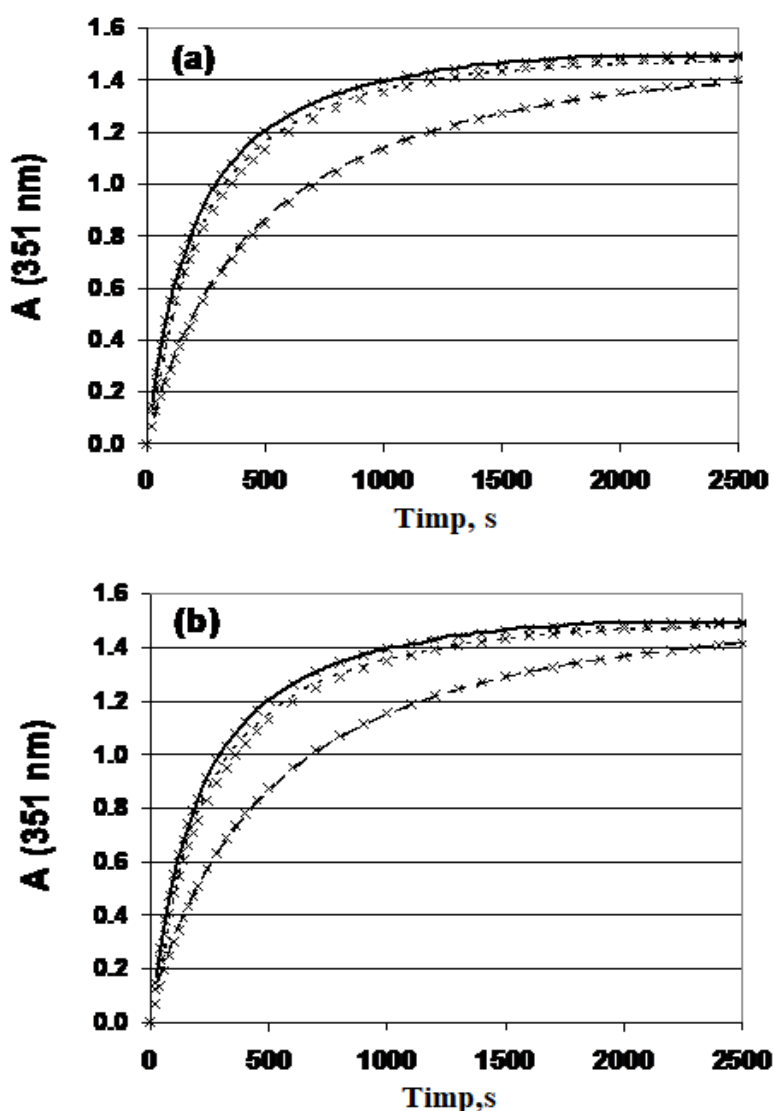


Fig. 5.26. Efectul  $Mn(II)$  și  $Ce(III)$  asupra vitezei în reacția Dushman.  
 $[HClO_4]_0 = 1,60 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[KIO_3]_0 = 1,463 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[KI]_0 = 8,778 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  
 (a):  $[MnSO_4]_0 = 0$  (—),  $8 \times 10^{-4} \text{ M}$  (....),  $8 \times 10^{-3} \text{ M}$  (---),  
 (b):  $[Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0$  (—),  $4 \times 10^{-4} \text{ M}$  (....),  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  (---).

S-a studiat și efectul diferiților cationi, Mg, K, asupra absorbantei (vezi figura 5.28).

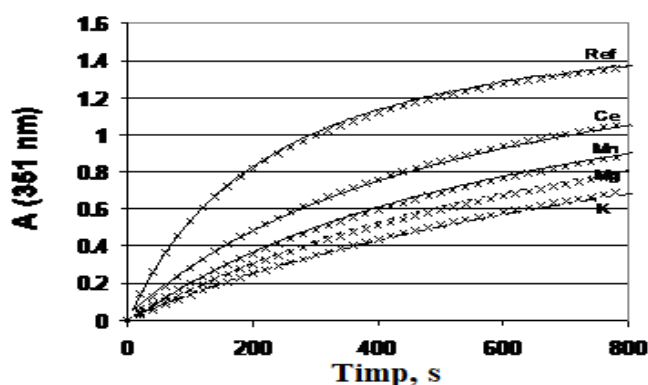


Fig. 5.28. Efectele diferiților cationi din reacția Dushman asupra absorbantei.  
 $[HClO_4]_0 = 1,354 \times 10^{-3} M$ ;  $[KIO_3]_0 = 1,795 \times 10^{-4} M$ ;  $[KI]_0 = 8,98 \times 10^{-4} M$ , fără Me;  
 $[K_2SO_4]_0 = 0,02 M (K^+)$ ;  $[MgSO_4]_0 = 0,015 M (Mg^{2+})$ ;  $[MnSO_4]_0 = 0,015 M (Mn^{2+})$ ;  
 $[Ce_2(SO_4)_3]_0 = 4,0 \times 10^{-3} M (Ce^{3+})$  [35].

### V.8. Un nou model pentru reacția Briggs-Rauscher

Pe baza rezultatelor obținute până aici s-a propus un nou model reacțional al reacției oscilante, Briggs-Rauscher, dat în tabelul 5.4.

În tabelul 5.4 se prezintă modelul propus cu trei seturi de reacții, reacția Dushman, reacțiile radicale anorganice și reacțiile organice. Acest model ar putea fi ușor modificat pentru a explica oscilațiile Briggs-Rauscher catalizate de Ce (III) [12].

Tabelul 5.4. Un model pentru reacția Briggs – Rauscher catalizată de Mn(II)  
 (unit.: mol/L și secunde).

		$k_+$	$k_-$
(M1)	$IO_3^- + I + 2 H^+ \rightleftharpoons HOI + HOIO$ $v_{M1} = k_{+M1} [IO_3^-][I][H^+]^2 - k_{-M1} [HOI][HOIO]$	1 400	240
(M2)	$HOIO + I + H^+ \rightleftharpoons 2 HOI$ $v_{M2} = k_{+M2} [HOIO][I][H^+] - k_{-M2} [HOI]^2$	$5 \times 10^9$	25
(M3)	$HOI + I + H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O$ $v_{M3} = k_{+M3} [HOI][I] - k_{-M3} [I_2]/[H^+]$	$2.2 \times 10^9$	$1.8 \times 10^{-3}$
(M4)	$HOI + H_2O_2 \rightarrow I + H^+ + O_2 + H_2O$ $v_{M4} = k_{+M4} [HOI][H_2O_2]$	23	-
(M5)	$Mn^{++} + 2 H_2O_2 \rightarrow Mn(OH)^{++} + HOO^\bullet + H_2O$ $v_{M5} = k_{+M5} [HOI][H_2O_2][Mn^{++}]$	$3.5 \times 10^5$	-
(M6)	$Mn(OH)^{++} + H_2O_2 \rightarrow Mn^{++} + HOO^\bullet + H_2O$ $v_{M6} = k_{+M6} [Mn(OH)^{++}][H_2O_2]$	$3.2 \times 10^4$	-

(M7)	$IO_3^- + H^+ + HOO^\bullet \rightarrow IO_2^\bullet + O_2 + H_2O$ $v_{M7} = k_{+M7} [IO_3^-][H^+][HOO^\bullet]$	$1 \times 10^5$	-
(M8)	$IO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HOIO + HOO^\bullet$ $v_{M8} = k_{+M8} [IO_2^\bullet][H_2O_2]$	30	-
(M9)	$2 IO_2^\bullet + H_2O \rightarrow HOIO + IO_3^- + H^+$ $v_{M9} = k_{+M9} [IO_2^\bullet]^2$	$5 \times 10^9$	-
(M10)	$2 HOO^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $v_{M10} = k_{+M10} [HOO^\bullet]^2$	$7.5 \times 10^5$	-
(M11)	$HMA \rightleftharpoons Enol$ $v_{M11} = k_{+M11} [HMA] - k_{-M11} [Enol]$	$1.6 \times 10^{-4}$	1.0
(M12)	$Enol + I_2 \rightarrow IMA + \Gamma + H^+$ $v_{M12} = k_{+M12} [Enol][I_2]$	$1 \times 10^5$	-

Suma (M1) + (M2) + 3 × (M3) dă reacția Dushman (R<sub>1</sub>). În studiul nostru asupra reacției Dushman, ce decurge prin reacția (R<sub>1</sub>), HOI și HOIO reprezintă fluxul de intermediari și era suficient să se considere reacția (R<sub>1</sub>). Aici, HOI și HOIO participă la mai multe reacții, iar etapele (M1), (M2) și (M3) trebuie luate în considerare separat. Figura 5.29 prezintă un exemplu de oscilații obținute cu modelul propus și constantele de viteză din tabelul 5.4.

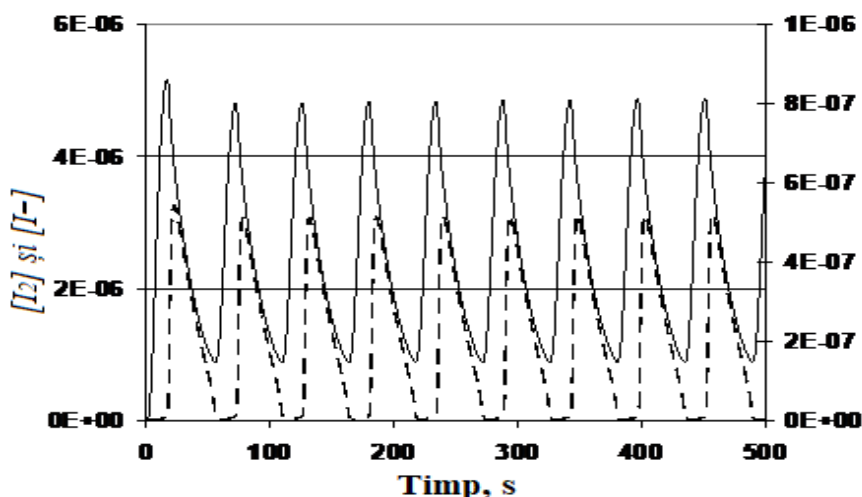


Fig. 5.29.  $[I_2]$  (-) și  $[\Gamma]$  (---) oscilații calculate cu modelul propus. Concentrațiile inițiale sunt aceleași ca în lucrarea inițială [55].  
 $[HClO_4] = 0,125 \text{ M}$ ,  $[KIO_3] = 0,0067 \text{ M}$ ,  $[H_2O_2] = 1,00 \text{ M}$ ,  
 $[MnSO_4] = 0,0033 \text{ M}$ ,  $[HMA] = 0$ .

Asa cum se observă, într-un sistem chimic ce prezintă oscilații periodice, toate speciile chimice interne oscilează cu aceeași frecvență, cu alte cuvinte, într-un astfel de sistem cu autoorganizare, între speciile chimice intermediare se realizează o mare coerență. Asemenea coerență există și între fotonii radiațiilor laser sau între neuronii din rețeaua neuronală! Amplitudinea oscilațiilor depinde de concentrația speciilor chimice, dar frecvența este aceeași!

## CONCLUZII

Teza de doctorat intitulată „Rolul metalelor cu valență variabilă în mecanismul reacțional al sistemelor chimice cu autoorganizare” are 82 de pagini, 4 tabele, 39 de figuri și 125 referințe bibliografice.

Teza este structurată în două părți:

**Prima parte** este partea teoretică, ce cuprinde date din literatura de specialitate. Aspectele teoretice tratate în această prima parte au fost aplicate în interpretarea și prelucrarea datelor experimentale, din partea a doua, ce constituie contribuțiile mele personale.

**Partea a doua**, este partea originală, care a fost realizată pe baza datelor experimentale și prin prelucrarea teoretică a acestor date cu ajutorul unor programe de integrare numerică a ecuațiilor diferențiale ce redau evoluția temporală a speciilor chimice intermediare din sistem, ca de exemplu, Maple și Mathcad.

➤ S-a studiat reacția Dushman în absența și în prezența ionilor metalici,  $Ce^{3+}$  și  $Mn^{2+}$ , simbolizați  $Me^{z+}$ , prin spectroscopia de absorbție în domeniul UV-VIS, în vederea elucidării rolului acestor ioni metalici asupra acestei reacții, în particular, și asupra mecanismului reacțional al reacției oscilante Briggs – Rauscher, în general.

➤ S-a dovedit că scăderea absorbanței spectrale a speciilor chimice intermediare  $I_2$  și  $I_3^-$  din sistem, nu se datorează formării ionilor complecși dintre ionul metalic și ionul iodat,  $Me^{z+}IO_3^-$ . În acest scop s-a utilizat metoda punctului izobestic și metoda Ostromisslensky-Job care au arătat indubitabil că nu se formează ionul molecular  $Me^{z+}IO_3$ .

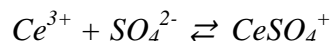
➤ Prin metode spectrale UV-VIS s-a găsit că nici ionul molecular  $Me^{z+}I_2$  nu se formează și deci nici acest presupus ion molecular nu ar contribui la diminuarea absorbanței în reacția Dushman.

➤ Prin studii experimentale intense, realizând peste 150 de experimente în diferite condiții de concentrații ale ionilor de  $Ce^{3+}$ , s-a putut dovedi printr-un program adecvat de dinamica chimică, Maple, că, pentru unele valori ale absorbanței, se formează ionul complex  $CeI_3^{2+}$ , dintre ionii  $Ce^{3+}$  și  $I_3^-$ , iar pentru alte valori ale absorbanței nu se formează acest ion complex, deși condițiile experimentale au fost menținute constante. Concluzia certă care se desprinde este faptul că acest ion molecular  $CeI_3^{2+}$  chiar dacă se formează este extrem de instabil, având un timp de viață foarte mic.

➤ S-a găsit experimental și teoretic, prin modelare matematică, că scăderea absorbanței speciilor  $I_2$  și  $I_3^-$  este cauzată de tăria ionică a mediului de reacție, mediul format numai din ioni și, în special, prezenței ionilor metalici  $Ce^{3+}$  și  $Mn^{2+}$  care măresc valoarea tăriei ionice prin sarcinile lor.

➤ De asemenea, s-a dovedit că scăderea absorbanței spectrale este cauzată și de

reacțiile ionice din sistemul reactant, ca de exemplu reacția,



➤ În urma studiilor realizate în această teză rezultă că ionii metalici  $Ce^{3+}$  și  $Mn^{2+}$  nu participă la nicio reacție cu speciile chimice  $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $I_2$ ,  $I_3^-$  din reacția Dushman.

➤ Deși reacția Dushman face parte din mecanismul reacțional al reacției Briggs–Rauscher, acum se știe precis că ionii metalici  $Ce^{3+}$  și  $Mn^{2+}$ , schimbă total mecanismul reacțional al reacției Briggs – Rauscher, prin reacția acestor ioni metalici cu  $H_2O_2$  prezentă în sistemul oscilant Briggs - Rauscher, în acord cu reacția:



➤ S-a propus un nou mecanism reacțional, prezentat în tabelul 5.4, luând în considerare reacțiile ionilor metalici cu  $H_2O_2$  și cu alte specii chimice intermediare așa cum se observă din tabelul 5.4 ce redă mecanismul reacțional al reacției cu autoorganizare Briggs – Rauscher.

➤ Prin integrarea numerică a sistemului de ecuații diferențiale, ce reda evoluția temporală, s-a găsit că acest nou model reacțional propus de noi redă mai bine comportamentul sistemului oscilant real, experimental. Într-adevăr, atât sistemul real cât și modelul reacțional au o perioadă de oscilație de aproximativ,  $T \approx 50$  secunde, așa cum reiese din oscilațiile temporale date în figura 5.29.



## BIBLIOGRAFIE

1. G. Bourceanu, **I. Ungureanu**, G. Schmitz, I. Humelnicu, Dushman reaction dynamics in presence of  $Ce^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  ions. "Alexandru Ioan Cuza" University Days, Iași, october 31<sup>st</sup> – november 1<sup>st</sup>, 2014.
2. S. Dushman, J. Phys. Chem., 1904, 8, 453.
3. T. S. Briggs, W. C. Rauscher, J. Chem. Educ. 50, 496, 1973.
4. R. M. Noyes, S. D. Furrow, J. Am. Chem. Soc. 104, 45, 1982.
5. P. De Kepper, I. R. Epstein, J. Am. Chem. Soc. 104, 49, 1982.
6. V. Vukojević, P. G. Sorensen, F. Hynne, J. Phys. Chem. 100, 17175, 1996.
7. M. Bourceanu, A. Birzu, G. Bourceanu, Rev. Roum. Chim., 48, 527, 2003.
8. M. Bourceanu, A. Birzu, G. Bourceanu, Rev. Roum. Chim., 48, 535, 2003.
9. L. Onel, G. Bourceanu, M. Wittmann, Z. Noszticzius, G. Szabo, J. Phys. Chem. A, 112, 11649, 2008.
10. N. Muntean, G. Szabo, M. Wittmann, T. Lawson, J. Fulop, Z. Noszticzius, L. Onel, J. Phys. Chem. A, 113, 9102, 2009.
11. E. Szabo, P. Ševčík, J. Phys. Chem. A, 113, 3127, 2009.
12. S. D. Furrow, R. Cervellati, E. Greco Z. Naturforsch 67b, 89, 2012.
13. S. D. Furrow, R. Cervellati, E. Greco, Reac. Kinet. Mech. Catal. 118, 59, 2016.
14. W. C. Bray, J. Am. Chem. Soc., 43, 1262, 1921.
15. H. A. Liebhafsky, J. Am. Chem. Soc., 53, 896, 1931.
16. H. A. Liebhafsky, J. Am. Chem. Soc., 53, 2074, 1931.
17. G. Schmitz, J. Chim. Phys. Chim Biol., 71, 689, 1974.
18. G. Schmitz, J. Chim. Phys. 84, 957, 1987.
19. G. Schmitz, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 1909, 1999.
20. G. Schmitz, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 4605, 1999.
21. G. Schmitz, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 4041, 2000.
22. G. Schmitz, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 4741, 2001.
23. G. Schmitz, Int. J. Chem. Kinet. 36, 480, 2004.
24. I. Ostromisslensky, Ber. Dtsch. Chem. Ges, 44, 268 – 273, 1911.
25. R. B. Denison, Trans. Faraday Soc., 8, 20 – 34, 1912.
26. E. Cornec, G. Urbain, Bull. Soc. Chim., 25, 215 – 222, 1919.
27. Paul Job, "Formation and Stability of Inorganic Complexes in Solution". Annali di Chimica Applicata, 9: 113–203.1928.
28. S. J. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge, D. B. Collum, *Method of Continuous Variations: applications of job plots to the molecular associations in organometallic chemistry*. *Angew Chem Int Ed Engl* 46, pp.11998 – 20013, 2013.
29. L. Kolnar-Anic, Z. Cupic and G. Schmitz, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 93, 2147, 1997.
30. P. Sevcic, K. Kissimonova and L. Adamcikova, J. Phys. Chem. A, 104, 3958, 2000.
31. K. Kissimonova, I. Valent, L. Adamcikova and P. Sevcik, Chem. Phys. Lett. 341, 345, 2001.
32. S. D. Furrow, J. Phys. Chem., 99, 11131, 1995.
33. D. O. Cooke, Ing. Chim. Acta, 37, 259, 1979.
34. D. O. Cooke, Int. J. Chem. Kinet., 12, 671, 1980.
35. D. O. Cooke, Int. J. Chem. Kinet., 12, 683, 1980.

36. R. Nitoi, G. Bourceanu, Gh. Nemtoi, *Rev. Roum. Chim.*, 55, 269, 2010.
37. R. Nitoi, G. Bourceanu, *Rev. Roum. Chim.* 56, 47, 2011.
38. S. W. Mayer, S. D. Schwartz, *The association of cerous ions with iodide, bromide and fluoride ions*. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 222, 1951.
39. G. Schmitz, G. Bourceanu, **I. Ungureanu**, *Effects of Ce(III) and Mn(II) on the Dushman reaction and simulations of the Briggs–Rauscher reaction*, *Journal Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis*, 123(1), pp 81-92, 2018. (ISI = 1,40, DOI 10.1007/s11144-017-1264-1).
40. J. J. Cluster, S. Natelson, *Anal. Chem.* 21, 1005, 1949.
41. A. D. Awtrey, R. E. Connich, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1842, 1951.
42. D. A. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition ed.; CRC Press: 2003.
43. S. Furrow, *In Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*; Field, R. J., Burger, M., Eds.; Wiley: New York, 1985.
44. H. F. Holmes, R. E. Mesmer, *Isopiestic studies of sulfuric acid(aq) at elevated temperatures thermodynamic properties*. *J. Chem. Thermodyn.* 24:317, 1992.
45. S. L. Clegg, J. A. Rard, K. S. Pitzer, *Thermodynamic properties of 0–6 mol kg<sup>-1</sup> aqueous sulfuric acid from 273.15 to 328.15 K*. *Faraday Trans.* 90:1875, 1994.
46. J. Schijf, R. H. Byrne, *Determination of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> for yttrium and the rare earth elements at I = 0.66 M and t = 25°C—Implications for YREE solution speciation in sulfate-rich waters*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68:2825, 2004.
47. M. Bester-Rogac, *Determination of the limiting conductances and the ion-association constants of calcium and manganese sulfates in water from electrical conductivity measurements*. *Acta Chim. Slov.* 55:201, 2008.
48. De Kepper, P. Epstein, I. R. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6121-6127, 1981
49. R. Furuichi, H. A. Liebafsky, *Rate of the Dushman reaction in iodic acid at low iodide concentration*. Complexity of iodic acid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48:745, 1975.
50. S. D. Furrow, *Reactions of iodine intermediates in hydrogen-hydrogen peroxides oscillators*. *J. Phys. Chem.* 91:2129, 1987.
51. G. Schmitz, *Iodine oxidation by hydrogen peroxide in acidic solutions, Bray-Liebafsky reaction and other related reactions*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12:6605, 2010.
52. F. Jacobsen, J. Holcman, K. Sehested, *Oxidation of manganese(II) by ozone and reduction of manganese (III) by hydrogen peroxide in acidic solutions*. *Int. J. Chem. Kinet.* 30:207, 1998.
53. S. D. Furrow, D. J. Aurentz, *Reactions of iodomalonic acid, diiodomalonic acid, and other organics in the Briggs-Rauscher oscillating system*. *J. Phys. Chem. A* 114:2526, 2010.
54. R. Cervellati, E. Greco, S. D. Furrow, *Experimental and mechanistic investigation of an iodomalonic acid-based Briggs-Rauscher oscillator and its perturbations by resorcinol*. *J. Phys. Chem. A* 114:12888, 2010.
55. S. D. Furrow, R. Cervellati, G. Amadori, *New substrates for the oscillating Briggs-Rauscher reaction*. *J. Phys. Chem.* 106:5841, 2002.

56. G. Schmitz, S. D. Furrow, *Kinetics of the iodate reduction by hydrogen peroxide and relation with the Briggs-Rauscher and Bray-Liebafsky oscillating reactions*. Phys. Chem. Chem. Phys. 14:5711, 2012.
57. G. Schmitz, *Iodine(+1) reduction by hydrogen peroxide*. Russ. J. Phys. Chem. A 83:1447, 2009.
58. G. Schmitz, S. D. Furrow, *Bray-Liebafsky and non-catalyzed Briggs-Rauscher oscillating reactions*. Russ. J. Phys. Chem. A 90:271, 2016.
59. B. L. Clarke, *Stoichiometric network analysis*. Cell Biophys. 12:237, 1988.
60. Lj Kolar-Anic', Z. D. Cupic, G. Schmitz, S. Anic, *Improvement of the stoichiometric network analysis for the determination of instability conditions of complex nonlinear reaction systems*. Chem. Eng. Sci. 65:3718, 201, 2010.
61. **Iurie Ungureanu**, Gheorghe Duca, Ionel Humelnicu, Gelu Bourceanu, *The study of the possibility of chemical ion complexes  $Ce^{3+}$  ( $Mn^{2+}$ ) formation with chemical species  $IO_3^-$ ,  $I$ ,  $I_2$ ,  $I_3^-$  in a Dushman reaction*, Chemistry journal of Moldova General, industrial and ecological chemistry, cu ISI =1,20, [dx.doi.org/10.19261](https://doi.org/10.19261) ( trimis spre publicare).