

**UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE**

TEZĂ 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

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

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:

UNGUREANU IURIE

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 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

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

INTRODUCERE

Termodinamica neliniară și dinamica neliniară a sistemelor chimice s-au dezvoltat rapid în a doua jumătate a secolului trecut, odată cu apariția lucrărilor de termodinamica proceselor ireversibile elaborate de profesorul Ilya Prigogine, laureat al premiului Nobel pentru Chimie pe anul 1977, creatorul celebrei școli de termodinamică de la Universitatea Liberă din Bruxelles.

Departate de echilibru termodinamic, în domeniul neliniar 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 λ reprezintă forțele termodinamice, sau parametrii de constrângere, ce acționează pe frontieră sistemul. Dacă aceste forțe sunt mici sistemul se găsește în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile și sistemul nu se poate restructura pentru a evolua către structuri ordonate, chiar dacă dinamica ar fi neliniară. Dimpotrivă, dacă forțele termodinamice depășesc anumite valori critice, iar dinamica este neliniară, atunci sistemul poate evolua către structuri ordonate.

Prezenta lucrare abordează aceste probleme ale dinamicii sistemelor chimice complexe și mecanismul reacțional prin care sistemul evoluează de la reactanții inițiali către produșii finali.

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 absorbției, 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 I
Partea teoretică

I. CINETICA REACȚIILOR ÎN SISTEME CHIMICE COMPLEXE

I.1. Rețea de reacții și mecanismul reacțional

Reacțiile chimice evoluează printr-un număr mare de reacții intermediare, de la reactanți inițiali către produși finali de reacție. Multe dintre reacțiile intermediare pot fi reacții elementare iar altele pseudoelementare. Aceste reacții se realizează între specii chimice foarte reactive (radicali, ioni, specii excitate, specii neutre etc.), numite specii intermediare sau specii interne. Speciile chimice intermediare apar în unele reacții chimice și dispar în altele. Speciile intermediare sunt considerate ca variabile dinamice ale sistemului chimic în evoluție. Totalitatea reacțiilor intermediare formează *mecanismul reacțional* care, uneori, poate fi extrem de complex. Mecanismul reacțional constituie *rețeaua reacțiilor chimice* (engl. "chemical reaction network"). Reactanții inițiali și produșii finali ai unei reacții se mai numesc și specii chimice externe [1, 60].

I.2. Reacții chimice liniar independente

În sistemele chimice sau biochimice reale, au loc simultan mai multe reacții. Unele dintre aceste reacții sunt liniar independente, iar altele sunt liniar dependente. Reacțiile liniar dependente sunt date de combinații liniare ale reacțiilor liniar independente [2, 3, 57]. Pentru calculul constantelor de echilibru și descrierea evoluției temporale a sistemului chimic este necesar ca, din numărul total de reacții, să fie găsite numai reacțiile chimice liniar independente.

Metodele de determinare a reacțiilor liniar independente comportă unele precizări, impuse de natura speciilor chimice din sistemul chimic și de scopul urmărit de experimentator, observator. Din acest motiv se întâlnesc următoarele două cazuri [2, 3, 62, 63]:

- a) se cunosc numai speciile chimice externe,
- b) se cunosc, pe lângă speciile chimice externe și speciile chimice intermediare, ce iau naștere în interiorul reactorului.

Deoarece sistemele chimice complexe evoluează prin intermediul multor specii chimice intermediare, în continuare vom lua în considerație spre analiza numai cazul b. Această tehnică va fi aplicată la elaborarea mecanismului reacțional al reacției cu autoorganizare Briggs – Rauscher, mecanism studiat în partea a doua a lucrării de doctorat.

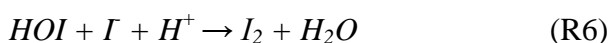
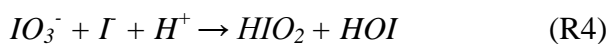
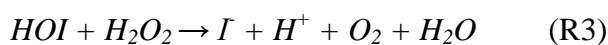
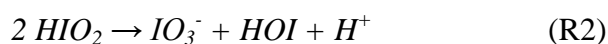
1.2.1. Obținerea matricei stoechiometrice

Mai întâi trebuie să se găsească matricea stoechiometrică.

Matricea stoechiometrică se scrie pe baza reacțiilor elementare sau pseudoelementare posibile din punct de vedere termodinamic și cuantic ce formează mecanismul reacțional.

Mecanismul reacțional se propune luând în considerație și speciile chimice interne. Rangul matricei stoechiometrice este egal chiar cu numărul de reacții liniar independente [1, 2, 59, 60].

Spre exemplificare, vom considera reacția de reducere a ionului IO_3^- la I_2 de către H_2O_2 în mediul acid, reacție ce se realizează în sistemul chimic oscilant Bray – Liebhafsky. La rândul său sistemul oscilant Bray – Liebhafsky constituie un subsistem al reacției oscilante Briggs - Rauscher. În aceste condiții s-au propus următoarele reacții elementare [57, 62, 63]:



Matricial, reacțiile de mai sus, se pot scrie:

$$\begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -2 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} IO_3^- \\ H_2O_2 \\ H^+ \\ H_2O \\ O_2 \\ HIO_2 \\ HOI \\ I^- \\ I_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.1)$$

Rangul matricei stoechiometrice este, $d = 4$. În acord cu teoria, rezultă că patru reacții sunt liniar independente. Restul de două reacții pot fi scrise sub forma unor combinații liniare de celalalte patru reacții liniar independente și anume:

$$(R1) = (R3) + (R4) \text{ și}$$

$$(R5) = (R2) + (R4)$$

Pentru a studia teoretic evoluția temporală a sistemului real este suficient să se ia în considerație numai reacțiile chimice liniar independente. Procedând astfel, modelarea matematică este mult simplificată [57, 61-63]. Am ales acest exemplu deoarece reacția Dushman, pe care o vom studia în această lucrare, este un subsistem al reacției Bray – Liebhafsky și care, la rândul ei, este un subsistem al reacției oscilante Briggs - Rauscher.

II. CINETICA REACȚIILOR CHIMICE ÎN SOLUȚIE

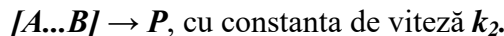
Evoluția unui sistem chimic în stare gazoasă depinde numai de reactivitatea moleculelor ce interacționează și este puțin influențată de mediul de reacție. În soluții lichide atât mecanismul cât și reactivitatea moleculelor sunt influențate puternic de prezența solventului. În soluții diluate, moleculele de reactant sunt solvate cu un număr mare de molecule de solvent, numit număr de solvatare, care variază între 4 și 12 molecule. Acestea determină, datorită interacțiunilor cu moleculele de reactant, formarea unei pături sferice în jurul reactantului, conducând la un fenomen de ecranare numit și efect de cușcă. Pentru ca moleculele de reactant solvate să interacționeze între ele trebuie ca, mai întâi, acestea să poată părăsi cușca, să învingă o barieră de energie creată de forțele de atracție dintre moleculă de reactant și solvent [4].

North propune un set de reacții ce se desfășoară între reactanți în două etape [5]:

1) etapa difuzională, starea de tranziție ce implică formarea complexului activat:



2) etapa chimică, formarea produșilor:



Viteza de formare a produșilor și a complexului activat de reacție este:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 C_{A\dots B} \quad (2.1)$$

$$\frac{dC_{A\dots B}}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_{A\dots B} - k_2 C_{A\dots B} \quad (2.2)$$

Aplicând principiul stării staționare, constanta de viteză globală este:

$$k = \frac{k_B T}{h} K_0^\ddagger \quad (2.3)$$

cu

$$K_0^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (2.4)$$

Unde, K_0^\ddagger reprezintă constanta de echilibru și ΔG^\ddagger energia liberă Gibbs de activare în sistemele chimice ideale, între complexul activat și reactanți [5-7].

$$K_0^\ddagger = \frac{C_{A\dots B}}{C_A C_B} \quad (2.5)$$

În cazul sistemelor chimice reale (soluții cu comportament real), concentrațiile se înlocuiesc cu activitățile speciilor respective, a_i , care este dată de expresia, $a_i = C_i \cdot \gamma_i$.

Mărima, γ_i , se numește coeficient de activitate ce măsoară interacțiunea fizică dintre moleculele reactanților. În acest caz (2, 5) devine [5-9,11-14,56]:

$$K_0^\ddagger = \frac{\alpha_{A...B}}{\alpha_A \alpha_B} = \frac{C_{A...B} \gamma_{A...B}}{C_A C_B \gamma_{A...B}} \quad (2.6)$$

sau

$$k = k_0 \frac{\gamma_{A...B}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (2.7)$$

unde k_0 reprezintă constanta de viteză în lipsa interacțiunilor adică, atunci când coeficienții de activitate sunt egali cu unitatea, $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_{A...B} = 1$ (cazul soluțiilor ideale) și deci,

$$k_0 = \frac{C_{A...B}}{C_A \cdot C_B}$$

Reacțiile care se desfășoară în soluții ideale au energiile de activare, E_a , mai mari (figura 2.1a) decât cele ce se desfășoară în soluții reale (figura 2.1b), datorită interacțiunilor dintre specia chimică – solvent, interacțiuni ce conduc la activarea reactanților cu o anumită energie numită energie de activare.

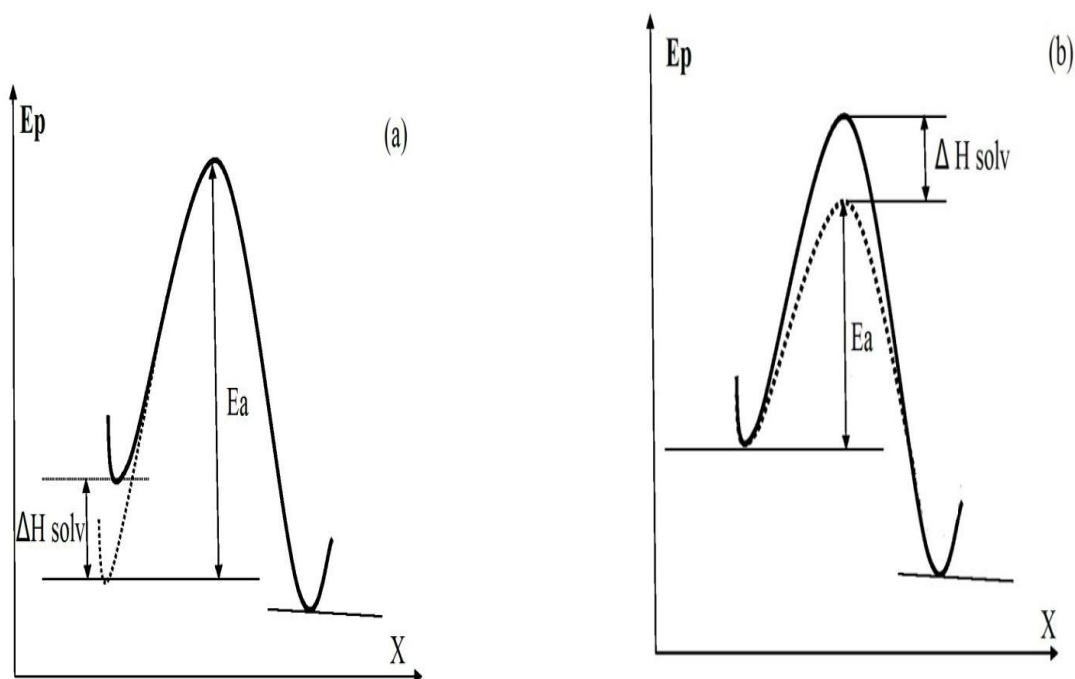


Fig. 2.1. Reprezentarea energiei de activare, E_a , în cazul reacțiilor ce se desfășoară:
a) în soluții ideale și b) în soluții reale.

II.1. Cinetica reacțiilor între ioni

În cazul când reacția are loc între doi ioni, A și B, de raze r_A și r_B , figura 2.2, variația energiei libere Gibbs de activare este superioară aceleia când particulele nu sunt încărcate, cu o mărime $\Delta G_{e.s}^\ddagger$. Deci,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \Delta G_{e.s}^\ddagger \quad (2.8),$$

unde

$$\Delta G_{e.s.}^\ddagger = \frac{Z_A Z_B N_A e^2}{\xi_{r_{AB}} RT} \quad (2.9)$$

În ecuația (2.9), Z_A și Z_B sunt sarcinile ionilor, e sarcina elementară și N_A , numărul lui Avogadro. Înlocuind (2.8), (2.9), (2.3) în (2.4) și logaritmand se obține:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B N_A e^2}{\xi_{r_{AB}} RT} \quad (2.10)$$

În cazul reacțiilor între ioni la valori mari ale constantei dielectrice, ξ , ecuația (2.10) prezintă o dependență liniară, $\ln k = f(1/\xi)$. Abateri de la liniaritate se obțin la valori mici ale constantei dielectrice. Din ecuația (2.10) se poate calcula raza complexului activat și variația suplimentară de entalpie și entropie [4-9, 11-14, 56].

Conform teoriei Debye-Hückel [15] în soluțiile diluate există o dependență între coeficientul de activitate a ionului și tăria ionică a soluției, μ . Tăria ionică a soluției μ , a fost introdusă de Lewis ca o mărime fizică, ce include concentrația ionilor în soluție C_i , și sarcina acestora Z_i .

$$\lg \gamma_i = - Q Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (2.11)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (2.12)$$

Această dependență se va reda comparând constanta de viteză k_0 și k . Din (2.7), prin logaritmare, se obține ecuația constantei de viteză în soluție:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\ddagger} \quad (2.13)$$

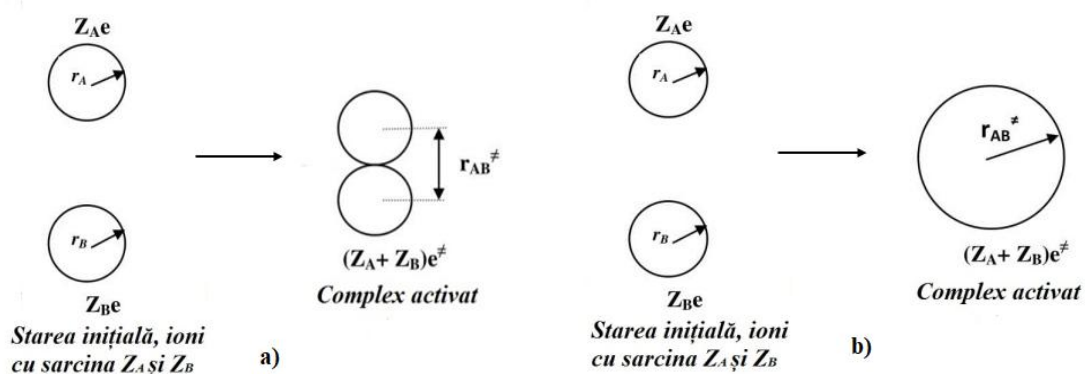


Fig. 2.2. Formarea complexului activat între ioni:

a) Modelul „Sferei Duble” și b) Modelul „Sferei Unice”.

Pentru soluții electrolitice apoase diluate, la temperatura de $T = 298 \text{ K}$, $Q \approx 0,51$.

Dacă

$$Z_{AB}^{\neq} = Z_A + Z_B,$$

ecuația (2.11) devine:

$$\lg k = \lg k_0 + 1,02Z_A Z_B \sqrt{\mu} \quad (2.14)$$

Pentru soluțiile electrolitice apoase mai concentrate se ia în calcul și diametrul ionilor de specia i (în Å) notată cu B , iar A este un termen de corecție ce depinde de proprietatea electrolitului. Cu acestea avem ecuația (2.15):

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{1,022Z_A Z_B \sqrt{\mu}}{1 + AB\sqrt{\mu}} \quad (2.15)$$

Din ecuația (2.14) se observă că $\lg k = f(\sqrt{\mu})$ este liniară și se obține o dreaptă cu panta $1,02Z_A Z_B$ și ordonata la origine $\lg k_0$, k_0 are semnificația unei constante de viteză la o tărie ionică a soluției, $\mu = 0$. Așa cum se observă, viteza de reacție depinde de produsul sarcinilor ionilor reactanți și de tăria ionică a soluției. În cazul în care interacționează ioni de aceeași sarcină, viteza de reacție crește o dată cu tăria ionică a soluției, creșterea fiind cu atât mai pronunțată cu cât produsul $Z_A Z_B$ este mai mare. În cazul în care interacționează doi ioni de sarcină contrară, viteza de reacție scade o dată cu creșterea tăriei ionice, scăderea fiind cu atât mai pronunțată cu cât produsul $Z_A Z_B$ în valoare absolută este mai mare. În reacțiile dintre ioni și molecule neutre există o dependență liniară între constanta de viteză și tăria ionică a soluției. Pentru soluții concentrate și pentru soluții care conțin ioni cu valență mare pot apărea abateri. Influența tăriei ionice asupra evoluției sistemului chimic se numește efect de sare primar, iar dacă influența tăriei ionice asupra evoluției sistemului chimic este cauzată de variația concentrației unui ion oarecare se numește efect de sare secundar [4, 5, 56, 58].

Conform rezultatelor obținute și relevate pentru reacția Dushman [17-18], în figura 2.3. se observă o concordanță bună a determinărilor experimentale și ele pot fi reprezentate prin ecuația Debye-Hückel (2.15), dacă $\mu < 0,2 \text{ M}$. În cazul înlocuirii unor parametri $A = 0,51$ și $B = 1,428$ ecuația (2.15) devine [10, 16-18]:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{4A\sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} \quad (2.16)$$

sau

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

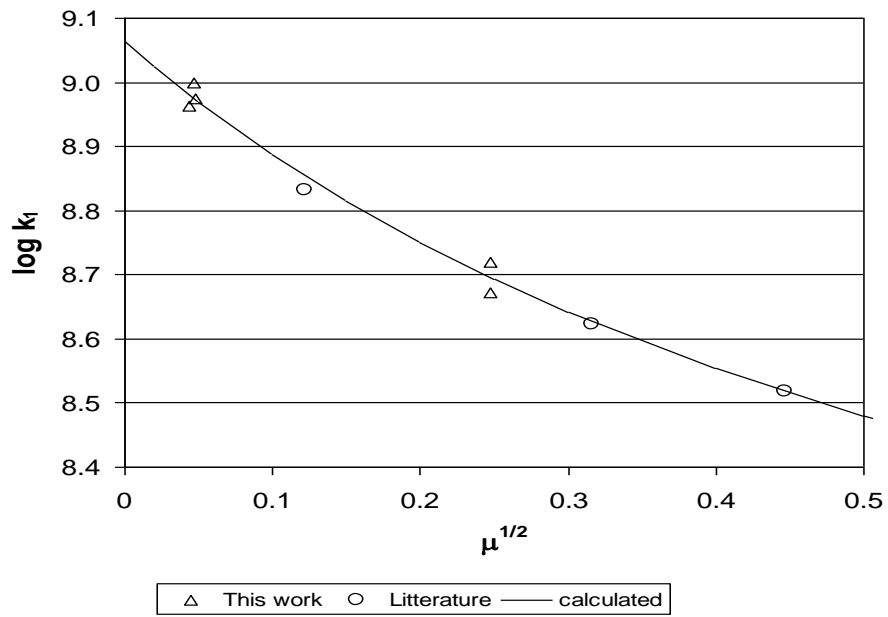


Fig. 2.3. Influența tăriei ionice asupra constantei de viteză exemplificată în reacția Dushman [58].

III. SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ÎN UV-VIS

Din fluxul de radiații electromagnetice care străbate o substanță pură sau o soluție, o parte din acesta este reflectat la suprafața acesteia, o parte este absorbit de moleculele substanței și restul din flux este transmis mai departe. Dacă se neglijează partea reflectată, intensitatea radiațiilor absorbite, utilizată la excitarea moleculelor, este cu atât mai mare cu cât este mai mare numărul de molecule absorbante întâlnit în cale, adică cu cât este mai mare grosimea stratului de substanță (soluție) l și concentrația substanței absorbante C_i . Notând cu I_0 intensitatea luminii incidente și cu I intensitatea luminii, într-un punct oarecare al stratului, transmisă, se poate scrie că scăderea intensității $-dI$ într-un strat de grosime dl va fi proporțională cu I , dl și C_i :

$$-dI = \epsilon I C_i dl \quad (3.1)$$

Separând variabilele și integrând între limitele I_0 și I , respective, 0 și l , și trecând în logaritmi zecimali, se obține ecuația cunoscută sub numele de legea Lambert-Beer:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon C_i l \quad (3.2)$$

Primul termen din membru drept măsoară gradul de diminuare a intensității luminoase la străbaterea prin strat și este numit extincție, E , absorbanță A , sau densitate optică D , I_0 este intensitatea luminii incidente (la o anumită lungime de undă), I este intensitatea radiațiilor transmise după trecerea printr-un strat de lungime l . Dacă C_i este concentrația molară a speciilor chimice absorbante i atunci mărimea ϵ se numește *coeficient molar de extincție*, care depinde de frecvența luminii incidente și are valoarea maximă acolo unde absorbția este cea mai intensă. Coeficientul molar de extincție se exprimă convențional în $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Relația (3.2) a lui Lambert-Beer se mai poate scrie:

$$A = \epsilon C_i l \quad (3.3)$$

Ecuația (3.3) stabilește legătura dintre absorbanță și concentrația substanței absorbante. Aceasta este ecuația de bază a analizei colorimetrice și fotometrice, în care se determină concentrația soluțiilor din gradul de absorbție a luminii. Coeficientul molar

de extincție, ϵ , reprezintă absorbanța (A) unei soluții de concentrație 1 mol/L, lungimea celulei cu probă de 1 cm, adică, $\epsilon = A$ [7, 19-22].

Legea lui Lambert – Beer se poate utiliza pentru determinarea concentrației a două specii chimice diferite, de exemplu B și C, din aceeași soluție cu condiția ca între aceștia să nu existe interacțiuni. În acest scop, se utilizează două lungimi de undă diferite, λ_1 și λ_2 pentru fiecare din acestea. În acest caz:

$$A_{\text{total } \lambda} = A_{B\lambda} + A_{C\lambda} \quad (3.4)$$

Așadar, măsurând la λ_1 absorbanța amestecului, notată A_{λ_1} și la λ_2 , absorbanța A_{λ_2} , se obține un sistem de două ecuații cu două necunoscute - concentrațiile C_B și C_C :

$$\begin{aligned} A_{\lambda_1} &= \epsilon_{B \lambda_1} C_B + \epsilon_{C \lambda_1} C_C \\ A_{\lambda_2} &= \epsilon_{B \lambda_2} C_B + \epsilon_{C \lambda_2} C_C \end{aligned} \quad (3.5)$$

Pentru determinarea prin analiză a speciilor chimice B, C și D, fiecare având câte o concentrație simbolică C_B , C_C și C_D , se va alege câte o bandă caracteristică, diferită, pentru fiecare, cu maximele λ_1 , λ_2 , și λ_3 , cunoscându-se coeficienții molari de extincție ϵ și lungimea celulei $l = 1$ cm, cu A_1 , A_2 , și A_3 notând absorbanțele măsurate pentru cele trei lungimi de undă, se pot scrie, pe baza existenței aditivității absorbanțelor, următoarele expresii [22]:

$$A_{\lambda_i} = \epsilon_{B \lambda_i} C_B + \epsilon_{C \lambda_i} C_C + \epsilon_{D \lambda_i} C_D, \quad i = 1 \dots 3 \quad (3.6)$$

Sau

$$\begin{pmatrix} C_B \\ C_C \\ C_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{B \lambda_1} & \epsilon_{C \lambda_1} & \epsilon_{D \lambda_1} \\ \epsilon_{B \lambda_2} & \epsilon_{C \lambda_2} & \epsilon_{D \lambda_2} \\ \epsilon_{B \lambda_3} & \epsilon_{C \lambda_3} & \epsilon_{D \lambda_3} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

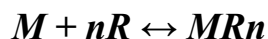
care este tot una cu $C = \epsilon^{-1}A \quad (3.8)$

Printre metodele de investigare a identificării combinațiilor complexe se numără metoda *punctului izobestic* și metoda *Ostromisslensky-Job*.

III.1. Metoda punctului izobestic

Această metodă se utilizează pentru determinarea compoziției combinațiilor complexe mononucleare și a speciilor chelatice atunci când toți componenții din soluție prezintă absorbție la aceeași lungime de undă [23,24].

Dacă complexul stabil se formează conform reacției:



și toți cei trei componenți prezintă absorbție, atunci spectrele de absorbție ale soluțiilor izomolare posedă două puncte izobestice în cazul în care:

$$\frac{[R]}{[R] + [M]} > \frac{n}{n+1} \text{ și } \frac{[R]}{[R] + [M]} < \frac{n}{n+1} \quad (3.9),$$

unde M, R și MR sunt respectiv: ionul metalic central, ligandul și complexul sau ionul molecular.

Acesta se realizează când absorbția totală, **A**, a tuturor componenților soluției nu depinde de concentrația lor în amestec, iar mărimea lor este constantă:

$$A = A_{[MR]} + A_{[R]} + A_{[M]} = \text{const}; \Delta A = 0; \quad (3.10)$$

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{[MR]} - \epsilon_{[M]} - n \epsilon_{[R]} = 0 \quad (3.11)$$

Însă, sistemele în care absorb toate cele trei specii chimice ale soluției se întâlnesc relativ rar. De obicei, absorb doar două specii chimice: complexul cromatic, **MR_n** și reactantul, **R**. Dacă, în decursul formării complexului **M**, nu se absoarbe radiația luminoasă ($\epsilon_M = 0$), atunci spectrele de absorbție ale soluțiilor izomolare au doar un singur punct izobestic; este cazul în care se realizează [24]:

$$\frac{[R]}{[R] + [M]} > \frac{n}{n+1} \quad (\text{fig. 3.1}) \quad (3.12)$$

Dependența absorbanței de compoziția soluției izomolare, în funcție de lungimea de undă a punctului izobestic, se exprimă prin două linii drepte (fig.3. 2.). Punctul de intersecție determină compoziția complexului.

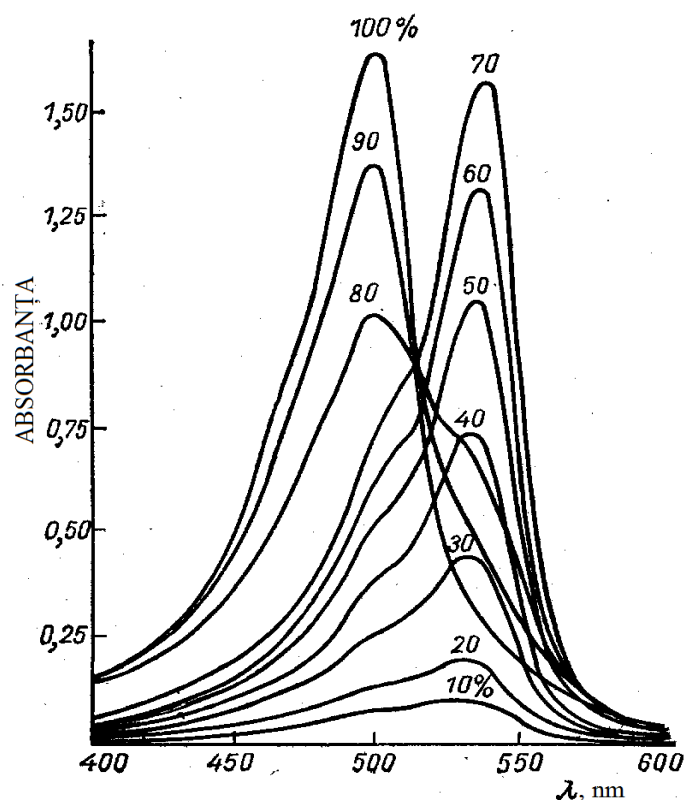


Fig. 3.1. Spectrele de absorbție la diferite concentrații (în %) ale soluției.
 Procentele de masă exprimă numai conținutul unui component din soluție.
 Randamentul maxim al produșilor de reacție redă raportul dintre reactanți 1:2
 (35:70%) [24].

Compoziția soluției izomolare, care corespunde punctului de intersecție, redă compoziția, pentru care curba absorbantei, $A = f(\lambda)$, posedă cea mai mare valoare a absorbției complexului format. În cazul studierii complexilor stabili, nu este necesar de a se recurge la reprezentarea din figura 3.2, $A = f\left(\frac{[R]}{[M] + [R]}\right)$, pentru că din spectrele de absorbție a soluțiilor izomolare se observă la ce compoziție a soluției punctul izobestic încetează să mai existe – această compoziție a soluției corespunde compoziției acestui complex.

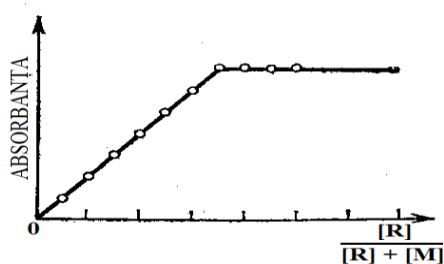


Fig. 3.2. Dependența absorbantei în funcție de compoziția soluției.

Abscisa punctelor de intersecție:

$$\frac{[R]}{[R] + [M]} = \frac{n}{n+1} \quad (3.13)$$

Dacă complexul nu este foarte stabil, atunci punctul izobestic nu se observă clar și determinarea compoziției după curba absorbantei devine mai puțin sigură.

Pe graficul $A = f(\lambda)$, a punctelor izobestice, se observă o trecere lină de la o porțiune liniară spre o alta a compoziției soluției izomolare. În acest caz punctul de intersecție, care determină compoziția complexului, se află în porțiunea de extrapolare a liniilor drepte, până la intersecția lor reciprocă [22-24].

III.2. Metoda Ostromisslensky-Job

Această metodă se numește de regulă, metoda variației continue a rapoartelor izomolare sau metoda seriilor izomolare. Se utilizează frecvent pentru determinarea complecșilor formați în soluție conform reacției [25-28, 29, 59]:



Esența metodei constă în prepararea soluțiilor ambilor componenți de M^{z+} și de R^{z-} de aceeași concentrație izomolară, apoi amestecarea lor în anumite proporții (de exemplu de la 1:9 până la 9:1) care să corespundă randamentului maximal de formare a compusului complex M_mR_n , păstrând volumul total al soluției constant, deasemenea pH -ul și tăria ionică a soluției să fie constantă, iar suma fracțiilor molare, x de Me^{z+} și de R^{z-} să fie unu.

$$V(M^{z+}) + V(R^{z-}) = V(\text{tot})_{\text{const.}} \quad (3.14)$$

$$[M^{z+}] + [R^{z-}] = \text{const} \quad (3.15)$$

$$x(M^{z+}) + x(R^{z-}) = 1 \quad (3.16)$$

$$x_{\text{max}} = \frac{[R]}{[R] + [M]} = \frac{n}{n+m} \quad (3.17)$$

unde $[R]$, $[M]$ sunt concentrațiile compușilor în soluție, iar n și m sunt coeficienții stoechiometrici.

Trăsătura principală, care dovedește formarea compusului complex, M_mR_n este absorbanta amestecurilor de soluții preparate. Deci, se măsoară absorbanta fiecărei soluții la lungimea de undă corespunzătoare absorbantei maxime a compusului complex, apoi se reprezintă grafic absorbanta = f(raportul concentrațiilor molare, sau fracția molară).

Absorbanta maximă posedă soluția în care există un *randament maxim de formare a compusului complex* în funcție de raportul componentelor seriei izomolare.

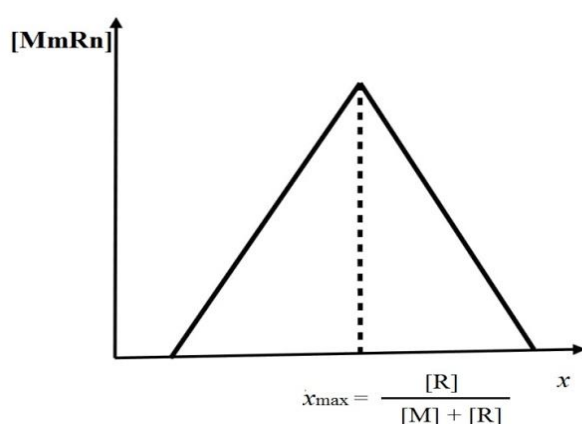


Fig. 3.3. Dependenta randamentului maxim de formare a compusului complex în funcție de compoziția soluției.

În cazul lipsei formării compușilor stabili sau puțin stabili, dreptele nu prezintă o schimbare bruscă a pantei, figura 3.4. Dacă compusul complex se formează, atunci dreapta prezintă o schimbare bruscă a pantei, figura 3.5 [28, 29].

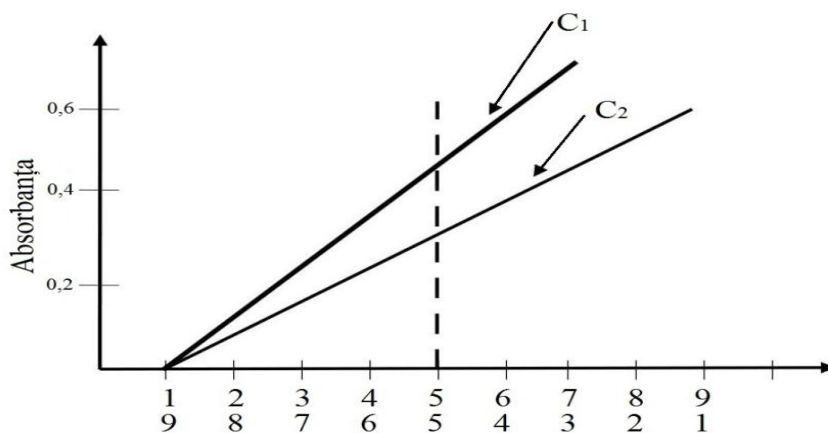


Fig. 3.4. Concentrația izomolară a soluției în dependență de absorbantă (în cazul ne formării compusului complex).

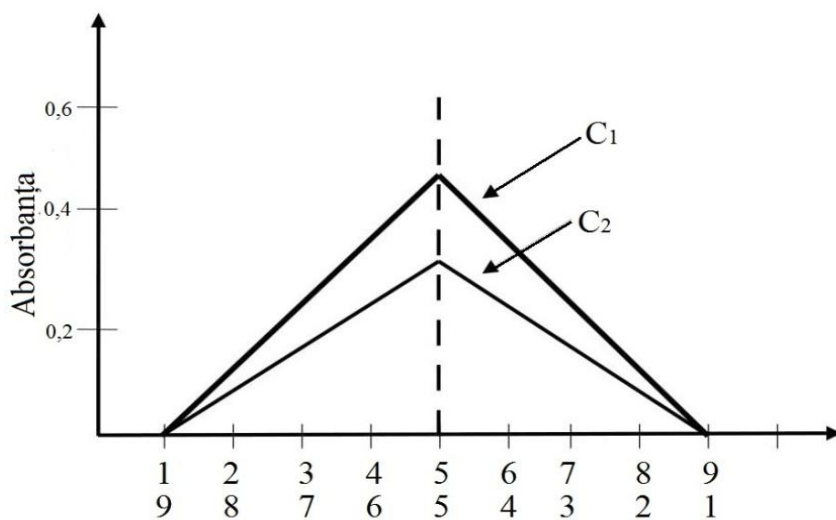
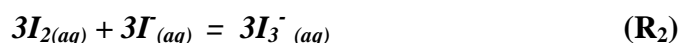
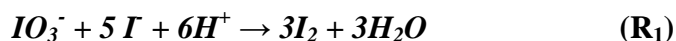


Fig. 3.5. Concentrația izomolară a soluției în dependență de absorbanță (în cazul formării compusului complex).

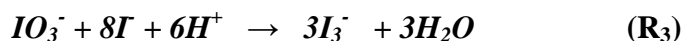
IV. REACȚII OSCILANTE

IV.1. Reacția Dushman

Această reacție Dushman [30] face parte din mecanismul reacției oscilante Bray – Liebhafsky [34, 35] și constă din următoarele două reacții:



.....



Reacțiile R_1 și R_2 se desfășoară după un posibil mecanism reacțional propus de către G. Schmitz în 1999 [31, 32]:

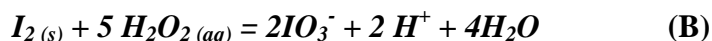
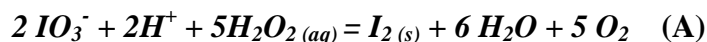


Ordinul de reacție în raport cu I a reacției Dushman depinde de concentrația, $[I]$. La concentrații ale $[I]$ sub 5×10^{-7} M ordinul de reacție este unu. La concentrații de $[I]$ între 5×10^{-6} M și 10^{-3} M ordinul este doi [31]. La concentrații mai mari de $[I]$ ordinul este mai mic de doi [32]. În legea de viteză pentru reacția Dushman, Liebhafsky și Roe [33] au găsit ordinul doi în iod. Acest ordin de reacție este necesar pentru simularea altor sisteme [36].

Reacțiile (3), (4) și (6) conduc la reacția globală (R_1) prin intermediul speciei intermediare I_2O_2 [31, 32]. Existența acestei specii intermediare a fost propusă de Bray [34], Bray și Liebhafsky [35].

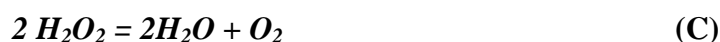
IV.2. Reacția Bray-Liebhafsky

Acest sistem oscilant, reacția Bray-Liebhafsky, prezintă un comportament complex și imprevizibil. Valoarea potențialului cuplului iodat /iod în procesul de oxidoreducere se află aproximativ la mijloc în procesul de oxidare și reducere a peroxidului de hidrogen [34, 35, 37]:



Ambele procese, de reducere a iodatului (A) și cel de oxidare a iodului (B), au loc simultan.

Reacția globală dintre (A) și (B) este dată de reacția (C):



În anul 1921 Bray [34], studiind reacțiile redatate anterior, întâmplător a observat pe un domeniu îngust de concentrații că, concentrația de iod creștea, apoi descreștea și ulterior continua să oscileze. El a măsurat eliminarea periodică a oxigenului în condițiile schimbării acidității de la 0,055N până la 0,092N, la temperatura de 60 °C. De asemenea, a făcut observații asupra variației concentrației de iod în soluție la temperatura de 25 °C la concentrații mai mici de H_2O_2 și KIO_3 [37].

Asupra reacției oscilante, Bray și Liebhafsky [35], au început o serie de cercetări a reacției iodului cu H_2O_2 . La început, aceștia au determinat domeniul de aciditate la care predomina anumite reacții. De exemplu la $\text{pH} = 13$ ionul de iod se formează foarte rapid în soluțiile de H_2O_2 , IO_3^- și I_2 , iar la $\text{pH} = 1$ se formează IO_3^- .

Reprezentarea tipică a evoluției I_2 în timp este reflectat în figura 4.1, unde concentrațiile de I_2 cresc la un maxim pe parcursul primei perioade. În decursul acestei perioade iodul este consumat mai rapid decât este produs. După o perioadă de consum al iodului, procesul se întoarce spontan, spre producere de iod, și oscilațiile se realizează în continuare, iar concentrația iodului suferă schimbări pronunțate. Variația undelor de concentrație ce sunt în diferența de fază pentru speciile I_2 , I^- , O_2 , este oglindită în figura 4.2, care depinde de aciditate și de alți factori [37, 47]. O parte din reacțiile iodului cu peroxidul de hidrogen au fost analizate de către Baxendale [38]. Acidul iodos și

hipoiodos sunt cu siguranță intermediari importanți ai acestei reacții, fiind implicate și alte specii ca de exemplu:

- a) Specii radicalice: IO_2^* , IO^* , I^* ;
- b) Specii dimere: I_2O , I_2O_2 ;
- c) Specia I^+ , care a fost identificată de către Bell și Gelles [39].

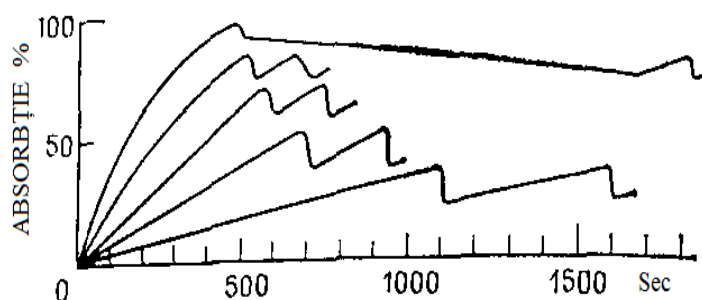


Fig. 4. 1. Efectul concentrației H_2O_2 în reacția oscilantă Bray- Liebafsky. Curbele de la stânga la dreapta: 500; 300; 200; 100 și 50 ml, respective 50% H_2O_2 a fost adăugat la 10 ml 0,15 N H_2SO_4 și 0,046 M KIO_3 și apă până la volumul total de 10,5 ml, $t = 65^\circ C$ [33, 37, 47].

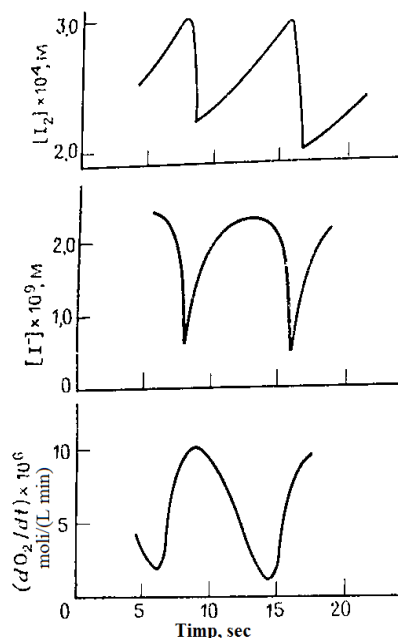
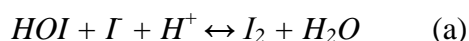


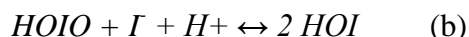
Fig. 4.2. Reacțiile de fază pentru sistemul oscilant Bray – Liebafsky [8, 50].

Se consideră că reacțiile iodului și ale oxigenului sunt atribuite la acele reacții în care nu se realizează o schimbare netă a numărului de oxidare. În reacția reversibilă (a) de mai jos



echilibrul se stabilește foarte rapid, ceea ce a fost confirmat de către Eigen și Kustin [40], pe când cea inversă are un timp de înjumătățire de ordinul o secundă sau două.

Prin comparație cu chimia bromului și reacția:

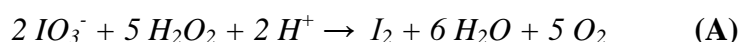
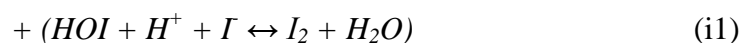
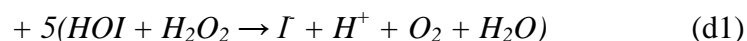
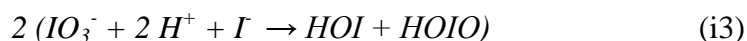


este, de asemenea, foarte rapidă.

În prezent, în mare măsură, sunt cunoscute atât reacțiile elementare neradicalice cât și cele radicalice, în sistemul oscilant Bray – Liebhafsky [37, 50] :

a) Reacțiile neradicalice

Aceste reacții sunt implicate în reacția de reducere, de exemplu reducerea IO_3^- la I_2 . Stereochiomia este generată de $2(i3) + 2(i2) + 5(d1) + (i1)$.



La ora actuală mecanismul pentru procesul **(B)**, oxidarea I_2 de către H_2O_2 , nu este bine cunoscut. Totuși această reacție a fost investigată de cercetătorii Bray și Caunkins [41], Liebhafsky și alții [42].

Un mecanism de oxidare a HOI , ținând cont de echilibru, a fost propus de către Schmitz [43, 44], Schmitz și Rooze [45]:



urmată de oxidarea I_2O de către H_2O_2



Totuși, trebuie să menționăm că până în prezent specia intermediară propusă, I_2O , nu a fost identificată!

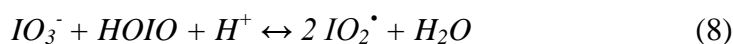
O reacție de oxidare a speciei $HOIO$ la specia finală IO_3^- ar putea fi disproporționarea $HOIO$:



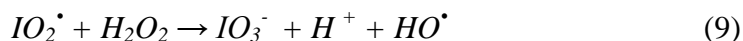
Însă dovada oxidării $HOIO$ de către H_2O_2 a fost descoperită de către Furrow [37, 49 - 51].

b) Reacțiile radicalice

Sharma și Noyes au propus un mecanism care include radicalii liberi, ce contribuie la realizarea procesului de oxidare (B). Din punct de vedere termodinamic, unica reacție care poate fi posibilă este [46]:



Radicalii de IO_2^\bullet participă la reacția de oxidare:



iar radicalii HO^\bullet interacționează cu H_2O_2 :



În timp ce radicalii HOO^\bullet pot dispărea conform reacției:



Principalele dificultăți în explicarea oxidării I_2 sunt determinate de reducerea HOI de către H_2O_2 (de ex. d1). Liebafsky și alții [42] au sugerat că un cation special I^+ este implicat în cele două reacții echivalente cu peroxid de hidrogen. Schmitz [43, 44] a sugerat faptul că moleculele de I_2O parcurg două stări de oxidare echivalente. Până în prezent nici un model nu reproduce comportamentul experimental al sistemului oscilant Bray – Liebafsky care cuprinde o varietate de condiții. Modelarea acestui sistem este

stopată datorită prezenței speciilor instabile ale iodului ce interacționează cu viteze necunoscute [37].

IV.3. Reacția Briggs – Rauscher

Pentru prima dată reacția oscilantă (oscilatorul) Briggs – Rauscher a fost descoperită de doi profesori de liceu Briggs și Rauscher. Lucrarea a fost publicată în *Journal of Chemical Education* [47, 48].

Rețeta inițială era constituită din: $[KIO_3] - 0,067M$, $[HClO_4] - 0,053M$, $[MnSO_4] - 0,0067M$ și acid malonic $[AM] - 0,050M$, cu 0,01 % amidon, obținând o soluție omogenă incoloră care, ulterior, se transformă într-o nuanță galbenă și rapid devine albastră, apoi soluția se decolorează, devenind incoloră. Acest proces se repetă periodic, cu o frecvență de câteva oscilații pe minut. Oscilatorul Briggs – Rauscher se observă foarte bine la temperatura camerei după o perioadă de inducție și oscilațiile se manifestă în decurs aproximativ 5 -10 minute [37].

Primele investigații sistematice asupra sistemului Briggs – Rauscher au fost publicate de către Cooke [53-55]. El a variat concentrațiile tuturor reactanților și a găsit că viteza de reducere a speciei IO_3^- la specia I_2 , în prezența ionului Mn^{2+} , este de ordinul unu în raport cu Mn^{2+} și H_2O_2 , și de ordinul zero în raport cu IO_3^- , când $[IO_3^-] > 0,02M$ [53-55].

O serie de experimente în CSTR au fost efectuate de către cercetătorii laboratorului CNRS Bordeaux (Franța). Ei au localizat o regiune în spațiul componentelor, în interiorul căruia ar putea fi observate oscilațiile. De asemenea, ei au demonstrat că oscilațiile pot fi întreținute cu o frecvență constantă, atât timp cât reactorul este alimentat cu soluții proaspăt preparate, deci dacă se lucrează în regim deschis [1, 2, 37, 52, 57].

BIBLIOGRAFIE

1. G. Bourceanu, I. Grosu, C. Beldie, *Evoluție și autoorganizare în sisteme departe de echilibru*, Ed. Tehnică, București, 1989.
2. G. Bourceanu, A. Bîrzu, *Termodinamica evoluției și Dinamică neliniară*, Ed. Matrix_Rom, București, 2004.
3. O. N. Temkin, A. V. Zeigarnik, D. G. Bonchev, *Chemical Reaction Networks: A Graph-Theoretical Approach*, Boca Raton, New York, London, Tokio, CRC Press, 1996.
4. G. Bourceanu, *Chimie-Fizică (Termodinamică și Cinetică Chimică)*, Ed. Institutului Politehnic Iași, 1989.
5. N. Emanuel, D. Knorre, *Cinetique Chimique*, Ed. Mir, Moscou, 1975.
6. S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geană, T. Vișan, *Chimie Fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
7. C. D. Nenițescu, *Chimie Generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
8. Erdey - Gruz Tibor, Schay Geza, *Chimie fizică și teoretică*, Ed. Tehnică, București, 1958.
9. G. Nemțoi, *Electrochimie. Aspecte fundamentale*, Ed. Tehnopress, Iași, 2011.
10. G. Schmitz, *J. Chim. Phys.*, 78, 2, 1981
11. Bronsted, J. N., *Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Z. Phys. Chem.* 102:169-207, 1922.
12. Bronsted, J. N., *Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. II. Z. Phys. Chem.* 115:337- 364, 1925.
13. Bjerrum, N., *Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Z. Phys. Chem.* 108:82-100, 1924.
14. Bjerrum, N., *Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit II. Z. Phys. Chem.* 118:251-254, 1926.
15. Debye, P., *Reaction rates in ionic solutions. Trans. Electrochem. Soc.* 82:265-272. 1943.
16. Schmitz G, *Kinetics and mechanism of the iodate-iodide reaction and other related reactions. Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1909, 1999.
17. Schmitz G, *Kinetics of the Dushman reaction at low I concentrations. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 4041. 2000.
18. D. A. Palmer, L. J. Lyons, *Kinetics of iodine hydrolysis in unbuffered solutions. AECL-9923, Proc. CSNI Workshop Iodine Chem. Reactor Saf.* 2, 1988, 7, 1989.

19. P. W. Atkins, *Tratat de chimie fizică*, Ed. Tehnică, București, 1996.
20. G. Niac, *Chimie Fizică*, Ed. Didactic și Pedagogică, București, 1966.
21. H. I. Nașu, L. Jäntschi, *Chimie Analitică și Instrumentală*, Ed. Academic Pres și AcademicDirect, Cluj-Napoca, 2006.
22. H. H. Jaffe and Milton Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc, New York, London, 1964.
23. E. Asmus, A. Bull, F. Wollsdorf, *Z. anal. Chem*, 193, 81.1963.
24. M. I. Bulatov, P. I. Kalinin, *Practiceskoie rucovodstvo po fotocolorimetriceskim i spectrofotometriceskim metodom analiza*, Leningrad, Himia, p.216-218, 1976.
25. I. Ostromisslensky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 44, 268 – 273, 1911.
26. R. B. Denison, *Trans. Faraday Soc.*, 8, 20 – 34, 1912.
27. E. Cornec, G. Urbain, *Bull. Soc. Chim.*, 25, 215 – 222, 1919.
28. Paul Job, *Formation and Stability of Inorganic Complexes in Solution*. *Annali di Chimica Applicata*, 9: 113–203.1928.
29. Renny, J. S.; Tomasevich, L. L.; Tallmadge, E. H.; Collum, D. B. Method of Continuous Variations: applications of job plots to the molecular associations in organometallic chemistry. *Angew Chem Int Ed Engl* 46, 11998 – 2013, 2013.
30. S. Dushman, *J. Phys. Chem.*, 8, 453, 1904.
31. G. Schmitz, *Phys. Russ. J. Phys., Chem.*, A 83, 1447, 2009.
32. G. Schmitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6605, 2010.
33. H. A. Liebhafsky and G. M. Roe, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11, 693, 1979.
34. W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1262, 1921.
35. Bray W. C., Liebhafsky H. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 38-44, 1931.
36. De Kepper, P., Epstein, I. R., Kustin, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, p.6121-6127, 1981.
37. S. Furrow In *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*; Field, R. J., Burger, M., Eds.; Wiley: New York, p.172, 1985.
38. J. H. Baxendale, *Adv. Catal.*, , 4, 31, 1952.
39. R. P. Bell and E. Gelles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2734, 1951.
40. M. Eigen, K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1355, 1962.
41. W. C. Bray and A. L. Caulkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 44, 1931.
42. H. A. Liebhafsky, W. C. McGavock, R. J. Reyes, G. M. Roe and S. L. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 87, 1978.
43. G. Schmitz, *J. Chim. Phys.*, 71, 689 ,18, 1974.
44. G. Schmitz, S. Furrow , *Phys. Chem. Chem. Phys.*,14, 5711, 2012.

45. G. Schmitz et H. Rooze dans *Far From Equilibrium* ed. par A. Pacault et C. Vidal, Springer-Verlag, Berlin, 1, 5, 1978.
46. K. R. Sharma, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 434, 1976.
47. T. C. Briggs, W.C. Rauscher, *Journal of Chemical Education* 50, 496, 1973.
48. T. C. Briggs, W.C. Rauscher, *Journal of Chemical Education*, 49, 5, 1972.
49. R. M. Noyes, S. D. Furrow. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 45, 1982.
50. S. D. Furrow, R.M.Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 38, 1982.
51. S. D. Furrow, R.M.Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 42, 1982.
52. R. Nițoi, teză de doctorat, *Cotribuții la mecanismul reacției oscilante Briggs-Rauscher. Experiment și modelare*, Universitatea „A.I.Cuza”, Iași, 2009.
53. D. O. Cooke, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 3, 377, 1975.
54. D.O.Cooke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 27, 1976a.
55. D. O. Cooke, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 4, 329, 1976b.
56. I. G. Mulgulescu, E. Segal, Tatiana Oncescu, *Întroducere în Chimia Fizică*, Vol II-2.2, Ed. Academiei RSR, București, 1981.
57. G. Bourceanu, *Fundamentele termodinamicii chimice*, Ed. Tehnică, București, 2009.
58. G. Schmitz, G. Bourceanu, **I.Ungureanu**, Effects of Ce(III) and Mn(II) on the Dushman reaction and simulations of the Briggs–Rauscher reaction, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, pp.1-12, sept. 2017, (**ISI= 1,40**).
59. Z. D. Hill and P. MacCarthy, *J. Chem. Educ.*, 63, 162, 1986.
60. El Ghaoui and H. Le Bret, “Robust solutions to least-squares problems with uncertain data,” *SIAM J. MATRIX ANAL. APPL.*, vol. 18, no. 4, pp. 1035–1064, 1997.
61. E. J. Crampin, S. Schnell, and P. E. McSharry, “Mathematical and computational techniques to deduce complex biochemical reaction mechanisms,” *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, vol. 86, 77, 2004.
62. J. Ross, I. Schreiber, and M. O. Vlad, *Determination of Complex Reaction Mechanisms: Analysis of Chemical, Biological and Genetic Networks*. Oxford University Press, Inc., 2006.
63. T. Chevalier, I. Schreiber, and J. Ross, “Toward a systematic determination of complex reaction mechanisms,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 26, 6776, 1993.

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 Ω .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.

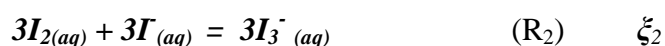
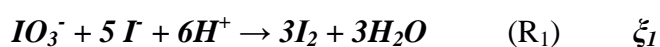
Spectrophotometer **SHIMADZU 2401**, grupul de chimia materialelor, Facultatea de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

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

Lucrarea prezentă își propune să elucideze anumite etape intermediare din mecanismul reacțional al reacției oscilante (cu autoorganizare) Briggs-Rauscher. Mecanismul reacțional al acestei reacții fiind extrem de complex se recurge la fragmentarea sistemului Briggs-Rauscher în subsisteme, formate din mai puține specii chimice externe și intermediare, și, implicit, formate din mai puține reacții intermediare care, ulterior, acestea pot fi identificate mai ușor.

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, $Me^{z+}/Me^{(z+1)}$.

Noi am studiat influența ionilor metalici, Ce^{3+} și Mn^{2+} , asupra reacției Dushman pentru a elucida 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 subsistemul Bray-Liebhafsky, Cooke [33-35] găsește că adăugarea de ioni metalici cu valență variabilă duce la creșterea vitezei de apariție a I_2 . În schimb, în reacția Dushman, Nițoi și Bourceanu găsesc că adăugarea ionilor metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} determină o scădere a absorbantei spectrale, absorbanta care este dată de perechea $\{I_2, I_3^-\}$, cu alte cuvinte, la o micșorare a vitezei de apariție a $\{I_2, I_3^-\}$, conform reacțiilor (R_1) și (R_2). Inițial Nițoi și Bourceanu au considerat că scăderea absorbantei s-ar datora, doar formării unor complecși $Ce(III)-IO_3^-$ și $Mn(II)-IO_3^-$, dar fără a aduce argumente [36, 37]. Apare întrebarea firească: de ce ionii metalici, Ce^{3+} și Mn^{2+} , nu ar forma complecși și cu celelalte specii chimice I , I_2 , I_3^- prezente în sistem și care ar conduce, de asemenea, la o scădere a absorbantei? Lucrarea prezentă studiază tocmai posibilitatea formării unor complecși de forma: $Ce(III)-X$ și $Mn(II)-X$, unde X este: IO_3^- , I , I_2 , I_3^- .

În această prima parte a lucrării noi ne-am propus să studiem influența ionilor metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} asupra absorbantei 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.

Experimental

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);

$HClO_4$ (MERK).

Masele moleculare sunt:

$$M(KIO_3) = 214;$$

$$M(KI) = 167;$$

$$M(MnSO_4 \cdot H_2O) = 169;$$

$$M(Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O) = 712,55;$$

$$M(HClO_4) = 100,5.$$

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:

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

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

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

Pentru a menține aceste concentrații s-a ținut cont de stoechiometria reacției (R_1) și de faptul că se amestecă patru soluții. Astfel, s-au preparat următoarele soluții:

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

$$[I] = 4 \times 5 \times 4,4 \times 10^{-2} M = 0,88 M;$$

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

$$[Me^{z+}] = 4 \times 8 \times 10^{-3} M = 0,032 M;$$

Deoarece absorbanta spectrală la $\lambda = 351 \text{ nm}$ este prea ridicată, soluțiile au fost diluate, primele trei soluții de 300 de ori, (1/300) și astfel concentrațiile devin:

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

$$[I] = 4 \times 5 \times 4,4 \times 10^{-2} M = 0,88 M / 300 = 2,9333 \times 10^{-3} M;$$

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

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-a lucrat cu un spectrofotometru *U-2001, Hitachi* din laboratorul de Spectroscopie a colectivului de Chimie fizica de la Facultatea de Chimie a Universității noastre.

Volumele soluțiilor au fost măsurate cu o pipetă marca *BOECO*. Capacitatea cuvei, $V = 4 \text{ cm}^3$, iar lățimea, $l = 1 \text{ cm}$.

Cuva era acoperită pentru a preîntîmpina sublimarea speciilor I_2 și I_3^- .

În cuvă s-au introdus volumele soluțiilor în următoarea ordine:

$$(1) 0,8 \text{ mL } IO_3^- + 0,8 \text{ mL } H_2O + 0,8 \text{ mL } H^+ + 0,8 \text{ mL } I$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Noi am 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 $\lambda = 351\text{ nm}$ și $\lambda = 460\text{ nm}$. La aceste lungimi de undă coeficienții molari de extincție, ε , pentru I_3^- și I_2 sunt:

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

$\varepsilon(I_2, 460\text{ nm}) = 975$ [39-43].

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

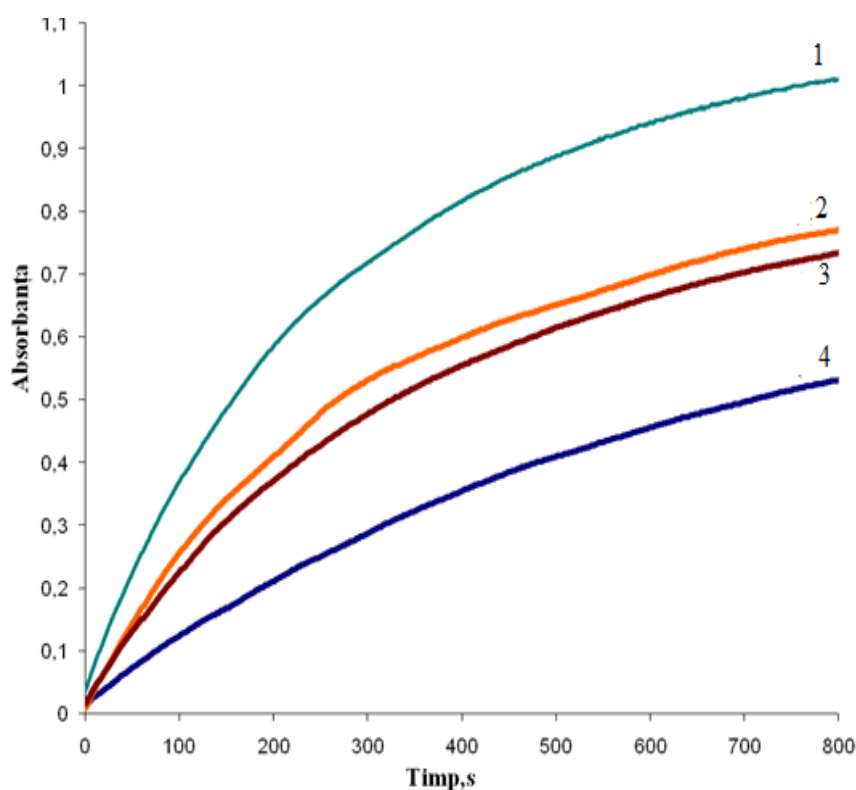


Fig. 5.1. Evoluțiile temporale ale absorbanelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de Ce^{3+} pentru reacția Dushman. Curba 1 - $[IO_3^-]_0 = 1,4666 \times 10^{-4} M$;

$[I^-]_0 = 7,3332 \times 10^{-4} M$; $[H^+]_0 = 1,06 \times 10^{-3} M$; (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(timp), la $\lambda = 351\text{ nm}$.

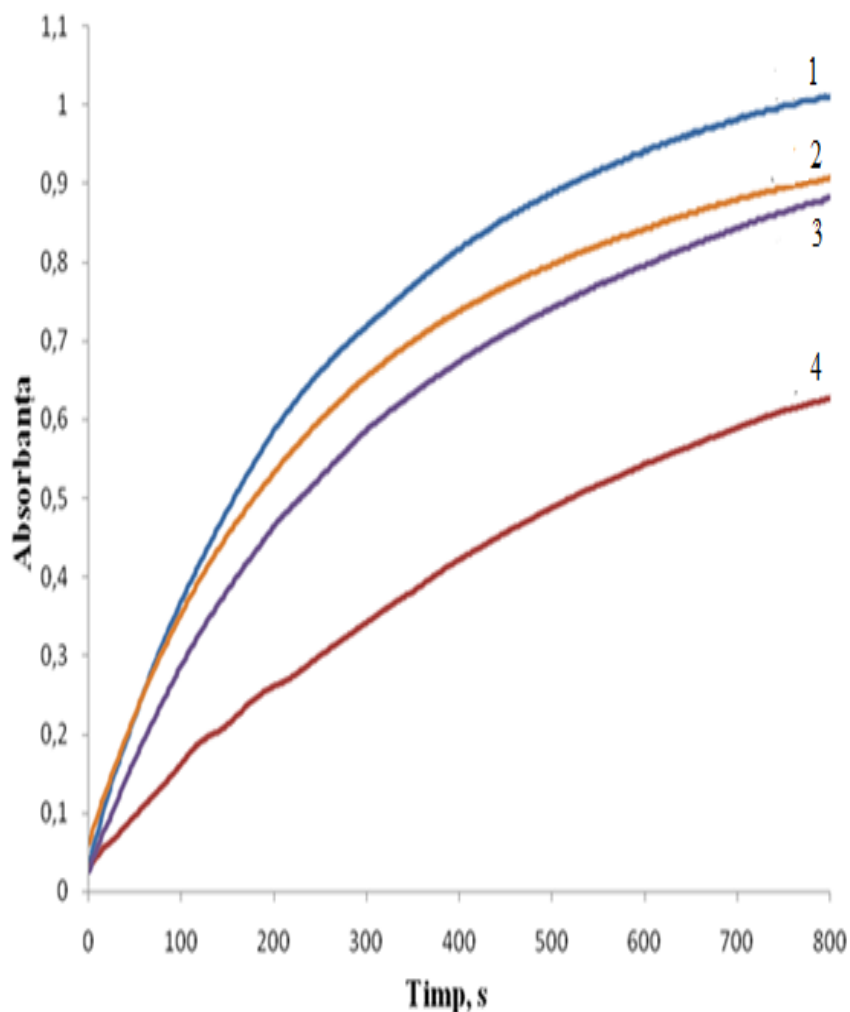


Fig. 5.2. Evoluțiile temporale ale absorbanelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de Mn^{2+} pentru reacția Dushman. Curba 1 - $[IO_3^-]_0 = 1,4666 \times 10^{-4} M$; $[I^-]_0 = 7,3332 \times 10^{-4} M$; $[H^+]_0 = 1,06 \times 10^{-3} M$; (fără Mn^{2+}); Curba 2 - $[Mn^{2+}]_0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

Pentru a calcula concentrațiile de I_2 și I_3^- din sistemul în evoluție temporală, trebuie să se traseze absorbantele în funcție de timp și la altă lungime de undă, pentru a forma un sistem de două ecuații cu două necunoscute. Iodul molecular are absorbanta maximă în domeniul vizibil la lungimea de undă, $\lambda = 460 nm$. La această lungime de undă, 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 ionului de Ce^{3+} , pentru reacția Dushman la $\lambda = 460 nm$.

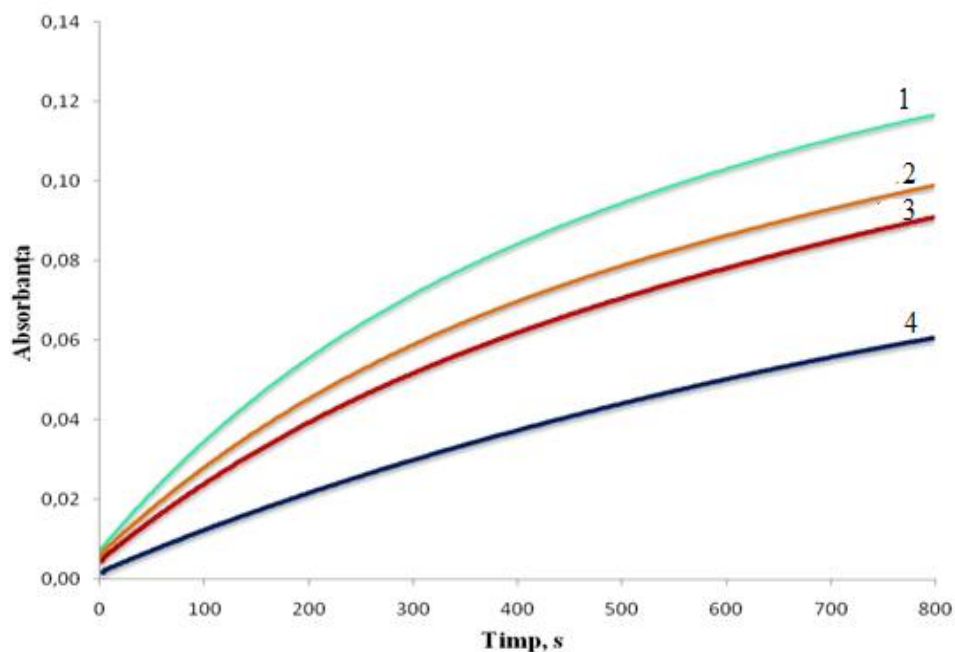


Fig. 5.3. Evoluțiile temporale ale absorbanelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de Ce^{3+} pentru reacția Dushman. Curba 1 - $[IO_3^-]_0 = 1,4666 \times 10^{-4} M$; $[I]_0 = 7,3332 \times 10^{-4} M$; $[H^+]_0 = 1,06 \times 10^{-3} M$; (fără Ce^{3+});
 Curba 2 - $[Ce^{3+}]_0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

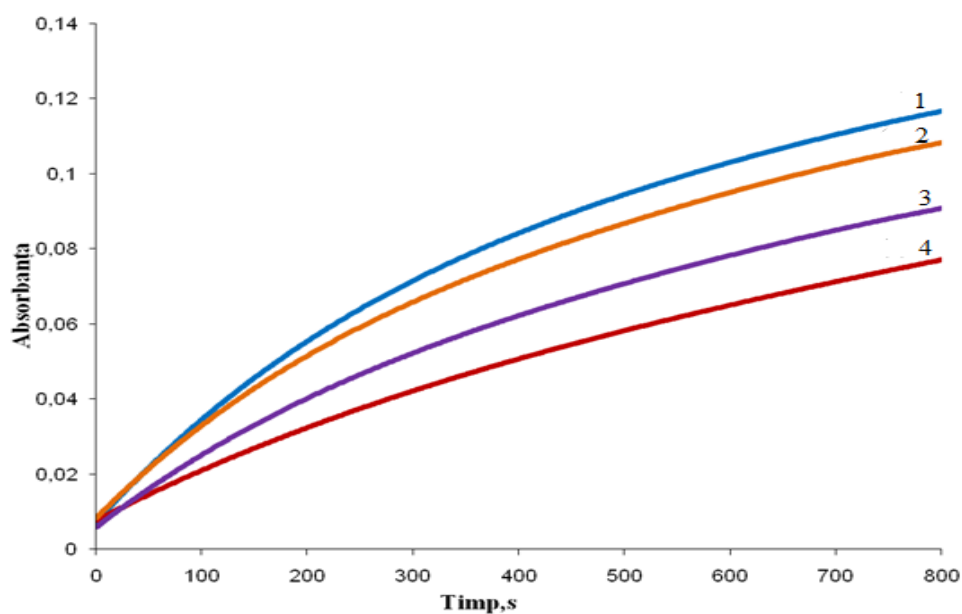


Fig. 5.4. Evoluțiile temporale ale absorbanelor pentru soluțiile (1) - (4), în absența și în prezența ionilor de Mn^{2+} pentru reacția Dushman. Curba 1 - $[IO_3^-]_0 = 1,4666 \times 10^{-4} M$; $[I]_0 = 7,3332 \times 10^{-4} M$; $[H^+]_0 = 1,06 \times 10^{-3} M$; (fără Mn^{2+});
 Curba 2 - $[Mn^{2+}]_0 = 8,0 \times 10^{-5} M$; 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, absorbantă = f(timp), la $\lambda=460nm$.

Citind absorbanțele la $t = 800 \text{ sec}$, s-au calculat concentrațiile $[I_2]$, $[I_3^-]$ cu ajutorul sistemului de ecuații:

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

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

La orice moment dat t se pot scrie ecuațiile de bilanț prin intermediul avansării reacției, ξ , pentru a calcula concentrațiile speciilor externe și interne sau intermediare.

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

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

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

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

Cu ajutorul ecuațiilor de bilanț 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.

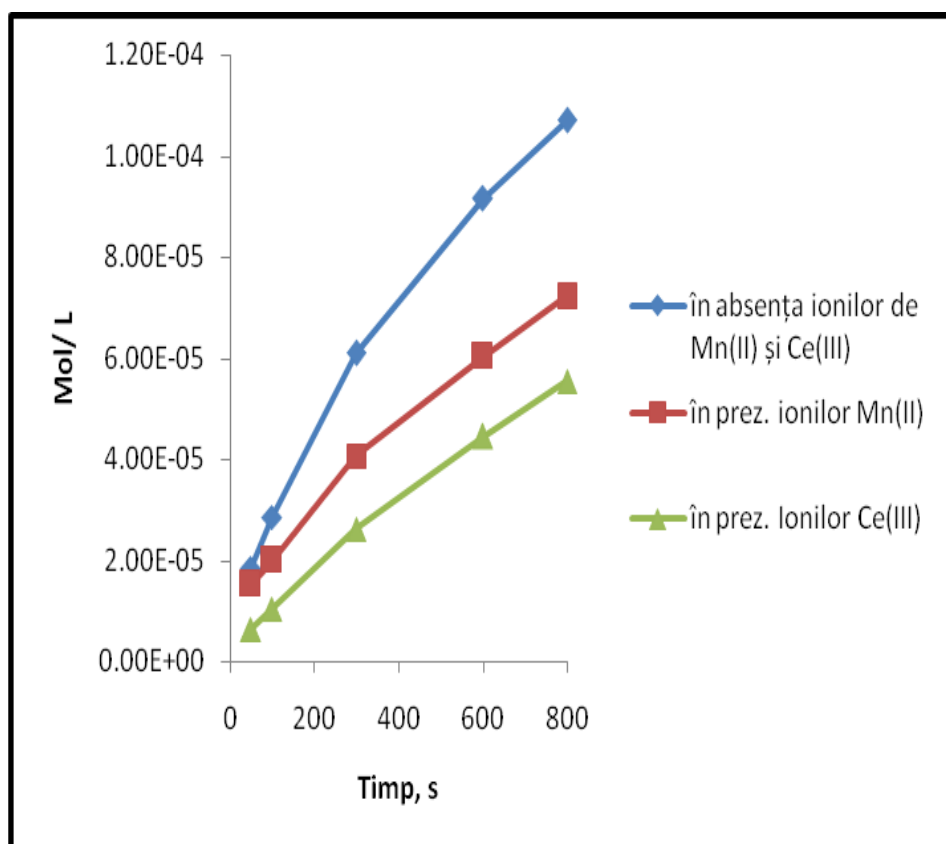


Fig. 5.5. Evoluția I_2 în timp, în reacția Dushman, în prezența și absența ionilor metalici.

Din figura 5.5 rezultă că, odată cu avansarea reacției, crește concentrația speciei I_2 , chiar dacă I_2 participă și la reacția (R_2). Creșterea este mai mare în absența ionilor de Ce^{3+} și Mn^{2+} . În prezența acestor ioni creșterea concentrației este diminuată.

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

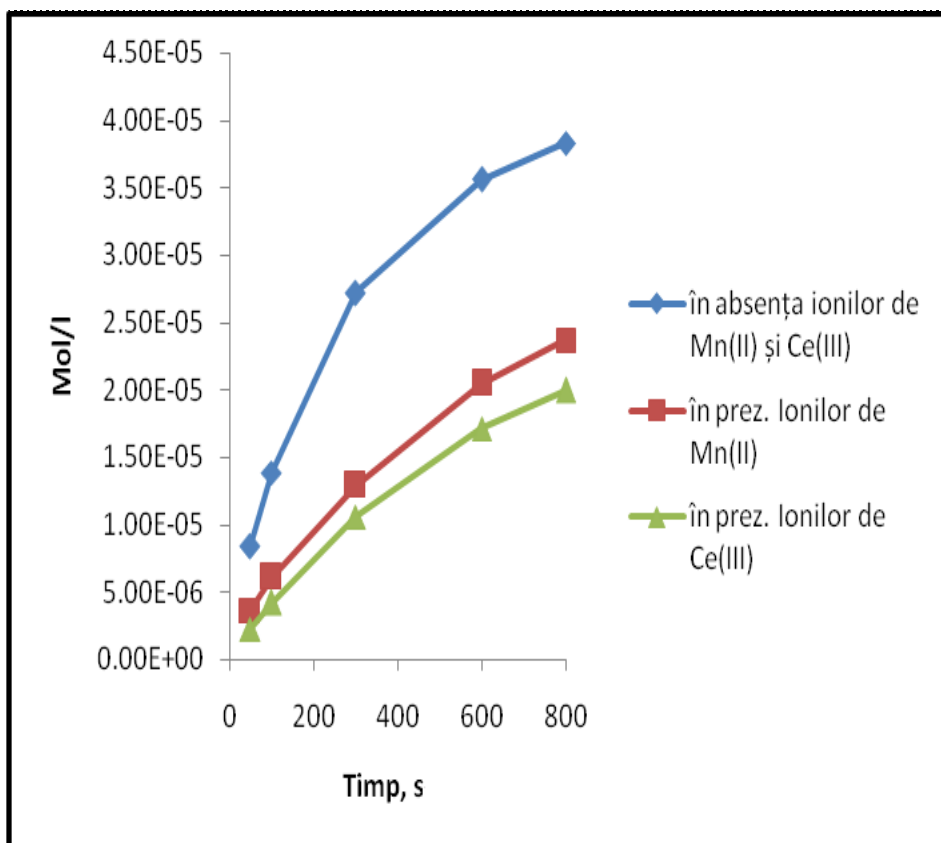


Fig. 5.6. Evoluția I_3^- în timp, în reacția Dushman, în prezența și absența ionilor metalici.

Din figura 5.6 rezultă că, odată cu avansarea reacției, crește concentrația speciei I_3^- , dar cu o viteză mai mică decât crește concentrația I_2 . Acest lucru se datorează faptului că reacția (R_2) este reversibilă, cu $K_2=721$, în timp ce reacția (R_1) este total ireversibilă, având $K_1 \approx 10^{48}$. Creșterea este mai mare în absența ionilor de Ce^{3+} și Mn^{2+} . În prezența acestor ioni creșterea concentrației speciilor I_2 și I_3^- este diminuată.

Scăderea concentrațiilor speciilor I_2 și I_3^- , în prezența ionilor metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} (v. fig. 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) putem calcula concentrațiile ionului iodat, IO_3^- , care ar fi fost captat de către ionii metalici pentru formarea ionului complex $MeIO_3^-$. Dacă ξ_1 reprezintă avansarea reacției (R_1) în absența ionilor metalici, iar ξ_1' este

avansarea reacției (R_1) în prezența acestor ioni, atunci concentrația iodatului captat este dată de diferența:

$$[IO_3^-]_{capt.} = \xi_1 - \xi_1'$$

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

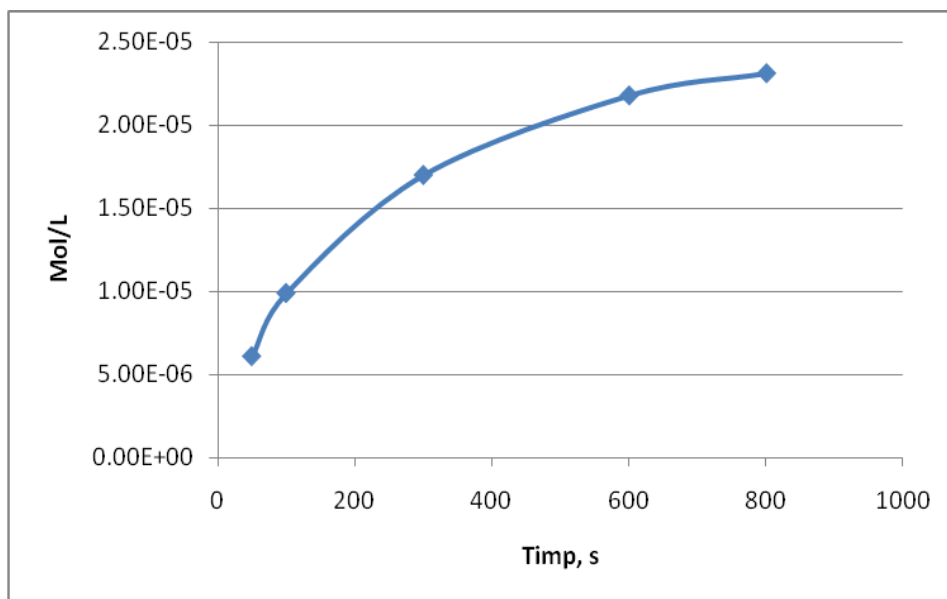


Fig. 5.7. Evoluția concentrației ionului IO_3^- captat de către Ce^{3+} .

În figura 5.8 este reprezentată evoluția concentrației ionului captat, $[IO_3^-]_{capt}$ de către ionul Mn^{2+} în funcție de timp.

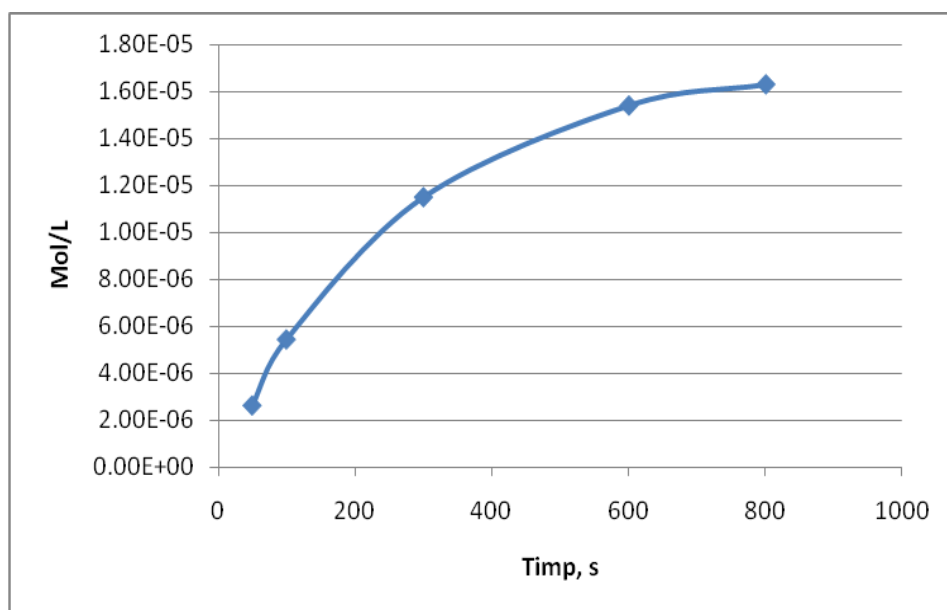


Fig. 5.8. Evoluția concentrației ionului IO_3^- captat de către Mn^{2+} .

Din aceste reprezentări rezultă că, concentrația $[IO_3^-]_{capt}$, de către ionul de Ce^{3+} , este mai mare decât $[IO_3^-]_{capt}$ de către ionul Mn^{2+} , ceea ce este în acord cu scăderea concentrațiilor speciilor I_2 și I_3^- , mai mare în prezența ionului Ce^{3+} decât în prezența Mn^{2+} .

Și totuși, 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^- , reprezentările din figurile 5.7 și 5.8 ne arată că concentrațiile IO_3^- captat crește în timp.

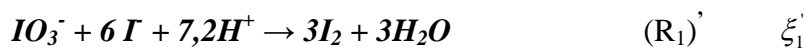
Dacă ar fi adevărat, atunci ar trebui ca, concentrațiile speciilor I_2 și I_3^- să scadă în timp. Dimpotrivă, figurile 5.1-5.6 arată că absorbantele spectrale date de speciile I_2 și I_3^- cresc. Rezultă că scăderea absorbanțelor în prezența ionilor metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} nu ar fi cauzată de captarea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

Analiza datelor experimentale, realizate până aici, nu ne poate da informații despre cauza diminuării absorbanțelor în prezența ionilor metalici! Din acest motiv trebuie continuată realizarea aceluiași experimente, dar în exces de KI , pentru obținerea de informații suplimentare cu privire la rolul ionilor metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} .

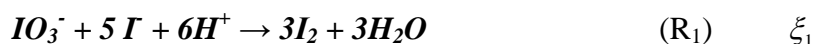
V.2. Evoluția temporală a reacției Dushman în absența și în prezența ionilor metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} în exces de KI

În cele ce urmează s-a studiat reacția Dushman în prezența și în absența ionilor de Ce^{3+} și Mn^{2+} în funcție de timp, în intervalul 0 - 2500 secunde, în exces de iodură de potasiu, KI , la lungimea de undă $\lambda = 351\text{nm}$.

În acest scop, calculul concentrațiilor s-a realizat în acord cu reacția:



adică cu un exces de 20% față de reacția stoechiometrică,



În figura 5.9 se dau absorbantele în funcție de timp ale speciilor, I_2 și I_3^- , pentru reacția Dushman, în prezența și în absența Ce^{3+} , la $\lambda = 351\text{nm}$, în exces de KI .

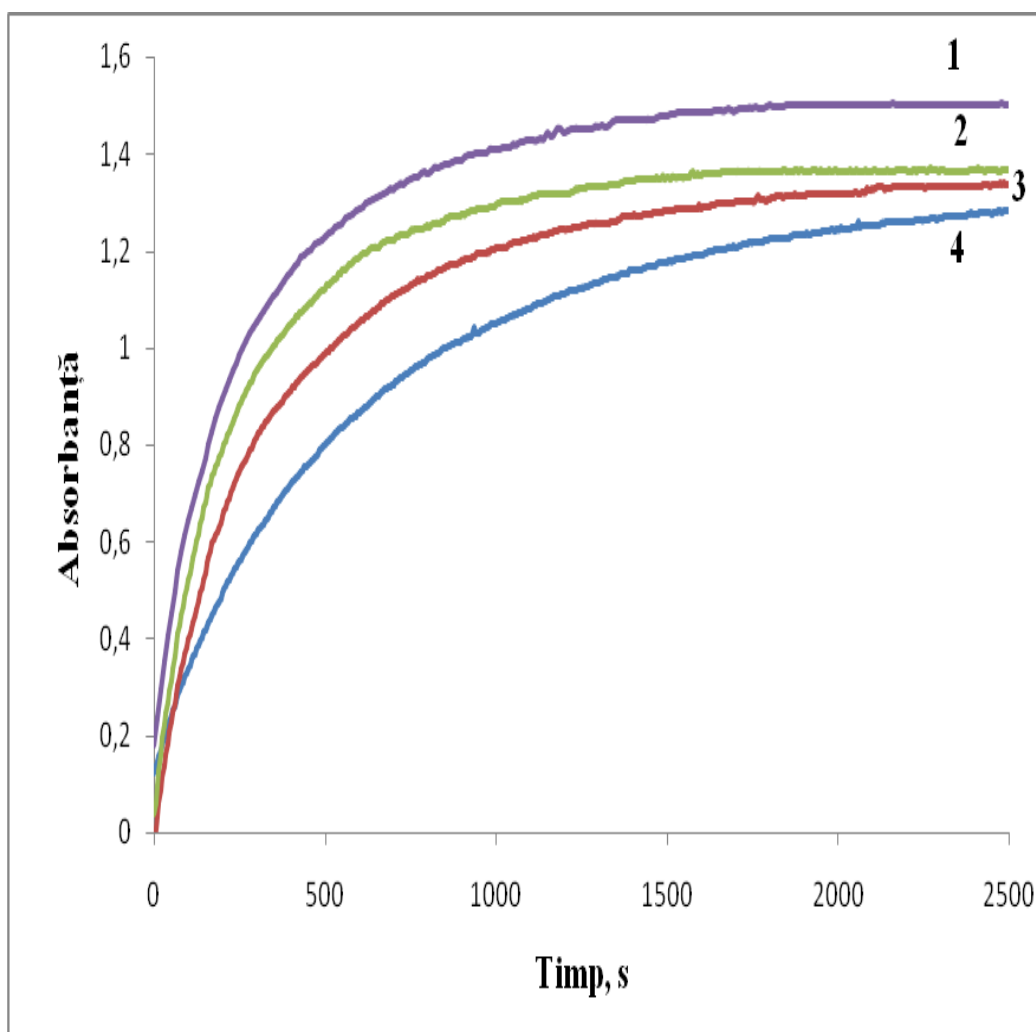


Fig. 5.9. Evoluția absorbanței în timp a I_2 și I_3^- pentru reacția Dushman, în prezența și absența Ce^{3+} la $\lambda = 351\text{nm}$, în exces de KI .

Curba 1 - $[IO_3^-]_0 = 1,463 \times 10^{-4} M$; $[I^-]_0 = 8,778 \times 10^{-4} M$; $[HClO_4]_0 = 1,60 \times 10^{-3} M$; (fără Ce); Curba 2 - $[Ce^{3+}]_0 = 8 \times 10^{-5} M$; Curba 3 - $[Ce^{3+}]_0 = 8 \times 10^{-4} M$; Curba 4 - $[Ce^{3+}]_0 = 8 \times 10^{-3} M$.

În figura 5.10 sunt redate absorbanțele în funcție de timp ale speciilor intermediare, I_2 și I_3^- , pentru reacția Dushman, în prezența și în absența Mn^{2+} , la $\lambda = 351\text{nm}$ în exces de KI .

Așa cum se observă din aceste reprezentări, la $t = 2500$ secunde, reacția Dushman tinde către starea de echilibru termodinamic (chimic). Și în acest caz, în absența ionului metalic, Me^{z+} , absorbanta are valoarea cea mai mare, $Abs.(2500\text{ s}) = 1,502$. În prezența ionului metalic, Me^{z+} , absorbanta scade odată cu creșterea concentrației acestuia. Scăderea absorbantei este mai pronunțată în prezența ionului Ce^{3+} (vezi tabelul 5.1).

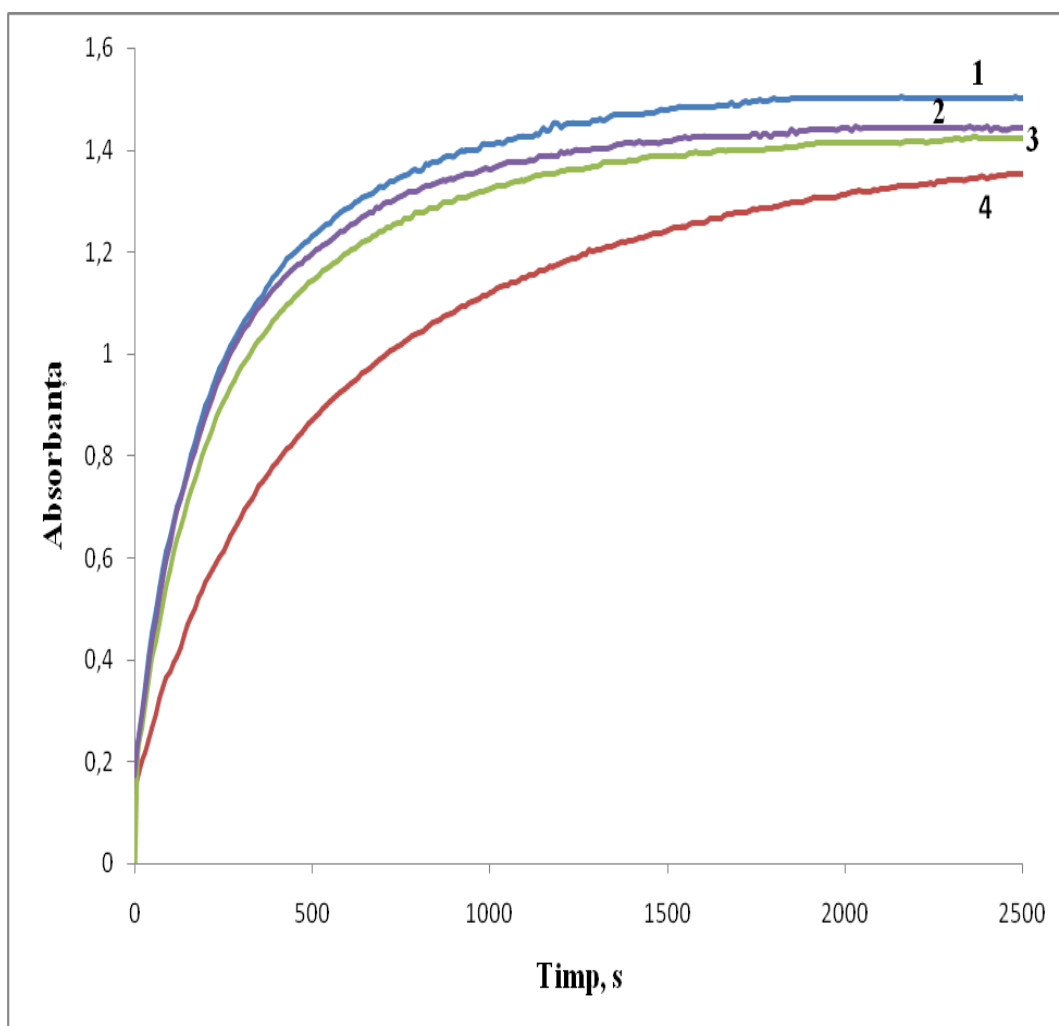


Fig. 5.10. Evoluția absorbanței în timp a I_2 și I_3^- pentru reacția Dushman, în prezența și absența Mn^{2+} , la $\lambda = 351nm$, în exces de KI.

Curba 1 - $[IO_3^-]_0 = 1,463 \times 10^{-4} M$; $[I^-]_0 = 8,778 \times 10^{-4} M$; $[HClO_4]_0 = 1,60 \times 10^{-3} M$, (fără Mn); Curba 2 - $[Mn^{2+}]_0 = 8 \times 10^{-5} M$; Curba 3 - $[Mn^{2+}]_0 = 8 \times 10^{-4} M$; Curba 4 - $[Mn^{2+}]_0 = 8 \times 10^{-3} M$.

Tabelul 5.1. Absorbanțele în absența și în prezența ionilor: Ce^{3+} și Mn^{2+} .

$[Ce^{3+}]$	$8 \times 10^{-5} M$	$8 \times 10^{-4} M$	$8 \times 10^{-3} M$
Abs.	1,367	1,336	1,281
$[Mn^{2+}]$	$8 \times 10^{-5} M$	$8 \times 10^{-4} M$	$8 \times 10^{-3} M$
Abs.	1,443	1,423	1,353

Pentru calculul concentrațiilor speciilor participante la reacția Dushman trebuie să se realizeze măsurători și la lungimea de undă $\lambda = 460\text{nm}$. În figura 5.11 se dă reprezentarea absorbției = f(timp) la $\lambda = 460\text{nm}$ în prezența Ce^{3+} .

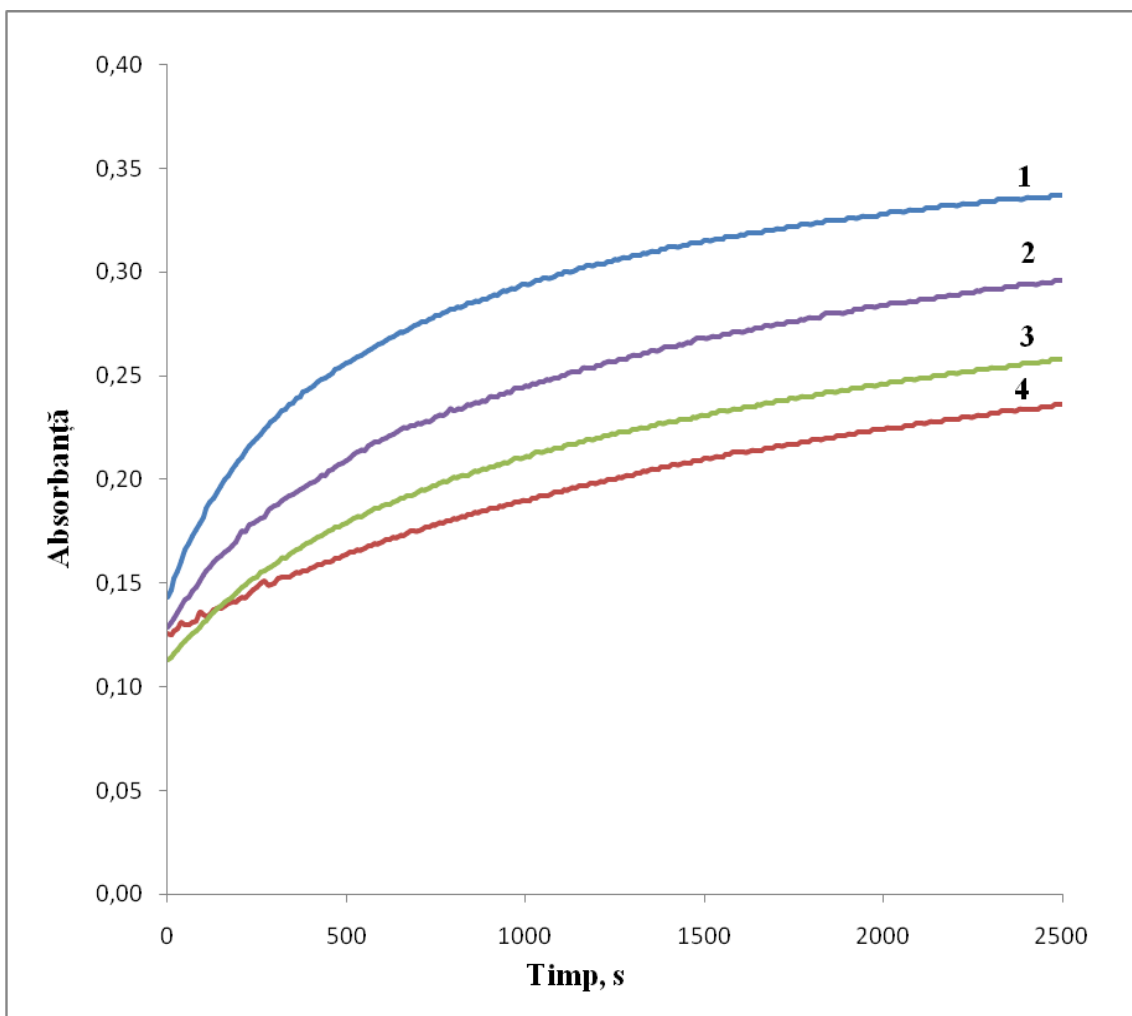


Fig. 5.11. Evoluția absorbției în timp a I_2 și I_3^- pentru reacția Dushman, în prezența și absența Ce^{3+} , la $\lambda = 460\text{nm}$, în exces de KI.

Curba 1 - $[\text{IO}_3^-]_0 = 1,463 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{I}^-]_0 = 8,778 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 1,60 \times 10^{-3} \text{M}$,
 (fără Ce); Curba 2 - $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 8 \times 10^{-5} \text{M}$; Curba 3 - $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 8 \times 10^{-4} \text{M}$;
 Curba 4 - $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 8 \times 10^{-3} \text{M}$.

În figura 5.12 este reprezentată absorbanta la $\lambda = 460\text{nm}$ în prezența ionului Mn^{2+} .

Și în cazul acesta, (exces de KI) s-au calculat concentrațiile speciilor I_2 și I_3^- în evoluția lor temporală, folosind din nou sistemul de ecuații:

$$Abs_{350\text{nm}} = 18 [\text{I}_2] + 26400 [\text{I}_3^-]$$

$$Abs_{460\text{nm}} = 746 [\text{I}_2] + 975 [\text{I}_3^-]$$

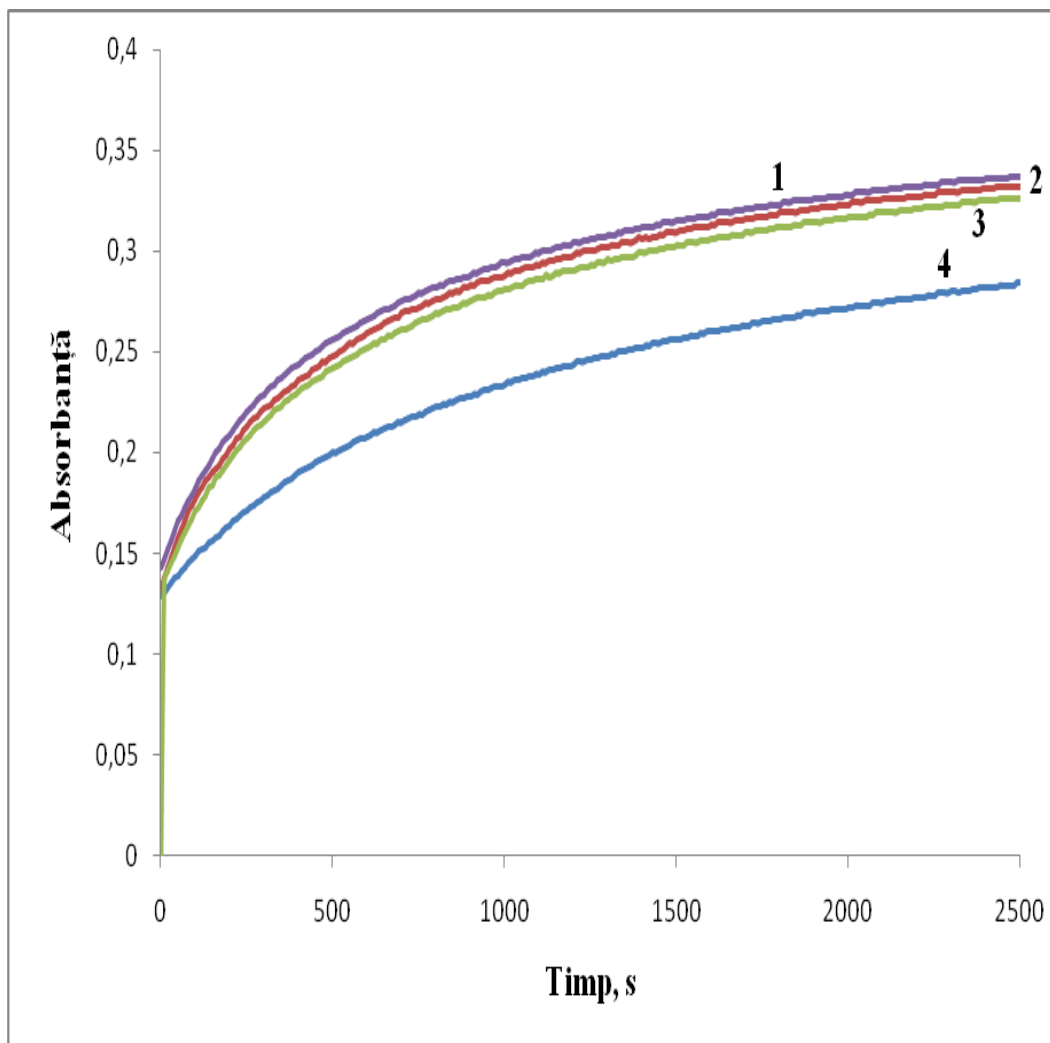


Fig. 5.12 Evoluția absorbantei în timp a I_2 și I_3^- pentru reacția Dushman, în prezența și absența Mn^{2+} , la $\lambda = 460nm$, în exces de KI .

Curba 1 - $[IO_3^-]_0 = 1,463 \times 10^{-4} M$; $[I^-]_0 = 8,778 \times 10^{-4} M$; $[HClO_4]_0 = 1,60 \times 10^{-3} M$, (fără Mn); Curba 2 - $[Mn^{2+}]_0 = 8 \times 10^{-5} M$; Curba 3 - $[Mn^{2+}]_0 = 8 \times 10^{-4} M$; Curba 4 - $[Mn^{2+}]_0 = 8 \times 10^{-3} M$.

Procedând ca și în cazul stoechiometric, se pot calcula concentrațiile speciilor pe baza ecuațiilor de bilanț (I):

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & [IO_3^-]_{eq} = [IO_3^-]_0 - 1 \xi_1 \\
 (2) \quad & [I^-]_{eq} = [I^-]_0 - 5 \xi_1 - 1 \xi_2 \\
 (3) \quad & [I_2]_{eq} = 0 + 3 \xi_1 - 1 \xi_2 \\
 (4) \quad & [I_3^-]_{eq} = 0 + \xi_2
 \end{aligned}
 \tag{I}$$

În figura 5.13 este redată evoluția speciei intermediare, I_2 în timp, în reacția Dushman, în cazul excesului de KI , în absența și în prezența ionilor Ce^{3+} și Mn^{2+} .

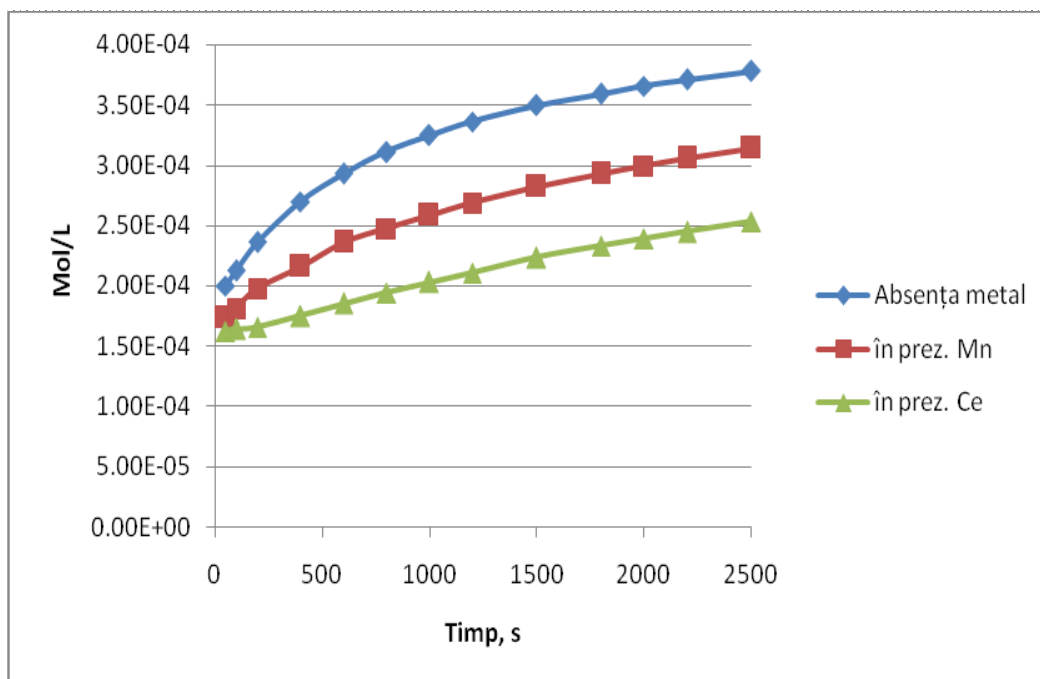


Fig. 5.13. Evoluția speciei intermediare, I_2 în timp, în reacția Dushman, în prezența și absența ionilor metalici, exces KI.

În figura 5.14 se dă evoluția speciei intermediare, I_3^- în timp, în reacția Dushman, în cazul excesului de KI, în absența și în prezența ionilor Ce^{3+} și Mn^{2+} .

Și în acest caz (exces de KI), ca și în cazul stoechiometric, s-au calculat concentrațiile iodatului "capturat" $[IO_3^-]_{capt}$ de către ionii de Ce^{3+} și Mn^{2+} (figurile 5.15 și 5.16).

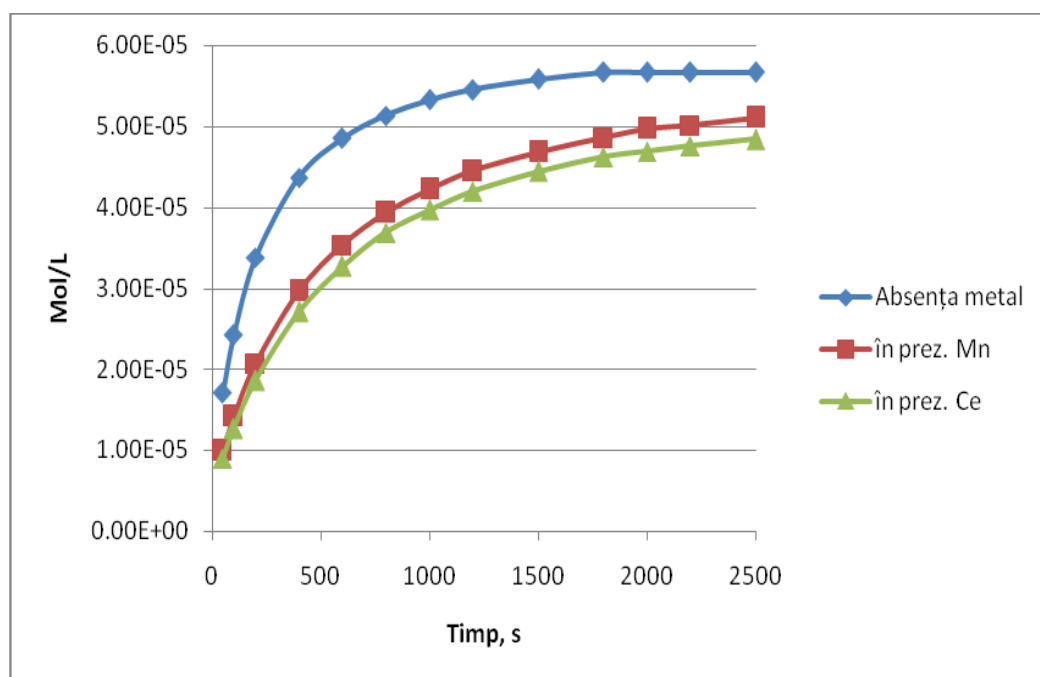


Fig. 5.14. Evoluția speciei intermediare, I_3^- în timp, în reacția Dushman, în prezența și absența ionilor metalici, exces KI.

De asemenea, când s-a lucrat cu exces de KI , concentrația iodatului "captat" $[IO_3^-]_{capt}$ crește la început și scade ușor pe măsura ce reacția Dushman avansează către starea de echilibru. Observăm că nu s-au obținut informații suplimentare față de cazul stoechiometric.

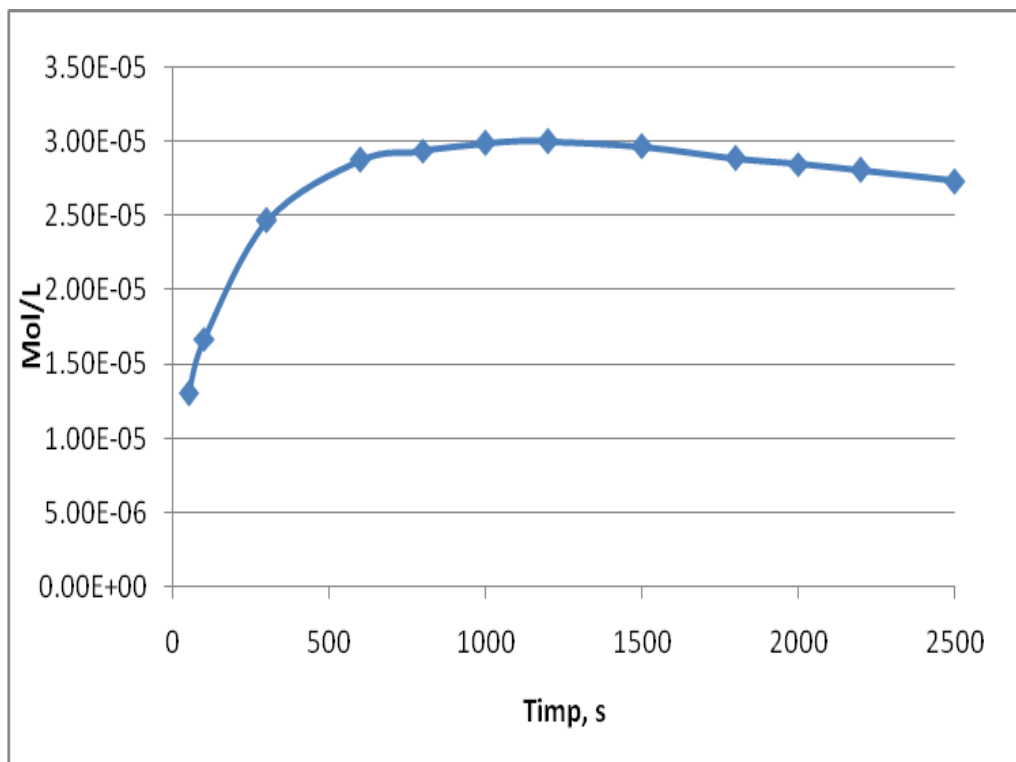


Fig. 5.15. Evoluția $[IO_3^-]_{capt}$ în prezența de Ce^{3+} , în cazul KI exces.

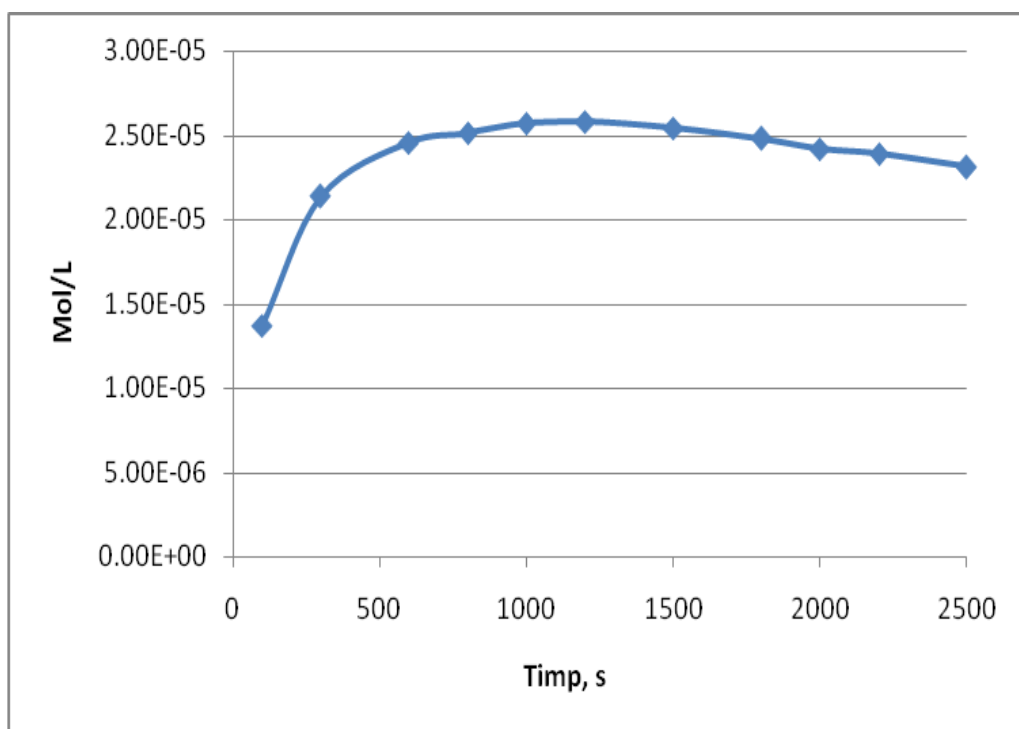


Fig. 5.16. Evoluția $[IO_3^-]_{capt}$ în prezența de Mn^{2+} , în cazul KI exces.

Trebuie să apelăm la alte metode de investigare pentru a explica scăderea concentrațiilor speciilor de I_2 și I_3^- în prezența ionilor metalici, Ce^{3+} și Mn^{2+} . Trebuie să se ia în considerație câteva metode de identificare a unor complecși dintre ionii metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} respectiv, cu speciile IO_3^- , I , I_2 , I_3^- .

În acest scop s-au folosit următoarele metode:

- Metoda punctului izobestic;
- Metoda Ostromisslensky-Job.

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

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

Experimental

În cele ce urmează vom prezenta rezultatele folosind prima metodă, 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:

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

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

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

În cuvă, $[Me^{z+}]$ este constantă, adică $[Me^{z+}] = 0,032(0,4/3,2) = 4 \times 10^{-3} M$, iar concentrația ionului iodat, $[IO_3^-]$, este variabilă:

S-au trasat spectrele, absorbanta în funcție de lungimea de undă pentru cazurile:

a) $[Me^{z+}] = [Ce^{3+}] = [Mn^{2+}] = 0,032 M(0,4/3,2) = 4 \times 10^{-3} M = const;$

$[IO_3^-]$ este variabilă;

0,4 mL Ce^{3+} + 0,4 mL IO_3^- + 0,8 mL H^+ + 1,6 mL H_2O ;

$$[IO_3^-] = 5,8666 \times 10^{-4} M(0,4/3,2) = 7,3332 \times 10^{-5} M;$$

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

0,4 mL Ce^{3+} + 0,3 mL IO_3^- + 0,8 mL H^+ + 1,7 mL H_2O ;

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

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

0,4mL Ce³⁺ + 0,2 mL IO₃⁻ +0,8 mL H⁺ + 1,8 mL H₂O;

$$[IO_3^-] = 5,8666 \times 10^{-4}M(0,2/3,2) = 3,6666 \times 10^{-5}M;$$

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

0,4mL Ce³⁺ + 0.1 mL IO₃⁻ +0,8 mL H⁺ + 1,9 mL H₂O;

$$[IO_3^-] = 5,8666 \times 10^{-4}M(0,1/3,2) = 1,8333 \times 10^{-5}M;$$

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

b) [IO₃⁻] = 5,8666 x 10⁻⁴M(0,4/3,2) = 7,3332 x 10⁻⁵M = const.;

[Me^{z+}] este variabilă,

0,4mL Ce³⁺ + 0,4 mL IO₃⁻ +0,8 mL H⁺ + 1,6 mL H₂O;

$$[Ce^{3+}] = 0,032M(0,4/3,2) = 4 \times 10^{-3}M;$$

$$[IO_3^-] = 5,8666 \times 10^{-4}M(0,4/3,2) = 7,3332 \times 10^{-5}M;$$

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

0,3mL Ce³⁺ + 0,4 mL IO₃⁻ +0,8 mL H⁺ + 1,7 mL H₂O;

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

$$[IO_3^-] = 5,8666 \times 10^{-4}M(0,4/3,2) = 7,3332 \times 10^{-5}M;$$

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

0,2mL Ce³⁺ + 0,4 mL IO₃⁻ + 0,8 mL H⁺ + 1,8 mL H₂O;

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

$$[IO_3^-] = 5,8666 \times 10^{-4}M(0,4/3,2) = 7,3332 \times 10^{-5}M;$$

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

0,1mL Ce³⁺ + 0,4 mL IO₃⁻ +0,8 mL H⁺ + 1,9 mL H₂O;

$$[Ce^{3+}] = 0,032M(0,1/3,2) = 1 \times 10^{-3}M;$$

c) spectrele soluțiilor de Ce³⁺ la diferite concentrații fără iodat:

0,4mL Ce³⁺ + 0,8 mL H⁺ + 2,0 mL H₂O;

$$[Ce^{3+}] = 0,032M(0,4/3,2) = 4 \times 10^{-3}M;$$

0,3mL Ce³⁺ +0,8 mL H⁺ + 2,1mL H₂O;

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

0,2mL Ce³⁺ +0,8 mL H⁺ + 2,2mL H₂O;

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

0,1mL Ce³⁺ +0,8 mL H⁺ + 2,3 mL H₂O;

$$[Ce^{3+}] = 0,032M(0,1/3,2) = 1 \times 10^{-3}M;$$

d) spectrele soluțiilor de IO₃⁻ la diferite concentrații fără Ce³⁺.

0,4 mL IO_3^- + 0,8 mL H^+ + 2,0 mL H_2O ;

$$[IO_3^-] = 5,8666 \times 10^{-4} M(0,4/3,2) = 7,3332 \times 10^{-5} M;$$

0,3 mL IO_3^- + 0,8 mL H^+ + 2,1 mL H_2O ;

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

0,2 mL IO_3^- + 0,8 mL H^+ + 2,2 mL H_2O ;

$$[IO_3^-] = 5,8666 \times 10^{-4} M(0,2/3,2) = 3,6666 \times 10^{-5} M;$$

0,1 mL IO_3^- + 0,8 mL H^+ + 2,3 mL H_2O ;

$$[IO_3^-] = 5,8666 \times 10^{-4} M(0,1/3,2) = 1,8333 \times 10^{-5} M;$$

În figurile 5.17 și 5.18 se dau spectrele soluțiilor pentru cazurile de mai sus, când ionul metalic este Ce^{3+} . Din analiza acestor spectre observăm că nu există niciun punct izobestic, în acord cu definiția acestuia prezentată în prima parte, partea teoretică, a acestei lucrări. Rezultă că nu s-ar forma niciun ion 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 absorbanțelor la o anumită lungime de undă.

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

În tabelul 5.3, (vezi mai jos) s-au prezentat absorbantele la $\lambda = 222,0$ nm pentru concentrații constante ale ionului Ce^{3+} , însă, concentrația ionului IO_3^- a variat și absorbantele amestecurilor corespunzătoare. În ultima coloană se dau absorbantele calculate ca suma absorbanțelor individuale pentru aceleași concentrații. Se observă că cele două absorbante, experimentale și calculate, ale amestecului sunt aproape egale. Aceeași concluzie ca în cazul precedent: dacă s-ar fi format un ion complex de forma $[CeIO_3]^{2+}$, atunci cele două absorbante 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 $Ce(III)-IO_3^-$.

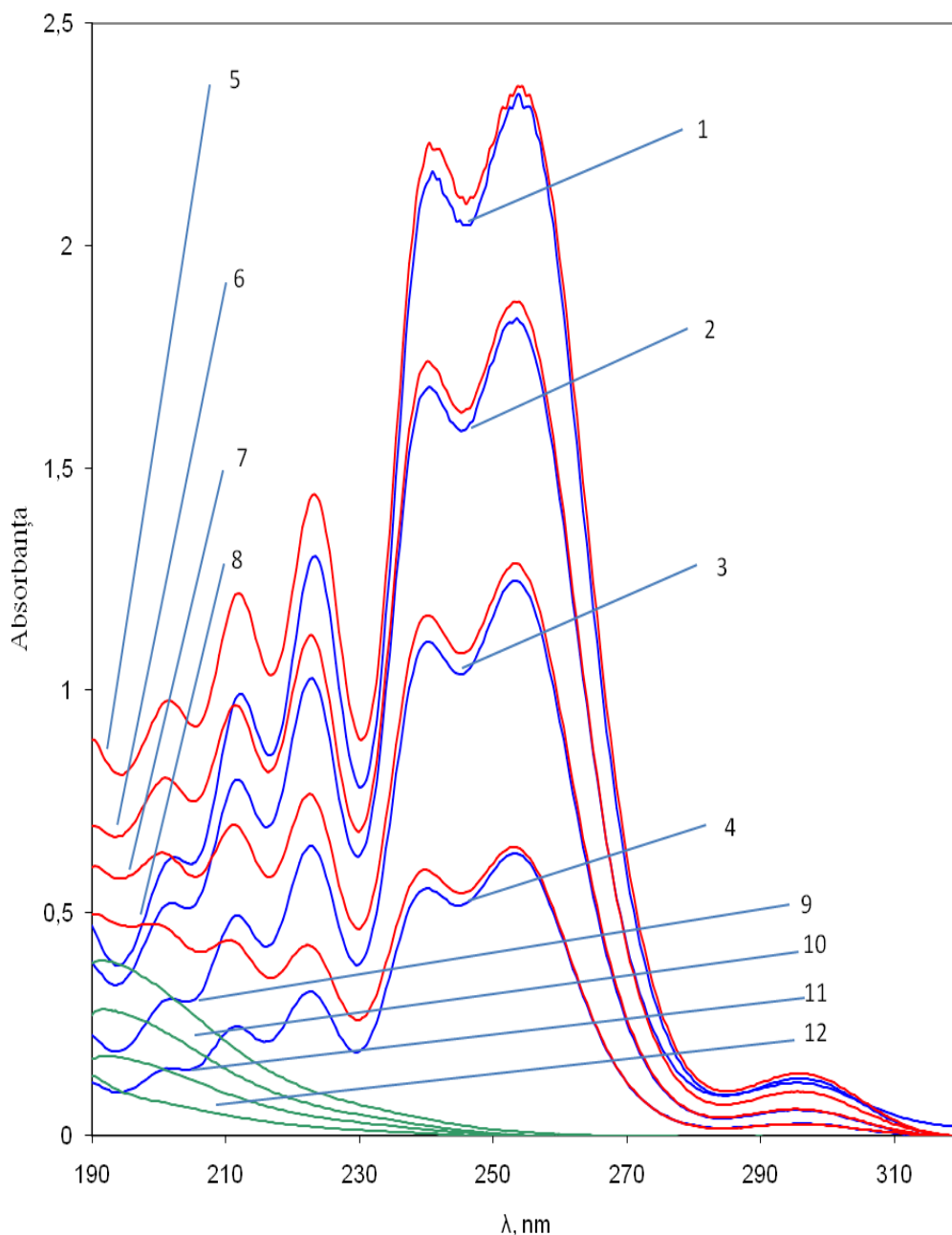


Fig.5.17. Spectrele soluțiilor pentru diferite concentrații ale ionilor de Ce^{3+} , concentrația IO_3^- constantă, și a amestecurilor corespunzătoare. Curba 1 - $[Ce^{3+}]_0 = 4 \times 10^{-3} M$; Curba 2- $[Ce^{3+}]_0 = 3 \times 10^{-3} M$; Curba 3- $[Ce^{3+}]_0 = 2 \times 10^{-3} M$; Curba 4- $[Ce^{3+}]_0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

În continuare s-au trasat spectrele pentru concentrații constante ale ionului Ce^{3+} , dar la concentrații diferite ale ionului IO_3^- .

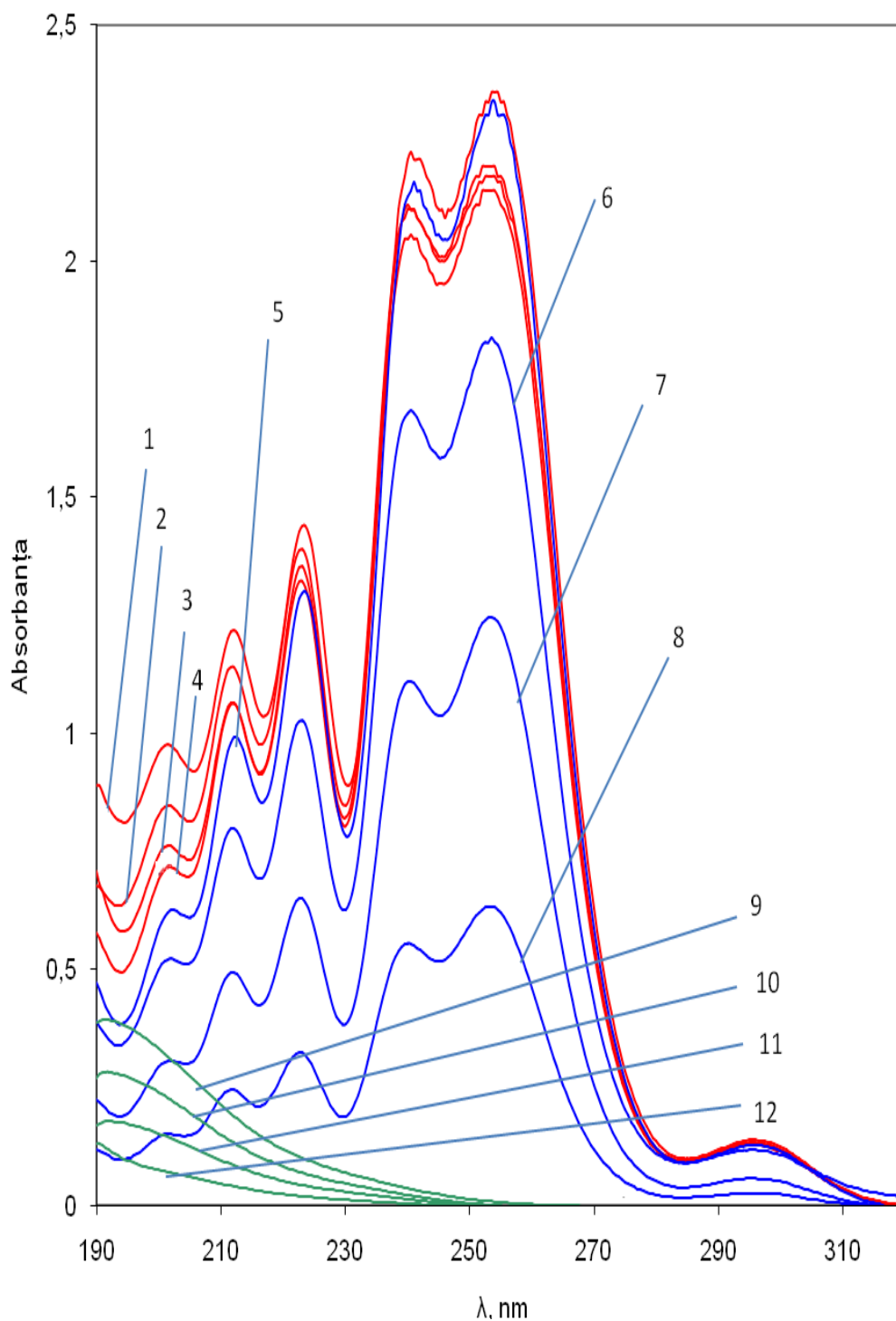


Fig.5.18. Spectrele soluțiilor pentru diferite concentrații ale ionilor de IO_3^- , concentrația de Ce^{3+} constantă, și a amestecurilor corespunzătoare. Curba 1- $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} \text{ M}$; Curba 2- $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 5, \times 10^{-5} \text{ M}$; Curba 3- $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 3,666 \times 10^{-5} \text{ M}$; Curba 4 - $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 1,839 \times 10^{-5} \text{ M}$; Curba 5 - $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$; Curba 6 - $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$; Curba 7 - $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; Curba 8- $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; Curba 9 - $[\text{IO}_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} \text{ M}$; Curba 10 - $[\text{IO}_3^-]_0 = 5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$; Curba 11- $[\text{IO}_3^-]_0 = 3,666 \times 10^{-5} \text{ M}$; Curba 12- $[\text{IO}_3^-]_0 = 1,839 \times 10^{-5} \text{ M}$.

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

$[Ce^{3+}]$	$A(222nm)$	$[IO_3^-]$	$A(222)$	$A(222nm)$ exp. amestec $([Ce^{3+}] + [IO_3^-])$	$A(222nm)$ 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

Tabelul 5.3. Absorbanțele la $\lambda = 222,0$ nm pentru diferite concentrații ale ionilor de IO_3^- , concentrația de Ce^{3+} constantă, și a amestecurilor corespunzătoare.

$[Ce^{3+}]$	$A(222nm)$	$[IO_3^-]$	$A(222)$	$A(222nm)$ exp. amestec $([Ce^{3+}] + [IO_3^-])$	$A(222nm)$ calc. amestec $([Ce^{3+}] + [IO_3^-])$
$4 \times 10^{-3}M$	1,256	$7,3325 \times 10^{-5}M$	0,106	1,400	1,362
$4 \times 10^{-3}M$	1,256	$5,5 \times 10^{-5}M$	0,073	1,372	1,329
$4 \times 10^{-3}M$	1,256	$3,666 \times 10^{-5}M$	0,046	1,305	1,302

În continuare s-au trasat aceleași spectre, în aceleași condiții, dar în cazul ionului Mn^{2+} (figurile 5.19 și 5.20). 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 $Mn(II)-IO_3^-$.

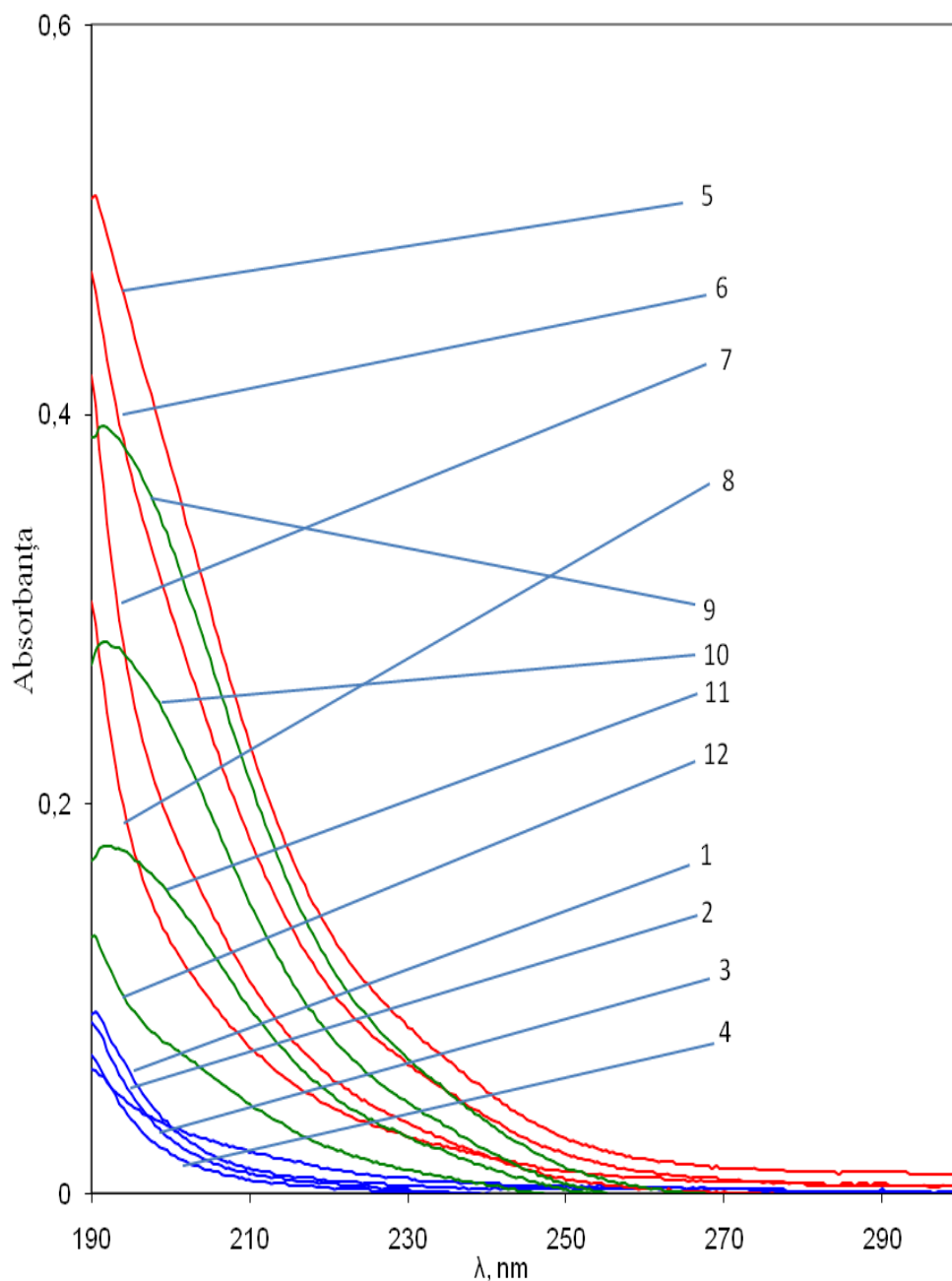


Fig. 5.19. Spectrele soluțiilor pentru diferite concentrații ale ionilor de IO_3^- , concentrația de Mn^{2+} constantă, și a amestecurilor corespunzătoare. Curba 1- $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{M}$; Curba 2- $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-3} \text{M}$; Curba 3- $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{M}$; Curba 4- $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{M}$; Curba 5- $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} \text{M}$; Curba 6- $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 5,5 \times 10^{-5} \text{M}$; Curba 7- $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 3,666 \times 10^{-5} \text{M}$; Curba 8 - $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 1,839 \times 10^{-5} \text{M}$; Curba 9 - $[\text{IO}_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} \text{M}$; Curba 10 - $[\text{IO}_3^-]_0 = 5,5 \times 10^{-5} \text{M}$; Curba 11 - $[\text{IO}_3^-]_0 = 3,666 \times 10^{-5} \text{M}$; Curba 12 - $[\text{IO}_3^-]_0 = 1,839 \times 10^{-5} \text{M}$.

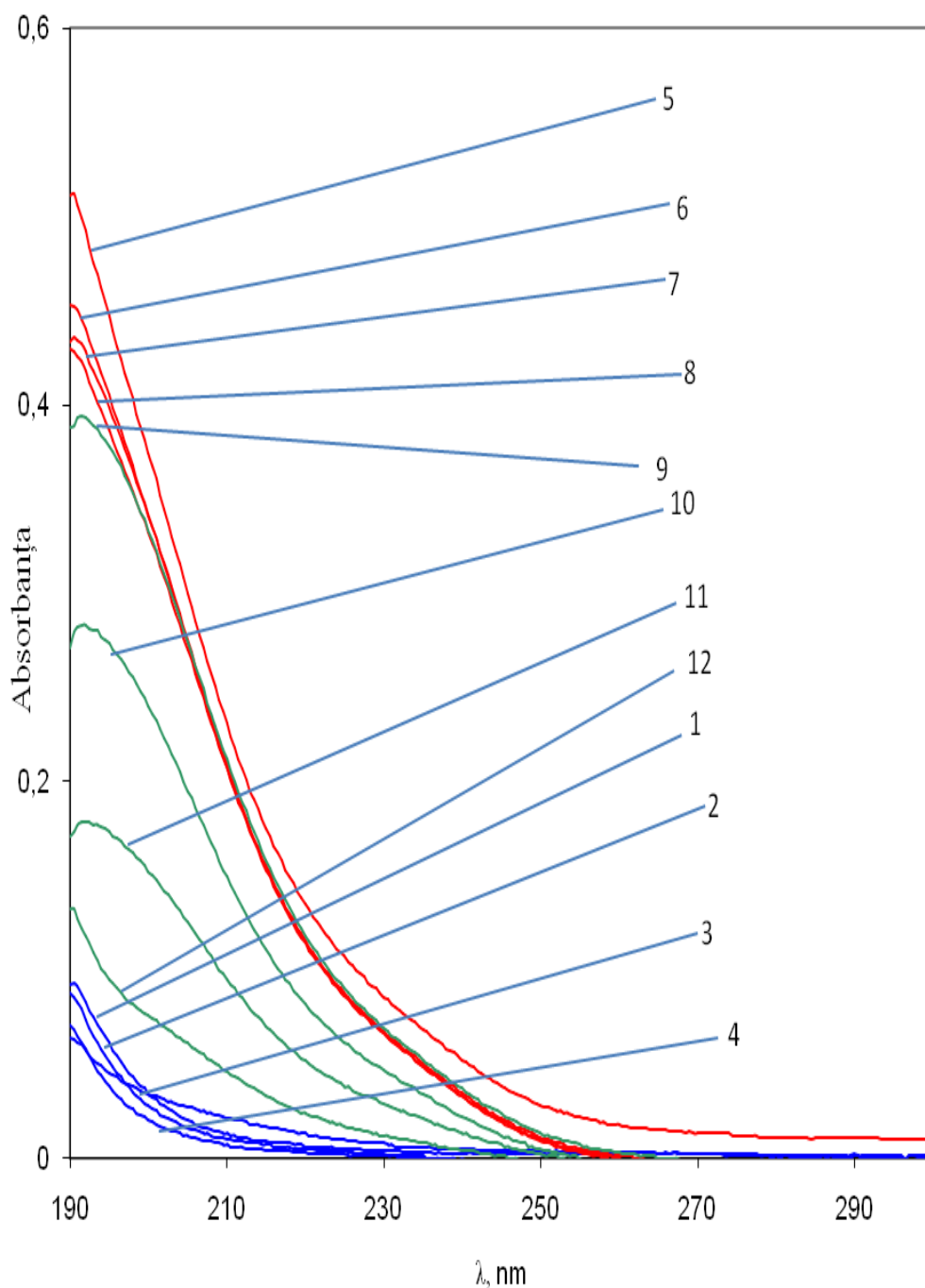


Fig.5.20. Spectrele soluțiilor pentru diferite concentrații ale ionilor de Mn^{2+} , concentrația IO_3^- constantă, și a amestecurilor corespunzătoare. Curba 1 - $[Mn^{2+}]_0 = 4 \times 10^{-3} M$; Curba 2 - $[Mn^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-3} M$; Curba 3 - $[Mn^{2+}]_0 = 2 \times 10^{-3} M$; Curba 4 - $[Mn^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-3} M$; Curba 5 - $[Mn^{2+}]_0 = 4 \times 10^{-3} M$; $[IO_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} M$; Curba 6 - $[Mn^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-3} M$; $[IO_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} M$; Curba 7 - $[Mn^{2+}]_0 = 2 \times 10^{-3} M$; $[IO_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} M$; Curba 8 - $[Mn^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-3} M$; $[IO_3^-]_0 = 7,3325 \times 10^{-5} M$; 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:

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

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

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

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^-

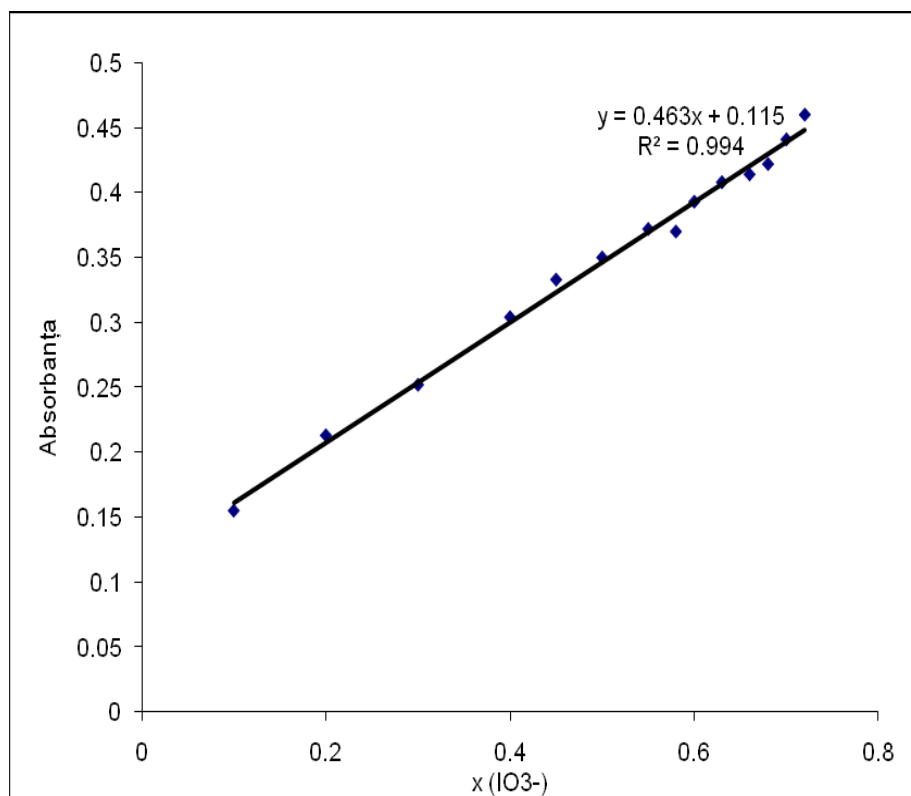


Fig. 5.21. Dependența absorbantei în funcție de fracția molară a IO_3^-

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 $\text{Absorbanta}_{(222\text{nm})} = f(\text{fracția molară a } \text{IO}_3^-)$.

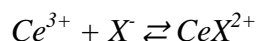
Se poate observa că nu se realizează nici o combinație complexă Ce(III)-IO_3^- . Dacă s-ar fi format un ion complex Ce(III)-IO_3^- , ar fi trebuit ca la fracția molară $x = 0.5$ sau $x = 0.67$, sau $x = 0.75$ să se obțină un unghi și nu o linie dreaptă așa cum este redată în figura 5.21. Pentru $x = 0.5$ s-ar fi obținut ionul complex 1:1, $[\text{Ce(III)(IO}_3)]^{2+}$. Pentru $x = 0.67$ s-ar fi obținut ionul complex 1:2, $[\text{Ce(III)(IO}_3)_2]^+$ 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: $K_{a(\text{F}^-)}=7,30$; $K_{a(\text{Cl}^-)}=3,01$; $K_{a(\text{Br}^-)}=2,40$; $K_{a(\text{I}^-)}=0,00$;

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+} .

Experimental:

Iodul molecular, I_2 , este foarte puțin solubil în apă având solubilitatea, $S(\text{I}_2)= 1,3 \times 10^{-3}\text{ M}$ la $t=20^\circ\text{C}$.

S-a preparat o soluție de I_2 de concentrație:

$$[\text{I}_2]_0 = \left[\frac{0.248}{253.8} \right] / 1000 = 9,7714 \times 10^{-4}\text{ M}$$

unde, masa molară a I_2 este $M(I_2) = 253,8\text{g/mol}$, iar masa cântărită de I_2 a fost,

$$m(I_2) = 0,248\text{g}.$$

Deoarece la această concentrație absorbanta I_2 este foarte mare, soluția a fost diluată de 10 ori și, prin urmare, concentrația a devenit:

$$[I_2]_0 = 9,7714 \times 10^{-5} \text{ M}$$

În scopul propus s-au mai preparat și soluțiile:

$$[Ce^{3+}] = 3,2 \times 10^{-2} \text{ M};$$

$$[HClO_4] = 4,24 \times 10^{-3} \text{ M}$$

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.

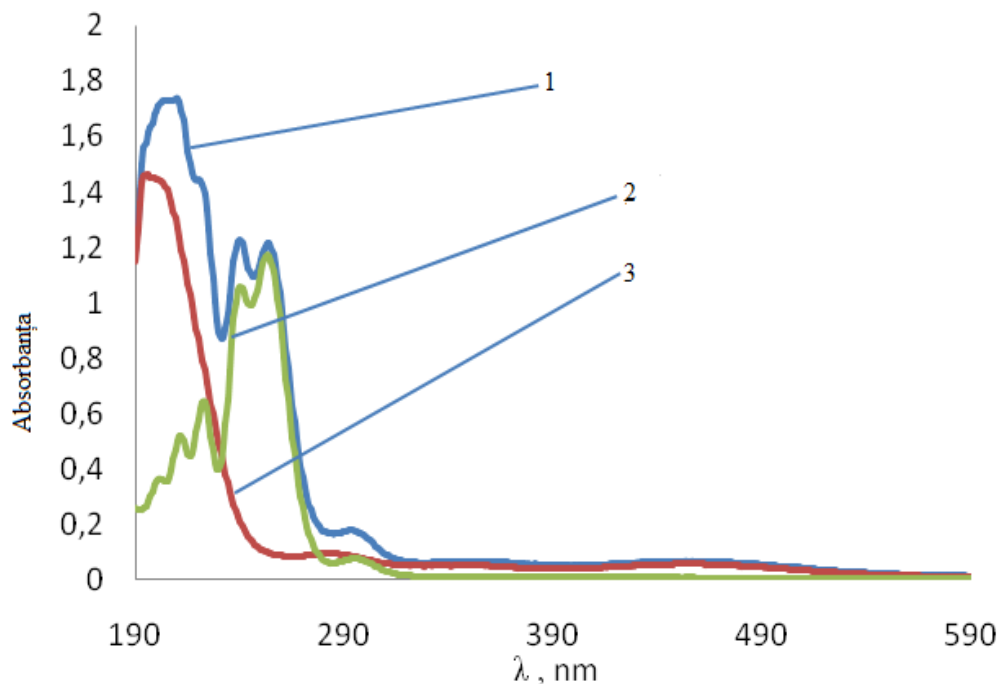


Fig. 5.22. Absorbanta în funcție de lungime de undă a ionilor Ce^{3+} , I_2 , și amestecurile corespunzătoare. Curba 1- $[Ce^{3+}]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[I_2]_0 = 7,643 \times 10^{-5} \text{ M}$; Curba 2- $[Ce^{3+}]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; Curba 3 - $[I_2]_0 = 7,643 \times 10^{-5}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

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

$$Abs(Ce^{3+}) = 1,164; \quad Abs(I_2) = 0,100;$$

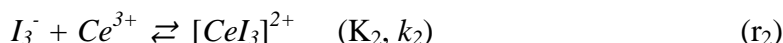
$$Abs\{Ce^{3+} + I_2\} = 1,210;$$

$$Abs(Ce^{3+}) + Abs(I_2) = 1,164 + 0,100 = 1,264$$

În limita erorilor experimentale se poate admite că suma absorbanțelor speciilor este aproximativ egală cu absorbanta 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 (r₂) 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).

S-au cântărit masele:

$$\{m(I_2)=0,2009g; m(KI)=20,0002g\}/1000mL$$

Concentrațiile molare sunt:

$$[I_2] = 7,9156 \times 10^{-4}M;$$

$$[I^-] = 0,1205M.$$

Deoarece soluția a fost prea concentrată s-a diluat de 10 ori și deci concentrațiile au devenit:

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

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

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-a lucrat cu volumele:

$$8 mL(I_2, I_3^-) + 2mL H_2O + 2 mL(H^+) \quad (\text{solutia 1})$$

$$8 mL(I_2, I_3^-) + 2mL Ce^{3+}(5,3333 \times 10^{-4}M) + 2 mL(H^+) \quad (\text{solutia 2})$$

$$8 mL(I_2, I_3^-) + 2mL Ce^{3+}(5,3333 \times 10^{-3}M) + 2 mL(H^+) \quad (\text{solutia 3})$$

Concentrațiile în cuve au fost:

$$[I_2]_0 = 7,9156 \cdot 10^{-5}(8/12) = 5,277 \times 10^{-5}M ;$$

$$[I^-]_0 = 0,01205(8/12) = 8,0333 \times 10^{-3}M.$$

Luând în considerare constanta de echilibru, $K_1=721$, s-au calculat concentrațiile de echilibru ale speciilor, în absența Ce^{3+} . Acestea sunt:

$$[I_2]=7,763 \times 10^{-6}M;$$

$$[I]=7,9883 \times 10^{-3}M;$$

$$[I_3^-]=4,5007 \times 10^{-5}M.$$

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: $A_{\text{calc.}}=1,1882$.

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.

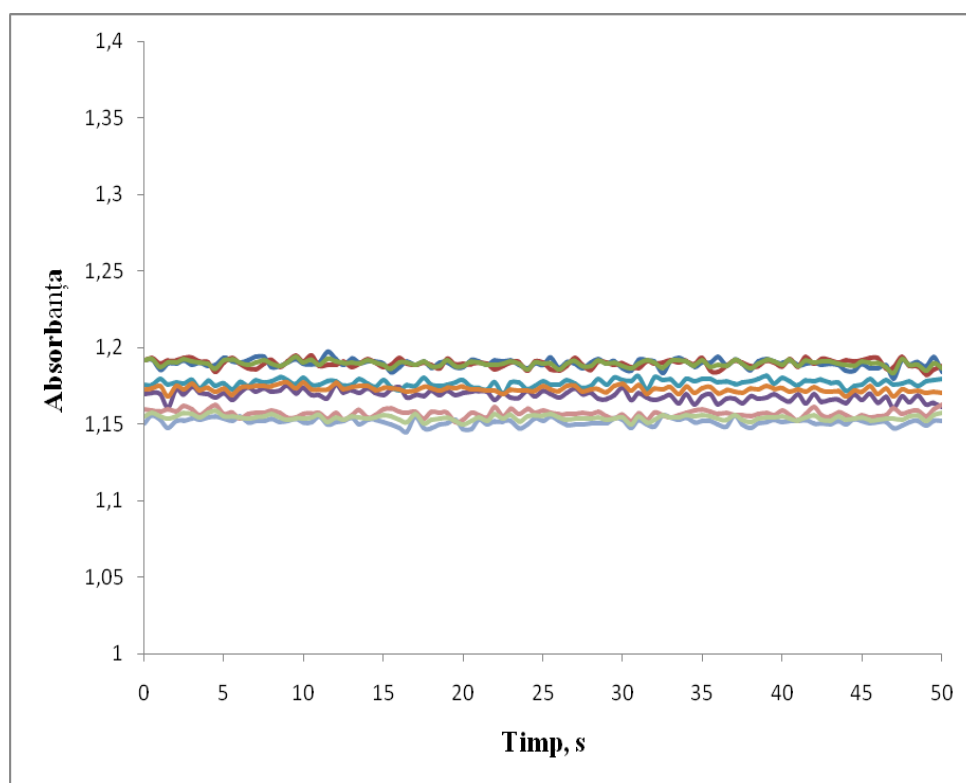


Fig. 5.23. Spectrele celor 3 soluții de mai sus în funcție de timp, la $\lambda = 351 \text{ nm}$.

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

S-au obținut următoarele serii de valori experimentale pentru absorbanțe, 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+})(soluția 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 (soluția 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 (soluția 3).

Pentru calculul coeficientului molar de extincție $\varepsilon(CeI_3^{2+})$ este nevoie de absorbanta calculată, Abs(calc.) dată mai sus și de absorbanțele experimentale. În acest scop s-a folosit un program Maple.

Abs.calc. = 1,1882 = ct.

Vom lua în considerare mai multe cazuri:

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:

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

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

$[I_3^-] = 18253M$

Aceste valori nu au niciun sens fizic.

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:

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

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

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

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

c) Pentru: Abs.exp.=1,1896;

Abs($[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-3} M$) = 1,1541;

Abs($[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-4} M$) = 1,1728

se obține: $\varepsilon(CeI_3^{2+}) = 26400 + 10,744i$ (număr complex) și

$K_2 = 1,2 \times 10^{-4} - 5,854 \times 10^{-7}i$;

$[CeI_3^{2+}] = 8315,9 + 37,08i$;

$[I_3^-] = -8315,8 - 33,62i$;

Valori fără un sens fizic. Aceste valori indica faptul că nu se formează ionul complex CeI_3^{2+} .

- d) Pentru: Abs.exp.=1,1896;**
Abs($[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-3} M$) = 1,1541;
Abs($[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-4} M$) = 1,1769;

s-a obținut: $\varepsilon(CeI_3^{2+}) = 21572$ și $K_2 = 706$;

$$[CeI_3^{2+}] = 1,25 \times 10^{-5} M;$$

$$[I_3^-] = 3,42 \times 10^{-5} M;$$

Și aceste valori indică că s-ar forma ionul complex CeI_3^{2+} .

În continuare s-au luat la întâmplare valori ale absorbantei de pe liniile orizontale în absența Ce^{3+} și în prezența acestuia la cele două concentrații.

- e) Pentru Abs.exp.=1,1891;**
Abs($[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-3} M$) = 1,1478;
Abs($[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-4} M$) = 1,1671

Cu aceste valori s-au obținut:

$$\varepsilon(CeI_3^{2+}) = 26391,96 \text{ și } K_2 = -0,000068;$$

$$[CeI_3^{2+}] = -14548 M;$$

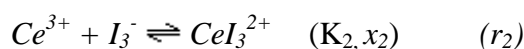
$$[I_3^-] = 14543 M$$

Nici aceste valori nu prezintă nicio semnificație fizică.

- f) Pentru Abs.exp.=1,1871;**
Abs($[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-3} M$) = 1,1560;
Abs($[Ce^{3+}] = 5,3333 \times 10^{-4} M$) = 1,1725

Calculul este abandonat de către calculator.

Din multitudinea de rezultate prezentate nu se poate afirma cu certitudine că nu se formează ionul complex CeI_3^{2+} în acord cu reacția!

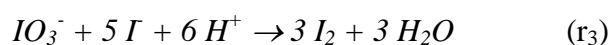


Într-adevăr, calculele au arătat, că pentru unele valori ale absorbantei s-ar forma acest ion complex, dar considerăm că este extrem de instabil și se descompune foarte rapid. Deci, în timp, pentru unele valori ale absorbanțelor se dovedește că ionul complex CeI_3^{2+} se formează, dar este extrem de instabil, dar pentru alte valori ale absorbanțelor calculele indică imposibilitatea formării acestui ion complex.

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:

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

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 (r₁) - (r₃), 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.

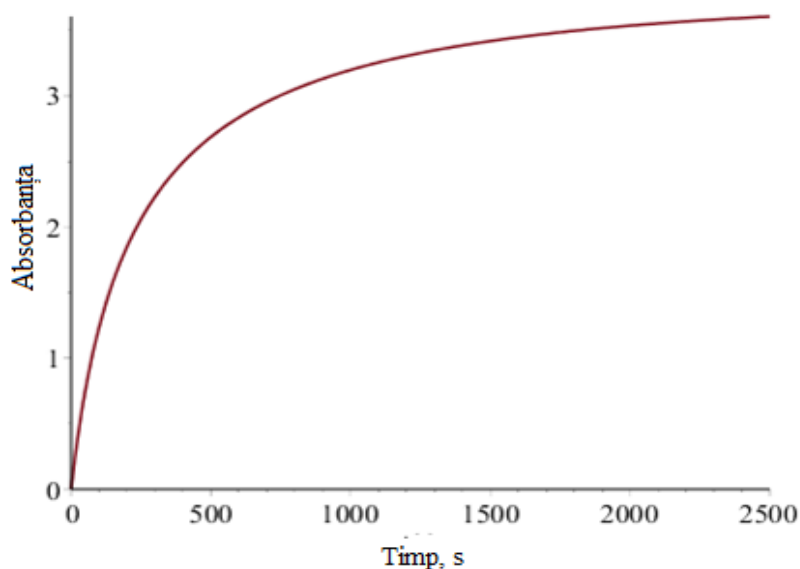


Fig. 5.24. Evoluția absorbantei în timp.

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 (r₂) a CeI_3^{2+} nu se realizează!

Dacă reacția (r_2) nu se realizează, atunci putem considera $k_2=0$. În acest caz, rezultatul integrării este dat în figura 5.25.

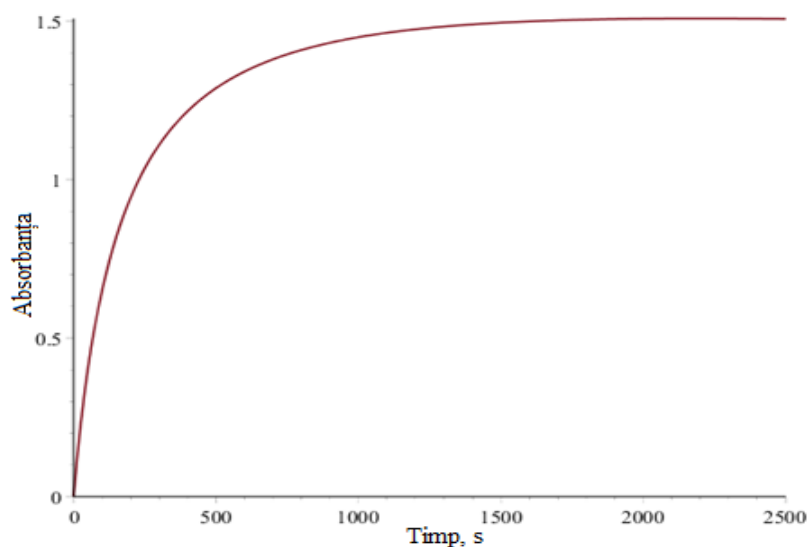


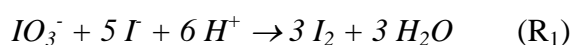
Fig. 5.25. Evoluția absorbantei în timp.

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. Aceste expresii permit extrapolări la tăria ionică zero. Soluțiile cu care noi am lucrat nu au putut fi tamponate, pentru a menține tăria ionică constantă, deoarece aceste soluții tampon, pe care le-am fi utilizat, ar fi avut un efect catalitic puternic asupra reacției Dushman [19-22].

Așa cum am precizat, reacția Dushman în condițiile experimentale trebuie redată prin cele două ecuații (R_1) și (R_2), deoarece produsul de reacție este un amestec de I_2 și I_3^- într-un raport variabil.



Reacția (R_1) este o reacție globală, presupunând că concentrațiile compușilor intermediari $HOIO$ și HOI sunt cvasi-staționare. Reacția (R_2) este foarte rapidă, astfel încât:

$$[I_3^-] \sim K_2 [I_2][I], \text{ cu } K_2 = 721 \quad (1)$$

Măsurătorile preliminare au arătat că amestecurile iod- iodură ($I_2 - I$) satisfac relația:

$$Abs = \varepsilon(I_3^-, \lambda)[I_3^-] + \varepsilon(I_2, \lambda)[I_2] \quad (2)$$

Așa cum am arătat, noi am luat în calcul următoarele valori:

$$\varepsilon(I_3^-, 351 \text{ nm}) = 26\,400;$$

$$\varepsilon(I_2, 351 \text{ nm}) = 18;$$

$$\varepsilon(I_3^-, 460 \text{ nm}) = 980;$$

$$\varepsilon(I_2, 460 \text{ nm}) = 746.$$

În acest scop au fost preparate soluțiile stock:

$$[KIO_3] = 4 \times 4,4 \times 10^{-2} M = 0,176 M;$$

$$[KI] = 4 \times 6 \times 4,4 \times 10^{-2} M = 1,056 M;$$

$$[HClO_4] = 4 \times 7,2 \times 5,5316 \times 10^{-2} M = 1,5931 M \approx 1,60 M.$$

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

$$[Ce^{3+}] = [Mn^{2+}] = 0,032 M;$$

$$[Ce^{3+}] = [Mn^{2+}] = 0,0032 M;$$

$$[Ce^{3+}] = [Mn^{2+}] = 0,00032 M.$$

Deoarece soluțiile au fost mult prea concentrate, acestea au fost diluate și anume: 0,665/300. În cuvă concentrațiile au devenit:

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

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

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

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

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

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

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, μ , a soluțiilor din cuvă. Tăria ionică a soluției din cuvă, în absența ionilor metalici, are valoarea:

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

În cazul reacției Dushman, $k_1^0 = 1,19 \times 10^9$ reprezintă constanta de viteză extrapolată a reacției (R_1), în absența tăriei ionice, iar k_1 în prezența tăriei ionice. Introduscând 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+} :

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

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

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

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

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

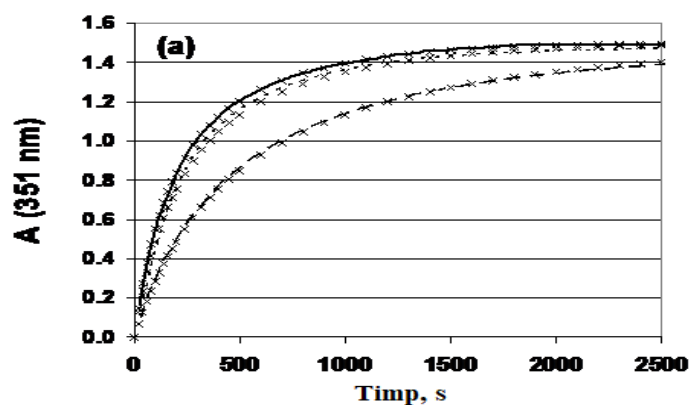
$$k_1 = 1,19 \times 10^9 \times 0,6631 = 7,8912 \times 10^8;$$

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

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 $\lambda = 351$ nm, adică asupra absorbanțelor. Efecte similare au fost observate și la $\lambda = 460$ nm.



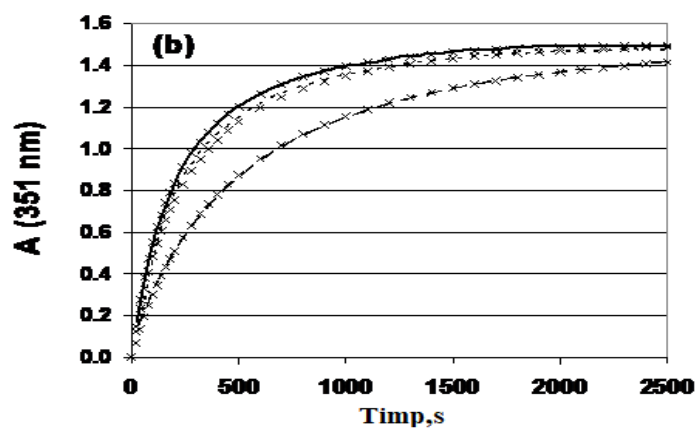


Fig. 5.26. Efectul Mn(II) și Ce(III) asupra vitezei în reacția Dushman.
 $[HClO_4]_0 = 1,60 \times 10^{-3} M$, $[KIO_3]_0 = 1,463 \times 10^{-4} M$, $[KI]_0 = 8,778 \times 10^{-4} M$;
 (a): $[MnSO_4]_0 = 0$ (—), $8 \times 10^{-4} M$ (.....), $8 \times 10^{-3} M$ (---),
 (b): $[Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0$ (—),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

Curbele calculate (x) au fost obținute prin integrarea ecuațiilor diferențiale:

$$d[IO_3^-]/dt = -v_1$$

$$d[I^-]/dt = -5v_1 - v_2$$

$$d[I_2]/dt = 3v_1 - v_2$$

$$d[I_3^-]/dt = v_2$$

$$d[H^+]/dt = -6v_1 - v_5$$

$$d[SO_4^{2-}]/dt = -v_5 - v_7$$

$$d[H_2SO_4^-]/dt = v_5$$

$$d[Ce^{3+}]/dt = -v_7$$

$$d[CeSO_4^+]/dt = v_7$$

unde

$$v_1 = (k_1[I^-] + k'_1)[IO_3^-][I^-][H^+]^2$$

$$v_2 = k_2[I_2][I^-] - k_{-2}[I_3^-]$$

$$v_5 = k_5[H^+][SO_4^{2-}] - k_{-5}[H_2SO_4^-]$$

$$v_7 = k_7[Ce^{3+}][SO_4^{2-}] - k_{-7}[CeSO_4^+]$$

Comparând curbele experimentale date în figurile 5.1-5.4 cu cele calculate, luând în considerare tăria ionică (figura 5.26) rezultă că, într-adevăr, efectele tăriei ionice asupra absorbăței sunt puternice. Când adăugăm $MnSO_4$ sau $Ce_2(SO_4)_3$ la amestecurile de iodat-iodură, creștem concentrația în ioni și, implicit, tăria ionică, μ , și astfel scade constanta de viteză în reacția (R_1). Legea vitezei de formare a produșilor este bine cunoscută [19, 21]:

$$v_1 = (k_1[I] + k'_1)[IO_3^-][I][H^+]^2 \quad (3)$$

Termenul k'_1 poate fi neglijat când $[I] > 10^{-6} M$ ($k_1 \sim 1400 M^{-3} \cdot s^{-1}$ în condițiile noastre) [19, 21]. S-au efectuat noi calcule ale constantei k_1 , în funcție de tăria ionică. De reținut că,

$$dA/dt = \varepsilon(I_3^-, \lambda) d[I_3^-]/dt + \varepsilon(I_2, \lambda) d[I_2]/dt$$

nu este proporțional cu

$$v_1 = -(d[I_3^-]/dt + d[I_2]/dt) / 3$$

Într-adevăr, raportul $v_1 / (dA/dt)$ depinde de coeficienții de absorbție molară, de raportul $[I_3^-]/[I_2]$, și de concentrația $[I]$. Rezultatele din figura 5.27 sunt în acord perfect cu măsurătorile anterioare și pot fi reprezentate în acord cu relația Debye-Hückel (4), dacă $\mu < 0,2 M$. În ecuația (4) A este panta Debye-Hückel = $0,51 M^{-1/2}$ la 25° , iar B este un parametru ajustabil. Am obținut $k_1^0 = 1,17 \times 10^9 M^{-4} s^{-1}$ și $B = 1,49 M^{-1/2}$.

$$\log k_1 = \log k_1^0 - 4 \frac{A\sqrt{\mu}}{1+B\sqrt{\mu}} \quad (4)$$

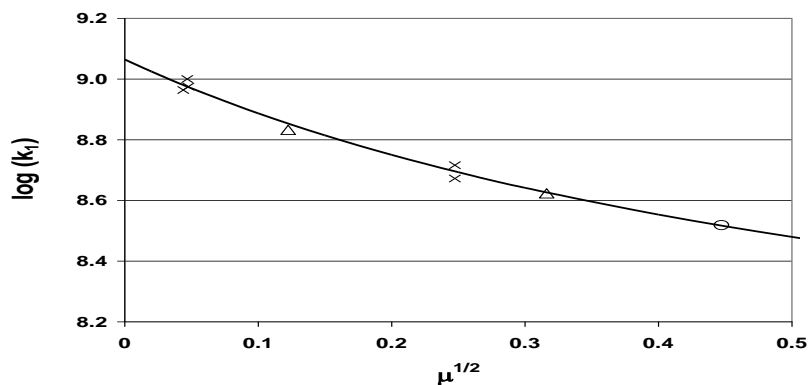
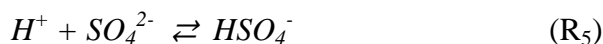


Fig. 5.27. Efectul tăriei ionice asupra constantei de viteză în reacția Dushman.

Ref. 14 (o), 29 (Δ) și 35 (x), ecuația (4) (-) [39].

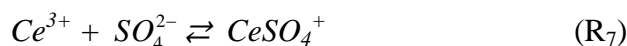
Efectul tăriei ionice asupra k_1 este totuși insuficient pentru a explica rezultatele noastre cinetice. Din acest motiv, s-au luat alte două reacții în modelarea pe care am realizat-o. Prima este reacția (R₅).



Deoarece soluțiile nu puteau fi tamponate, $[H^+]$ este o variabilă dinamică. Concentrația protonilor, $[H^+]$, este diferită de concentrația $[HClO_4]$, corespunzătoare cantității de soluție stock utilizată și scade în timpul reacției Dushman. Constanta de echilibru a reacției (R₅) la 25° este dată exact de ecuația (6) cu $1/K_4^0 = 0,01050 M$ când $\mu < 0,3M$ [44, 45].

$$\log K_4 = \log K_4^0 - 4 \frac{0.51\sqrt{\mu}}{1+0.58\sqrt{\mu}} \quad (6)$$

Reacția (R₇) trebuie, de asemenea, inclusă în calculele numerice. Formarea de $CeSO_4^+$ modifică echilibrul (R₅) spre stânga și mărește $[H^+]$. Constanta de echilibru K_7 este dată de ecuația (8) până la $\mu < 0,66 M$ [46].



$$\log K_7 = \log K_7^0 - 12 \frac{0.51\sqrt{\mu}}{1+2.28\sqrt{\mu}} + 0.12\mu \quad (8)$$

Experimentele cu $Mn(II)$ sunt mult mai puțin afectate de reacția de echilibru, (R₉). Folosim $K_9^0 = 200$ [47] la o tărie ionică zero și estimăm $K_9 = 60$, dacă $\mu = 0,02 M$.

Este o corecție mică, iar incertitudinea, cu privire la această valoare, nu are aproape niciun efect.

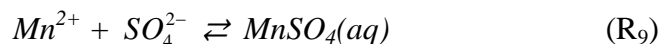


Figura 5.26 arată că modelul propus de noi explică efectele observate ale $Mn(II)$ și $Ce(III)$ asupra reacției Dushman. Trebuie remarcat faptul că niciun parametru nu a fost ajustat. Un al doilea exemplu este reprezentat de figura 5.28, comparând efectul cationilor diferiți pentru o tărie ionică similară.

Adăugarea de K_2SO_4 sau $MgSO_4$ nu are alt efect decât schimbarea tăriei ionice și a acidității. În condițiile experimentale, cationii K^+ și Mg^{2+} nu au un efect specific. $MnSO_4$ are un efect ușor mai puternică datorită reacției (R₉) și $Ce_2(SO_4)_3$, are un efect mai semnificativ, deoarece K_7 este mai mare decât K_9 .

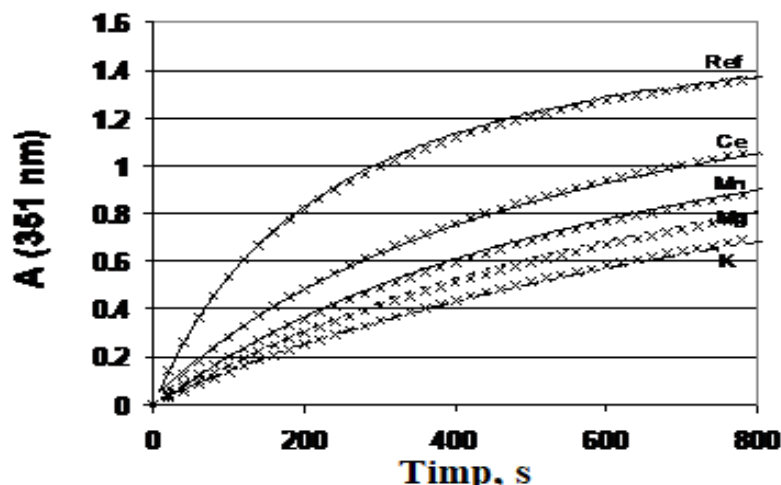


Fig. 5.28. Efectele diferiților cationi din reacția Dushman asupra absorbantei.
 $[HClO_4]_0 = 1,354 \times 10^{-3} M$; $[KIO_3]_0 = 1,795 \times 10^{-4} M$; $[KI]_0 = 8,98 \times 10^{-4} M$, fără Me;
 $[K_2SO_4]_0 = 0,02 M (K^+)$; $[MgSO_4]_0 = 0,015 M (Mg^{2+})$; $[MnSO_4]_0 = 0,015 M (Mn^{2+})$;
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

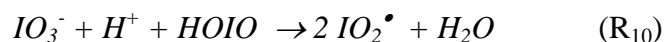
V.8. Un nou model pentru reacția Briggs-Rauscher

Reacția Briggs-Rauscher [3] prezintă diferite fenomene neliniare în sistemele care conțin acid sulfuric sau percloric, iodat, peroxid de hidrogen, un catalizator metalic (*Mn (II)* sau *Ce (III)*) [6]. Această compoziție a reactanților inițiali sugerează o origine comună cu reacțiile oscilante Bray-Liebhafsky și Belousov-Zhabotinsky. Reacția Briggs-Rauscher este una dintre puținele reacții care prezintă oscilații într-un reactor închis (în acest caz oscilații amortizate) și oferă o demonstrație spectaculoasă a oscilațiilor chimice la temperatura camerei. Ea prezintă, de asemenea, o mare varietate de fenomene neliniare: oscilații complexe într-un reactor CSTR cu agitare continuă [8, 9], oscilații intermitente [9, 10] și haos foto-indus [11]. Reacția Briggs-Rauscher este, de asemenea, un sistem extrem de potrivit pentru a studia efectul antioxidanților [12] și a compușilor farmaceutici [13].

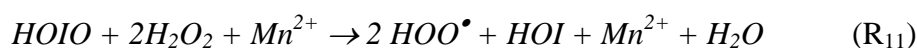
Mecanismele reacționale, care prezintă oscilații, au fost propuse de peste 35 de ani independent, de către R. M. Noyes și S. D. Furrow [4] și de către P. De Kepper și I. R. Epstein [48] și variantele acestor mecanisme au fost discutate mai târziu [32]. Cu toate acestea, o ipoteză comună a tuturor acestor mecanisme pare puțin probabilă încât Furrow, Cervellati și Amadori (în continuare FCA) au propus un nou mecanism [50, 54]. Acest mecanism FCA va fi discutat în această lucrare și va fi propusă o nouă variantă. Studiul reacțiilor mai simple este util pentru elucidarea mecanismului sistemelor

complicate, iar reacția Dushman (IO_3^- și I^- în soluția acidă) [40-42, 49-51] și referințele la acestea face parte din mecanismele propuse.

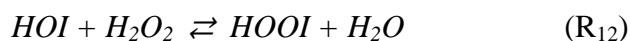
Modelele folosite, de obicei, pentru a explica oscilațiile Briggs-Rauscher, sunt variante ale modelului propus la câțiva ani după descoperirea lor [3, 4]. Un punct comun este producerea radicalilor prin reacția (R₁₀), inițierea mecanismului radicalic.



Cu toate acestea, Stan Furrow și colaboratorii au observat că numai atunci când H_2O_2 și Mn^{2+} sunt prezenți cu speciile de oxyiodin, de tipul IO_2^\bullet , se observă o reducere netă a speciilor de oxyiodin (ref. 55, p.5848). Această lucrare confirmă această observație. Specia chimică $HOIO$ este un intermediar al reacției Dushman și, dacă radicalii IO_2^\bullet s-au produs prin reacția (R₁₀), ar trebui să ne așteptăm ca reacțiile cu $Ce(III)$ și $Mn(II)$ și abaterile de la curbe să fie calculate doar cu reacțiile (R₇) sau (R₉). Un alt argument este o estimare termodinamică a constantei de echilibru a reacției (R₁₀) [56]. Calculele sunt aproximative și implică mai multe ipoteze, dar arată că această constantă de echilibru este mult prea mică pentru a explica producția de radicali în timpul reacției Briggs-Rauscher. Peroxidul de hidrogen, H_2O_2 , de asemenea, are un rol extrem de important în mecanismul reacțional ce determină un comportament oscilant al sistemului. În acest sens Furrow, Cervellati și Amadori [55] și alții au propus reacția (R₁₁):



Reacția (R₁₁) nu este o reacție elementară, dar aceasta n-ar fi o problemă, însă este foarte dificil de justificat în ceea ce privește reacțiile elementare și am căutat o reacție care produce radicali, inclusiv H_2O_2 . Un studiu al reducerii iodatului cu peroxid de hidrogen [55] a arătat că un mecanism radicalic devine important la concentrații ridicate de peroxid de hidrogen. Cinetica neobișnuită a acestei reacții a fost explicată, presupunând că radicalii sunt produși prin reacțiile (R₁₂) și (R₁₃). Argumentele care susțin importanța intermediarului $HOOI$ foarte reactiv au fost discutate în referința [51-53].

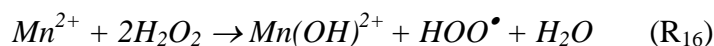




Reacțiile (R₁₂) și (R₁₃) permit, de asemenea, explicarea oscilațiilor în sistemele Briggs-Rauscher fără catalizator metalic [57, 58]. În sistemele Briggs-Rauscher cu *Mn(II)*, sugerăm ca reacția (R₁₃) să fie înlocuită cu (R₁₄) urmată de (R₁₅), o reacție mult acceptată.



Am înlocuit reacția (R₁₁) din modelul FCA cu reacțiile (R₁₂), (R₁₄) și (R₁₅) și am obținut oscilații foarte asemănătoare oscilațiilor calculate cu modelul original. Cu toate acestea, aceste simulări necesită atribuirea de valori pentru constantele de viteză care nu au efect asupra rezultatelor, dacă sunt îndeplinite unele ordini de mărime. Pentru a evita ipotezele inutile, am simplificat modelul care înlocuiește reacțiile (R₁₂), (R₁₄) și (R₁₅) cu suma lor (R₁₆).



În ceea ce privește analiza rețelei stoichiometrice [59, 60] speciile *HOOI* și *IO•* reprezintă un flux direct de intermediari, ce se formează și se consumă cu viteza mare, adică sunt specii intermediare (interne) cu o mare reactivitate. În termeni mai clasici, dar mai puțin exacti, am putea spune că concentrațiile lor sunt cvasi-staționare. Viteza de reacție pentru (R₁₆) este dată de (R₁₇) astfel încât simulările numerice depind de un singur parametru ($K_{12}k_{14}$) și nu de constantele de viteză individuale ale reacțiilor (R₁₂), (R₁₄) și (R₁₅).

$$v_{16} = K_{12}k_{14} [HOI][H_2O_2][Mn^{2+}] \quad (R_{17})$$

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)	$HOIO + I + H^+ \rightleftharpoons 2 HOI$ $v_{M2} = k_{+M2} [HOIO][I][H^+] - k_{-M2} [HOI]^2$	5×10^9	25
(M3)	$HOI + I + H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O$ $v_{M3} = k_{+M3} [HOI][I] - k_{-M3} [I_2]/[H^+]$	2.2×10^9	1.8×10^{-3}
(M4)	$HOI + H_2O_2 \rightarrow I + H^+ + O_2 + H_2O$ $v_{M4} = k_{+M4} [HOI][H_2O_2]$	23	-
(M5)	$Mn^{++} + 2 H_2O_2 \rightarrow Mn(OH)^{++} + HOO^\bullet + H_2O$ $v_{M5} = k_{+M5} [HOI][H_2O_2][Mn^{++}]$	3.5×10^5	-
(M6)	$Mn(OH)^{++} + H_2O_2 \rightarrow Mn^{++} + HOO^\bullet + H_2O$ $v_{M6} = k_{+M6} [Mn(OH)^{++}][H_2O_2]$	3.2×10^4	-
(M7)	$IO_3^- + H^+ + HOO^\bullet \rightarrow IO_2^\bullet + O_2 + H_2O$ $v_{M7} = k_{+M7} [IO_3^-][H^+][HOO^\bullet]$	1×10^5	-
(M8)	$IO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HOIO + HOO^\bullet$ $v_{M8} = k_{+M8} [IO_2^\bullet][H_2O_2]$	30	-
(M9)	$2 IO_2^\bullet + H_2O \rightarrow HOIO + IO_3^- + H^+$ $v_{M9} = k_{+M9} [IO_2^\bullet]^2$	5×10^9	-
(M10)	$2 HOO^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	7.5×10^5	-

	$v_{M10} = k_{+M10} [HOO^*]^2$		
(M11)	$HMA \rightleftharpoons Enol$ $v_{M11} = k_{+M11} [HMA] - k_{-M11} [Enol]$	1.6×10^{-4}	1.0
(M12)	$Enol + I_2 \rightarrow IMA + I + H^+$ $v_{M12} = k_{+M12} [Enol][I_2]$	1×10^5	-

Suma (M1) + (M2) + 3 × (M3) dă reacția Dushman (R₁). În studiul nostru asupra reacției Dushman, ce decurge prin reacția (R₁), HOI și HOIO reprezintă fluxul de intermediari și era suficient să se considere reacția (R₁). Aici, HOI și HOIO participă la mai multe reacții, iar etapele (M1), (M2) și (M3) trebuie luate în considerare separat. În timpul reacției Briggs-Rauscher concentrația [I] este mult mai mică decât cea corespunzătoare studiului nostru al reacției Dushman, astfel încât $k'_I \gg k_I [I]$. Reacția (R₂) de mai sus poate fi neglijată din același motiv. Valoarea k_{+MI} depinde de tăria ionică. S-a găsit $k'_I = (1200 \pm 150) M^{-3} s^{-1}$ dacă $\mu = 0,2 M$ [21], puțin mai mic decât cel sugerat de expresia propusă de Liebafsky [49], $k_{+MI} = 4,7 \times 10^4 \gamma^4 M^{-3} s^{-1}$, unde γ este coeficientul de activitate. $K_{+MI} = 1400 M^{-3} s^{-1}$ pare o estimare bună în condițiile reacției Briggs-Rauscher. Modificarea k_{+MI} are un efect asupra frecvenței oscilațiilor, dar nu modifică comportamentul esențial al sistemului. Reversibilitatea reacției (R₁) a fost neglijată în modelul FCA. Deși reacția (R₁) are constanta de echilibru foarte mare, $K_1 \approx 10^{48}$, totuși se poate considera și reacția inversă cu constanta de viteză, $k_{-MI} = 240$ [50]. Această valoare este probabil prea mică, dar efectul acestor simulări este mic. Legea de viteză a reacției (M2) în modelul FCA este:

$$v_{M2} = 5 \times 10^9 [HOIO][I] \quad (18)$$

Cu toate acestea, (M2) este o reacție reversibilă, iar studiile privind disproporția HOI [23, 50] arată că viteza sa în sens invers este proporțională cu $[HOI]^2$ și independentă de aciditate. Aplicând principiul reversibilității microscopice, vedem că viteza reacției (M2) în sens direct trebuie să fie proporțională cu $[H^+]$. Modelul FCA cu

$$v_{M2} = 5 \times 10^9 [HOIO][I^-][H^+] \quad (19)$$

dă numai oscilații amortizate, dar alte modificări ale modelului restabilește comportamentul oscilant. Reacția (M3) nu este o reacție elementară, iar legea sa complicată privind viteza se reduce la forma dată în tabelul 5.4, la aciditate ridicată[23]. Constanta de viteză $k_{-M3} = 1,8 \times 10^{-3} \text{M}^{-3}\text{s}^{-1}$ este bine cunoscută [50, 51] și k_{+M3} se calculează folosind $k_{+M3} = K_{M3} \times k_{-M3}$, $K_{M3}^o = 1,9 \times 10^{12} \text{M}^{-2}$ la o tărie ionică zero, dar valoarea exactă în condițiile Briggs – Rauscher nu este cunoscută. Pentru integrarea numerică utilizăm aproximația:

$$K_{M3} = \gamma^2 K_{M3}^o \sim 1.2 \times 10^{12} \text{M}^{-2} \quad (20)$$

Modificarea principală a modelului FCA este înlocuirea reacției (11) cu (M5) și (M6). Valoarea obișnuită adoptată $k_{M6} = 3.2 \times 10^4$ trebuie, probabil, revizuită [51], dar nu are nici un efect asupra simulărilor numerice atât timp cât $Mn(OH)^{2+}$ este un intermediar. Acestea au fost ajustate pentru a obține oscilațiile date de modelul FCA, dar sunt corelate cu celalalte părți ale modelului.

Păstrăm reacțiile organice și așa mult simplificate a modelului FCA cu k_{+M12} pentru acidul malonic ca substrat. Lucrările ulterioare ar trebui să îmbunătățească această parte, deoarece acidul iodomalonic nu este cu siguranță un produs final [53] și se produc CO și CO_2 [9, 10]. Acidul iodomalonic poate fi chiar un substrat [54]. Această parte a modelului ar trebui, de asemenea, modificată pentru a simula oscilațiile cu alte substraturi. Nu ar trebui să fie o problemă, deoarece modificările noastre nu schimbă ideea de bază a modelului FCA. Oscilațiile Briggs-Rauscher sunt controlate de concentrația ionilor de iodură, iar rolul substratului este reducerea iodului la iodură. Figura 5.29 prezintă un exemplu de oscilații obținute cu modelul propus și constantele de viteză din tabelul 5.4.

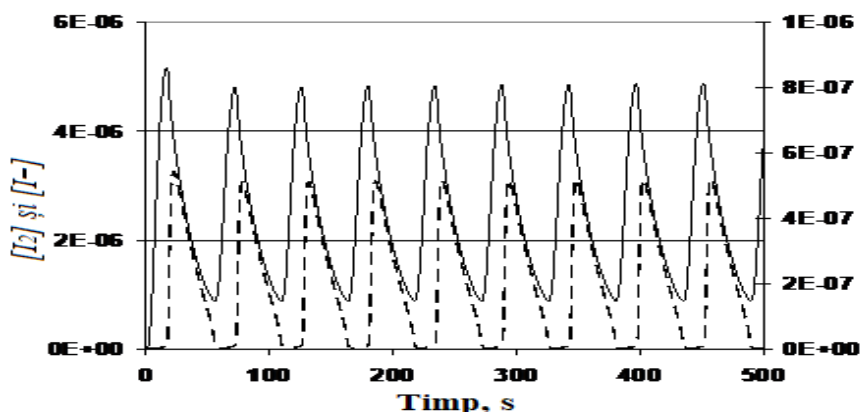


Fig. 5.29. $[I_2]$ (-) și $[I^-]$ (---) oscilații calculate cu modelul propus. Concentrațiile inițiale sunt aceleași ca în lucrarea inițială [55].

$$[HClO_4] = 0,125 \text{ M}, [KIO_3] = 0,0067 \text{ M}, [H_2O_2] = 1,00 \text{ M},$$

$$[MnSO_4] = 0,0033 \text{ M}, [HMA] = 0.$$

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.

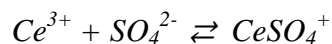
➤ S-a dovedit că scăderea absorbției spectrale a speciilor chimice intermediare I_2 , și I_3^- din sistem, nu se datorează formării ionilor complecși dintre ionul metalic și ionul iodat, $Me^{z+}IO_3^-$. În acest scop s-a utilizat metoda punctului izobestic și metoda Ostromisslensky-Job care au arătat 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 absorbției 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 absorbției, se formează ionul complex CeI_3^{2+} , dintre ionii Ce^{3+} și I_3^- , iar pentru alte valori ale absorbției 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.

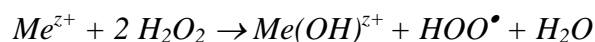
➤ S-a găsit experimental și teoretic, prin modelare matematică, că scăderea absorbantei speciilor I_2 și I_3^- este cauzată de tăria ionică a mediului de reacție, mediul format numai din ioni și, în special, prezenței ionilor metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} care măresc valoarea tăriei ionice prin sarcinile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

➤ De asemenea, s-a dovedit că scăderea absorbantei 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 31st – november 1st, 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⁻¹ aqueous sulfuric acid from 273.15 to 328.15 K*. *Faraday Trans.* 90:1875, 1994.
46. J. Schijf, R. H. Byrne, *Determination of SO₄b1 for yttrium and the rare earth elements at I = 0.66 M and t = 25C—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. Liebhafsky, *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-Liebhafsky 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-Liebhafsky oscillating reactions*. Phys. Chem. Chem. Phys. 14:5711, 2012.
57. G. Schmitz, *Iodine(+I) reduction by hydrogen peroxide*. Russ. J. Phys. Chem. A 83:1447, 2009.
58. G. Schmitz, S. D. Furrow, *Bray-Liebhafsky 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, 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).

ANEXĂ