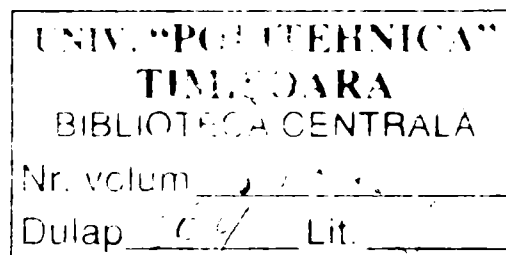


UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. Erika REISZ

ASPECTE PRIVIND
CHIMIA ȘI FOTOCHIMIA OZONULUI
ÎN MEDIU APOS



CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof. Dr. Ing. Corneliu-Mircea DAVIDESCU

TIMIȘOARA
- 2005 -

Familiei mele

Cuprins

	Pagina
I. Introducere.....	1
II. Studiu de literatură.....	2
1 Chimia și fotochimia ozonului.....	4
1.1 Ozonul. Elemente generale ale chimiei ozonului.....	4
1.2 Descompunerea chimică a ozonului în soluții apoase.....	21
1.3 Descompunerea fotochimică a ozonului.....	31
2 Aspecte ale chimiei manganului în sisteme apoase. Reacțiile manganului cu ozonul în mediu apos.....	42
2.1 Aquo- și hidroxocomplecții Mn(III)	42
2.2 Mn(III) respectiv Mn(IV) coloidal.....	49
2.3 Oxalatocomplecții Mn(III, IV).....	57
2.4 Manganul în natură.....	65
III. Metode și tehnici experimentale.....	67
1 Metode de analiză.....	69
2 Actinometria.....	75
2.1 Dispozitive și lămpi folosite în experiențele de descompunere fotochimică a ozonului în soluții apoase.....	75
2.2 Determinarea intensității radiațiilor.....	80
2.3 Metode cinetice.....	95
IV. Contribuții originale.....	101
1 Descompunerea fotochimică a O ₃	102
2 Oxidarea Mn(II) cu O ₃	120
2.1 Reacția dintre Mn(II) și O ₃ în mediu neutru.....	120
2.2 Reacția dintre Mn(II) și O ₃ în mediu puternic acid (pH = 0).....	125
2.3 Reacția dintre Mn(II) și O ₃ în mediu neutru, în prezența polifosfatului, [H _n P ₄ O ₁₃] ⁿ⁻⁶	131
2.4 Oxidarea Mn(II) cu O ₃ în prezența oxalatului.....	140
2.5 Oxidarea Mn(II) cu O ₃ în prezența Fe(II).....	154
V. Concluzii.....	159
1 Descompunerea fotochimică a O ₃	159
2 Oxidarea Mn(II) cu O ₃	161
2.1 Reacția dintre Mn(II) și O ₃ în mediu neutru.....	162
2.2 Reacția dintre Mn(II) și O ₃ în mediu puternic acid (pH = 0).....	162
2.3 Reacția dintre Mn(II) și O ₃ în mediu neutru, în prezența polifosfatului, [H _n P ₄ O ₁₃] ⁿ⁻⁶	163
2.4 Oxidarea Mn(II) cu O ₃ în prezența oxalatului.....	164
2.5 Oxidarea Mn(II) cu O ₃ în prezența Fe(II)	165
VI. Bibliografie.....	167

Content

	Page
I. Introduction.....	1
II. Literature Survey.....	2
1 Chemistry and photochemistry of O ₃	4
1.1 Ozone. General aspects of O ₃ chemistry.....	4
1.2 Chemical decomposition of O ₃ in aqueous solutions.....	21
1.3 Photochemical decomposition of O ₃	31
2 Aspects of manganese chemistry in aqueous systems. Reactions of manganese with ozone in aqueous media.....	42
2.1 Aquo- and hydroxocomplexes of Mn(III)	42
2.2 Colloidal Mn(III) and Mn(IV)	49
2.3 Oxalatocomplexes of Mn(III, IV)	57
2.4 Occurrence of manganese.....	65
III. Experimental Methods and Techniques.....	67
1 Analytical methods.....	69
2 Actinometry.....	75
2.1 Devices and lamps used in experiments of O ₃ photochemical decay in aqueous solutions.....	75
2.2 Set up of radiation intensity.....	80
2.3 Kinetic methods.....	95
IV. Original contributions.....	101
1 Photochemical decay of O ₃	102
2 Mn(II) oxidation by O ₃	120
2.1 Reaction between Mn(II) and O ₃ in neutral media.....	120
2.2 Reaction between Mn(II) and O ₃ in strong acidic media (pH = 0).....	125
2.3 Reaction between Mn(II) and O ₃ in neutral media, in the presence of polyphosphate, [H _n P ₄ O ₁₃] ⁿ⁻⁶	131
2.4 Mn(II) oxidation by O ₃ in the presence of oxalate.....	140
2.5 Mn(II) oxidation by O ₃ in the presence of Fe(II)	154
V. Conclusion.....	159
1 Photochemical decay of O ₃	159
2 Mn(II) oxidation by O ₃	161
2.1 Reaction between Mn(II) and O ₃ in neutral media.....	162
2.2 Reaction between Mn(II) and O ₃ in strong acidic media (pH = 0)	162
2.3 Reaction between Mn(II) and O ₃ in neutral media, in the presence of polyphosphate, [H _n P ₄ O ₁₃] ⁿ⁻⁶	163
2.4 Mn(II) oxidation by O ₃ in the presence of oxalate.....	164
2.5 Mn(II) oxidation by O ₃ in the presence of Fe(II).....	165
VI. References.....	167

Doresc să mulțumesc domnului Prof. Dr Corneliu Davidescu pentru faptul că a marcat punctul de început al acestei teze prin facilitarea plecării mele la Fachhochschule Gelsenkirchen – Germania, universitate de științe aplicate cu care dumnealui a inițiat o colaborare la a cărei succes contribuie și în prezent.

În al doilea rând, din punct de vedere cronologic, îi mulțumesc domnului Prof. Dr Winfried Schmidt de la Fachhochschule Gelsenkirchen pentru interesul pe care l-a manifestat față de tema propusă inițial de mine (cercetarea descompunerii fotochimice a ozonului), pentru ajutorul oferit în cadrul stagiului, ajutor care se prelungește sub alte forme, până în prezent.

A treia persoană, în ordine strict cronologică, căreia doresc să-i mulțumesc, este domnul Prof. Dr Clemens von Sonntag de la Max Planck Institut din Muelheim an der Ruhr, care timp de mai bine de un an a contribuit prin discuțiile zilnice, legate de experiențele zilnice, la nașterea acestei teze.

De asemenea doresc să mulțumesc domnilor Prof. Dr Aurel Iovi și Prof. Dr Ilie Julean pentru sprijinul acordat în elaborarea tezei respectiv pentru discuții utile legate de aspecte punctuale din teză.

Aș dori să amintesc rolul deosebit jucat de Agnes Roettering, colaboratoarea domnului Prof. Dr Winfried Schmidt, care m-a făcut să mă simt acasă în Germania, lucru deosebit de important mai ales la prima mea ședere acolo. De asemenea doresc să-i mulțumesc pentru ajutorul de fiecare zi din laborator dar și pentru orele minunate petrecute la teatru, în muzee, în excursii, etc.

Doresc să mulțumesc doamnei Dr Gertraud Mark și domnului Dr Heinz-Peter Schuchmann
*****88

Amintiri deosebit de plăcute mă leagă de vremurile petrecute în laboratorul domnului Prof. Dr Clemens von Sonntag, unde am constatat că într-un grup heterogen de oameni, în care aproape fiecare este de altă naționalitate și provine din alt colț al globului, poate să primeze dorința de a-i ajuta pe ceilalți, de a-i înțelege, de a comunica cu ei, deci calitatea de om. Pentru aceasta le mulțumesc lui Jacob Theruvatu, Eino Mvula, Roman Flyunt, Achim Leitzke și Olivier Euleartes.

Șederea mea la Leipzig a fost marcată de atitudinea binevoitoare a lui Justus von Sonntag, a soților Flyunt, de cea a lui Martin Hillert și a prietenei sale Tina, care au fost alături de mine în cele mai grele momente ale vieții mele.

Îi mulțumesc lui George Crisia de la Aquatim pentru sprijinul acordat în mod constant și într-o lungă perioadă de timp, în definitivarea articolelor ce stau la baza tezei și nu numai.

I. Introducere

Scopul principal al acestei lucrări este adâncirea nivelului de înțelegere a două tipuri de sisteme apoase ce conțin O_3 : unul în care are loc descompunerea fotochimică a O_3 și un al doilea tip de sistem, în care are loc oxidarea $Mn(II)$ cu O_3 , în contextul a diferite matrici compoziționale. Ambele tipuri de sisteme prezintă importanță pentru elucidarea proceselor ce au loc în mediul înconjurător, dar și în elaborarea și eficientizarea anumitor procedee de tratare a apelor.

În cadrul studiului relativ la fotochimia O_3 în soluții apoase, s-a urmărit: stabilirea condițiilor optime de investigare a acestui sistem, determinarea randamentului cuantic global, propunerea unui mecanism de reacție ce să explice natura și concentrația produșilor stabiliți experimental, precum și calcularea randamentului cuantic primar al procesului de fotoliză.

Experimentele au fost efectuate cu ajutorul unui actinometru și al unui dispozitiv experimental, ambele construite la Institutul pentru Chimia Radiațiilor de la Institutul Max Planck din Muelheim an der Ruhr. Tehnicile experimentale folosite la analizarea produșilor de reacție respectiv a reactanților sunt: spectrofotometria în UV-VIS, pH-metria, gaz-cromatografia, cromatografia de ioni și cromatografia de lichide la presiuni mari.

O posibilă aplicație a descompunerii fotochimice a O_3 vizează eliminarea din ape a compușilor ce reacționează încet cu O_3 și au proprietăți absorbante slabe în domeniul UV în care absoarbe O_3 . O clasă de substanțe ce prezintă aceste caracteristici sunt compușii halogenați. Implementarea acestei metode de tratare ar urma să se facă la sfârșitul fluxului tehnologic.

Punctul de plecare în studierea sistemelor ce conțin $Mn(II)$ și O_3 l-a constituit observația intrigantă că dacă mediul de reacție este apa distilată, produsul de reacție este MnO_2 în timp ce în apa de robinet, alături de MnO_2 se formează și MnO_4^- . Deci, scopul primar al acestui studiu l-a constituit elucidarea condițiilor în care oxidarea $Mn(II)$ cu O_3 duce la formarea MnO_4^- . Din acest motiv, studierea sistemelor ce conțin $Mn(II)$ și O_3 s-a făcut în diferite condiții și anume: în mediu neutru, în mediu puternic acid ($pH = 0$), în prezența $Fe(II)$ și în prezența agenților de complexare polifosfat și oxalat. În primă instanță s-au identificat produșii de reacție obținuți în diferite condiții și randamentele lor de formare. În continuare s-au propus, folosind informațiile dobândite experimental și date termodinamice din literatura de specialitate, mecanisme capabile să explice natura produșilor de reacție constatați experimental.

Tehnicile experimentale folosite la identificarea produșilor de reacție respectiv la măsurătorile cinetice au fost: spectrofotometria în UV-VIS, măsurătorile conductometrice și aparatura stopped-flow.

Informațiile furnizate de acest studiu pot servi la elucidarea fenomenelor ce au loc în faza apoasă a Atmosferei (în picăturile de apă ce formează ceața, ploaia, norii, etc.). Aceste aspecte ale chimiei mediului câștigă importanță în contextul creșterii emisiilor de mangan ca urmare a înlocuirii, în S.U.A. și Canada, a tetraetilplumb-ului, $(C_2H_5)_4Pb$, cu metilciclopentadienil mangan tricarboxil, $(CH_3)(C_5H_5)Mn(CO_2)_3$. O altă posibilă aplicație a acestui studiu vizează tehnologia potabilizării apei, mai exact îndepărtarea $Mn(II)$ și a $Fe(II)$ din apele subterane.

	Pagina
II. Studiu de literatură.....	2
1 Chimia și fotochimia ozonului.....	4
1.1 Ozonul. Elemente generale ale chimiei ozonului.....	4
1.1.1 Molecula de ozon. Proprietăți generale ale ozonului.....	4
1.1.2 Reacțiile ozonului.....	6
1.1.2.1 Reacții directe ale ozonului.....	9
1.1.2.1.1 Reacțiile substanțelor anorganice cu ozon.....	9
1.1.2.1.2 Oxidarea substanțelor organice cu ozon.....	11
1.1.2.2 Reacțiile indirecte ale ozonului.....	15
1.1.2.2.1 Valoarea competiției pentru oxidare a unei ape, Ω_M	15
1.1.2.2.2 Coeficientul competiției pentru oxidare al unei substanțe, ω_i	18
1.1.3 Ozonul în natură.....	19
1.1.3.1 Gaura de ozon.....	19
1.1.3.2 Efectul de seră.....	20
1.1.3.3 Smogul fotochimic (smogul oxidant sau smogul de Los Angeles).....	20
1.2 Descompunerea chimică a ozonului în soluții apoase.....	21
1.2.1 Descompunerea ozonului în prezența HO^\cdot	21
1.2.2 Descompunerea O_3 în prezența HO_2^\cdot	29
1.3 Descompunerea fotochimică a ozonului.....	31
1.3.1 Fotochimia descompunerii O_3 în fază gazoasă.....	31
1.3.2 Descompunerea fotochimică a O_3 în soluții apoase.....	37
2 Aspecte ale chimiei manganului în sisteme apoase. Reacțiile manganului cu ozonul în mediu apos.....	42
2.1 Aquo- și hidroxocomplecșii Mn(III)	42
2.1.1 Obținerea și stabilizarea aquo- și hidroxocomplecșilor Mn(III)	42
2.1.2 Echilibre între aquo- și hidroxocomplecșii Mn(III)	46
2.2 Mn(III) respectiv Mn(IV) coloidal.....	49
2.2.1 Factori ce determină ponderea Mn(III) respectiv a Mn(IV) dintr-un amestec al (hidr)oxizilor acestora.....	49
2.2.2 Manganul(III) coloidal.....	49
2.2.3 Manganul(IV) coloidal.....	49
2.2.3.1 Obținerea Mn(IV) coloidal.....	49
2.2.3.2 Degradarea reductivă a Mn(IV) coloidal.....	50
2.3 Oxalatocomplecșii Mn(III, IV)	57
2.3.1 Metode de obținere.....	57
2.3.2 Degradarea oxalatocomplecșilor Mn(III)	58
2.4 Manganul în natură.....	65

	Page
II. Literature Survey.....	2
1 Chemistry and photochemistry of O ₃	4
1.1 Ozone. General aspects of O ₃ chemistry.....	4
1.1.1 Molecule of O ₃ . General characteristics of O ₃	4
1.1.2 Reactions of O ₃	6
1.1.2.1 Direct reactions of O ₃	9
1.1.2.1.1 Reactions of inorganic compounds with O ₃	9
1.1.2.1.2 Oxidation of organic compounds by O ₃	11
1.1.2.2 Indirect reactions of O ₃	15
1.1.2.2.1 Oxidation-competition value, Ω_M	15
1.1.2.2.2 Oxidation-competition coefficient, ω_i	18
1.1.3 Role of O ₃ in the nature.....	19
1.1.3.1 Ozone hole.....	19
1.1.3.2 Greenhouse effect.....	20
1.1.3.3 Photochemical smog (oxidant smog or L. A. smog).....	20
1.2 Chemical decomposition of O ₃ in aqueous solutions.....	21
1.2.1 Decomposition of O ₃ in the presence of HO ⁻	21
1.2.2 Decomposition of O ₃ in the presence of HO ₂ ⁻	29
1.3 Photochemical decomposition of O ₃	31
1.3.1 Photochemistry of O ₃ decomposition in gaseous phase.....	31
1.3.2 Photochemical decomposition of O ₃ in aqueous solutions.....	37
2 Aspects of manganese chemistry in aqueous systems. Reactions of manganese with ozone in aqueous media.....	42
2.1 Aquo- and hydroxocomplexes of Mn(III).....	42
2.1.1 Preparation and stabilisation of aquo- and hydroxocomplexes of Mn(III).....	42
2.1.2 Equilibria among aquo- and hydroxocomplexes of Mn(III).....	46
2.2 Colloidal Mn(III) and Mn(IV).....	49
2.2.1 Factors that influence proportions of Mn(III) and Mn(IV) (hydr)oxides within their mixtures.....	49
2.2.2 Colloidal Mn(III).....	49
2.2.3 Colloidal Mn(IV).....	49
2.2.3.1 Preparation of colloidal Mn(IV).....	49
2.2.3.2 Reductive degradation of colloidal Mn(IV).....	50
2.3 Oxalatocomplexes of Mn(III, IV).....	57
2.3.1 Preparation of oxalatocomplexes of Mn(III, IV).....	57
2.3.2 Degradation of oxalatocomplexes of Mn(III).....	58
2.4 Occurrence of manganese.....	65

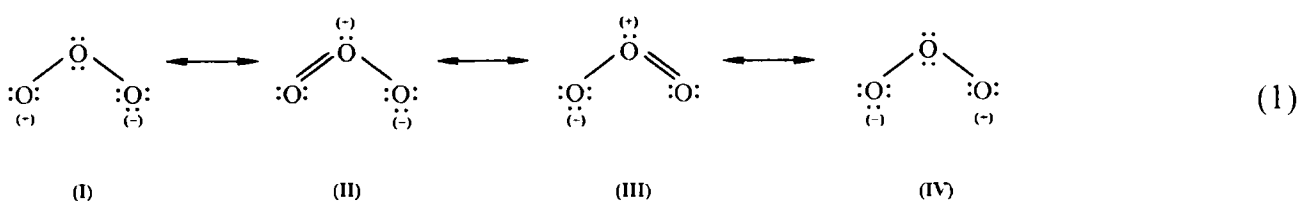
II. 1. Chimia și fotochimia ozonului

II. 1. 1. Ozonul. Elemente generale ale chimiei ozonului

II. 1. 1. 1. Molecula de ozon. Proprietăți generale ale ozonului

Ozonul este o formă alotropică stabilă a oxigenului.

Molecula de ozon este una angulară, în care lungimile celor două legături dintre cei trei atomi de oxigen sunt egale între ele și sunt egale cu $(1.278 \pm 0,003)$ Å iar unghiul dintre cele două legături este $116^{\circ}45' \pm 35'$ [1]. Pentru a explica atât lungimile egale ale celor două legături cât și valoarea unghiului dintre acestea, se consideră că structura ozonului este un hibrid de rezonanță între patru structuri limită [2]:



Dacă pentru molecula de O_3 se admit structurile limită II și III, hibridizarea atomului central ar trebui să fie sp^2 ceea ce ar însemna că unghiul dintre cele două legături ar trebui să fie 120° [3]. În schimb, dacă se consideră structurile limită I și IV, hibridizarea atomului din mijloc ar trebui să fie sp^3 , caz în care unghiul dintre legături ar trebui să fie $109^{\circ}30'$. Din faptul că unghiul este $116^{\circ}45' \pm 35'$, adică mai mic decât cel corespunzător hibridizării sp^2 dar mai mare decât cel pentru hibridizarea sp^3 , rezultă că hibridizarea atomului central de oxigen este una intermediară.

O altă redare a structurii moleculei de O_3 , care explică atât egalitatea lungimilor legăturilor cât și unghiul dintre acestea, este cea cu un orbital molecular tricentric (structura V) [4].

Din calcule de mecanică cuantică [5] rezultă pentru ozon și posibilitatea unei structuri de tip biradical (structura VI), caracterizată, ca și structura V, printr-o densitate mai mare a norului de electroni, localizată pe cei doi atomi marginali.



Câteva caracteristici fizice ale ozonului sunt redate în tabelul de mai jos:

Tabelul 1. Caracteristici fizice ale ozonului.

Mărimea fizică	Valoarea	Bibliografie
Masa molară, M	$48,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$	[1]
Momentul dipol, μ	0,53 D	[1]
Temperatura de fierbere, t_f	$-111,9^{\circ}\text{C}$	[1]
Temperatura de topire, t_t	$-192,5^{\circ}\text{C}$	[1]
Temperatura critică, t_{cr}	$-12,1^{\circ}\text{C}$	[1]

Tabelul 1. Caracteristici fizice ale ozonului (continuare).

Mărimea fizică	Valoarea	Bibliografie
Presiunea critică, p_{cr}	54,6 atm.	[1]
Densitatea gazului la 0°C și 760 mm Hg, ρ_g	2,15 kg m ⁻³	[1]
Densitatea lichidului la -183°C, ρ_l	1570 kg m ⁻³	[1]
Densitatea solidului la -195,2°C, ρ_s	1740 kg m ⁻³	[1]
Entalpia standard de formare, $\Delta_f H_{298}^\circ$	142,12 kJ mol ⁻¹	[1]
Coeficientul molar de absorbție la 258 nm, ϵ_{258}	3150 M ⁻¹ cm ⁻¹	[2]
Coeficientul molar de absorbție la 600 nm, ϵ_{600}	1,2 M ⁻¹ cm ⁻¹	[2]
Constanta lui Henry la 0°C, $k_H(0^\circ\text{C})$	35 atm·M ⁻¹	[2]
Constanta lui Henry la 20°C, $k_H(20^\circ\text{C})$	100 atm·M ⁻¹	[2]
Potențialul redox standard, E° $\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2,07 V	[2]
Pragul detectării în aer	40 μg·m ⁻³	[2]
Concentrația maximă admisă în aer	200 μg·m ⁻³	[2]
Coeficientul de solubilitate, $s(20^\circ\text{C})$ $s = \frac{[\text{O}_3]_l}{[\text{O}_3]_g}$	0,35 ($\mu = 1,0 \text{ M}$); 0,41 ($\mu = 0,1 \text{ M}$)	[6]

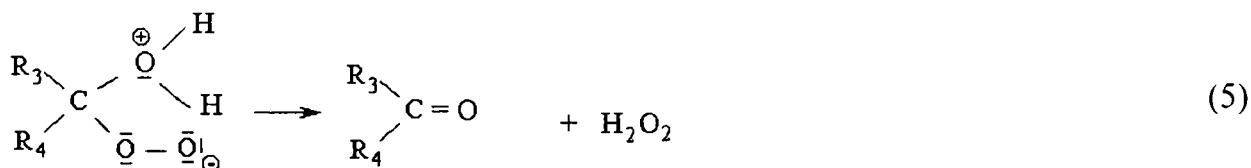
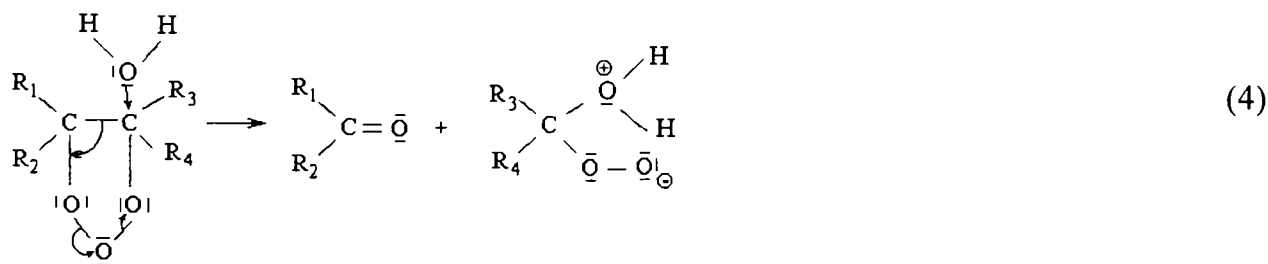
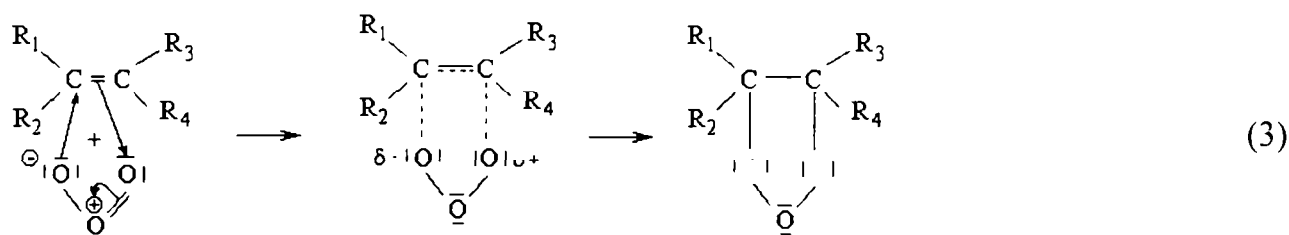
II. 1. 1. 2. Reacțiile ozonului

La barbotarea ozonului într-un sistem apos, o parte din ozonul absorbit se descompune cu formarea unor radicali ($\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{HO}_3\cdot$, $\text{HO}_4\cdot$ etc.) sau / și a unor radicali-ioni ($\text{O}_2\cdot^-$, $\text{O}_3\cdot^-$ etc.) și o altă parte reacționează cu diferitele substanțe prezente în sistem. În paralel cu această reacție directă dintre ozon și un anumit substrat, are loc și reacția radicalică dintre substratul respectiv și speciile radicalice generate la descompunerea ozonului, raportul dintre ponderile celor două căi de reacție depinzând de natura substratului și de condițiile de lucru [1, 2, 7, 8, 9].

Reacția de descompunere a ozonului este o reacție radicalică cu lanț scurt, în care rolul de inițiator îl pot juca: HO^- , HO_2^- , radiația ultraviolet, cărbunele activ etc. [1, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. Evitarea declanșării mecanismului radicalic se poate realiza prin introducerea în sistem a unor substanțe ce reacționează cu viteză foarte mare cu speciile radicalice ce apar la descompunerea ozonului, substanțe numite scavengeri. Substanțele anorganice folosite curent ca și scavengeri sunt: CO_3^{2-} , HCO_3^- , HgCl^+ , HgClOH , HgClCH_3 etc., iar din rândul substanțelor organice, scavengerii cei mai des folosiți sunt: metanol, *n*-propanol, *t*-butanol, *n*-octanol etc. [1, 9, 16, 17, 18].

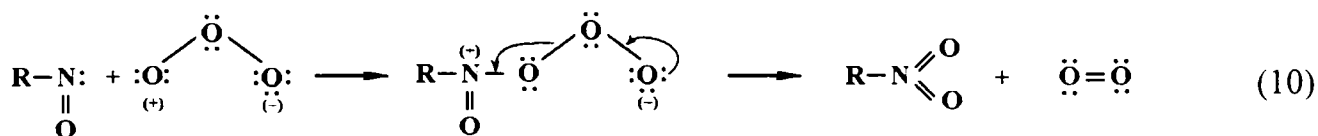
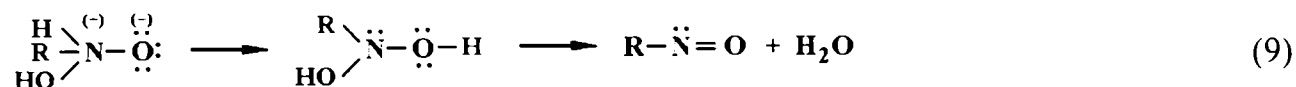
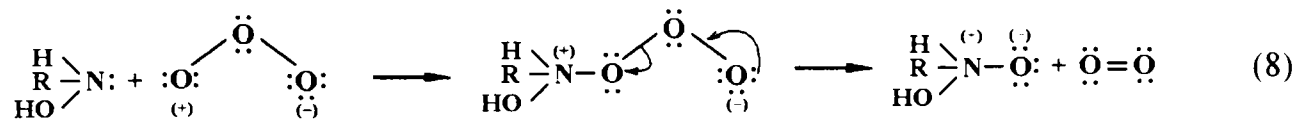
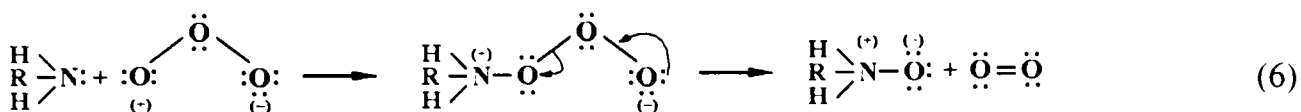
Reacțiile directe ale ozonului. Caracterul polar al moleculei de ozon determină într-o primă etapă, adăptia acesteia la molecula substratului. Această adăptie se poate realiza fie prin ancorarea moleculei de ozon cu ambii poli în molecula substratului (cicloadiție 1, 3 bipolară) fie în urma atacului electrolit respectiv nucleofil al moleculei ozonului asupra substratului [19].

Mecanismul cicloadiției (Criegee) funcționează în cazul oxidării alchenelor, după schema prezentată mai jos [2, 19]:

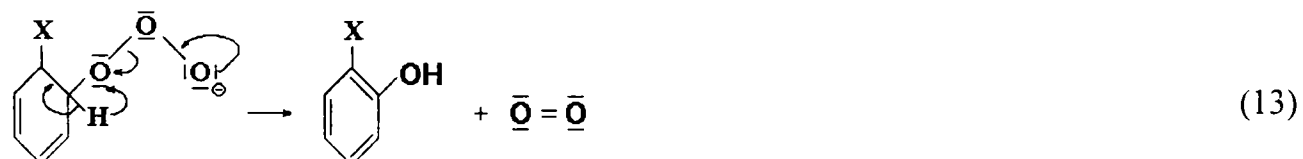
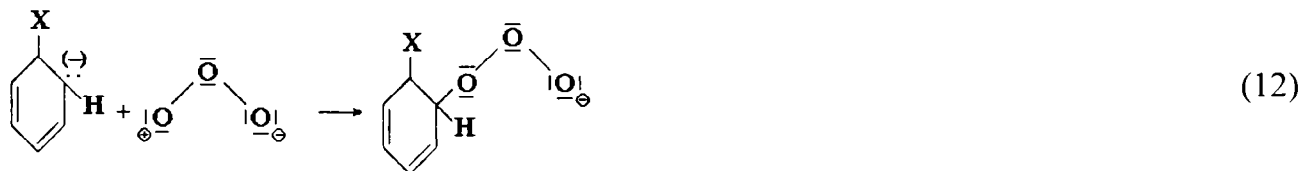
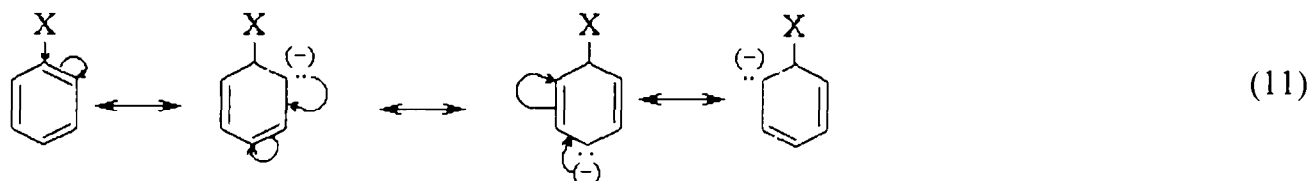


Atacul electrolit se produce cu viteză mare în cazul moleculelor cu densitate mare a norului de electroni, de exemplu la amoniac, la hidrocarburi aromatice substituie cu grupe funcționale respingătoare de electroni (fenoli, amine etc.) [2, 19].

În cazul amoniacului, schema de reacție este [2]:



Mecanismul ce descrie oxidarea hidrocarburilor aromatice substituie cu grupe funcționale respingătoare de electroni, ce duc la creșterea densității de sarcină negativă în pozițiile orto și para, presupune următoarea succesiune de etape [1]:



La hidrocarburile aromatice substituie cu grupe funcționale atrăgătoare de electroni ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ etc.), atacul electrofil se va produce în poziția meta, unde scăderea densității norului de electroni este minimă. Reactivitatea acestor compuși față de ozon este relativ mică [19].

În mod similar, deci tot prin atac electrofil, au loc și reacțiile ozonului cu substanțele anorganice, numite reacții cu transfer de oxigen. Câteva exemple de asemenea reacții sunt [2]:



Atacul nucleofil al ozonului nu joacă un rol prea important în chimia acestuia, el având loc la centrul cu deficit de electroni, de exemplu la atomi de carbon pe care sunt grefate grupe funcționale cu caracter atrăgător de electroni [19].

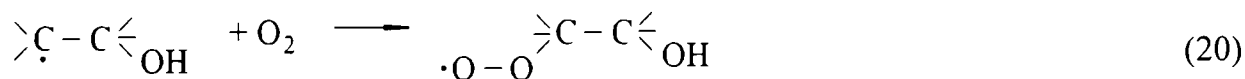
În general, reacțiile directe ale ozonului sunt reacții lente și înalt selective. Majoritatea covârșitoare a acestor reacții sunt reacții de ordin unu atât în raport cu ozonul cât și în raport cu substratul. O excepție o constituie reacția dintre CN^- și ozon, reacție asupra căreia însă planează suspiciunea că este o reacție radicalică.

Reacțiile indirecte ale ozonului [20, 21] (reacțiile dintre oxidanții secundari rezultați în urma descompunerii ozonului și substrat) se caracterizează prin viteză de reacție mare și prin lipsă de selectivitate. În cele ce urmează sunt date două exemple de mod de acțiune a radicalilor $\text{HO}\cdot$ [16] și anume:

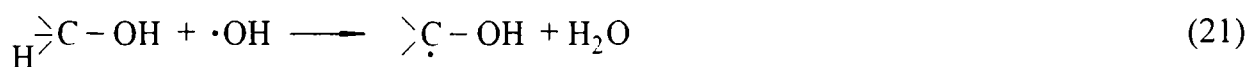
- în cazul substraturilor nesaturate (alchene, arene etc.), are loc adăția radicalului $\text{HO}\cdot$ la o dublă legătură:



În medii de reacție ce conțin O_2 dizolvat, se formează în continuare un radical peroxil:



- în cazul substraturilor saturate se produce extragerea de către radicalul $\text{HO}\cdot$ a unui atom de hidrogen:



II. 1. 1. 2. 1. Reacții directe ale ozonului

II. 1. 1. 2. 1. 1. Reacțiile substanțelor anorganice cu ozon

Oxidarea halogenurilor. Viteza de oxidare a halogenurilor cu ozon crește cu cinci ordine de mărime, odată cu trecerea de la Cl^- la Br^- și cu alte șapte ordine de mărime, la trecerea de la Br^- la I^- . Acest lucru poate fi corelat cu scăderea potențialului redox de la Cl^-/ClO^- la I^-/IO^- [1, 19]:



Un aspect interesant legat de oxidarea Br^- cu O_3 îl constituie faptul că hipobromitul rezultat în urma atacului electrofil al ozonului asupra Br^- poate reacționa în continuare cu ozonul dând fie Br^- $\{k = 330 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [22] $\}$ fie BrO_3^- $\{k = 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [22] $\}$ de unde rezultă că Br^- are un efect catalitic asupra descompunerii ozonului [1, 19]. Și în cazul oxidării NH_3 cu O_3 în prezența Br^- , se poate vorbi de un rol catalitic jucat de Br^- [1, 19]. Acest efect se datorează vitezelor mari în comparație cu viteza reacției dintre $\text{NH}_3 + \text{O}_3$ $\{k = (20 \pm 2) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1, 23] $\}$ a reacțiilor dintre Br^- și O_3 $\{k = (160 \pm 20) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [22, 23] $\}$ cu formarea HOBr , dintre HOBr și NH_3 $\{k = 8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1, 24] $\}$ și dintre bromamina formată în reacția anterioară și O_3 $\{k = (160 \pm 40) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1, 23] $\}$. În această ultimă reacție are loc și regenerarea catalizatorului.

În urma unor studii de laborator efectuate pe șobolani, s-a observat că creșterea concentrației BrO_3^- dintr-o apă duce la creșterea incidenței tumorilor canceroase la nivelul rinichilor. Această observație a determinat Organizația Mondială a Sănătății să impună în 1993 o limită orientativă anticipată de $25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ BrO_3^- în apa de băut. Această limită a fost coborâtă ulterior de United States Environmental Protection Agency și de Comisia de Apă Potabilă a Uniunii Europene la $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [25, 26].

Pornind de la caracterul predominant electrofil al atacurilor ozonului rezultă că viteza de reacție va crește odată cu creșterea gradului de deprotonare al substratului, fapt confirmat și în cazul speciilor sulfurice, al celor sulfuroase, al acidul nitric / nitritului precum și în cel al amoniacului / amoniului etc.

În cazul **cloraminelor și al bromaminelor**, viteza de reacție cu ozonul scade odată cu creșterea gradului de substituție a amoniacului și pentru compușii cu același grad de substituție, viteza de reacție scade odată cu trecerea de la bromamine la cloramine. Aceste două tendințe se datorează creșterii efectului inductiv atrăgător de electroni, odată cu trecerea de la Br^- la Cl^- respectiv de la un substituent la doi substituenți, coroborat cu caracterul electrofil al atacului ozonului asupra substratului [1, 19, 23, 27].

În paralel cu reacțiile directe dintre ozon și substrat, pentru care valorile constantelor de viteză sunt date în tabelul 2, mai au loc și reacțiile dintre diferiți radicali și ioni-radicali din sistem și substrat.

Tabelul 2. Valorile constantelor de viteză pentru reacțiile unor substanțe anorganice cu ozonul.

Clasa de compuși	Reacția	Constanta de viteză [M ⁻¹ s ⁻¹]
Clorură și compuși oxigenați ai clorului [22, 23, 27, 28]	Cl ⁻ + O ₃ → Produși	~ 0,003 [23]
	HOCl + O ₃ → Produși	< 0,002 [27]
	OCl ⁻ + O ₃ → ClO ₂ ⁻ → Cl ⁻ + O ₂	(110±15) [27]
	OCl ⁻ + O ₃ → ClO ₂ → ClO ₃ ⁻	(30±5) [27]
	ClO ₂ + O ₃ → ClO ₃ ⁻ + X	(1100±100) [23]
	ClO ₂ ⁻ + O ₃ → ClO ₂ + O ₃ ⁻	10 ⁵ [28]
	ClO ₃ ⁻ + O ₃ → Produși	< 10 ⁻⁴ [23]
	ClO ₄ ⁻ + O ₃ → Produși	<< 2 · 10 ⁻⁵ [23]
Bromură și compuși oxigenați ai bromului [1, 19, 23, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 33]	Br ⁻ + O ₃ → OBr ⁻ + O ₂	160 [25]
	OBr ⁻ + O ₃ → BrO ₂ ⁻ + O ₂	100 [25]
	OBr ⁻ + O ₃ → Br ⁻ + 2O ₂	330 [25]
	HOBr + O ₃ → BrO ₂ ⁻ + O ₂ + H ⁺	≤ 0,013 [25]
	BrO ₂ ⁻ + O ₃ → BrO ₃ ⁻ + O ₂	> 10 ⁵ [25]
	BrO ₃ ⁻ + O ₃ → Produși	< 10 ⁻³ [23]
	Iodură și compuși oxigenați ai iodului [23, 34]	I ⁻ + O ₃ → IO ⁻ + O ₂
OI ⁻ + 2O ₃ → IO ₃ ⁻ + 2O ₂		(1,6±0,5) · 10 ⁶ [34]
HOI + 2O ₃ → IO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2O ₂		(3,6±1) · 10 ⁴ [34]
IO ₃ ⁻ + O ₃ → Produși		< 10 ⁻⁴ [23]
IO ₄ ⁻ + O ₃ → Produși		<< 10 ⁻² [23]
NH ₃ [1, 19, 23, 35, 36]	NH ₃ + 4O ₃ → NO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺ + 4O ₂	(20±2) [1, 23]
Cloramine [1, 27]	NH ₂ Cl + 3O ₃ → NO ₃ ⁻ + Cl ⁻ + 2H ⁺ + 3O ₂	(26±4) [1, 23, 27]
	NHCl ₂ + 2O ₃ + H ₂ O → NO ₃ ⁻ + 2Cl ⁻ + 3H ⁺ + 2O ₂	(1,3±0,5) [1, 23, 27]
Bromamine [1, 19, 23]	NH ₂ Br + 3O ₃ → NO ₃ ⁻ + Br ⁻ + 2H ⁺ + 3O ₂	(160±40) [1, 23]
	NHBr ₂ + 2O ₃ + H ₂ O → NO ₃ ⁻ + 2Br ⁻ + 3H ⁺ + 2O ₂	(40±20) [1, 23]
H ₂ S / HS ⁻ / S ²⁻ [1, 19, 23]	H ₂ S + 3O ₃ → SO ₃ ²⁻ + 2H ⁺ + 3O ₂	(3±2) · 10 ⁴ [23]
	HS ⁻ + 3O ₃ → SO ₃ ²⁻ + H ⁺ + 3O ₂	(1,1±0,4) · 10 ⁶ [23]
	S ²⁻ + 3O ₃ → SO ₃ ²⁻ + 3O ₂	(3±1) · 10 ⁹ [23]
H ₂ SO ₃ / HSO ₃ ⁻ / SO ₃ ²⁻ [1, 19, 23]	H ₂ SO ₃ + O ₃ → SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ + O ₂	(2±2) · 10 ⁴ [23]
	HSO ₃ ⁻ + O ₃ → SO ₄ ²⁻ + H ⁺ + O ₂	(3,2±0,2) · 10 ⁵ [23]
	SO ₃ ²⁻ + O ₃ → SO ₄ ²⁻ + O ₂	(1±0,1) · 10 ⁹ [23]
HNO ₂ / NO ₂ ⁻ [1, 19, 23]	HNO ₂ + O ₃ → Produși	< 500 [23]
	NO ₂ ⁻ + O ₃ → NO ₃ ⁻ + O ₂	(3,7±0,5) · 10 ⁵ [23]
HCN / CN ⁻ [1, 23, 37]	HCN + O ₃ → Produși	< 10 ⁻³ [23]
	CN ⁻ + O ₃ → CNO ⁻ → CO ₃ ²⁻ + NH ₃	(3300±1500) [37]

II. 1. 1. 2. 1. 2. Oxidarea substanțelor organice cu ozon

Caracterul practic nepolar al *alcanilor* determină valori foarte mici pentru constanta de viteză a reacției dintre aceștia și ozon $\{k \ll 0,02 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [38]\}$. Pentru determinarea, chiar și numai orientativă, a unor valori atât de mici ale constantei de viteză, se impune folosirea unor concentrații mari de substrat. Având în vedere solubilitatea mică a alcanilor în apă, aceste studii cinetice se efectuează pe amine protonate ce prezintă avantajul că sunt foarte solubile în apă. De asemenea se impune condiția ca grupa funcțională grefată pe lanțul alchilic să fie practic inertă în raport cu ozonul [38].

Odată cu inserarea grupelor *hidroxil* sau *carbonil* într-un alcan viteza de reacție cu ozonul crește datorită activării metilenului adiacent grupării $\equiv\text{C}-\text{OH}$ sau $>\text{C}=\text{O}$ [38].

Acizii carboxilici și anionii lor reacționează lent cu ozonul [38, 39], viteza de reacție fiind mai mare în cazul formelor deprotonate decât în cel al acizilor conjugați. Din cauza acestei reactivități mici a ozonului în raport cu speciile carboxilice, acestea se regăsesc în sistemele apoase supuse ozonizării ca și intermediari (formiat, glioxalat, malonat etc.) sau ca și produși finali de oxidare (oxalat, acetat etc.).

Prezența grupeii $-\text{COOH}$ ca și substituent într-o alchenă sau arenă duce la scăderea reactivității acestora față de ozon (benzenul, fenolul și etena reacționează mai repede cu ozonul decât acidul benzoic, acidul salicilic respectiv acizii fumaric și maleic), în timp ce grupa $-\text{COO}^-$ crește reactivitatea substratului vis à vis de ozon (reacția dintre salicilat și ozon se caracterizează printr-o constantă de viteză mai mare decât reacția dintre fenol și ozon).

Reacția cu ozonul a *hidrocarburilor aromatice polinucleare*, considerate a fi cancerigene, decurge cu o constantă de viteză de ordinul $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1, 2, 40]. Această viteză relativ mare se datorează delocalizării puternice a electronilor nucleului aromatic și constituie un argument major în favoarea utilizării ozonului în potabilizarea apelor. Produșii de reacție sunt de tipul: acid difenilic, acid *o*-ftalic, acid oxalic, H_2O_2 etc. Datorită formării în timpul reacției a H_2O_2 , acidul oxalic va fi oxidat în continuare, de tandemul $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{O}_3$, la CO_2 și H_2O .

În cazul *benzenului substituit*, un rol important îl are natura substituentului. Astfel, dacă acesta are un efect respingător de electroni ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}^-$, $-\text{CH}_3$ etc), reactivitatea nucleului aromatic vis à vis de ozon va crește, în timp ce în cazul substituenților cu efect atrăgător de electroni ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ etc), viteza de reacție a substratului cu ozonul va scăde în raport cu cea dintre benzen și ozon [19].

Un alt aspect important pentru potabilizarea apelor naturale îl constituie comportarea *compușilor de tip humic* (acizi fulvici, acizi humici și substanțe humice) în timpul tratării cu ozon. Unele studii au arătat că la concentrații mici de ozon are loc oxidarea substanțelor anorganice și a unei părți din cele organice din “învelișul” compușilor de tip humic precum și reducerea gradului de copolimerizare a “nucleului” acestora. Odată cu creșterea concentrației ozonului are loc și deschiderea nucleului aromatic, cu formarea unor acizi alifatici [41].

În urma studiilor efectuate cu *Daphnia pulex*, Maier [42] a ajuns la concluzia că prin tratarea cu ozon a unui sistem ce conține acizi humici, toxicitatea acestuia scade. Pe de altă parte, Hoigné [8] trage concluzia că toxicitatea sistemelor ce conțin acizi humici poate crește dar nu prin simpla ozonizare ci prin folosirea succesiunii de operații ozonizare-clorinare. Acest lucru se datorează reacțiilor indirecte ale ozonului cu compușii fenolici sau a celor de tip alchenă alchilată din componența acizilor humici, reacții în urma cărora se formează compuși de tip polifenolic respectiv de tip cetonic, care constituie precursori ai trihalometanilor.

De o importanță deosebită pentru epurarea apelor din piscine este reacția dintre *uree* și ozon. Datorită faptului că în urma proceselor de epurare a apelor, gradul de degradare a ureei este în general mic, ea este adesea folosită ca și substanță test. Reacția dintre uree și ozon conduce la formarea HNO_3 și a CO_2 . Transformarea ureei în acești produși de reacție poate fi totală cu condiția ca pH-ul din sistem să nu scadă sub 2, când se produce protonarea azotului aminic și reducerea practic la zero a reactivității acestuia față de ozon [43].

Tabelul 3. Valorile constantelor de viteză pentru reacțiile unor substanțe organice cu ozonul.**Alcani**

Compusul	k [$M^{-1} \cdot s^{-1}$]	Bibliografie
C_nH_{2n+2}	< 0,02	[38]

Amine

Compusul	pK_a	k_{HB^+} [$M^{-1} \cdot s^{-1}$]	k_B [$M^{-1} \cdot s^{-1}$]	Bibliografie
amoniac	9,3	0	(20±2)	[1, 23, 39]
metilamină	10,7	-	< (1,4±0,3)·10 ⁵	[1, 39]
dimetilamină	11,0	< (0,13±0,2)	(19±4)·10 ⁶	[1, 39]
trimetilamină	9,9	-	(4,1±0,8)·10 ⁶	[1, 39]
tetraetilamină	10,7	-	1,7 · 10 ⁵	[1, 39]
anilină	4,6	-	(9±2)·10 ⁷	[39]
uree [43]	-	~0,05		[39]

Alcooli

Compusul	pH	k [$M^{-1} \cdot s^{-1}$]	Bibliografie
metanol [44, 45]	2÷5	~0,024	[1, 38]
etanol [45, 46]	2	(0,37±0,04)	[1, 38]
1-propanol	2	(0,37±0,04)	[1, 38]
2-propanol	2-6	(1,9±0,2)	[1, 38]
1-butanol [44, 47]	2	(0,58±0,06)	[1, 38]
<i>t</i> -butanol [44]	2÷6	~0,003	[38]
1-octanol	2	≤ 0,8	[38]

Aldehyde

Compusul	pH	k [$M^{-1} \cdot s^{-1}$]	Bibliografie
formaldehidă	2	(0,1±0,03)	[1, 38]
etanal	2	(1,5±0,2)	[1, 38]
propanal	2	(2,5±0,4)	[1, 38]
<i>n</i> -octanal	1,8÷5	(8±0,8)	[1, 38]

Cetone

Compusul	pH	k [$M^{-1} \cdot s^{-1}$]	Bibliografie
acetona	2	(0,032±0,006)	[1, 38]
2-butanonă	2	(0,07±0,02)	[1, 38]
3-pentanonă	2	~0,02	[1, 38]

Acizi

Compusul	pK _a	k _{HA} [M ⁻¹ ·s ⁻¹]	k _{A-} [M ⁻¹ ·s ⁻¹]	Bibliografie
acid formic	3,75	(5±5)	(100±20)	[1, 39]
acid acetic [45]	4,75	≤ 3·10 ⁻⁵	< 3·10 ⁻⁵	[1, 39]
acid propionic [45]	4,90	< 4·10 ⁻⁴	(1±0,5)·10 ⁻³	[1, 39]
acid butiric	4,80	≤ 6·10 ⁻³	≤ 6·10 ⁻³	[39]
acid glioxalic	3,20	(0,17±0,4)	(1,9±0,2)	[1, 39]
acid oxalic [45]	1,20 / 4,20		≤ 4·10 ⁻²	[1, 39]
acid malonic [45, 46]	2,80 / 5,70	< 4	(7±2)	[1, 39]
acid glutaric	4,30 / 5,40	< 8·10 ⁻³	(8±2)·10 ⁻³	[39]
acid succinic [45]	4,20 / 5,60	< 3	(3±1)·10 ⁻²	[39]

Alchene

Compusul	pH	k [M ⁻¹ ·s ⁻¹]	Bibliografie
etenă [47]	~7	1,8·10 ⁵	[48]
propenă	~7	8·10 ⁵	[48]
tetrametilenă	~7	>10 ⁶	[48]
clorură de vinil [47]	~7	1,4·10 ⁴	[48]
1,1-dicloretenă [47]	2	(110±20)	[38]
<i>cis</i> -1,2-dicloretenă		540	[48]
		< 800	[38]
<i>trans</i> -1,2-dicloretenă	~7	6,5·10 ³	[48]
	2	(5,7±1)·10 ³	[38]
tricloretenă	~7	14	[48]
		(17±4)	[38]
tetracloretenă [47]	2	< 0,1	[38]
acid maleic	2	~10 ³	[38]
acid fumaric	2	~6·10 ³	[38]
acid cinamic	2	10 ⁵	[13]
	2	5·10 ⁴	[45]
cinamat	~7	1,2·10 ⁶	[13]
	~7	3,8·10 ⁵	[49]
acid 4-metoxi-cinamic	2	1,3·10 ⁵	[49]
4-metoxicinamat	~7	6,8·10 ⁵	[49]
4-nitrocinamat	~7	1,2·10 ⁵	[49]

Arene

Compusul	pK _a	k _{HA} [M ⁻¹ ·s ⁻¹]	k _{A-} [M ⁻¹ ·s ⁻¹]	Bibliografie
benzen [44, 47, 50, 51, 52]	-	(2±0,4) (pH = 1,7÷3)		[1]
clorbenzen	-	(0,75±0,2) (pH = 2)		[1]
1,4-diclorbenzen	-	<< 3 (pH = 2)		[1]
1,2,4-triclorbenzen	-	<< 6 (pH = 2)		[1]
toluen [47, 50, 51]	-	(14±3) (pH = 1,7)		[1]
<i>o</i> -xilen [47, 51]	-	(90±20) (pH = 1,7÷5)		[1]
<i>m</i> -xilen	-	(94±20) (pH = 2)		[1]
<i>p</i> -xilen [50]	-	(140±30) (pH = 2)		[1]
1,2,3-trimetilbenzen	-	(400±100) (pH = 1,7)		[1]
1,3,5-trimetilbenzen	-	(700±200) (pH = 1,7)		[1]
fenol [50, 53, 54, 55]	9,9	(1,3±0,2)·10 ³	(1,4±0,4)·10 ⁹	[1]
2-clorfenol	8,3	(1,1±0,3)·10 ³	(0,2±0,1)·10 ⁹	[1]
4-clorfenol	9,2	(600±100)	(10,6±0,2)·10 ⁹	[1]
2,3-diclorfenol	7,7	< 2·10 ³	-	[1]
2,4-diclorfenol	7,8	< 1,5·10 ³	~(8±4)·10 ⁹	[1]
2,4,6-triclorfenol	6,1	< 10 ⁴	> 0,1·10 ⁹	[1]
2,4,5-triclorfenol	6,9	< 3·10 ³	> 10 ⁹	[1]
pentaclorfenol [56]	4,7	-	>> 3·10 ⁵	[1]
4-nitrofenol [57]	7,2	< 50	(16±5)·10 ⁶	[1]
2-cresol [58]	10,2	(12±3)·10 ³		[1]
3-cresol	10,0	(13±3)·10 ³		[1]
4-cresol [51]	10,2	(30±6)·10 ³		[1]
nitrobenzen	-	(0,09±0,02) (pH = 2)		[1]
benzaldehydă	-	(2,5±0,5) (pH = 1,7)		[1]

II. 1. 1. 2. 2. Reacțiile indirecte ale ozonului. Mărimi ce caracterizează cinetica reacțiilor indirecte ale ozonului

II. 1. 1. 2. 2. 1. Valoarea competiției pentru oxidare a unei ape, Ω_M

Această mărime a fost introdusă de către Hoigné [20, 21] pentru a putea caracteriza transformarea unui substrat dat, M, într-un anumit produs de oxidare al acestuia, M_{oxidat} , în urma reacției substratului cu radicalii HO· rezultați la descompunerea ozonului, în contextul unei matrici compoziționale date. Pentru această mărime, Hoigné propune următoarele denumiri: Oxidationskonkurrier-Wert eines Wassers, oxidation-competition value respectiv valeur de compétition à l'oxidation.

Pentru a ajunge la o expresie matematică a acestei mărimi, Hoigné pleacă de la faptul că la introducerea ozonului în apă, o parte, notată cu $O_{3,\Delta}$, se descompune. Din ozonul descompus se formează, cu randamentul η' , radicali HO·:



În aceste condiții se poate scrie:

$$\frac{d[O_{3,\Delta}]}{dt} = \frac{1}{\eta'} \cdot \frac{d[\text{HO}\cdot]_{\text{format}}}{dt} \quad (27)$$

Radicalii HO· formați reacționează în continuare, datorită reactivității lor mari și selectivității mici, cu orice substrat, S_i , din sistem. Ecuația cinetică ce descrie consumarea radicalilor HO· este:

$$-\frac{d[\text{HO}\cdot]_{\text{consumat}}}{dt} = \sum_{i=1}^n k_i \cdot [S_i] \cdot [\text{HO}\cdot] \quad (28)$$

unde k_i este constanta de viteză pentru reacția de ordinul II dintre radicalii HO· și substratul S_i .

Dacă se admite că la un moment dat concentrația HO· devine staționară, se poate scrie egalitatea dintre viteza de formare și cea de consumare a radicalilor HO·:

$$\frac{d[\text{HO}\cdot]_{\text{format}}}{dt} = -\frac{d[\text{HO}\cdot]_{\text{consumat}}}{dt} \quad (29)$$

respectiv:

$$\frac{d[O_{3,\Delta}]}{dt} = \frac{1}{\eta'} \cdot \sum k_i \cdot [S_i] \cdot [\text{HO}\cdot]_{ss} \quad (30)$$

Dacă se consideră un substrat M din sistem, care pe lângă faptul că poate capta radicali HO·:



poate fi și oxidat, cu randamentul η'' de către radicalii HO·:



atunci randamentul de formare a lui M_{oxidat} , η'' , este egal cu raportul dintre viteza de formare a lui M_{oxidat} și viteza de dispariție a lui M :

$$\eta'' = \frac{k_{M \rightarrow M_{\text{oxidat}}}}{k_M} \quad (33)$$

Pentru viteza de formare a lui M_{oxidat} se poate scrie:

$$\frac{d[M_{\text{oxidat}}]}{dt} = -\frac{d[M]_{M \rightarrow M_{\text{oxidat}}}}{dt} = -\eta'' \cdot \frac{d[M]}{dt} = \eta'' \cdot k_M \cdot [M] \cdot [\text{HO} \cdot]_{ss} \quad (34)$$

Dacă se face raportul dintre viteza de oxidare a lui M , cu formarea lui M_{oxidat} {relația (34)}, și viteza de descompunere a ozonului cu formarea radicalilor $\text{HO} \cdot$ {relația (30)}, se obține:

$$\frac{d[M]_{M \rightarrow M_{\text{oxidat}}}}{[M]} = -\eta' \cdot \eta'' \cdot \frac{k_M}{\sum k_i \cdot [S_i]} \cdot d[O_{3,\Delta}] \quad (35)$$

relație care prin integrare între limitele: $[M]_o$ și $[M]$ – pentru concentrația substratului M și între 0 și $[O_{3,\Delta}]$ pentru concentrația ozonului descompus, conduce la:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_o} = -\eta' \cdot \eta'' \cdot \frac{k_M}{\sum k_i \cdot [S_i]} \cdot [O_{3,\Delta}] \quad (36)$$

Dacă se notează cu Ω_M concentrația de ozon ce trebuie să se descompună pentru a asigura cantitatea de radicali $\text{HO} \cdot$ necesară reducerii concentrației substratului M , la $1/e = 37\%$ din concentrația inițială, prin oxidare la M_{oxidat} , se obține:

$$\Omega_M = \frac{\sum k_i \cdot [S_i]}{\eta' \cdot \eta'' \cdot k_M} \quad (37)$$

Înlocuind relația (37) în (36) se obține:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_o} = -\frac{[O_{3,\Delta}]}{\Omega_M} \quad (38)$$

În condițiile în care M este o componentă individuală a sistemului și nu un parametru-sumă și dacă Ω_M este constant în timpul ozonizării, atunci dependența $\ln([M]/[M]_o) = f([O_{3,\Delta}])$ este una liniară iar valoarea lui Ω_M se poate determina din panta dreptei: $\text{tg } \alpha = -1 / \Omega_M$.

Valoarea competiției pentru oxidare a unei ape, Ω_M , este un parametru cinetic ce caracterizează reacția dintre radicalii $\text{HO} \cdot$ și un substrat M , în contextul unei matrici compoziționale date.

Valoarea lui Ω_M ar putea fi determinată prin calcul pentru că se cunosc constantele relative

de viteză pentru reacțiile radicalilor HO· cu foarte multe substanțe organice dar ar rămâne întotdeauna incertitudini legate de valorile lui η' (randamentul de formare a radicalilor HO· din ozonul descompus), η'' (randamentul de transformare a lui M în M_{oxidat} cu ajutorul radicalilor HO·) precum și în legătură cu compoziția apei, care de regulă nu este caracterizată prin indicarea componentelor individuali și a concentrațiilor acestora ci prin parametri-sumă. Din aceste motive se recomandă determinarea experimentală a lui Ω_M . Substanțele de referință (M) folosite în mod curent sunt: benzenul, toluenul, tetracloretena, H_3CHg^+ etc.

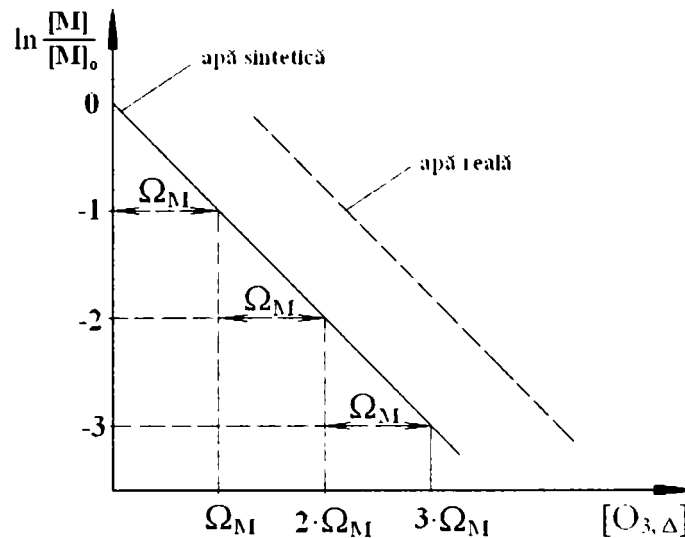


Figura 1. Determinarea valorii competiției pentru oxidare a unei ape în condițiile în care viteza de descompunere a ozonului cu formarea radicalilor HO· și viteza cu care sunt consumați radicalii HO· de către substanțele ce formează matricea compozițională a apei sunt constante în timpul ozonizării.

Dacă se determină Ω_M al unei ape folosind două substanțe de referință diferite, se obțin două valori diferite, datorită faptului că atât randamentul de oxidare cât și constanta de viteză pentru reacția dintre substanța de referință M și radicalii HO· depind de natura substratului M. Pornind de la relația de definiție a lui Ω_M . (37), rezultă pentru raportul dintre valorile lui Ω_M obținute pentru două substanțe de referință diferite (M_1 și M_2), următoarea relație:

$$\frac{\Omega_{M_1}}{\Omega_{M_2}} = \alpha \cdot \frac{\eta''_{M_2} \cdot k_{M_2}}{\eta''_{M_1} \cdot k_{M_1}} \quad (39)$$

Odată cu trecerea de la o apă sintetică la una naturală se constată că la început are loc un consum spontan de O_3 care însă determină numai translarea dreptei $\ln([M]/[M]_0) = f([O_3, \Delta])$ (figura 1).

Valorile constante ale lui Ω_M obținute în timpul ozonizării majorității apelor au fost explicate în principiu prin faptul că în general în ape există unul sau mai mulți impurificatori majori: $HCO_3^- - CO_3^{2-}$ sau / și substanțe humice în cazul apelor naturale respectiv $HCO_3^- - CO_3^{2-}$ sau / și n -octanol în apele sintetice. Constanța lui Ω_M în cazul speciilor carbonice se explică prin faptul că acestea joacă numai rol de scavenger iar în cazul substanțelor humice respectiv al n -octanolului, explicația constă în faptul că atât impurificatorul cât și produșii rezultați în urma reacției dintre acesta și radicalii HO· prezintă aceeași reactivitate față de radicalii HO·. În aceste condiții, suma: $\sum k_i \cdot [S_i]$ și în consecință și valoarea lui Ω_M devin constante. În cazul sistemelor

ce conțin concentrații mari de specii carbonice, valoarea lui Ω_M rămâne constantă în timpul ozonizării dacă pH-ul nu se modifică în timp. Variațiile lui Ω_M declanșate de variațiile de pH într-un asemenea sistem se datorează faptului că viteza cu care CO_3^{2-} reacționează cu radicalii $\text{HO}\cdot$ este cu un ordin de mărime mai mare decât cea dintre $\text{HO}\cdot$ și HCO_3^- .

Un alt exemplu de mecanism prin care se asigură menținerea constantă a lui Ω_M în timpul ozonizării este cel ce funcționează în cazul apelor ce conțin $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$. În aceste condiții NH_3 reacționează foarte încet cu radicalii $\text{HO}\cdot$, concentrația de $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ rămânând practic constantă. Astfel, pe măsură ce NH_3 este oxidat de $\text{HO}\cdot$, echilibrul dintre NH_3 și NH_4^+ asigură menținerea constantă a concentrației NH_3 din sistem, deci se poate spune că NH_4^+ constituie un „rezervor” de NH_3 .

II. 1. 1. 2. 2. Coeficientul competiției pentru oxidare al unei substanțe, ω_i

Ca și valoarea competiției pentru oxidare a unei ape, Ω_M , și coeficientul competiției pentru oxidare al unui impurificator „i” dintr-o probă de apă, ω_i , a fost introdusă de către Hoigné [20, 21]. Punctul de plecare în definirea acestei mărimi îl constituie relația de definiție a valorii competiției pentru oxidare a unei ape {relația (37)}. Termenul:

$$\omega_i = \frac{k_i}{\eta' \cdot \eta'' \cdot k_M} \quad (40)$$

definește coeficientul competiției pentru oxidare al unei substanțe și arată cu cât trebuie să crească cantitatea de ozon descompus atunci când concentrația componentei „i” din probă crește cu unitatea, astfel încât reducerea concentrației lui M (substanța de referință, care reacționează practic numai cu radicalii $\text{HO}\cdot$), să fie tot 37%.

Determinarea practică a valorilor ω_i presupune repetarea experimentelor din care se obține Ω , pentru diferite concentrații ale impurificatorului „i” și reprezentarea grafică a lui Ω_M ca funcție de concentrația impurificatorului „i”. Valorile ω_i se obțin din panta dreptei $\Omega_M = f([S_i])$ $\{\Omega_M = \sum \omega_i \cdot [S_i]\}$.

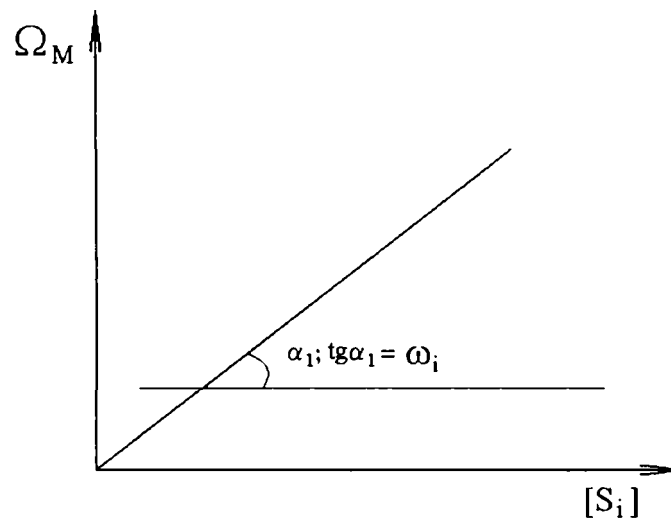


Figura 2. Determinarea lui ω_i . Dependența dintre Ω_M (M-substanța de referință ce reacționează practic numai cu radicalii $\text{HO}\cdot$) și concentrația impurificatorului „i”, $[S_i]$.

II. 1. 1. 3. Ozonul în natură

Ozonul este unul din compușii care deși se găsește în concentrații relativ mici în Atmosfera terestră $\{4 \cdot 10^{-5} \%_{(V)}\}$ din care 5÷10% se regăsesc în Troposferă [59, 60]}, joacă un rol foarte important în natură și implicit în calitatea vieții [59÷66]. În cele ce urmează vor fi prezentate aspecte legate de gaura de ozon, efectul de seră și de smogul fotochimic.

II. 1. 1. 3. 1. Gaura de ozon

Generalități

În cadrul Stratosferei există o “pătură” ce se caracterizează printr-o concentrație relativ mare de ozon, numită Ozonosferă. Din faptul că atât viteza de formare cât și cea de distrugere a ozonului depind de compoziția spectrală a radiației incidente, rezultă că atât înălțimea la care apare concentrația maximă de ozon cât și valoarea acesteia vor depinde de poziția geografică. Astfel, cantitatea maximă de ozon este generată în zona Tropicelor unde concentrația maximă este atinsă la o înălțime de aproximativ 35 de kilometri. Pe măsură ce ne îndepărtăm de Tropice și ne apropiem de Ecuator respectiv de Poli, înălțimea la care este înregistrat maximul pentru concentrația de ozon scade până la aproximativ 25 de kilometri respectiv până la 15÷20 de kilometri.

Intercalarea Ozonosferei între Soare și Pământ este responsabilă de existența vieții pe planetă datorită proprietății ozonului de a absorbi radiațiile ultraviolete cu lungime de undă mai mică de 290 nm, radiații care având energie foarte mare, permit ruperea practic a oricărei legături chimice existente în organismele vii.

În ultimele decenii s-a constatat o scădere destul de accentuată, atât a grosimii stratului de ozon cât și a concentrației acestuia în Ozonosferă. Deși aceste două observații au fost făcute pretutindeni există unele zone numite “găuri de ozon” unde aceste scăderi sunt foarte accentuate. Astfel de “găuri de ozon” sunt observate deasupra marilor orașe și în regiunea polilor, în special a Polului Sud. Explicarea apariției găurilor de ozon, se poate face în baza poluării intense, induse de activitatea economică a omului, coroborată cu rolul de catalizator jucat de unii radicali ce provin de regulă din diferiți poluanți.

Explicarea localizării unei “găuri de ozon” deasupra Antarcticii (Polul Sud), unde nivelul poluării este foarte mic, se face în baza faptului că deasupra Stratosferei din această regiune există niște curenți orizontali - circulari de aer, care împiedică transferul masic dintre Stratosferă și straturile superioare ale Atmosferei, condiții în care, prezența în Troposferă și în Stratosfera Antarcticii a unor concentrații mici din diferite substanțe ce au efect catalitic asupra descompunerii ozonului, conduce în mod logic la o scădere accentuată a concentrației ozonului în această zonă. În plus, viteza reacțiilor ce duc la consumarea ozonului este mare datorită prezenței unor picături respectiv cristale de substanțe ce condensează respectiv cristalizează la temperaturile joase din zona Antarcticii, suprafețe pe care se produc reacțiile dintre ozon și diferite substraturi.

Formarea și degradarea ozonului

La nivelul Ozonosferei dar și în regiunile adiacente acesteia, un rol deosebit de important îl are stabilirea, în mod continuu, a unui echilibru între reacțiile de formare și cele de consumare a ozonului. Acest echilibru depinde foarte mult de înălțime, și aceasta datorită faptului că atât compoziția spectrală a radiației solare cât și compoziția Atmosferei se modifică pe verticală.

Ozonul se formează atunci când sunt prezenți atât atomi cât și molecule de oxigen. Mecanismul după care are loc această reacție este unul trimolecular [60, 65]:



unde rolul lui M, deci al compusului ce ajută la disiparea energiei rezultate din reacție, este jucat (în Atmosferă) de moleculele de O_2 , N_2 sau NO_x [65].

Atomii de oxigen implicați în reacția de mai sus pot proveni din descompunerea fotochimică a oxigenului molecular sau a ozonului. Fotoliza oxigenului are loc în domeniul ultraviolet (prin absorbția unei cuante cu lungimea de undă cuprinsă între 176 și 203 nm) iar cea a ozonului poate avea loc în ultraviolet (în domeniul cuprins între 200 și 320 nm, cu $\lambda_{max} = 254$ nm), în vizibil (între 450 și 700 nm, cu $\lambda_{max} = 600$ nm) și în domeniul infraroșu (la lungimi de undă mai mici de 1180 nm) [65].

Distrușgerea ozonului în Atmosfera terestră are loc fie prin descompunerea sa fotochimică fie prin reacțiile ozonului cu alte componente ale Atmosferei. Astfel, un rol important îl au: la înălțimi mici, speciile NO_x (NO , NO_2 etc.), la înălțimi medii, speciile ClO_x (Cl , ClO etc.) și la înălțimi mari, speciile HO_x (H , HO , HO_2 etc.).

II. 1. 1. 3. 2. Efectul de seră

De-a lungul erelor geologice, Atmosfera terestră a fost supusă unor încălziri și răciri succesive, pe care oamenii de știință le explică prin modificări ale înclinației axei Pământului și ale formei orbitei circumsolare. Alți cercetători consideră că un rol determinant în încălzirea Atmosferei îl joacă proprietatea unor gaze ca: CO_2 , $H_2O_{(v)}$, freoni, CH_4 , NO_x , SO_x , O_3 etc. de a absorbi radiația venită de la Soare respectiv pe cea reflectată de Pământ.

Astfel, deși la nivelul Ozonoferei se produce absorbția unei mari părți din radiația ultraviolet, odată cu scăderea grosimii stratului de ozon sau / și a concentrației ozonului în acesta, va scade și eficiența de reținere a radiației ultraviolet. În aceste condiții se produce încălzirea Troposferei ca urmare a înmagazinării energiei radiației ultraviolet în moleculele unor compuși ce absorb direct această radiație (O_3) respectiv prin înmagazinarea energiei radiației vizibile și infraroșii reflectate de Pământ, după o prealabilă absorbție a radiației ultraviolet, în molecule ce absorb aceste radiații.

Și radiația vizibilă ce ajunge de la Soare la Pământ este parțial absorbită de acesta și parțial reflectată. Energia înmagazinată în Pământ prin absorbția radiației vizibile este emisă în timpul procesului de răcire a Pământului, sub formă de radiație infraroșie, care este la rândul ei parțial absorbită de moleculele de CO_2 , $H_2O_{(v)}$, freoni, CH_4 , NO_x , SO_x și O_3 . Practic, aceste gaze din Atmosferă joacă rolul unui filtru ce permite trecerea radiației vizibile din fascicolul incident și reține radiația infraroșie atât din fascicolul incident cât și din cel reflectat, în condițiile în care în urma contactului cu Pământul, radiația vizibilă incidentă este transformată în radiație infraroșie.

II. 1. 1. 3. 3. Smogul fotochimic (smogul oxidant sau smogul de Los Angeles)

Smogul oxidant (fotochimic) este o formă de poluare ce caracterizează marile metropole (în care circulația rutieră este foarte intensă) situate în zone în care circulația aerului cald în timpul zilei este deficitară și intensitatea radiației ultraviolet este relativ mare. Dacă aceste trei condiții sunt îndeplinite, atunci sunt create condițiile pentru succesiunea unor etape care determină apariția acestei "ceți chimice" care de fapt este un proces meteorologic ciclic (se repetă zilnic) declanșat de poluare. Aceste etape sunt: creșterea concentrației hidrocarburilor și a compușilor de tip NO_x odată cu intensificarea traficului, apariția și creșterea concentrației unor oxidanți ca: O^* , O_3^* și O_2^* , odată cu creșterea intensității radiației ultraviolet, oxidarea hidrocarburilor cu agenții oxidanți mai sus menționați și desfășurarea reacțiilor aferente ciclului oxizilor azotului. Odată cu scăderea intensității radiației ultraviolet are loc și scăderea în intensitate a reacțiilor de oxidare a hidrocarburilor și a reacțiilor din ciclul oxizilor azotului.

II. 1. 2. Descompunerea chimică a ozonului în soluții apoase

Declanșarea descompunerii ozonului din sisteme apoase se poate face chimic, cu ajutorul unor substanțe prezente în sistem, sau fotochimic, când rolul de inițiator îl joacă radiația UV. În cazul descompunerii chimice a ozonului, rolul de inițiator poate fi preluat de: HO^\cdot , HO_2^\cdot , cărbune activ etc. [1, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 15].

Importanța procesului de descompunere a ozonului, de exemplu în tehnologia potabilizării apei, rezidă din faptul că produșii de reacție obținuți, de regulă radicali și ion-radicali, au reactivitate mare și ca urmare pot degrada cu ușurință o gamă largă de compuși prezenți în sistem.

II. 1. 2. 1. Descompunerea ozonului în prezența HO^\cdot

Dacă se studiază descompunerea ozonului în sisteme în care concentrația HO^\cdot rămâne constantă în timpul procesului, lucru valabil în sistemele cu pH mare [11] dar realizabil și prin folosirea soluțiilor tampon [6], și se reprezintă dependența constantelor aparente de viteză obținute, ca funcție de pH, se observă o creștere a acestora odată cu creșterea concentrației ionilor HO^\cdot .

Lucrând la pH cuprins între 4 și 10, în mediu de tampon fosfatic respectiv de borat, la tării ionice egale cu 0,1 respectiv 1 M și la temperatura de 20°C, Gurol și colaboratorii [6] au obținut un ordin parțial de reacție în raport cu O_3 egal cu 2, respectiv în raport cu HO^\cdot egal cu 0.55:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \cdot [\text{HO}^\cdot]^{0.55} \cdot [\text{O}_3]^2 \quad (42)$$

Valoarea constantei de viteză, k , depinde de tăria ionică [6, 67], de temperatură și de natura respectiv concentrația tamponului folosit [6]. Influența naturii și a concentrației tamponului folosit asupra constantei de viteză se explică prin faptul că unele substanțe tampon joacă și rol de scavenger, intervenind în mecanismul de descompunere a O_3 prin captarea radicalilor, în speță a radicalilor HO^\cdot . Astfel, odată cu înlocuirea tamponului pe bază de borat cu cel pe bază de specii fosfatice (care joacă și rol de scavenger), constanta de viteză scade, respectiv odată cu creșterea concentrației speciilor fosfatice se înregistrează de asemenea o scădere a constantei de viteză [6]. Un alt aspect important îl constituie creșterea sau scăderea în intensitate a rolului de scavenger jucat de exemplu de o substanță tampon, odată cu modificarea pH-ului, în condițiile în care concentrația totală a tamponului este constantă. Acest lucru se explică prin modificarea proporțiilor relative ale speciilor coroborat cu faptul că diferitele specii ale unui amestec tampon reacționează cu viteze diferite cu radicalii HO^\cdot . Un exemplu în acest sens îl constituie speciile carbonice. Dacă concentrația totală a speciilor carbonice din sistem rămâne constantă, creșterea pH-ului între anumite limite duce la scăderea vitezei de descompunere a ozonului, pentru că crește proporția relativă a CO_3^{2-} care reacționează de aproximativ 10 ori mai repede cu radicalii HO^\cdot decât HCO_3^- ($k_{\text{HO}^\cdot + \text{CO}_3^{2-}} = 4,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{HO}^\cdot + \text{HCO}_3^-} = 1,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [16].

O altă ecuație cinetică, în care însă ordinele parțiale de reacție în raport cu HO^\cdot și cu O_3 sunt egale între ele și egale cu 1:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = (540 \pm 20) \cdot [\text{HO}^\cdot] \cdot [\text{O}_3] \quad (43)$$

a fost obținută de Forni și colaboratorii [11]. Această ecuație, (43), a fost stabilită pe sisteme

caracterizate prin pH cuprins între 11 și 13 și prin absența scavengerilor, tehnica de lucru folosită fiind stopped-flow.

Atât Gurol [6] cât și Forni [11] au stabilit în prealabil pentru diferite valori ale pH-ului, niște constante aparente de viteză, constantele de viteză din expresiile cinetice (42) și (43) obținându-se din reprezentarea grafică a constantelor aparente ca funcție de concentrația HO^\cdot . În experimentele realizate de Gurol [6], concentrația HO^\cdot a fost menținută constantă prin folosirea soluțiilor tampon iar în experimentele întreprinse de Forni [11], această condiție a fost realizată lucrându-se pe sisteme în care concentrația HO^\cdot a fost cu cel puțin un ordin de mărime mai mare decât concentrația O_3 $\{[\text{HO}^\cdot] = 10^{-3} \div 10^{-1} \text{ M}, [\text{O}_3] \cong 10^{-4} \text{ M}\}$.

O a treia ecuație cinetică, propusă de Ikemizu și colaboratorii acestuia [68], conține doi termeni:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_a \cdot [\text{O}_3]^{1,5} \cdot [\text{HO}^\cdot]^{0,28} + k_b \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{HO}^\cdot] \quad (44)$$

unde:

$$k_a = 2,1 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{74900}{R \cdot T}} \quad (45)$$

$$k_b = 1,8 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{86200}{R \cdot T}} \quad (46)$$

Valabilitatea acestei relații se extinde de la $\text{pH} = 2$ la $\text{pH} = 9$, primul termen fiind determinant la $\text{pH} < 6$ iar cel de-al doilea la $\text{pH} > 8$.

Din cele prezentate mai sus se observă că ecuațiile cinetice obținute de diferiți autori [6, 11, 68] pentru sisteme lipsite de scavenger nu concordă, ele părând să depindă în primul rând de intervalul de pH în care au fost determinate.

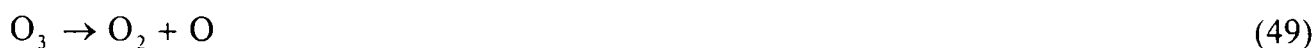
Diferiți autori [6, 67] au constatat că în sistemele în care pH-ul este mai mic de 4, viteza de reacție depinde foarte puțin de pH. În acest context, Gurol [6] a stabilit pentru intervalul de pH cuprins între 2 și 4, o ecuație cinetică ce nu depinde de pH ci doar de pătratul concentrației ozonului:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 0,27 \cdot [\text{O}_3]^2 \quad (47)$$

Pentru a explica trecerea de la o cinetică ce practic nu depinde de pH la una puternic influențată de acest parametru, Hahn admite că descompunerea O_3 are loc pe două căi principale de reacție [67]. Una dintre acestea este inițiată de ionii HO^\cdot și prezintă importanță la valori mari ale pH-ului. Cea de-a doua cale de reacție implică descompunerea O_3 conform reacției:



sau / și succesiunea de reacții:



și ea devine determinantă la valori mici ale pH-ului.

Mecanismul de descompunere a O_3 la $pH > 4$, deci a căii de reacție inițiate de HO^\cdot , a fost studiat de diferiți autori, în diferite condiții (cu și fără scavenger, la diferite valori ale pH-ului etc.) și prin diferite tehnici (puls-radioliză, stopped-flow etc.). Unele concluzii referitoare la mecanismul de reacție se regăsesc în practic toate studiile în timp ce altele sunt divergente.

O primă concluzie majoră ce se regăsește în toate articolele este ideea că descompunerea chimică a O_3 (la $pH > 4$) este un proces radicalic în lanț, inițiat de ionul HO^\cdot .

În cele ce urmează sunt date secvențe de reacții ce pot face parte dintr-un mecanism de descompunere chimică a ozonului (la $pH > 4$).

Inițierea. În ceea ce privește modul în care se face inițierea lanțului de reacții radicalice, diferiți autori propun diferite reacții și anume:

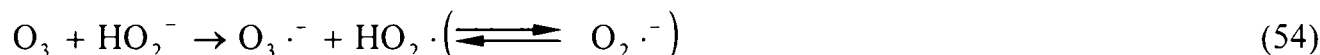
- **homoliza** moleculei de O_3 [10, 11, 67]:



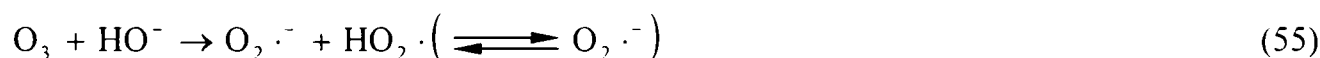
urmată de reacția dintre O_3 și HO_2^- , ce conduce fie la formarea O_2 , a radicalilor HO^\cdot și a ionului radical $O_2^{\cdot-}$ [10]:



fie la formarea ionului-radical $O_3^{\cdot-}$ și a radicalului HO_2^\cdot în urma transferului de sarcină de la HO_2^- la O_3 [11]:



- **heteroliza** moleculei de O_3 când se formează radicalul HO_2^\cdot și ionul-radical $O_2^{\cdot-}$ [10, 67]:



- **transferul de sarcină de la HO^\cdot la O_3** , cu formarea ionului-radical $O_3^{\cdot-}$ și a radicalului HO^\cdot [67]:



Propagarea lanțului cu ionul-radical superoxid, $O_2^{\cdot-}$

Ionul-radical superoxid format atât în urma homolizei cât și a heterolizei moleculei de O_3 , reacționează în continuare, prin transfer de sarcină, cu o altă moleculă de O_3 , dând naștere ionului-radical ozonidă [10, 11, 69, 70]:



După unii autori [69, 70], ionul-radical ozonidă hidrolizează cu formarea, într-o primă etapă, a radicalului HO_3^\cdot :



care prin descompunere formează ulterior radicalul HO·:



Forni și colaboratorii [11], care au lucrat la pH foarte mare (pH = 11÷13), consideră că în aceste condiții se formează într-o primă etapă specia conjugată a radicalului hidroxil:



care hidrolizează rapid cu formarea radicalului HO·:



Propagarea lanțului cu radicalul HO·

Se observă că radicalii HO· se formează atât în etapa de inițiere, atunci când aceasta se face prin homoliza moleculei de O₃ și prin transferul de sarcină de la HO⁻ la O₃, cât și în urma propagării lanțului cu ionul-radical O₂^{·-}. Și radicalii HO· formați duc la propagarea lanțului, când se reformează O₂^{·-} / HO₂·.

Părerile referitoare la propagarea lanțului cu ajutorul radicalilor HO· sunt împărțite. Unii autori [71, 72] susțin că reacția este similară celei din fază gazoasă, când se formează direct HO₂· și O₂:



iar alți autori [70] admit formarea unui intermediar, HO₄·:



care se descompune ulterior în HO₂· și O₂:



Indiferent pe ce cale se formează radicalul HO₂·, el determină în continuare, prin echilibrul ce se stabilește cu specia conjugată, ionul-radical O₂^{·-}, propagarea lanțului de reacții radicalice ce duc la descompunerea O₃·.

Înteruperea lanțului

Reacțiile ce asigură, în proporție mai mică sau mai mare, întreruperea lanțului sunt reacțiile între radicali [70]:





Din reacțiile prezentate mai sus se poate desprinde o a doua concluzie valabilă pentru toate sistemele în care descompunerea O_3 este inițiată de ionul HO^- și anume faptul că propagarea lanțului se face prin intermediul $\text{HO}\cdot$ și a $\text{O}_2\cdot^-$.

Formarea $\text{HO}\cdot$ și a $\text{HO}_2\cdot$ în timpul descompunerii O_3 în fază apoasă este sugerată de rezultatele experimentele efectuate în fază gazoasă. În soluții apoase, $\text{HO}_2\cdot$ disproporționează dând naștere ionului-radical $\text{O}_2\cdot^-$ ($\text{pK}_a = 4,8$). Dintre aceste trei specii, $\text{HO}\cdot$ este foarte reactiv, $\text{HO}_2\cdot$ este practic inert iar $\text{O}_2\cdot^-$ este relativ reactiv [1], lucru ce rezultă din valorile constantelor de viteză ale reacțiilor dintre acești radicali și diferite substraturi. Din această „scară” a reactivității rezultă că dintre speciile amintite, radicalii $\text{HO}\cdot$ joacă rolul cel mai important în degradarea substanțelor prezente într-un sistem apos.

Ideea că radicalii $\text{HO}\cdot$ se formează și în fază apoasă este confirmată de o serie de observații experimentale.

Un argument experimental în favoarea acestei idei îl constituie observația [11, 16, 20] că raportul dintre vitezele de dispariție a diferite substanțe ce reacționează foarte încet pe cale directă cu ozonul, este proporțional cu raportul constantelor de viteză ce caracterizează reacțiile substanțelor respective cu radicalii $\text{HO}\cdot$. Un exemplu în acest sens este și concordanța dintre observația că CO_3^{2-} este un scavenger de aproximativ 3 ori mai eficient decât H_3CCOO^- (ceea ce înseamnă că viteza de descompunere a O_3 în prezența H_3CCOO^- este de aproximativ 3 ori mai mare decât în prezența CO_3^{2-}) și faptul că raportul constantelor de viteză ale reacțiilor dintre radicalii $\text{HO}\cdot$ și CH_3COO^- respectiv CO_3^{2-} este de aproximativ 4 [11].

O a doua observație experimentală ce conduce la ideea că radicalul $\text{HO}\cdot$ se formează ca și intermediar la descompunerea O_3 în soluții apoase, este faptul că s-a identificat, cu ajutorul spectrului său, ionul-radical $\text{CO}_3\cdot^-$ ($\lambda_{\text{optim}} = 600 \text{ nm}$) [11], în urma amestecării unei soluții foarte alcaline de CO_3^{2-} cu o soluție de O_3 într-o aparatură stopped-flow. pH-ul soluției obținute în urma amestecării fiind cuprins între 11 și 13, prezența ionului-radical $\text{CO}_3\cdot^-$ în sistem se poate explica în baza supoziției că în urma descompunerii O_3 se formează $\text{HO}\cdot$ care reacționează foarte rapid cu CO_3^{2-} :



Un al treilea argument experimental în favoarea admiterii formării $\text{HO}\cdot$ la descompunerea O_3 în soluții apoase este creșterea stabilității O_3 în soluții foarte alcaline [11]. Explicația acestei constatări se găsește în scăderea concentrației radicalilor $\text{HO}\cdot$ la pH-uri mari, ca urmare a

disocierii acestuia cu formarea unei specii a cărei eficiență în propagarea lanțului radicalic este mai mică:



Caracteristici ale radicalilor și ionilor-radicali ce asigură propagarea lanțului de reacții radicalice implicate în descompunerea O₃

Radicalul HO· este cea mai reactivă specie din sistem și ca urmare reacționează cu viteză foarte mare practic cu orice substrat, de unde rezultă lipsa de selectivitate a HO·. Protejarea O₃ de acțiunea radicalilor HO· se realizează prin folosirea scavengerilor.

Radicalul hidroxid, HO₂·, este o specie aproape inertă ce se găsește în echilibru cu ionul-radical superoxid, O₂·⁻, caracterizat printr-o reactivitate destul de mare [1]. Constanta echilibrului acido-bazic ce se stabilește între cele două specii este K_a = 10^{-4.8} [70].

Ionul-radical ozonidă, O₃·⁻, o specie puțin reactivă, se găsește în echilibru cu HO₃·, constanta de echilibru fiind: K_a = 10^{-(8.2±0.1)} [69].

Spectrul HO₃· prezintă un maxim de absorbție la (350±20) nm, cu ε₃₅₀ = (300±30) M⁻¹·cm⁻¹, în timp ce banda de absorbție a O₃·⁻ este centrată la (430±10) nm cu ε₄₂₀ = 2000 M⁻¹·cm⁻¹ [69].

Radicalul HO₄· este un complex cu transfer de sarcină între radicalul HO· și O₃ (HO·O₃) al cărui spectru seamănă foarte mult cu cel al O₃ dar coeficientul molar de absorbție corespunzător maximului de absorbție al HO₄· este cu ≈60% mai mare decât cel al sumei coeficienților molari de absorbție ai HO· și O₃ [70].

Descompunerea O₃ în soluții apoase în prezența unui scavenger. Constante de viteză a reacțiilor ce intervin în descompunerea O₃

Scavengerii sunt, după cum s-a arătat și în II. 1. 1. 2., niște substanțe ce pot mări timpul de viață al ozonului din soluțiile apoase ca urmare a faptului că reacționează cu radicalii ce asigură propagarea lanțului. Datorită faptului că radicalii HO· sunt de departe cei mai reactivi, scavengerii asigură în principal captarea eficientă a acestora.

Studierea descompunerii O₃ pe sisteme în care sunt prezenți scavengeri permite evaluarea faptului dacă o cale de reacție joacă sau nu un rol important în procesul global de descompunere a ozonului.

Luând în discuție descompunerea O₃ inițiată de homoliza respectiv de heteroliza O₃, Staehelin și Hoigné [10] au stabilit că ambele căi de reacție au o probabilitate mare de desfășurare. Criteriul în baza căruia s-a tras această concluzie este concordanța dintre randamentul teoretic și cel experimental de formare a radicalilor HO· din O₃, într-un sistem ce conține scavenger. După cum rezultă din succesiunile de reacții corespunzătoare celor două căi de reacție, randamentul teoretic este de 67% (1 mol HO⁻ duce la descompunerea a 3 moli de O₃ respectiv la formarea a 2 moli de HO·) iar cel practic obținut de autori este 55 %.

Considerând că reacțiile ce pot declanșa descompunerea O₃ sunt heteroliza moleculei de O₃ și transferul de sarcină de la HO⁻ la O₃, și folosind criteriul de mai sus, Forni și colaboratorii săi [11] au confirmat faptul că homoliza moleculei de O₃ constituie o cale de reacție ce se desfășoară cu o probabilitate mare și au arătat că descompunerea O₃ inițiată de transferul de sarcină este o cale de reacție minoră. Randamentul de formare a HO·, determinat experimental, este egal cu 7/8, valoare ce aproximează satisfăcător randamentul determinat pentru calea de reacție inițiată de heteroliza O₃, egal cu 67%, dar este mult mai mică decât randamentul teoretic din cazul descompunerii inițiate de transferul de sarcină, egal cu 2 (1 mol de HO⁻ duce la descompunerea a 1 mol de O₃ și la formarea a 2 moli HO·).

Sistemele în care descompunerea O₃ are loc în prezența unui scavenger pot servi și la stabilirea constantei de viteză a reacției de inițiere, considerând-o pe aceasta etapa determinantă de viteză a procesului.

Staelin și Hoigné [10] au stabilit pentru reacția dintre O_3 și HO^\cdot (neputându-se preciza dacă reacția are loc prin homoliză sau prin heteroliza moleculei de O_3), o constantă de viteză $k = (70 \pm 7) M^{-1} \cdot s^{-1}$. Pentru aceasta ei au plecat de la valoarea constantei globale de viteză a procesului de descompunere a O_3 , $k_{global} = (210 \pm 20) M^{-1} \cdot s^{-1}$, stabilită la un pH cuprins între 8 și 10 și în prezența CO_3^{2-} ca și scavenger precum și de la observația că 1 mol HO^\cdot duce la descompunerea a 3 moli de O_3 .

Forn și colaboratorii [11] au stabilit, tot pentru reacția dintre O_3 și HO^\cdot , o constantă de viteză $k = (48 \pm 12) M^{-1} \cdot s^{-1}$. Această valoare a fost obținută pe sisteme ale căror pH este cuprins între 11 și 13 și în care s-a introdus CO_3^{2-} ca și scavenger, tehnica folosită fiind stopped-flow. Practic, valoarea prezentată mai sus este media aritmetică dintre $k = (38 \pm 14) M^{-1} \cdot s^{-1}$ și $k = (57,5 \pm 10) M^{-1} \cdot s^{-1}$. Prima valoare a fost determinată urmând același raționament ca și cel al lui Staelin și Hoigné [10], deci folosind ca și punct de plecare variația în timp a concentrației O_3 , când s-a obținut o constantă globală de viteză $k_{global} = (114 \pm 42) M^{-1} \cdot s^{-1}$. Constanta de viteză a reacției dintre O_3 și HO^\cdot , considerată ca fiind etapa lentă a procesului, se obține prin împărțirea constantei globale de viteză la 3, pentru că 1 mol de HO^\cdot duce la descompunerea a 3 moli de O_3 .

Tabelul 4. Reacțiile ce au loc la descompunerea chimică a O₃, inițiată de ionul HO⁻, și constantele de viteză respectiv de echilibru aferente.

Etapa	Reacția	Constanta de viteză, k	pK _a	Bibliografie
INIȚIERE	$O_3 + HO^- \xrightarrow{\text{homoliza}} O_2 + HO_2^-$	$(70 \pm 7) M^{-1} \cdot s^{-1}$		[10]
		$(48 \pm 12) M^{-1} \cdot s^{-1}$		[11]
	$O_3 + HO^- \xrightarrow{\text{heteroliza}} O_2 \cdot^- + HO_2 \cdot$	$(70 \pm 7) M^{-1} \cdot s^{-1}$		[10]
	$HO_2 \cdot \rightleftharpoons O_2 \cdot^- + H^+$		4.8	[69, 70]
	$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_3 \cdot^- + HO_2 \cdot$			[11]
	$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2 + HO \cdot + O_2 \cdot^-$	$(2,8 \pm 0,5) M^{-1} \cdot s^{-1}$		[10]
PROPAGARE	$O_3 + O_2 \cdot^- \rightarrow O_3 \cdot^- + O_2$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$		
	$O_3 + HO_2 \cdot \rightarrow HO \cdot + 2O_2$	$< 10^4 M^{-1} \cdot s^{-1}$		[71]
	$O_3 \cdot^- + H^+ \rightarrow HO_3 \cdot$	$(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$		[69]
	$HO_3 \cdot \rightarrow O_3 \cdot^- + H^+$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^2 \cdot s^{-1}$		[69]
	$HO_3 \cdot \rightleftharpoons O_3 \cdot^- + H^+$		$(8,2 \pm 0,1)$	[69]
	$O_3 \cdot^- + H_2PO_4^- \rightarrow HO_3 \cdot + HPO_4^{2-}$	$(9,1 \pm 0,9) \cdot 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$		[69]
	$HO_3 \cdot + HPO_4^{2-} \rightarrow O_3 \cdot^- + H_2PO_4^-$	$(9,1 \pm 1,4) \cdot 10^6$		[69]
	$O_3 \cdot^- \rightarrow O \cdot^- + O_2$	$3300 s^{-1}$		[69]
	$HO_3 \cdot \rightarrow HO \cdot + O_2$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^5 s^{-1}$		[69]
	$O_3 + HO \cdot \rightarrow HO_4 \cdot$	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$		[70]
	$O_3 + HO \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + O_2$	$3,0 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$		[10] [71]
	$HO_4 \cdot \rightarrow HO \cdot + O_3$	$< 2,8 \cdot 10^4 s^{-1}$		[70]
	$HO_4 \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + O_2$	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^4 s^{-1}$		[70]
ÎNTRERUPERE	$HO \cdot + HO \cdot \rightarrow H_2O_2$	$5 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1} *$		[70]
	$HO \cdot + O_2 \cdot^- \rightarrow HO^- + O_2$	$1 \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1} *$		[70]
	$HO \cdot + HO_3 \cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$5 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1} *$		[70]
	$HO \cdot + HO_4 \cdot \rightarrow H_2O_2 + O_3$	$5 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1} *$		[70]
	$O_2 \cdot^- + HO_3 \cdot \rightarrow HO^- + 2O_2$	$1 \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1} *$		[70]
	$O_2 \cdot^- + HO_4 \cdot \rightarrow HO^- + O_2 + O_3$	$1 \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1} *$		[70]
	$HO_3 \cdot + HO_3 \cdot \rightarrow H_2O_2 + 2O_2$	$5 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1} *$		[70]
	$HO_3 \cdot + HO_4 \cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2 + O_3$	$5 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1} *$		[70]
	$HO_4 \cdot + HO_4 \cdot \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$	$5 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1} *$		[70]
	$HO \cdot + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO_3 \cdot^-$	$4,2 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$		[10]
	$HO \cdot + HCO_3^{2-} \rightarrow HO^- + HCO_3 \cdot$	$1,5 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$		[10]
	$HO \cdot + HPO_4^{2-} \rightarrow HO^- + HPO_4 \cdot^-$	$5 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$		[10]

*valori estimate [70]

II. 1. 2. 2. Descompunerea O₃ în prezența HO₂⁻

Inițierea mecanismului radicalic de descompunere a O₃ poate fi realizată, în afară de reacția dintre O₃ și HO[·], și prin reacția O₃ cu HO₂⁻. Staehelin și Hoigné [10] scriu această reacție sub forma:



în timp ce Forni și colaboratorii [11] o consideră ca fiind o reacție cu transfer de sarcină:



În ambele cazuri, propagarea ulterioară a lanțului de reacții radicalice este asigurată de HO[·], HO₂[·]/O₂^{·-}, HO₃[·]/O₃^{·-} și de HO₄[·].

Lucrând în prezența hidroxidului de metilmercur, Hg(CH₃)(OH), ca și scavenger pentru radicalii HO[·] și a unui mare exces de H₂O₂, Staehelin și Hoigné [10] au stabilit că degradarea O₃ cu HO₂⁻ este o reacție de ordin I în raport cu O₃. Din reprezentarea grafică a constantelor de pseudoordin I ca funcție de concentrația HO₂⁻ { [HO₂⁻] = α_{HO₂⁻} · [H₂O₂]_{total} } a rezultat că și ordinul parțial de reacție în raport cu HO₂⁻ este tot I, condiții în care ecuația cinetică devine [10]:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_{\text{HO}_2^- + \text{O}_3}^{\text{obs}} \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{HO}_2^-] \quad (78)$$

unde $k_{\text{HO}_2^- + \text{O}_3}^{\text{obs}}$ este constanta de viteză de ordinul II, determinată experimental. De fapt, relația (78) este o particularizare a expresiei generale ce ține seama atât de reacția O₃ cu H₂O₂ dar și de cea cu HO₂⁻:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3} \cdot (1 - \alpha_{\text{HO}_2^-}) \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} + k_{\text{HO}_2^- + \text{O}_3} \cdot \alpha_{\text{HO}_2^-} \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} \quad (79)$$

Semnificația termenilor ce intervin în relația (79) este:

$k_{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3}$ - constanta de viteză a reacției de ordinul II dintre H₂O₂ și O₃, în M⁻¹·s⁻¹;

$k_{\text{HO}_2^- + \text{O}_3}$ - constanta de viteză a reacției de ordinul II dintre HO₂⁻ și O₃, în M⁻¹·s⁻¹;

$\alpha_{\text{HO}_2^-}$ - proporția relativă a HO₂⁻;

[H₂O₂]_{total} - concentrația totală a H₂O₂ din sistem { [H₂O₂]_{total} = [H₂O₂] + [HO₂⁻] }.

Constantele de viteză determinate pentru cele două reacții: H₂O₂ respectiv HO₂⁻ cu O₃ sunt: $k_{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3} \leq 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [73] respectiv $k_{\text{HO}_2^- + \text{O}_3} = (5,5 \pm 1) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [10].

Faptul că O₃ reacționează foarte încet cu H₂O₂ dar relativ repede cu HO₂⁻ poate fi pus pe seama caracterului electrophil al O₃.

Diferența mai mare de opt ordine de mărime dintre cele două constante îndreptățește folosirea, în marea majoritate a cazurilor, a relației simplificate, (78).

Pomind de la observația că, în prezența unui scavenger pentru radicali HO[·], reacția de inițiere a descompunerii O₃ cu HO₂⁻ este urmată de degradarea cu viteză mare ($k = 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

¹⁾ a încă unei molecule de O₃ ca urmare a reacției acesteia cu O₂^{·-} rezultat în etapa de inițiere:



Staehelin și Hoigné [10] au stabilit pentru reacția (76) o constantă de viteză:

$$k_{HO_2^{\cdot-}+O_3} = \frac{k_{HO_2^{\cdot-}+O_3}^{obs}}{2} = (2,8 \pm 0,5) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

În sisteme apoase ce conțin O₃ și H₂O₂, inițierea descompunerii O₃ are loc atât prin ionul HO⁻ cât și prin HO₂^{·-}. Totuși, ca urmare a faptului că constanta de viteză a reacției dintre O₃ și HO₂^{·-} este mult mai mare decât cea a reacției dintre O₃ și HO⁻, rezultă că pentru o limită superioară de pH se poate stabili o limită inferioară a concentrației H₂O₂ pentru care prevalează inițierea descompunerii O₃ cu HO₂^{·-}.

Ținând seama de faptul că constanta de aciditate a H₂O₂ este K_a = 10^{-11,6} rezultă că forma generală a expresiei proporției relative a HO₂^{·-}:

$$\alpha_{HO_2^{\cdot-}} = \frac{[HO_2^{\cdot-}]}{[HO_2^{\cdot-}] + [H_2O_2]} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad (82)$$

va deveni:

$$\alpha_{HO_2^{\cdot-}} \approx \frac{K_a}{[H^+]} \quad (83)$$

atunci când [H⁺] > 10^{-11,6}. De exemplu pentru pH < 11 se poate calcula concentrația H₂O₂ pentru care viteza de descompunere a O₃ inițiată de HO₂^{·-} devine mai mare decât viteza de descompunere a O₃ inițiată de HO⁻ [10]:

$$k_{HO_2^{\cdot-}+O_3}^{obs} \cdot \frac{K_a}{[H^+]} \cdot [H_2O_2]_{total} > k_{HO^{\cdot-}+O_3}^{obs} \cdot [HO^-] \quad (84)$$

Înlocuind k_{HO₂^{·-}+O₃}^{obs} = 5,5 · 10⁶ M⁻¹ · s⁻¹, k_{HO^{·-}+O₃}^{obs} = 210 M⁻¹ · s⁻¹, K_a = 10^{-11,6} se obține [H₂O₂]_{total} > 10⁻⁷ M.

O consecință a declanșării unui lanț radicalic de descompunere a O₃ în prezența H₂O₂ o constituie alăturarea celor doi agenți oxidanți în vederea potențării efectului O₃ deci realizarea unui proces de oxidare avansată (AOP, Advanced Oxidation Process).

II. 1. 3. Descompunerea fotochimică a ozonului

II. 1. 3. 1. Fotochimia descompunerii O₃ în fază gazoasă

Studierea descompunerii fotochimice a O₃ în fază gazoasă are o istorie de mai bine de 100 de ani. Argumentele și scopurile principale ale acestor studii sunt: descifrarea chimiei Stratosferei și a Troposferei și elucidarea unor aspecte teoretice ale tranzițiilor electronice, context în care ozonul prezintă avantajul de a fi o moleculă mică deci relativ simplă. În plus, rezultatele acestor cercetări constituie un punct de plecare pentru studiile efectuate în soluții apoase, studii care la rândul lor pot fi aplicate în chimia Atmosferei (reacții ce au loc în picăturile de ceață și de ploaie) și în tratarea apelor.

Un punct de plecare important în abordarea fotochimiei O₃ îl constituie spectrul său de absorbție. Acesta prezintă o bandă în vizibil, centrată la 600 nm (banda Chappuis) și două benzi în ultraviolet: una intensă { $\epsilon_{254} = 3360 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [74]} la lungimi de undă mai mici de 310 nm, centrată la 254 nm (banda Hartley) și una slabă, la $\lambda > 310 \text{ nm}$ (banda Huggins) [75, 76].

În condițiile în care energia de legătură oxigen-oxigen din molecula de O₃ este mică ($\approx 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) și energia absorbită în domeniul UV este foarte mare ($\approx 460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ la 254 nm), disocierea fotochimică are loc cu formarea unor fragmente atomice respectiv moleculare foarte bogate în energie [75].

Atât oxigenul atomic cât și cel molecular, formate în urma descompunerii fotochimice a O₃, se pot găsi fie în state fundamentale, triplet: O(³P) respectiv O₂(³Σ) fie în stare excitată, singlet: O(¹D) și O(¹S) respectiv O₂(¹Δ) și O₂(¹Σ).

În figura 3 sunt prezentate schematic nivelele energetice ale oxigenului molecular [77]:

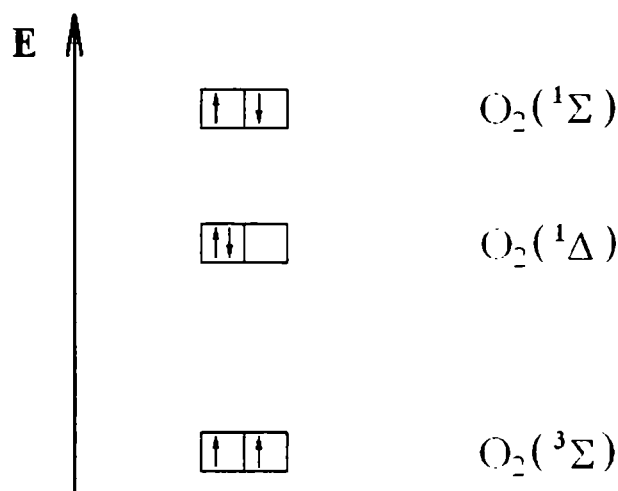


Figura 3. Reprezentarea schematică a nivelelor energetice electronice ale O₂.

Diferența de energie dintre O₂(¹Δ) și O₂(³Σ) este de $94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ iar între O₂(¹Σ) și O₂(³Σ), de $156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ambele forme singlet trec în forma triplet prin pierdere de energie, dar în cazul O₂(¹Σ), acest lucru se produce foarte repede datorită instabilității sale foarte mari, iar în cazul O₂(¹Δ), procesul durează $3\text{--}4 \mu\text{s}$ în apă respectiv $40\text{--}70 \mu\text{s}$ în D₂O [77].

Ca urmare a diferenței mari de stabilitate, O₂(¹Σ) poate pierde energie numai prin dezexcitare radiativă, în timp ce în cazul O₂(¹Δ), trecerea la starea fundamentală se poate face atât radiativ: prin emiterea unei radiații de $\lambda = 1270 \text{ nm}$ cât și prin dezexcitarea neradiativă, ca urmare a ciocnirilor cu moleculele de solvent. În plus, O₂(¹Δ) poate reacționa chimic cu diferite

substanțe aflate în sistem.

În principiu, formarea produșilor de fotodisociere a O_3 este guvernată de două reguli și anume regula conservării energiei și cea a conservării spinului.

Tabelul 5 conține valori minime ale lungimilor de undă corespunzătoare radiațiilor ce permit formarea diferitelor perechi de oxigen atomic și molecular [75].

Tabelul 5. Lungimile de undă minime ale radiației incidente ce asigură formarea diferitelor perechi de oxigen atomic și molecular în condițiile în care nu se pune condiția respectării legii conservării spinului [75].

Specia	$O_2(^3\Sigma)$	$O_2(^1\Delta)$	$O_2(^1\Sigma)$
$O(^3P)$	1180	612	463
$O(^1D)$	411	310	267
$O(^1S)$	237	199	181

Trebuie subliniat că aceste limite sunt elastice pentru că la efectuarea unei tranziții electronice poate contribui și energia de vibrație respectiv cea de rotație a moleculei. Ca urmare, aceste praguri energetice prezentate în tabel depind relativ mult de temperatura la care se realizează tranziția. În plus, unele din perechile de oxigen atomic și oxigen molecular prezentate în tabel, nu se formează în practică datorită faptului că nu este respectată regula de conservare a spinului. Din punctul de vedere al acestei reguli, produșii fotodisocierii O_3 , care inițial se găsește în stare singlet, ar trebui să fie două fotofragmente (un oxigen atomic și unul molecular) singlet sau două fotofragmente triplet.

Deși considerațiile teoretice prevăd acest tip de comportare la fotodisocierea O_3 , alături de domeniile spectrale în care acest tipar este mai mult sau mai puțin respectat, există și domenii în care produșii observați practic contravin întrutotul modelului teoretic.

Două sunt domeniile în care există o destul de bună concordanță între prevederile teoretice și rezultatele obținute în mod practic. Acestea sunt: banda Hartley din UV ($\lambda < 310$ nm) și banda Chappuis din vizibil.

În cazul benzii Hartley ($\lambda < 310$ nm) s-a considerat mult timp că singurii produși ai fotodisocierii sunt $O_2(^1\Delta)$ și $O(^1D)$ și că randamentul lor de formare este 1 [76]. Experimente mai recente arată că randamentul primar de formare a acestor fotofragmente singlet este de $\approx 0,9$ și că în paralel se mai formează, cu un randament de $\approx 0,1$ și perechea: $O_2(^3\Sigma)$ și $O(^3P)$ [75]. Explicarea acestei constatări experimentale s-a făcut prin intermediul procesului de predisociere [75]. Pentru aceasta s-a admis că molecula de O_3 prezintă patru nivele energetice și anume: unul corespunzător stării fundamentale, două ce caracterizează stările excitate electronic pe care molecula de O_3 ajunge în urma absorbirii unei cuante de energie și un nivel repulsiv.

Nivelul energetic fundamental și cel repulsiv sunt corelate cu formarea fotofragmentelor triplet $O_2(^3\Sigma)$ și $O(^3P)$ iar celelalte două nivele energetice, excitate, sunt corelate cu producerea perechii singlet: $O_2(^1\Delta)$ și $O(^1D)$. În acest context, pentru explicarea formării, alături de cele două fragmente singlet și a perechii de fragmente triplet, în condițiile în care considerațiile energetice sugerează prima cale de reacție, s-a admis că se produce intersectarea curbei energetice repulsive {corelată cu formarea $O_2(^3\Sigma)$ și $O(^3P)$ } cu cele două curbe corespunzătoare stărilor energetice excitate ale moleculei de ozon {corelate cu formarea $O_2(^1\Delta)$ și $O(^1D)$ }.

Un alt aspect interesant, sugerat de rezultate experimentale recente, îl constituie creșterea, în banda Hartley, a randamentului cuantic de formare a fragmentelor singlet odată cu creșterea lungimii de undă. Și aceasta, în contextul în care singura variație a randamentului cuantic de formare a $O_2(^1\Delta)$ și a $O(^1D)$, prevăzută în baza considerațiilor teoretice, era scăderea din regiunea corespunzătoare pragului energetic de producere a celor două fragmente singlet (în vecinătatea

lui $\lambda = 310$ nm) [75].

Cea de-a doua regiune spectrală în care previziunile teoretice sunt confirmate de rezultatele experimentale este banda Chappuis din domeniul vizibil. Aceasta se caracterizează prin formarea, cu randament cuantic practic unitar, a perechii: $O_2(^3\Sigma)$ și $O(^3P)$ [75].

Datele din tabelul 5 sugerează faptul că din punct de vedere energetic, la lungimi de undă din vecinătatea lui 600 nm, ar trebui să se formeze $O_2(^1\Delta)$ și $O(^3P)$. Dar în cazul acestor produși de reacție nu este respectată regula conservării spinului, regulă ce permite însă formarea următoarei perechi de fotofragmente prezentate în tabel ca fiind corespunzătoare din punct de vedere energetic: $O_2(^3\Sigma)$ și $O(^3P)$. Și această pereche corespunde cu cea găsită experimental.

Un exemplu în care principiile teoretice enunțate mai sus (regula conservării energiei și a spinului) sunt eludate îl constituie calea pe care are loc fotodisocierea O_3 în urma absorbției de radiație în domeniul Huggins ($\lambda > 310$ nm). În acest domeniu, regula de conservare a energiei arată că nu se mai pot forma două fragmente singlet. În aceste condiții s-ar putea forma, din punct de vedere energetic, $O(^1D)$ și $O_2(^3\Sigma)$ (conform tabelului 5). Dar această cale de reacție nu presupune conservarea spinului. În plus, practic s-a constatat formarea altei perechi de produși și anume: $O(^3P)$ și $O_2(^1\Delta)$, care deși nu sunt (complet) excluși de regula conservării energiei, nu sunt prevăzuți de regula conservării spinului. Cu toate acestea, randamentul primar de formare a acestor doi produși este practic 1 [75].

Un alt experiment ce subliniază relativitatea prevederilor teoretice este cel efectuat la 158 nm. La această lungime de undă, aportul energetic al cuantei este suficient pentru a permite formarea $O(^1S)$. Practic însă, fotoliza are loc în proporții practic egale, după o cale ce duce la formarea $O(^1D)$ și a $O_2(^1\Sigma)$ și a unei căi inedite ce are ca și produși trei fragmente atomice de O [75].

Din cele prezentate mai sus rezultă că practic, la fotoliza O_3 în domeniile UV și VIS, se pot forma două forme de oxigen atomic: $O(^3P)$ și $O(^1D)$ respectiv două forme de oxigen molecular: $O_2(^3\Sigma)$ și $O_2(^1\Delta)$.

Forma excitată electronic a oxigenului atomic, $O(^1D)$, este responsabilă de majoritatea reacțiilor termochimice din Stratosferă (Ozonosferă) în care de fapt se și formează. În plus, prin reacțiile sale cu vaporii de H_2O și cu CH_4 sau cu alte substanțe organice, $O(^1D)$ este precursor al $HO\cdot$ din Troposferă, deci practic este specia răspunzătoare de reacțiile radicalice din straturile inferioare ale Atmosferei [75, 76].

$O_2(^1\Delta)$, deși este și ea o formă excitată electronic, nu produce, asemeni $O(^1D)$, modificări dramatice în chimia Atmosferei. Dar această specie poate fi folosită pentru determinarea concentrației O_3 din Stratosferă (Ozonosferă). Acest lucru se bazează pe de-o parte pe măsurarea intensității radiației emise de $O_2(^1D)$ la trecerea în forma fundamentală [75]:

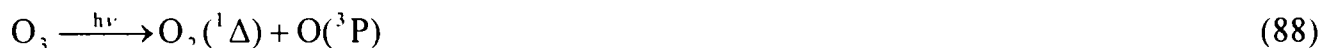


și pe cunoașterea randamentului cuantic de formare a $O_2(^1\Delta)$ prin descompunerea O_3 , sau, și mai bine, a dependenței randamentului cuantic al acestei reacții fotochimice de lungimea de undă:



Din acest context rezultă miza deosebită pe care o prezintă cunoașterea cu exactitate a randamentului cuantic de formare a $O_2(^1\Delta)$ la descompunerea fotochimică a O_3 . Astfel, dacă se admite o valoare egală cu unitatea, se poate ajunge la o subevaluare a concentrației ozonului atmosferic. Valoarea recomandată de NASA pentru randamentul cuantic de formare a $O_2(^1\Delta)$ în banda Hartley ($\lambda < 310$ nm) este: $\Phi = 0,9$ [75].

În principiu, mecanismul descompunerii fotochimice a O_3 presupune, în prima etapă, scindarea moleculei de O_3 în fotofragmente [75, 76, 78], conform reacțiilor:



Deși aspectele teoretice nu sunt încă definitiv elucidate și nici nu există unanimitate în acest sens, tendința actuală este de a admite că: în UV, în banda Hartley, $\approx 90\%$ din ozon se descompune după reacția (87) și $\approx 10\%$ după reacția (90); în banda Huggins domină reacția (88) iar în domeniul vizibil (banda Chappuis), practic descompunerea are loc după reacția (90) [75].

Oxigenul atomic singlet format, reacționează în continuare cu ozonul dând naștere unei forme excitate vibrațional a oxigenului, notată O_2^* [76]:



care poate duce la descompunerea încă unei molecule de ozon:

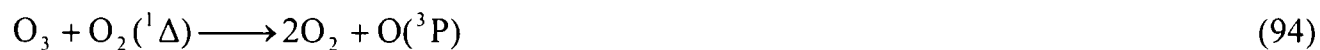


Se observă că formarea $O(^1D)$ în urma fotolizei O_3 duce la declanșarea unui lanț de reacții care explică două observații făcute în banda Hartley ($\lambda < 310$ nm). Acestea se referă la creșterea randamentului cuantic global de descompunere a O_3 cu creșterea concentrației acestuia în sistemele monocomponente, respectiv cu creșterea concentrației vaporilor de H_2O sau a H_2 în cazul sistemelor binare [76].

În paralel cu propagarea acestor lanțuri de reacții, O_2^* poate fi dezexcitat și prin ciocniri cu peretele sau cu alte molecule din sistem [76]:



Oxigenul molecular singlet, $O_2(^1\Delta)$, format în reacțiile (87) și (88), reacționează în continuare cu O_3 după reacția:



$O(^3P)$, atât cel format în urma fotolizei O_3 {reacțiile (88) și (90)} cât și cel rezultat din reacția (94), duce la degradarea încă unei molecule de O_3 :



În baza reacțiilor de mai sus se pot explica valorile limită {pentru $[O_3] \rightarrow 0$, adică atunci când practic lanțul de descompunere nu se propagă} ale randamentului cuantic obținut în diferite domenii spectrale, constanța sau creșterea randamentului cuantic total odată cu creșterea

concentrației O_3 din sistem precum și comportarea în prezența O_2 , a H_2 sau a vaporilor de H_2O .

Astfel, dacă în banda Hartley ($\lambda < 310$ nm) se admite că descompunerea ozonului sub acțiunea directă a radiației are loc practic conform reacției (87) deci dacă se admite că randamentul cuantic al acesteia tinde spre 1, atunci fiecare $O_2(^1\Delta)$ va duce la degradarea a încă 2 molecule de O_3 , conform reacțiilor (94) și (95) iar fiecare $O(^1D)$ va reacționa în continuare cu o moleculă de O_3 {reacția (91)}. Scenariul descris mai sus este valabil atunci când $[O_3]$ tinde spre zero, deci în condițiile în care O_2^* își pierde energia în urma ciocnirilor cu perețele [76]. Dacă însă în sistem există condiții de realizare a unor ciocniri eficiente între O_2^* și O_3 , lucru realizabil prin creșterea concentrației de O_3 , atunci va fi declanșată descompunerea în lanț a O_3 , lungimea lanțului crescând cu creșterea concentrației O_3 . Din cele prezentate mai sus rezultă că la concentrații mici ale O_3 randamentul cuantic tinde spre 4 și că odată cu creșterea concentrației O_3 este de așteptat o creștere a randamentului cuantic. Aceste aspecte au fost confirmate experimental [76].

Tot în banda Hartley s-a constatat că adăugarea de H_2 sau de vapori de H_2O declanșează o creștere a randamentului cuantic total, creștere ce este cu atât mai pronunțată cu cât concentrația H_2 sau a vaporilor de H_2O este mai mare. Acest lucru se explică tot prin formarea $O(^1D)$ care poate reacționa atât cu H_2 cât și cu H_2O , declanșând astfel o reacție în lanț [74, 76].

În banda Huggins ($\lambda > 310$ nm), reacția după care are loc descompunerea O_3 în urma absorbirii unei cuante este reacția (88). Dacă se admite că randamentul cuantic al acestei reacții tinde spre 1, atunci practic fiecare $O(^3P)$ duce la degradarea unei molecule de O_3 {reacția (95)} iar fiecare $O_2(^1\Delta)$ duce la degradarea a două molecule de O_3 , conform reacțiilor (94) și (95). Deci este de așteptat ca randamentul cuantic total de descompunere a O_3 în această bandă să tindă spre 4 și această valoare să fie independentă de concentrația O_3 , lucru confirmat experimental. În plus, adăugarea H_2 sau a vaporilor de H_2O la ozonul supus fotolizei cu radiație din acest domeniu nu are ca efect creșterea randamentului cuantic, lucru explicat prin absența $O(^1D)$ – specia care poate iniția reacții radicalice în lanț [76].

Un alt aspect ce poate fi explicat prin mecanismul propus mai sus este scăderea randamentului cuantic global de descompunere a O_3 la adăugarea de O_2 în sistem. Această observație este valabilă în tot domeniul UV și poate fi pusă pe seama disipării energiei speciilor excitate vibrațional și electronic, prin ciocniri neeficace cu molecule de O_2 .

La limită, deci când concentrația O_2 este suficient de mare, randamentul cuantic de descompunere a O_3 tinde spre 0 datorită faptului că și probabilitatea de absorbție a unei cuante de către moleculele de O_3 tinde, la limită, spre 0.

Trecând de la domeniul UV la cel vizibil (banda Chappuis), se înregistrează o scădere de la valori mai mari sau egale cu 4, la 2, a randamentului cuantic global de descompunere a O_3 [75]. Această scădere se explică calitativ prin faptul că dacă în UV se formează cel puțin o specie excitată electronic { $O_2(^1\Delta)$ în banda Huggins respectiv $O_2(^1\Delta)$ și $O(^1D)$ în banda Hartley}, în domeniul vizibil produșii de reacție se găsesc în stare fundamentală. Valoarea efectivă a randamentului cuantic global, $\gamma = 2$, poate fi explicată prin succesiunea reacțiilor (90) și (95), coroborat cu admiterea unui randament cuantic primar de descompunere a O_3 , $\Phi = 1$.

În continuare sunt prezentate rezumativ caracteristicile celor trei benzi de absorbție ale O_3 .

Banda Hartley ($\lambda < 310$ nm) este o bandă intensă ceea ce denotă probabilitatea mare de producere a tranziției electronice. Excitarea electronică este urmată de procesul de disociere al cărui produși principali sunt speciile excitate electronic: $O_2(^1\Delta)$ și $O(^1D)$ [75]. Randamentul cuantic primar de formare a acestor specii este $\Phi = 90\%$, valoare justificată de faptul că în acest caz atât criteriile energetice cât și regula conservării spinului sunt respectate (punctul de plecare este O_3 singlet și produșii sunt tot fragmente singlet) [75].

Alături de cei doi produși principali ai fotodisocierii se mai formează cu un randament cuantic primar de $\sim 10\%$ și perechea: $O_2(^3\Sigma)$ și $O(^3P)$, fapt explicat prin procesul de predisociere [75].

Randamentul cuantic global al disocierii fotochimice a O_3 în această bandă crește cu creșterea concentrației O_3 , de la o valoare $\gamma \sim 4$, obținută pentru concentrații ale O_3 ce tind spre 0, valoarea maximă determinată experimental fiind $\gamma \sim 17$ (la $\lambda = 254$ nm) [76]. Explicația rezidă în faptul că produșii primari principali ai fotolizei sunt forme excitate electronic sau / și vibrațional, deci specii bogate în energie, care pot degrada în continuare alte molecule de O_3 , inclusiv prin reacții în lanț.

Dacă fotoliza O_3 cu radiație cuprinsă în domeniul de lungimi de undă al benzii Hartley, se face în prezența H_2 sau a vaporilor de H_2O , se înregistrează o creștere a randamentului cuantic global. Adăugarea de O_2 în schimb atrage după sine scăderea randamentului cuantic global până la o valoare limită egală cu 0 [74, 76].

Banda Huggins ($\lambda > 310$ nm). Această zonă a spectrului este caracterizată prin absorbante mici, fapt ce indică o probabilitate mică de realizare a tranziției electronice. Produșii principali ai fotodisocierii sunt $O_2(^1\Delta)$ și $O(^3P)$, fapt ce contravine cu regula conservării spinului [75].

Randamentul cuantic global al disocierii O_3 în această bandă este în jur de 4, el nu depinde practic de concentrația O_3 și nu este influențat de adăugarea H_2 sau a vaporilor de H_2O [76]. Această comportare este rezultatul faptului că în urma fotodisocierii nu se formează $O(^1D)$ – specia răspunzătoare de declanșarea unor reacții în lanț ce pot fi propagate de O_3 , H_2 și H_2O . Și în acest domeniu, adăugarea de O_2 duce la scăderea, până la 0, a randamentului cuantic global de descompunere a O_3 [76].

Se observă că în ambele benzi de absorbție din UV, fragmentul molecular format în urma fotodisocierii este $O_2(^1\Delta)$. În schimb, natura fotofragmentului atomic diferă, acesta fiind oxigenul singlet, $O(^1D)$, în banda Hartley respectiv oxigenul triplet, $O(^3P)$, în banda Huggins. Trecerea din domeniul caracterizat printr-un randament cuantic primar de formare a $O(^1D)$ de $\sim 0,9$ în domeniul cu $\Phi \sim 0$ se realizează într-un interval de lungimi de undă, limitele acestuia fiind dependente de temperatură. Acest lucru se datorează faptului că și celelalte forme de energie internă a moleculei: energia de rotație și de vibrație, pot contribui la efectuarea tranzițiilor electronice și ulterior la disocierea moleculei în fragmente. Practic, celelalte forme de energie internă joacă un rol numai atunci când radiația absorbită are energie apropiată de cea corespunzătoare tranziției electronice (necesară respectării condiției de conservare a energiei) [75].

Banda Chappuis (centrată la 600 nm) se caracterizează prin coeficienți molari de absorbție mici deci prin probabilități mici de realizare a tranziției electronice. Produșii fotodisocierii în acest caz sunt două fragmente aflate în stare fundamentală și anume: $O_2(^3\Sigma)$ și $O(^3P)$. Randamentul cuantic global al procesului de fotodisociere este 2 [75, 76].

Studiind descompunerea O_3 în fază gazoasă la 254 nm, în condiții aplicabile în tratarea apelor, Morooka și colaboratorii săi [79] au stabilit directă proporționalitate dintre randamentul cuantic și radicalul concentrației O_3 . În plus s-a urmărit și influența concentrației N_2 , O_2 și a $H_2O_{(v)}$ asupra randamentului cuantic. Relația empirică obținută este:

$$\Phi = 7,9 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{23000}{R \cdot T}} \cdot \frac{c_{O_3}^{\frac{1}{2}} \cdot (1 + 0,9 \cdot c_{H_2O})}{(c_{O_2} + c_{N_2}^{0,7})^{0,7}} \quad (96)$$

Autorii subliniază buna concordanță obținută la presiuni mici, între setul de date obținute experimental și cele rezultate prin modelare matematică, dar și apariția respectiv creșterea discrepantei dintre cele două seturi de date, odată cu creșterea presiunii din sistem. Acest lucru este explicat prin faptul că datele din literatură au fost obținute pentru presiuni mici, comparabile cu cele din straturile înalte ale Atmosferei.

II. 1. 3. 2. Descompunerea fotochimică a O_3 în soluții apoase

Aspectele teoretice legate de descompunerea fotochimică a O_3 în soluții apoase prezintă o importanță deosebită, de exemplu, din perspectiva proceselor ce au loc în faza lichidă a Atmosferei (picăturile de apă ce formează norii, ceața, ploaia, etc.) dar și în tratarea apelor în vederea potabilizării.

Folosirea O_3 în tratarea apei prezintă față de clorinare cel puțin două avantaje majore și anume: caracterul oxidant mai puternic al O_3 și nocivitatea mai mică a produșilor rezultați în urma oxidării cu O_3 . Dar, după cum s-a arătat în II. 1. 1. 2., O_3 este un reactant înalt selectiv ceea ce face ca o serie de compuși (organici) să reacționeze cu viteze mai mici cu O_3 . Pentru a face posibilă degradarea unor asemenea substanțe organice, în timp rezonabili din punctul de vedere al tratării apelor, se poate apela la descompunerea O_3 . În aceste condiții, în sistem se formează radicali ($HO\cdot$, $HO_2\cdot$, $O_2\cdot^-$, etc.) ce sunt oxidanți și mai puternici decât O_3 dar și mai neselectivi (reacționează cu viteze foarte mari cu practic toate substanțele). Potențarea caracterului oxidant al O_3 prin transformarea sa în radicali se poate face prin adăugarea în sistem a H_2O_2 , a cărbunelui activ, prin iradiere cu radiații UV, etc. [1, 10, 14, 15]

Procedeele de tratare a apelor ce au la bază folosirea unor asemenea adjuvanți de oxidare se numesc "procese de oxidare avansată" (Advanced Oxidation Processes, AOP).

Datorită faptului ca AOP sunt procedee scumpe de tratare a apelor, ele se aplică numai la sfârșitul fluxului tehnologic, deci atunci când încărcarea apei este mică.

În contextul în care fiecărei metode (etape) de tratare a apei îi corespund una sau mai multe clase de impurificatori a căror îndepărtare o asigură în mod eficient, se pot preciza și câteva tipuri de substanțe ce constituie ținta tratării prin descompunerea fotochimică a O_3 . Astfel, Ikemizu și colaboratorii săi [79, 80] sugerează folosirea acestei metode pentru reducerea TOC respectiv DOC (datorate în special alcoolilor și acizilor saturați) remanent după tratarea cu O_3 a apelor. O altă categorie de substanțe-țintă pentru aplicarea descompunerii fotochimice a O_3 sunt compușii refractari la acțiunea directă a O_3 . Un exemplu în acest sens ar fi compușii halogenați [78].

Pentru a obține o eficiență bună a procesului global de oxidare a impurităților din apă folosind descompunerea fotochimică a O_3 se impune studierea, în vederea optimizării, a etapelor individuale ale procesului [81].

Astfel, ținând seama de faptul că sursa de radicali este o substanță gazoasă, O_3 , precum și de faptul că reacția dintre radicali și substrat are loc în fază lichidă, se impune studierea: transferului masic de O_3 din faza gazoasă în cea lichidă, a descompunerii fotochimice a O_3 precum și a reacției dintre radicali (în speță $HO\cdot$) și substrat.

Ținând seama de faptul că în timpul iradierii fluxului de apă, alături de procesul dorit, descompunerea fotochimică a O_3 dizolvat, are loc și fotoliza O_3 din faza gazoasă, proces nedorit, ce duce la scăderea concentrației O_3 din faza lichidă, se impune minimizarea ponderii procesului nedorit. Pentru aceasta, Ikemizu și colaboratorii săi propun separarea zonei în care se face barbotarea în apă a fluxului gazos, purtător de O_3 , de zona în care se realizează iradierea fluxului apos [79, 80].

În ce privește eficientizarea transferului masic al O_3 din faza gazoasă în cea lichidă, se impune găsirea unui debit optim al gazului purtător de O_3 . La debite mici ale gazului, gradul de folosire a O_3 este bun dar viteza transferului masic deci și gradul de îndepărtare a impurităților în unitatea de timp este mică. Dimpotrivă, la debite mari de gaz, gradul de folosire a O_3 în faza lichidă devine mic dar crește, până la o limită, viteza transferului masic și ca urmare crește și viteza de descompunere a O_3 în faza lichidă, respectiv viteza de oxidare cu radicali a impurităților din sistem.

Descompunerea fotochimică a O_3 în fază lichidă este discutată mai pe îndelete în paragraful următor - din punctul de vedere al informațiilor din literatură, respectiv în partea experimentală - în subcapitolul IV. 1.

Eficiența cu care are loc reacția dintre un substrat dat și radicalii rezultați la descompunerea fotochimică a O_3 depinde de matricea compozițională a apei. Acest lucru a fost studiat în detaliu de Hoigné care a introdus și noțiunile de valoare a competiției pentru oxidare a unei ape, Ω_M , respectiv coeficientul competiției pentru oxidare al unui impurificator dat, ω_i [20, 21].

În lucrarea sa de pionierat, Taube a studiat descompunerea fotochimică a O_3 la 254, 310 și 600 nm, folosind ca și mediu de reacție soluții de diferite concentrații de HCl, H_3CCOOH , H_2SO_4 respectiv $HClO_4$ [74].

Randamentele cuantice obținute la cele trei lungimi de undă, în cazul în care s-a lucrat în soluții diluate de acizi au fost: 0,62 (la 254 nm), 0,23 (la 310 nm) și $0,002 \div 0,005$ (la 600 nm).

În cazul iradierii soluțiilor de O_3 ce conțin concentrații mici de acid, cu radiații de lungime de undă 254 nm, produșii de reacție sunt: H_2O_2 și O_2 , corespunzător următoarei reacții globale:



De fapt, produsul primar de fotoliză este atomul de oxigen singlet, $O(^1D)$:



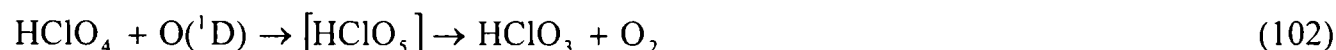
care datorită conținutului său energetic mare, reacționează rapid cu orice substanță întâlnită în sistem, inclusiv cu apă:



Reacția (99) constă practic din adăugarea atomului de oxigen singlet, care are un orbital p vacant, la molecula de H_2O . Practic această reactivitate mare a $O(^1D)$ care se extinde și asupra moleculelor de apă, explică principal de ce în soluții diluate, randamentul cuantic practic nu depinde de natura acidului.

În ceea ce privește proveniența celor doi atomi de oxigen din molecula de H_2O_2 , Taube [74] a stabilit cu ajutorul unui experiment în care s-a folosit O_3 de compoziție izotopică obișnuită dar apă îmbogățită cu $H_2^{18}O$, că $\approx 45\%$ din oxigen provine din molecula de apă și $\approx 55\%$ din cea de O_3 .

În cazul folosirii H_3CCOOH glacial ca și mediu de reacție la fotoliza O_3 cu radiații de 254 nm, produșii de reacție au fost acidul peracetic și O_2 . Dacă însă se folosesc soluții de concentrații intermediare de acid acetic, acid sulfuric sau acid percloric, produșii obținuți în urma interacțiunii $O(^1D)$ cu mediul de reacție devin amestecuri de H_2O_2 (care se regăsește în toate sistemele) și acid peracetic, acid persulfuric respectiv acid cloric. Reacțiile care au loc în asemenea sisteme, alături de reacția (99) sunt [74]:



După cum s-a sugerat și prin modul în care a fost scrisă reacția dintre acidul percloric și atomul de oxigen singlet, în acest caz se formează probabil un peroxid ca și intermediar care însă nu se regăsește printre produșii de reacție datorită instabilității sale foarte accentuate.

Diferența mare dintre valoarea randamentului cuantic obținută la lungimea de undă de 254 nm - apropiată de maximul de absorbție al O₃ în UV (260 nm) - și valorile obținute la 310 respectiv 600 nm a fost pusă de Taube [74] pe seama scăderii accentuate a randamentului de formare a O(¹D) în afara benzii de absorbție în UV și înlocuirea sa cu O(³P) - mult mai sărac în energie.

Urmărind studierea laturii aplicative a descompunerii fotochimice a O₃, Ikemizu și colaboratorii stabilesc în primă instanță o ecuație cinetică [80]:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_f \cdot I \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{HO}^-]^{0,07} \quad (103)$$

valabilă pentru temperaturi de 5÷30°C, intensități ale radiației cuprinse între 2÷40 W·m⁻², pH = 2÷9 și concentrații ale O₃ de 0,03÷0,4 M, condiții în care practic descompunerea chimică a O₃ este neglijabilă. Lungimea de undă a radiației folosite a fost 254 nm. Expresia obținută pentru constanta de viteză este:

$$k_f = 2,8 \cdot e^{-\frac{16000}{R \cdot T}} \quad (104)$$

de unde rezultă că energia de activare a procesului fotochimic, E_a = 16 kJ·mol⁻¹, reprezintă numai aproximativ 20% din cea a descompunerii chimice a O₃.

Dacă însă viteza descompunerii chimice a O₃ nu este neglijabilă, atunci ecuația cinetică corespunzătoare procesului global de descompunere a O₃ se obține prin însumarea relației (103) cu relația (44) din capitolul II. 1. 2. 1. când se obține [80]:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2,8 \cdot e^{-\frac{16000}{R \cdot T}} \cdot I \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{HO}^-]^{0,07} + 2,1 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{74900}{R \cdot T}} \cdot [\text{O}_3]^{1,5} \cdot [\text{HO}^-]^{0,28} + 1,8 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{86200}{R \cdot T}} [\text{O}_3] \cdot [\text{HO}^-] \quad (105)$$

relație în care primul termen corespunde descompunerii fotochimice a O₃, cel de-al doilea, descompunerii chimice în mediu acid (pH = 2÷6) iar cel de-al treilea descompunerii chimice în mediu bazic (pH = 8÷9).

Ecuația cinetică găsită pentru intensități mari ale radiației, (103), a fost apoi introdusă în expresia randamentului cuantic, particularizată pentru un reactor paralelipipedic în care fluxul luminos este perpendicular pe fluxul soluției de O₃.

Ținând seama de faptul că atât variația intensității radiației prin stratul de soluție cât și variația concentrației O₃ de-a lungul reactorului sunt niște dependențe exponențiale:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l} \quad (106)$$

respectiv:

$$\frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_0} = e^{-k \cdot t} \quad (107)$$

rezultă că pentru ambele mărimi, valorile medii se calculează ca și medii logaritmice:

$$\bar{I} = \frac{I_o - I_t}{\ln \frac{I_o}{I_t}} \quad (108)$$

respectiv:

$$\overline{[O_3]} = \frac{[O_3]_o - [O_3]}{\ln \frac{[O_3]_o}{[O_3]}} \quad (109)$$

În aceste condiții, expresia randamentului cuantic devine [79]:

$$\Phi = \frac{k_f \cdot [HO^-]^{0.07} \cdot N_A \cdot h \cdot \nu}{2,303 \cdot \epsilon_{254}} \quad (110)$$

Un alt studiu centrat pe descompunerea fotochimică a O_3 a fost efectuat de Gurol [81]. Concluziile calitative ale acestui studiu se referă la faptul că viteza de descompunere fotochimică a O_3 crește cu creșterea intensității radiației, a pH-ului și a concentrației O_3 și scade cu creșterea concentrației carbonului anorganic din apă. În plus, Gurol stabilește și o ecuație cinetică corespunzătoare procesului de descompunere fotochimică a O_3 , punctul de plecare în deducerea acestei relații constituindu-l ipoteza că produsul primar al fotolizei O_3 în soluții apoase este H_2O_2 :



Descompunerea ulterioară a O_3 , printr-un mecanism radicalic, este asigurată de radicalii / ionii-radicali formați atât în urma fotolizei H_2O_2 :



cât și în urma reacției dintre O_3 și HO_2^- aflat în echilibru cu H_2O_2 :



Propagarea în continuare a lanțului are loc prin radicalii $HO \cdot$, $HO_2 \cdot$, $HO_3 \cdot$ și prin radicalii-ioni corespunzători: $O_2 \cdot^-$ și $O_3 \cdot^-$. Ecuația cinetică obținută conține trei termeni:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \Phi_1 \cdot I + C_1 \cdot [O_3] + C_2 \cdot [O_3]^2 \quad (114)$$

Primul termen al relației se referă la descompunerea O_3 în urma absorbției radiației. Randamentul cuantic aferent reacției (111) a fost determinat în soluții de HCl, valoarea obținută fiind $\Phi = (0,48 \pm 0,06)$.

Cel de-al doilea termen conține concentrația O_3 și caracterizează descompunerea O_3 cu radicalii $HO\cdot$ rezultați la fotoliza H_2O_2 {reacția (112)} respectiv degradarea O_3 în urma reacției cu HO_2^- aflat în echilibru cu H_2O_2 {reacția (113)}.

Al treilea termen conține pătratul concentrației O_3 și caracterizează descompunerea O_3 în urma reacțiilor radicalice ulterioare.

II. 2. Aspecte ale chimiei manganului în sisteme apoase. Reacțiile manganului cu ozonul în mediu apos

II. 2. 1. Aquo- și hidroxocomplecșii Mn(III)

II. 2. 1. 1. Obținerea și stabilizarea aquo- și hidroxocomplecșilor Mn(III)

În general, manganul la cifra de oxidare (III) nu prezintă o stabilitate prea mare în soluții apoase. Pentru a împiedica destabilizarea, ce constă practic în disproporționarea redox a Mn(III) cu formarea Mn(II) și a Mn(IV):



urmată de hidroliza rapidă a Mn(IV):



se lucrează cu exces mare de Mn(II) și în mediu foarte acid, când echilibrele (115) respectiv (116) sunt deplasate spre stânga [82]. O altă metodă de stabilizare a Mn(III) în soluție constă în deplasarea echilibrului (115) spre stânga prin adăugarea unui agent de complexare ca: F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, pirofosfat etc. [82, 83, 84].

Deci, ca o regulă generală, pentru a obține aquo- și hidroxocomplecși ai Mn(III), se va lucra cu exces mare de Mn(II) și în mediu puternic acid.

Câteva din metodele uzuale de obținere a acestor compuși sunt: oxidarea anodică a Mn(II) [83] respectiv oxidarea Mn(II) cu agenți oxidanți ca: KMnO₄ [85], O₃ [86, 87], HO· [88] etc.

Oxidarea anodică a Mn(II) în scopul obținerii Mn(III). Diebler și Sutin [83] au obținut Mn(III) prin oxidare anodică, lucrând la densități de curent de 2 mA·cm⁻², la temperatura camerei și în condiții de pH și de concentrații ale Mn(II) ce asigură stabilitatea Mn(III) format la electrod. Anodul folosit era din platină. Dacă se mărește densitatea de curent sau / și se reduce concentrația Mn(II) respectiv aciditatea din sistem, produsul de reacție devine MnO₄⁻. Acesta se formează la anod și la densități de curent mici, dar cu randamente mici astfel încât dacă se lucrează cu concentrații mari de Mn(II), Mn(VII) este redus foarte repede la Mn(III).

Oxidarea Mn(II) cu KMnO₄ în mediu foarte puternic acid a fost studiată de Rosseinsky și Nicol [85]. Dacă în mediu neutru această reacție duce la formarea MnO₂, la concentrații ale protonilor mai mari de 0,5 M și exces de Mn(II), se obține Mn(III) conform reacției:



Această reacție are ordinul parțial în raport cu permanganatul egal cu 1 și în raport cu Mn(II) egal cu 2:

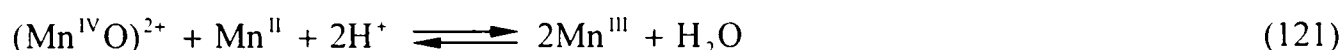
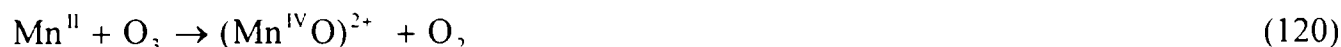
$$\frac{d[\text{Mn}^{\text{VII}}]}{dt} = -k \cdot [\text{Mn}^{\text{VII}}] \cdot [\text{Mn}^{\text{II}}]^2 \quad (118)$$

unde:

$$k = k_o + k_{H^+} \cdot [H^+] \quad (119)$$

Constantele de viteză notate cu k , k_o și k_{H^+} corespund procesului global, celui necatalizat respectiv procesului catalizat de H^+ .

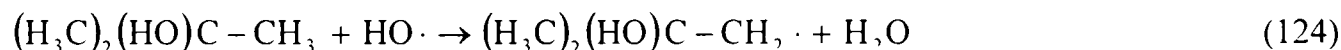
Oxidarea Mn(II) cu O_3 . Într-un sistem în care Mn(II) este în mare exces față de ozon, în mediu puternic acid, produsul de reacție este Mn(III), iar stoichiometria este Mn(II) : $O_3 = 2 : 1$. Aceste observații ar putea fi explicate prin două mecanisme [86] și anume: prin transferul unui atom de oxigen de la O_3 la Mn(II) cu formarea ionului manganil ca și intermediar:



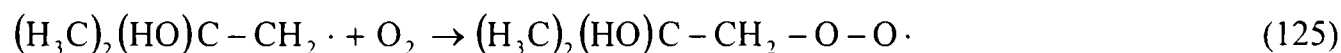
sau prin formarea, într-o primă etapă, a Mn(III) și a $HO\cdot$ urmată de oxidarea unui al doilea ion de Mn(II) cu radicalul $HO\cdot$:



Dacă formarea Mn(III) ar decurge după a doua schemă, atunci la introducerea în sistem a *tert*-butanolului, care reacționează foarte repede cu $HO\cdot$:



stoichiometria reacției ar trebui să devină Mn(II) : $O_3 = 1 : 1$, lucru infirmat experimental. Pentru a verifica dacă radicalul *tert*-butilperoxid rezultat în urma adățirii unei molecule de O_2 la radicalul *tert*-butil:



poate oxida Mn(II), Jacobsen și colaboratorii săi [86] au supus puls-radiolizei o probă rezultată prin amestecarea unei soluții de Mn(II), deaerată și saturată cu N_2O , cu o soluție de *tert*-butanol saturată cu O_2 . Faptul că în condițiile acestui experiment nu s-a format Mn(III), infirmă desfășurarea reacției dintre Mn(II) și O_3 pe calea ce presupune formarea $HO\cdot$ ca și intermediar.

Constanta de viteză pentru reacția de ordinul doi dintre Mn(II) și O_3 , determinată prin intermediul constantelor de viteză pentru reacția de pseudoordin I {exces mare de Mn(II)} ia valori diferite funcție de natura și de concentrația acidului. Astfel, în mediu de $HClO_4$ (0,1 M), Jacobsen și colaboratorii săi [86] au obținut $k_{II} = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^3 M^{-1} \cdot s^{-1}$, în mediu de H_2SO_4 (0,1 M) aceiași autori [86] raportează $k_{II} = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3 M^{-1} \cdot s^{-1}$ în timp ce Tyupalo [87], lucrând într-un mediu ce conține 11,5 M H_2SO_4 a obținut $k_{II} = 3,6 \cdot 10^3 M^{-1} \cdot s^{-1}$. Valorile obținute ar putea fi explicate prin stabilitatea mai mare a complexilor Mn(III) cu SO_4^{2-} față de cea a complexilor Mn(III) cu ClO_4^- pe de o parte și prin creșterea stabilității complexilor cu creșterea concentrației agentului de complexare, pe de altă parte.

Energia de activare a reacției dintre Mn(II) și O₃, determinată în intervalul de temperatură (0,5÷40)°C [86] este E_a = (39,5 ± 4) kJ·mol⁻¹ iar dependența de temperatură a constantei de viteză este descrisă de ecuația [86]:

$$k_{11} = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{(39,5 \pm 4)10^3}{R \cdot T}} \quad (126)$$

Pentru reacția dintre (Mn^{IV}O)²⁺ și Mn(II) valoarea constantei de viteză a putut fi estimată în baza următorului raționament [86]: în condițiile în care concentrația Mn(II) este variată foarte mult (între 10⁻² și 10⁻⁴ M), spectrul produsului de reacție ar trebui să fie același dacă reacția (121) este mult mai rapidă decât reacția (120), și ar trebui să se modifice dacă reacția (121) decurge mai încet sau cu viteză comparabilă cu cea a reacției (120). Aceasta în condițiile în care se admite că spectrul Mn(III) și cel al Mn(IV) sunt diferite. Întrucât spectrele obținute {în urma baleierii intervalului amintit de concentrație a Mn(II)} nu diferă între ele cu mai mult de 1÷2 %, Jacobsen și colaboratorii [86] au admis 10⁵ M⁻¹·s⁻¹ ca limită inferioară pentru constanta de viteză a reacției (121), valoare ce concordă cu cea găsită de aceiași autori [89] pentru reacția dintre (Fe^{IV}O)²⁺ și Fe(II): k₁₁ = (0,9±0,1)·10⁵ M⁻¹·s⁻¹.

Studiind reacția dintre Mn(II) și O₃ într-un mediu ce conține H₂SO₄ 11,5 M, Tyupalo și Yakobi [87] au obținut în primele 10 minute, practic numai Mn(III) iar în următoarele 20 de minute, tot Mn(III) a fost oxidat de O₃ la Mn(IV).

Reacțiile care consideră autorii că au loc sunt:



iar dependențele de temperatură ale constantelor de viteză sunt:

$$k_{\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}} = 6,40 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{(2350 \pm 120)}{R \cdot T}} \quad (129)$$

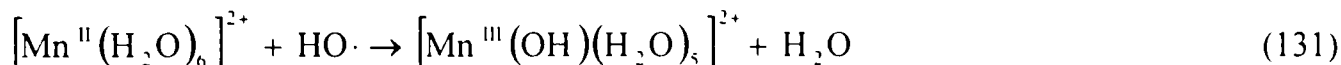
$$k_{\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}} = 1,734 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{(2210 \pm 120)}{R \cdot T}} \quad (130)$$

Se observă că oxidarea Mn(II) la Mn(III) are loc cu o viteză cu aproximativ două ordine de mărime mai mare decât oxidarea Mn(III) la Mn(IV), acest lucru datorându-se potențialului redox mai mic al primei reacții. În literatura de specialitate sunt menționate următoarele valori pentru potențialele redox ale cuplurilor Mn(II) / Mn(III) respectiv Mn(III) / (Mn^{IV}O)²⁺ [85]:

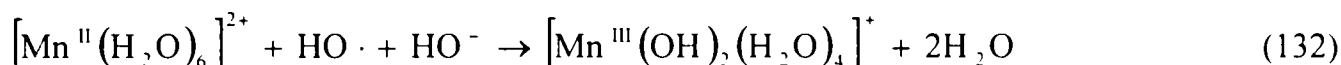
E^o_{Mn^{III}/Mn^{II} = 1,51 V respectiv E^o_{(Mn^{IV}O)²⁺/Mn^{III} = 1,53 V, cu precizarea că potențialul redox al cuplului Mn(III) / Mn(IV) este mai mare decât cel pentru Mn(III) / (Mn^{IV}O)²⁺.}}

Oxidarea Mn(II) cu radicali HO·

Studiind reacția dintre Mn(II) și radicalii HO· în cadrul unor experimente de puls-radioliză, Baral și colaboratorii [88] au observat că în timp ce la pH = 3, reacția nu este însoțită de variații de conductivitate, la pH = 9, conductivitatea scade până la atingerea unui platou (pentru timpi mai mici de 5 secunde). În ambele cazuri s-au înregistrat creșteri ale absorbanței la 260 nm. Reacțiile prin care s-au explicat aceste observații experimentale sunt:

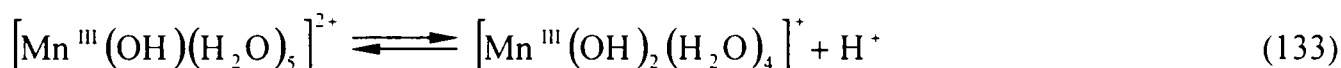


la pH = 3 și:

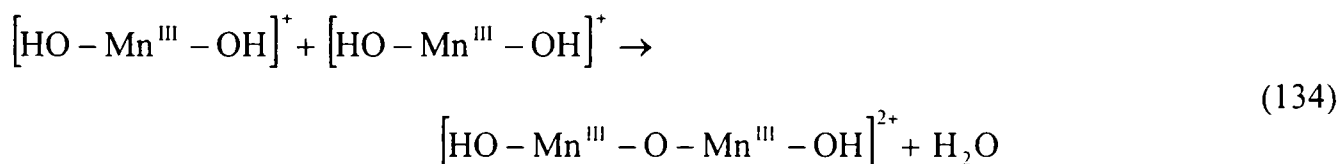


la pH = 9.

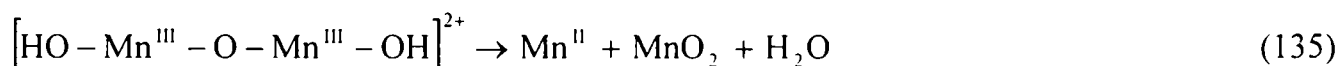
Reprezentând modulul înălțimii palierului obținut în măsurătorile de conductivitate ca funcție de pH, s-a obținut o curbă ce prezintă un punct de inflexiune la pH = (5±0,1), valoare ce reprezintă și pK-ul echilibrului acido-bazic {pK_{a2} = (5±0,1)} ce se stabilește între cele două specii conjugate:



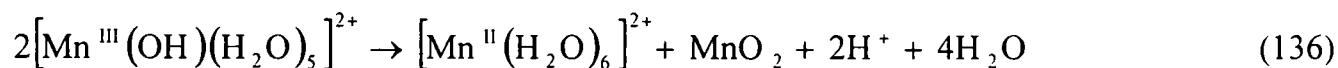
Trecând de la timpi de ordinul de mărime al unui puls la o fereastră de timp mai mare, se observă că alura spectrului se modifică. Și în acest caz, dacă se reprezintă timpul de înjumătățire ca funcție de pH, se obține un punct de inflexiune la pH = pK_{a2} ≈ 5 [88]. Timpii de înjumătățire mari se obțin la valori mici ale pH-ului, deci acolo unde domină specia [Mn^{III}(OH)(H₂O)₅]²⁺ iar valori mici ale timpilor de înjumătățire se obțin la pH-uri ce corespund domeniului de existență al [Mn^{III}(OH)₂(H₂O)₄]⁺. Acest lucru poate fi explicat prin tendința mai mare de condensare a speciei cu grad mai mare de deprotonare:



Astfel, în mediu bazic are loc formarea unui dimer, sau mai probabil a unui produs de policondensare, care ulterior poate disproporționa redox:



În mediu acid însă, viteza de condensare / policondensare fiind foarte mică, are loc întâi disproporționarea redox a Mn(III) format, urmând apoi aglomerarea MnO₂:



Deci, în primul caz (în mediu bazic) intermediarul este un produs de condensare / policondensare iar în al doilea caz (în mediu acid), MnO₂.

Mecanismele prezentate mai sus explică de ce în cadrul experimentelor de γ -radioliză coloidul poate fi atribuit MnO_2 la $pH < 9$ și practic $Mn(III)$ coloidal la $pH > 11$.

Constantele de viteză determinate pentru reacția dintre $Mn(II)$ și radicalii $HO\cdot$ {reacția (131) sau / și (132)}, de diferiți autori sau / și prin diferite metode, sunt redată în tabelul 6.

Tabelul 6. Constante de viteză determinate pentru reacția dintre $Mn(II)$ și radicalul $HO\cdot$.

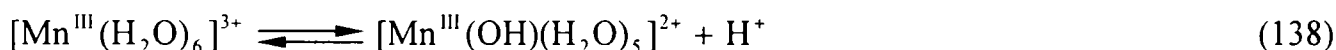
Nr. crt.	k_{II} ($M^{-1}\cdot s^{-1}$)	Metoda	Condiții	Bibliografie
1.	$(3,6\pm 0,5)\cdot 10^7$	puls-radioliză (spectrofotometric)	$pH = 6,7$	[90]
2.	$(3,1\pm 0,8)\cdot 10^7$	competiție (cu C_2H_5-OH)	$pH = 6,7$	[90]
3.	$(2,6\pm 0,1)\cdot 10^7$	puls-radioliză (conductometric și spectrofotometric)	$pH = 9,0$	[88]

Spectrele produșilor de reacție obținuți în urma oxidării $Mn(II)$ cu radicali $HO\cdot$ sunt prezentate în articolul lui Bielski și Chan, care au lucrat la $pH = 6,3$, folosind tehnica radiolizei stopped-flow [91] și în cel al lui Pick-Kaplan, care au lucrat la $pH = 6,7$, folosind puls-radioliza [90].

II. 2. 1. 2. Echilibre între aquo- și hidroxocomplecșii $Mn(III)$

Studiind dependența coeficientului molar de absorbție al soluțiilor acide de $Mn(III)$ de pH (scăderea pH -ului duce la scăderea lui ϵ), de concentrația $Mn(III)$ (cu creșterea concentrației $Mn(III)$, ϵ scade) și de timp (în timp, ϵ scade), Diebler și Sutin [83] au tras concluzia că $Mn(III)$ prezintă specii ce diferă atât prin gradul de hidroliză, cât și prin cel de (poli)condensare. Această tendință de a hidroliza a fost observată și la alți oxidanți puternici ca: $Ce(IV)$, $Tl(III)$, $Co(III)$ etc. și ea este pusă pe seama afinității lor puternice pentru electroni, fapt ce duce la polarizarea moleculelor de apă din prima sferă de hidratare și ca o consecință, la pierderea ușoară a unui proton [83].

În literatura de specialitate [83, 84, 92, 93] se consideră că în sistemele în care concentrația acidului este mai mare de 0,2 M, singurele specii ale $Mn(III)$ sunt: $[Mn^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ și $[Mn^{III}(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, specii între care se stabilește echilibrul:



În tabelul 7 sunt date valorile determinate de diferiți autori pentru constanta de hidroliză, K_h .

Valorile constantelor de hidroliză, determinate spectrofotometric, cresc cu scăderea acidității mediului, lucru pus pe seama faptului că odată cu creșterea pH -ului pot să apară și alți produși de hidroliză care însă condensează rapid cu formarea unor compuși cu proprietăți absorbante slabe. Ca urmare, valoarea constantei de hidroliză, afectată cel mai puțin de erori de tipul celei prezentate mai sus, este cea determinată la aciditatea cea mai mare [84].

Cele două specii aflate în echilibru la acidități foarte mari: $[Mn^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ și $[Mn^{III}(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, prezintă spectre de absorbție foarte asemănătoare, cu maxime de absorbție la 470 nm și 220 nm, ceea ce diferă fiind valorile coeficienților molari de absorbție. Este de așteptat ca, datorită simetriei mai mari a $[Mn^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, fapt ce se traduce printr-o stabilitate mai mare a

stării inițiale și ca urmare printr-o probabilitate mai mică a tranzițiilor electronice, coeficientul molar de absorbție al $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ să fie mai mic decât cel al $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ [84]. Acest lucru este confirmat de valori determinate de diferiți autori, valori prezentate în tabelul 8.

Tabelul 7. Mărimi ce caracterizează echilibrul dintre $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ și $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

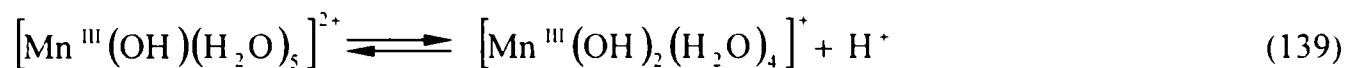
Nr. crt.	K_h	Alte mărimi ce caracterizează echilibrul (138)	Condiții de lucru	Metodă	Bibliografie
1.	~5		$t = 23^\circ\text{C}$; $\mu = 6 \text{ M}$ ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$)	spectrofotometric	[83]
2.	1,5		$t = 23^\circ\text{C}$; $\mu = 5,3 \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 1,44 \text{ M}$ $\mu = 6,1 \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 5,12 \text{ M}$	spectrofotometric	[84]
3.	(0,93±0,03)	$\Delta_r H_{298}^\circ = (20\pm 3)$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $\Delta_r S_{298}^\circ = (66\pm 11)$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$t = 25^\circ\text{C}$; $\mu = 4 \text{ M}$ { $\text{HClO}_4 + \text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ + NaClO_4 } $[\text{H}^+] = (0,2\div 3,7) \text{ M}$	spectrofotometric	[92, 93]
4.	(0,4±0,1)		$t = 25^\circ\text{C}$; $\mu = 3 \text{ M}$ ($\text{H}^+ - \text{Li}^+$) ClO_4^- ; $[\text{H}^+] = (0,26\div 3) \text{ M}$	dependența $E_{\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}}^\circ$ funcție de $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$	[94]

Tabelul 8. Coeficienții molari de absorbție ai $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ și $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

Nr. crt.	ϵ_{470} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)		Condiții de lucru	Bibliografie
	$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$		
1.	54	115	$t = 23^\circ\text{C}$ $\mu = 5,3 \text{ M}$ și $[\text{H}^+] = 1,44 \text{ M}$ $\mu = 6,1 \text{ M}$ și $[\text{H}^+] = 5,12 \text{ M}$	[84]
2.	58	165	$t = 25^\circ\text{C}$; $\mu = 4 \text{ M}$ { $\text{HClO}_4 + \text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 +$ NaClO_4 } $[\text{H}^+] = 0,2\div 3,7 \text{ M}$	[92, 93]

În paragraful referitor la obținerea Mn(III) din Mn(II) și radicali HO· a fost prezentat raționamentul ce a condus la atribuirea formulelor: $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ respectiv $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, speciilor formate la pH = 3 respectiv pH = 9, în cadrul experimentelor de puls-radioliză

[88]. De asemenea, din contextul acestor experimente s-a determinat, practic prin două metode diferite, pentru constanta de echilibru a reacției:



valoarea $\text{pK}_{\text{a}_2} = (5,0 \pm 0,1)$. De remarcat este faptul că timpii de viață ai acestor specii sunt mici, datorită tendinței mari de disproporționare / condensare a lor, precum și faptul că instabilitatea compușilor crește cu creșterea gradului de deprotonare.

II. 2. 2. Mn(III) respectiv Mn(IV) coloidal

II. 2. 2. 1. Factori ce determină ponderea Mn(III) respectiv a Mn(IV) dintr-un amestec al (hidr)oxizilor acestora

Generic, obținerea speciilor Mn(III) respectiv ale Mn(IV), are la bază oxidarea Mn(II), sau / și reducerea KMnO_4 . Factorii ce determină compoziția amestecului de (hidr)oxizi obținut, sunt pH-ul și concentrația ionilor de Mn(II).

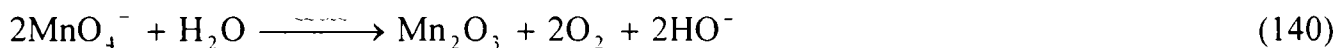
În ceea ce privește pH-ul, la valori mici ale acestuia se obține cu precădere Mn(IV) în timp ce, pe măsură ce crește alcalinitatea mediului, crește și ponderea Mn(III). Aceste observații au fost explicate de Baral [88] în cazul unui sistem obținut prin oxidarea Mn(II) cu $\text{HO}\cdot$, deci într-un sistem ce conține inițial diferiți hidroxocomplecși ai Mn(III), prin creșterea vitezei procesului de condensare în raport cu viteza procesului de disproporționare redox a Mn(III), odată cu creșterea pH-ului.

Alți autori însă [95, 96] pun creșterea ponderii Mn(III) odată cu creșterea pH-ului și a concentrației Mn(II) din sistem, pe seama creșterii ponderii procesului de conproporționare a Mn(II) cu Mn(IV) în raport cu cea a procesului de disproporționare a Mn(III). Astfel, în mediu acid, când are loc trecerea în soluție a unei părți din Mn(II) înglobat în solid, precum și în sistemele ce conțin concentrații mici de Mn(II) în soluție, se va produce disproporționarea redox a Mn(III) din solid, cu formarea Mn(II) și a Mn(IV), pentru a compensa "scurgerile" de Mn(II) din solid în soluție. Pe de altă parte, atunci când soluția din care se separă Mn(III) și Mn(IV) solide, are concentrație mare de Mn(II) sau / și un pH mare, va avea loc adsorbția Mn(II) din soluție pe solid și reacția acestuia cu Mn(IV) din faza solidă, cu formarea Mn(III) solid.

II. 2. 2. 2. Manganul(III) coloidal

Dacă se supune γ -radiolizei o soluție deaerată de KMnO_4 (pH = 10,6) [96] se obține un coloid galben care nu catalizează descompunerea apei oxigenate, de unde rezultă că nu este un coloid al Mn(IV) și care reacționează cu un echivalent-gram de Fe(II) respectiv de I^- , fapt ce sugerează prezența Mn(III). La acidularea coloidului, acesta este destabilizat, fenomen explicabil prin aceea că, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ care este stabil în mediu bazic, prin acidulare trece în forme solubile ale Mn(III), forme care însă sunt relativ stabile numai în mediu foarte acid (pH \approx 0) și disproporționează redox în mediu slab acid, cu formare de Mn(II) și MnO_2 . Adăugarea Mn(II) la coloidul galben nu duce la destabilizarea acestuia, cum se întâmplă în cazul coloizilor Mn(IV), când Mn(II) este oxidat de MnO_2 la Mn(III).

Reacția globală ce are loc în timpul γ -radiolizei unei soluții de permanganat este:



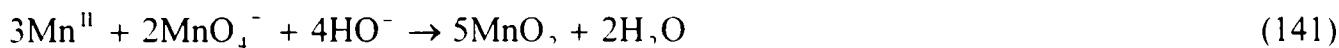
II. 2. 2. 3. Manganul(IV) coloidal

II. 2. 2. 3. 1. Obținerea Mn(IV) coloidal

În literatura de specialitate sunt menționate mai multe metode de obținere a Mn(IV) coloidal, proprietățile fizice și chimice ale coloidului fiind practic determinate de metoda de obținere. În cele ce urmează vor fi prezentate câteva metode de preparare și proprietățile coloidului obținut.

Obținerea MnO_2 coloidal în urma reacției dintre $Mn(II)$ și MnO_4^- în mediu neutru-bazic (metoda convențională)

Reacția ce stă la baza acestei metode de obținere a MnO_2 coloidal este [96]:

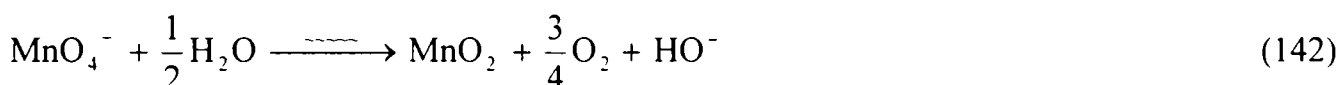


iar coloidul astfel obținut este opalescent, are dimensiuni mai mari de 10 nm și prezintă o mare instabilitate în timp. Coeficientul molar de absorbție al coloidului la lungimea de undă la care acesta prezintă un maxim de absorbție ($\lambda_{optim} = 380$ nm) este $8400 M^{-1} cm^{-1}$ [96].

Obținerea MnO_2 coloidal prin reacția dintre $Mn(II)$ și O_3

Obținerea MnO_2 coloidal prin γ -radioliza unei soluții de $KMnO_4$

În timpul γ -radiolizei unei soluții de MnO_4^- , în prezența aerului, se formează MnO_2 , conform următoarei reacții globale [96]:



Spre deosebire de coloidul convențional, cel obținut prin γ -radioliză este practic limpede, foarte stabil în timp (este stabil luni de zile) respectiv la alcalinizare (până la pH = 11.5). Dimensiunile particulelor coloidale sunt mai mici de 10 nm, lucru ce explică deplasarea maximului de absorbție, spre lungimi de undă mai mici: $\lambda_{optim} = 336$ nm, unde coeficientul molar de absorbție este $10000 M^{-1} cm^{-1}$ [96].

Din reacțiile coloidului cu I^- respectiv cu $Fe(II)$, reacții ce au loc cantitativ, s-a stabilit faptul că, coloidul astfel obținut constă practic numai din $Mn(IV)$.

După cum rezultă din reacția (142), la consumarea unui mol de $KMnO_4$ ar trebui să se înregistreze atât o creștere a conductivității cât și a pH-ului ca urmare a formării unui mol de HO^- . În practică însă, atât creșterea conductivității cât și cea a pH-ului sunt mult mai mici, lucru ce a fost explicat de Lume-Pereira prin adsorbția parțială a ionilor de HO^- pe suprafața coloidului, formula propusă pentru coloid fiind: $(MnO_2)_x(HO^-)_{0.5x}$ [96].

Prin această încărcare negativă a particulelor coloidale se explică atât migrarea lor spre anod cât și adsorbția pronunțată a $Mn(II)$ pe suprafața coloidului, adsorbție urmată de reducerea MnO_2 și de destabilizarea coloidului.

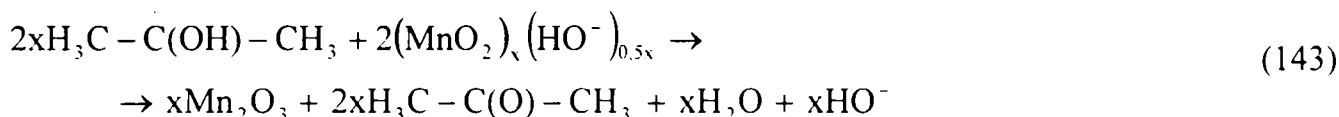
Dacă experimentele de γ -radioliză sunt conduse la diferite temperaturi, maximul de absorbție al coloidului se deplasează spre lungimi de undă mai mari odată cu creșterea temperaturii, fapt ce sugerează creșterea dimensiunii particulelor coloidale odată cu creșterea temperaturii [96]. Explicația pentru această observație experimentală rezidă din creșterea vitezei de aglomerare odată cu creșterea temperaturii, în condițiile în care viteza reacției dintre permanganat și radicalii din sistem este practic independentă de temperatură.

II. 2. 2. 3. 2. Degradarea reductivă a $Mn(IV)$ coloidal

Agenții reducători a căror acțiune asupra $Mn(IV)$ coloidal a fost studiată în detaliu sunt: diferiți radicali organici produși prin puls-radioliză, γ -radioliză sau prin sonoliză, apa oxigenată, radicalul-ion superoxid și oxalatul.

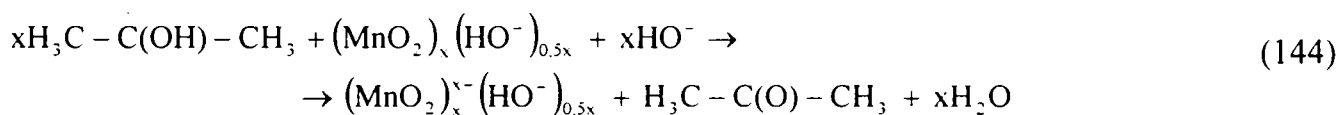
Reducerea MnO_2 cu radicalul 1-metil-1-hidroxieticil produs prin γ - respectiv prin pulsradializă

Lume-Pereira și colaboratorii săi [96] au constatat că în experimentele de γ -radioliză efectuate asupra unei soluții de $KMnO_4$, după prima etapă în care în paralel cu scăderea semnalului specific permanganatului se observă formarea MnO_2 coloidal, se înregistrează la timpi mai mari o scădere a absorbantei coloidului. Acest lucru a fost explicat prin reacția coloidului cu radicalul 1-metil-1-hidroxieticil prezent în sistem. Având în vedere formula: $(MnO_2)_x(HO^-)_{0,5x}$ propusă pentru coloid în urma observațiilor referitoare la creșterea nestoichiometrică a concentrației HO^- rezultat în reacția de formare a solului prin γ -radioliză, reacția dintre radical și coloid poate fi scrisă (la $pH = 10,6$):

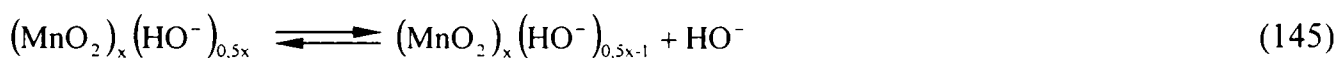


Teoretic, prin reducerea $Mn(IV)$ s-ar fi putut obține și $Mn(II)$, dar atât analiza spectrului produsului de reacție cât și faptul că la acidularea solului până la $pH = 9$, când încă nu precipită $Mn(OH)_2$, nu s-a putut pune în evidență prezența $Mn(II)$, au dus la concluzia că produsul este $Mn(III)$ coloidal.

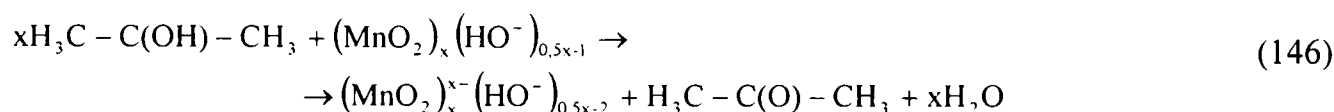
Dacă reducerea MnO_2 se face în cadrul unui experiment de puls-radioliză unde intensitatea radiației este mult mai mare și timpul de reacție mult mai mic ($\tau < 5$ secunde) decât în experimentele de γ -radioliză, variația conductivității în timpul procesului depinde de pH . Astfel, la $pH > 11,5$, conductivitatea scade în timpul procesului, lucru ce poate fi descris prin reacția:



în timp ce la $pH < 9,5$, ea practic rămâne constantă. Modulul variației conductivității corespunzătoare palierului este maxim și constant la $pH > 11,5$, minim și constant la $pH < 9,5$ și crește de la $pH = 9,5$ la $pH = 11,5$. Responsabil de această comportare diferită a coloidului la pH diferit este echilibrul ce se stabilește între speciile:

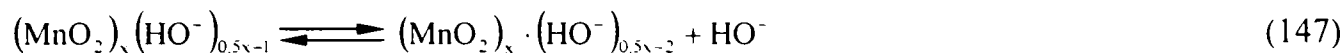


La pH mare ($pH > 11,5$), echilibrul fiind deplasat spre stânga, rezultă că în sistem domină $(MnO_2)_x(HO^-)_{0,5x}$ iar ionii HO^- necesari reacției (144) sunt luați din mediu astfel încât conductivitatea scade mult în timpul desfășurării reacției (modulul variației conductivității este maxim). La $pH < 9,5$ echilibrul (145) fiind deplasat spre dreapta, înseamnă că în sistem domină specia $(MnO_2)_x(HO^-)_{0,5x-1}$ iar ionii HO^- necesari pentru neutralizarea protonilor eliberați în timpul transferului de electroni de la radical spre coloid sunt preluați din coloid și ca urmare nu se produce o variație a conductivității mediului. În acest al doilea caz ($pH < 9,5$), reacția practic este:



Valoarea constantei de echilibru pentru reacția (145) este $K_a = 10^{-10.5}$ și corespunde pH-ului punctului de inflexiune al dependenței modulului înălțimii palierului conductivității ca funcție de pH.

Dacă se urmărește variația conductivității într-o fereastră de timp mai mare decât cea obișnuită pentru experimentele de puls-radioliză, se observă o scădere a conductivității și în mediu acid, modulul variației conductivității fiind cu atât mai mare cu cât pH-ul este mai mic. Acest fenomen poate fi explicat prin echilibrul:



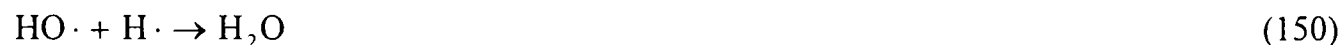
În paralel cu studiile efectuate în vederea elucidării mecanismului de reducere a MnO_2 coloidal s-a determinat și constanta de viteză pentru acest proces, o dată în condițiile specifice experimentelor de γ -radioliză când s-a obținut $k_{II} = 2,7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ și pe de altă parte în condițiile experimentelor de puls-radioliză când $k_{II} = 8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [96]. Dintre aceste două valori, mai corectă pare a fi a doua, pentru că în primul caz concentrația MnO_2 coloidal a fost cu aproximativ două ordine de mărime mai mică, condiții în care, ponderea reacțiilor dintre radicali este mai mare, ducând la valori afectate de erori negative pentru constanta de viteză a reacției dintre MnO_2 și radicali. Și în experimentele de puls-radioliză se obțin valori din ce în ce mai mici, atunci când se mărește intensitatea radiației, explicația fiind și în acest caz, creșterea ponderii reacțiilor dintre radicali.

Reducerea MnO_2 coloidal prin sonoliză

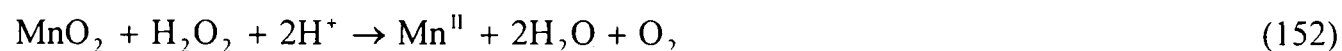
Mecanismul procesului de dizolvare reductivă a MnO_2 coloidal depinde de condițiile în care are loc sonoliza. Astfel, dacă unda sonoră interacționează cu un sistem ce conține numai coloidul, viteza de reducere a acestuia este de două ori mai mică decât dacă în sistem se găsește și *izo*-propanol [97]. Acest lucru se datorează faptului că în primul caz, radicalii primari ($\text{H}\cdot$ și $\text{HO}\cdot$) formați în timpul sonolizei:



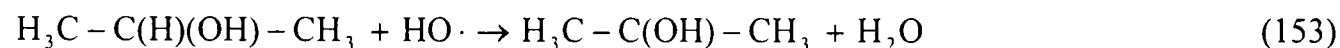
se recombina:

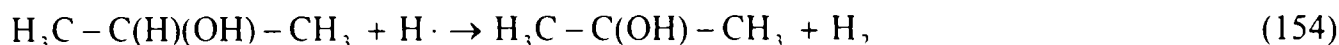


rolul de agent reducător fiind jucat de H_2O_2 :



în timp ce în al doilea caz (în prezența *izo*-propanolului), radicalii primari atacă alcoolul în poziția α , formând radicali secundari:





care la rândul lor reacționează cu coloidul:



Dacă în sistem sunt prezenți de exemplu alcoolii, ponderea reacțiilor dintre radicalii primari este neglijabilă, lucru ce rezultă din faptul că randamentul de reducere a coloidului nu scade odată cu scăderea de trei ori a concentrației coloidului [97].

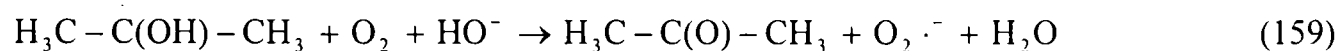
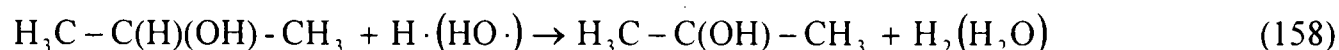
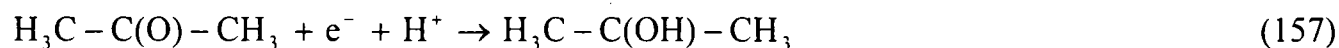
Practic, etapele ce se succed în timpul sonolizei unui sistem ce conține, alături de MnO_2 coloidal și un alcool, sunt: formarea, prin cavitație, a unor bule de gaz; homoliza moleculelor de apă (vapori) din interiorul bulelor de gaz, cu formarea radicalilor primari; adsorbția la interfața gaz-lichid a moleculelor de alcool; reacția dintre radicalii primari și moleculele de alcool adsorbite, cu formarea radicalilor secundari; trecerea radicalilor secundari în masa de lichid, fie prin difuziune fie prin amestecare, atunci când se produce implozia bulei de gaz și reacția dintre radicalii secundari și particulele coloidale.

Urmărind influența lungimii catenei alcoolilor asupra vitezei de reducere a coloidului, Sostarić și colaboratorii [97] au observat că în toate cazurile se atinge aceeași valoare limită pentru viteza de degradare a coloidului dar că concentrația de alcool la care se atinge acest palier scade cu creșterea lungimii catenei, deci practic cu creșterea hidrofobicității alcoolului. Dacă însă se reprezintă grafic dependența vitezei de degradare a coloidului, de funcția de exces interfacial: $\Gamma = C_{\text{interfață}} - C_{\text{soluție}} \cong C_{\text{interfață}}$, sau funcție de tensiunea superficială a alcoolilor, se obține o singură curbă, de unde rezultă că practic viteza de degradare a coloidului nu depinde de natura alcoolului ci de o proprietate termodinamică a acestuia.

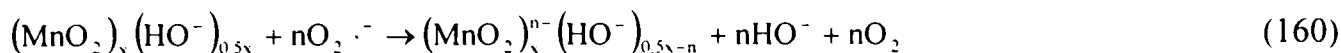
Reducerea Mn(IV) coloidal cu radicalul-ion superoxid ($\text{O}_2 \cdot^-$)

Baral și colaboratorii săi [98] au studiat reducerea Mn(IV) coloidal cu $\text{O}_2 \cdot^-$ în cadrul unor experimente de puls-radioliză. Practic s-a urmărit variația în timp a conductivității și a absorbanței la 380 nm, după un număr de pulsuri cuprins între 0 și 62. Pulsurile s-au aplicat în "tren", timpul dintre pulsuri fiind de 20 de secunde.

La aplicarea primului puls, în sistemul ce conține acetonă, *izo*-propanol și O_2 se formează $\text{O}_2 \cdot^-$, procesul global fiind însoțit de scăderea conductivității, lucru ce rezultă din reacțiile:



Dacă în sistem se găsește și Mn(IV) coloidal și se aplică un număr mic de pulsuri, se observă o scădere a absorbanței și o creștere a conductivității, observații ce pot fi explicate în principiu prin reacția:



Însă creșterea de conductivitate ce se înregistrează este mult mai mare decât scăderea absorbantei, fapt ce sugerează desfășurarea, în paralel cu reacția (160), a disocierii superoxidului:



Dacă se mărește numărul de pulsuri aplicate sistemului coloidal se observă că atât curba ce descrie evoluția conductivității cât și cea pentru absorbantă au formă de „S”, formă caracteristică proceselor autocatalitice. Explicația pentru acest lucru este următoarea succesiune de reacții:



La început (pentru un număr de pulsuri cuprinse între 33 și 42), determinantă de viteză este reacția (162) pentru că concentrația Mn(III) coloidal este mică, fapt ce atrage după sine o evoluție similară pentru absorbantă și conductivitate (creșterea conductivității se datorează în principal reacției (162) pentru că pe măsură ce are loc dizolvarea coloidului, trec în soluție și ionii HO⁻ adsorbiți pe acesta). Odată cu creșterea numărului de pulsuri, concentrația Mn(IV) de la suprafața coloidului scade, astfel încât la un moment dat determinantă de viteză devine reacția (163), ceea ce înseamnă că creșterea conductivității devine mai accentuată decât scăderea absorbantei. În plus, în sistem se formează H₂O₂, fapt ce indică desfășurarea reacției (161), reacție ce contribuie și ea la o creștere mai accentuată a conductivității.

Dacă numărul de pulsuri aplicate sistemului este cuprins între 50 și 62, se observă la început o creștere a absorbantei urmată de o degradare nu foarte pronunțată a coloidului. Creșterea inițială a absorbantei poate fi pusă pe seama reacției de adiție a O₂·⁻ la Mn(II), cu formarea MnO₂⁺ care este redus în continuare de O₂·⁻ la Mn(IV):



Reducerea Mn(IV) coloidal cu H₂O₂

În mediu acid, într-un sistem ce conține Mn(IV) coloidal și H₂O₂, are loc oxidarea H₂O₂ și reducerea Mn(IV). Dacă însă pH-ul din sistem devine alcalin, procesul care are loc este descompunerea H₂O₂, catalizată de Mn(IV) [98].

Și dacă se urmărește influența concentrației H₂O₂ adăugate la Mn(IV) coloidal, se constată un comportament diferențiat al sistemului. Astfel, la concentrații mici de H₂O₂ (de ordinul a 10⁻⁵ M), are loc oxidarea H₂O₂ și reducerea Mn(IV), gradul de reducere a Mn(IV) crescând odată cu creșterea concentrației H₂O₂. Dacă însă concentrația H₂O₂ devine mare (de ordinul a 10⁻³ M), practic se înregistrează numai descompunerea catalitică a H₂O₂.

Pentru o concentrație dată a coloidului și a H₂O₂ din sistem, la pH alcalin (pH = 10,6) se observă, într-o fereastră de timp de 2 secunde, o scădere sigmoidală a concentrației Mn(IV) coloidal, semn că procesul este autocatalitic.

Această formă a dependenței absorbantei {a concentrației Mn(IV) coloidal} de timp poate fi explicată prin succesiunea de reacții:

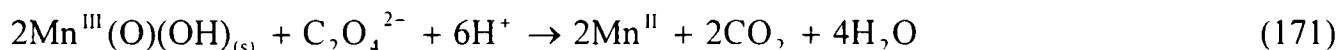


Dacă se mărește fereastra de timp la 200 de secunde, se constată o scădere bruscă a absorbantei în primele 50 de secunde urmată de o scădere foarte mică, însoțită de o degajare intensă de O_2 . Deci și în acest caz, la început are loc oxidarea H_2O_2 și reducerea $\text{Mn}(\text{IV})$ cu formarea unor centri activi {probabil $\text{Mn}(\text{III})$ } care ulterior favorizează descompunerea catalitică a H_2O_2 . Practic, în acest al doilea interval de timp, viteza de reducere a $\text{Mn}(\text{IV})$ cu H_2O_2 este egală cu viteza de oxidare a $\text{Mn}(\text{II})$ cu O_2 și cu H_2O_2 :

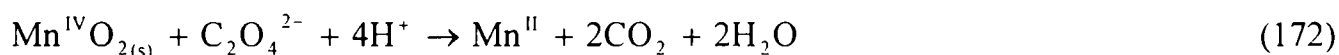


Dizolvarea reductivă a Mn(III, IV) coloidal cu oxalat

Urmărind evoluția sistemelor obținute prin amestecarea γ - MnOOH (manganita) respectiv a β - MnO_2 coloidal cu o soluție ce conține specii oxalice, Xyla și colaboratorii săi [99] au observat o creștere a concentrației $\text{Mn}(\text{II})$ și o scădere a concentrației speciilor oxalice în soluție precum și degajarea CO_2 . Studii cantitative au permis scrierea următoarelor reacții globale pentru procesele ce au loc în cele două sisteme:



respectiv:



Factorii ce influențează evoluția celor două procese sunt: lumina, concentrația totală a speciilor oxalice și pH-ul.

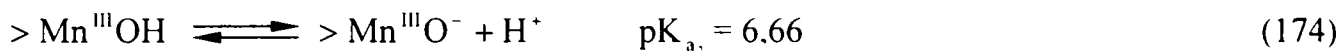
Practic, influența luminii în cazul acestor sisteme este destul de slabă, înregistrându-se o creștere cu 20% respectiv cu 100% a vitezei de reacție în prezența luminii, în cazul amestecurilor MnOOH respectiv MnO_2 cu specii oxalice [99]. Această concluzie contravine oarecum cu observația că diferite substanțe organice din natură pot juca rol de agenți reducători în raport cu $\text{Mn}(\text{III}, \text{IV})$, în prezența luminii. Explicația acestei aparente inadvertențe rezidă probabil în generarea în cazul anumitor substanțe organice, în prezența luminii, a unor donori secundari de electroni.

În ceea ce privește influența concentrației totale a speciilor oxalice asupra vitezei procesului de dizolvare reductivă a $\text{Mn}(\text{III}, \text{IV})$ coloidal, s-a constatat că, la concentrații mici ($0,05 \div 1$ mM, la $\text{pH} = 4$) se înregistrează o creștere accentuată a vitezei procesului, urmată practic de un palier la concentrații mari. Această observație sugerează faptul că, determinantă de viteză este adsorbția oxalatului pe suprafața coloidului [99].

pH-ul influențează viteza de reducere a $\text{Mn}(\text{III})$ și $\text{Mn}(\text{IV})$ coloidal prin efectul pe care îl are asupra distribuției speciilor oxalice cât și asupra naturii suprafeței oxidului.

Pornind de la faptul că Andreozzi și colaboratorii săi [100] explică dizolvarea reductivă a Mn(IV) coloidal prin reducerea centrilor de Mn(III) adsorbit pe suprafața coloidului, rezultă că practic, în acest context, importanță prezintă dependența naturii Mn(III) de pH.

Echilibrele ce se stabilesc între formele de Mn(III), coloidal sau adsorbit pe MnO₂, și constantele intrinsece de echilibru sunt [99]:



Din faptul că oxalatul {pK_{a2} = 4,27 [100]} este specia ce se adsoarbe pe suprafața coloidului, rezultă că procesul de adsorbție este favorizat atunci când la suprafața solidului domină forma [$> \text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH}_2)^+$], adică în mediu acid.

pH-ul începând cu care se înregistrează o creștere bruscă a vitezei de reducere a Mn(III) este așa numitul pH de sarcină nulă: pH_{ZPC} (pH of zero point of charge), pH la care practic ponderile celor două forme încărcate electric: [$> \text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH}_2)^+$], și [$> \text{Mn}^{\text{III}}\text{O}^-$] sunt egale [100].

Valoarea pH_{ZPC} pentru MnOOH, găsită experimental este pH_{ZPC} = 5,6 [100] iar cea teoretică este: $\text{pH}_{\text{ZPC}} = \frac{5,72 + 6,66}{2} = 6,19$ [99].

Mecanismul propus de Andreozzi și colaboratorii săi pentru dizolvarea reductivă a Mn(III) și Mn(IV) coloidal în prezența speciilor oxalice implică: formarea unor centri activi de Mn(III) la suprafața Mn(IV) coloidal, stabilirea echilibrului între diferite forme de Mn(III), adsorbția oxalatului pe [$> \text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH}_2)^+$], reducerea Mn(III) în paralel cu oxidarea oxalatului și desorbția $> \text{Mn}^{\text{II}}$ format [100].

Xyla și colaboratorii săi [99] admit că și Mn(IV) coloidal ca atare poate fi redus de oxalat, măsurătorile cinetice arătând însă că viteza de reducere a Mn(IV) coloidal este mai mică decât cea a Mn(III) coloidal. Acest lucru a fost pus pe seama valorilor pH-urilor de sarcină nulă (pH_{ZPC}), care în cazul MnO₂ este cuprins între 2 și 4 în timp ce la MnOOH este aproximativ 6, ceea ce înseamnă că în cazul MnO₂ abia la pH în jur de 3, ponderea speciilor încărcate pozitiv devine 50% din totalul speciilor încărcate electric, în timp ce în cazul MnOOH acest lucru se întâmplă deja la un pH de aproximativ 6.

Andreozzi și colaboratorii săi au studiat un sistem ce conține O₃, alături de MnO₂ coloidal și de speciile oxalice, caz în care a putut fi identificat rolul catalitic jucat de Mn(III) adsorbit pe coloid, asupra reacției de ozonizare a speciilor oxalice [100, 101]. Tot Andreozzi și colaboratorii săi au observat și efectul catalitic al Mn(II) [102] respectiv al Mn(IV) aflat la limita de solubilitate (cataliză omogenă) [100] asupra ozonizării speciilor oxalice. Ca urmare se poate vorbi de noi metode de potențare a efectului ozonului asupra unor substanțe organice refractare la ozonizare, prin adăugarea în sistem a manganului la diferite stări de oxidare.

II. 2. 3. Oxalatocomplecșii Mn(III, IV)

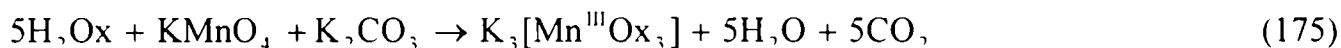
Oxalatocomplecșii Mn(III, IV) sunt niște compuși cu o instabilitate foarte accentuată ce se manifestă prin oxidarea oxalatului și reducerea Mn(III, IV). Consecințe ale acestei instabilități sunt dificultățile de obținere în stare pură și de caracterizare a acestor compuși.

În cele ce urmează sunt prezentate câteva metode de obținere și separare a unor oxalatocomplecși ai Mn(III, IV), caracteristicile compușilor obținuți precum și mecanismele prin care diferiți autori explică degradarea anumitor oxalatocomplecși.

II. 2. 3. 1. Metode de obținere

Obținerea $[Mn^{III}Ox_3]^{3-}$ respectiv a $Mn^{III}(HOx)_3$

Cartledge și Ericks [103] au obținut $K_3[Mn^{III}Ox_3] \cdot 3H_2O$ în baza următoarei reacții:



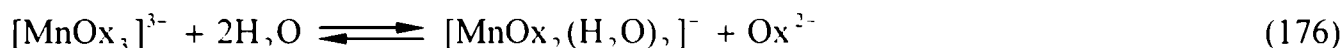
care însă a fost condusă în două etape. În prima etapă se amestecă întreaga cantitate de acid oxalic, adusă în soluție, cu 4/5 din cantitatea de $KMnO_4$, asigurându-se astfel reducerea MnO_4^- la Mn(II). Temperatura la care se desfășoară această etapă este de 70÷80°C. Soluția obținută se răcește la 0°C și se amestecă în continuare cu K_2CO_3 și $KMnO_4$ rămas. În aceste condiții se obține o soluție vișinie. Dacă după filtrarea acestei soluții se adaugă în filtrat o soluție concentrată de alcool, din sistem se separă cristale vișinii, atribuite trioxalomanganiatului de potasiu trihidrat [103, 104]. Prin dizolvarea acestor cristale într-o cantitate mică de apă se formează o soluție vișinie, atribuită anionului $[Mn^{III}Ox_3]^{3-}$.

Lidwell și Bell [105] au obținut o soluție maronie prin dizolvarea cristalelor vișinii de $K_3[Mn^{III}Ox_3] \cdot 3H_2O$ în mediu acid și au atribuit această culoare compusului neutru $Mn^{III}(HOx)_3$. De asemenea ei au observat că viteza de reducere a Mn(III) în paralel cu oxidarea oxalatului este mai mare în mediu acid decât în mediu neutru, dar și faptul că viteza de descompunere a speciei obținute prin dizolvarea cristalelor de $K_3[Mn^{III}Ox_3] \cdot 3H_2O$ în mediu acid este egală cu viteza de descompunere a speciei obținute prin amestecarea Mn(II) cu Mn(VII) și cu acid oxalic, în mediu acid.

Obținerea $[Mn^{III}Ox_2(H_2O)_2]^-$

La amestecarea unei soluții concentrate de $[Mn^{III}Ox_3]^{3-}$, obținută prin dizolvarea cristalelor vișinii de $K_3[Mn^{III}Ox_3] \cdot 3H_2O$ cu o soluție diluată de acid sulfuric, la 0°C, se obține o soluție galbenă. În urma adăugării de alcool, din soluție se separă niște cristale verzi de $K[MnOx_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ [103]. Practic, Cartledge și Ericks au pus la punct mai multe metode de obținere a potasiu dioxalatodiaquomanganiatului trihidratat și în cadrul studiilor efectuate au obținut în condiții similare, atât cristale verzi cât și cristale galbene, pe care le-au atribuit izomerilor cis și trans [103, 104]. Prin dizolvarea în apă a ambelor tipuri de cristale se obține o soluție galbenă ce prezintă același spectru de absorbție indiferent de culoarea cristalelor dizolvate. Se estimează că ponderea izomerului "cis" în soluție este de ~80% iar cea a formei "trans", 20%.

Din observația că dacă la o soluție vișinie de trioxalomanganiat se adaugă acid, se obține o soluție galbenă, coroborată cu cea conform căreia dacă la o soluție galbenă de dioxalatodiaquomanganiat se adaugă o soluție de oxalat, se obține o culoare vișinie, rezultă că între cele două specii se poate scrie echilibrul:

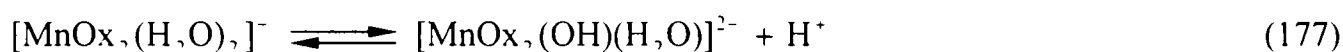


pentru care Cartledge și Ericks [106] au determinat, prin metoda spectrofotometrică, o constantă termodinamică de echilibru, valabilă la 0°C: $K = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Din observația că valoarea acestei constante practic nu se schimbă atunci când gradul de diluție crește, rezultă că $[\text{MnOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ nu prezintă tendința de a ceda încă un oxalat.

Ipozeza că soluția galbenă obținută prin acidularea soluției de $[\text{MnOx}_3]^{3-}$ ar putea fi $[\text{MnOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, este susținută și de regula conform căreia, prin înlocuirea unui anion dintr-un ion complex cu apă, lungimea de undă a maximumului de absorbție din vizibil se deplasează spre valori mai mici {pentru $[\text{MnOx}_3]^{3-}$, $\lambda = 520 \text{ nm}$ iar pentru $[\text{MnOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $\lambda = 450 \text{ nm}$ } [106].

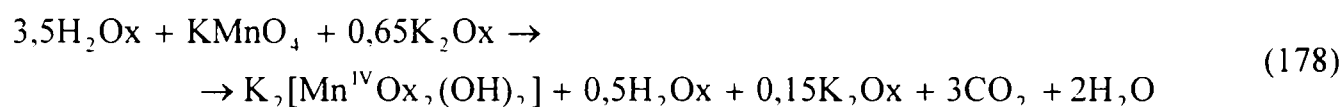
Obținerea $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

Cartledge și Ericks [103] au observat că la dizolvarea în apă a dioxalatodiaquomanganatului de potasiu anhidru, pH-ul soluției scade, fapt atribuit echilibrului:



Obținerea $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ox}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cartledge și Ericks [107] au obținut, în urma amestecării în fază apoasă, la 0°C, de acid oxalic, KMnO_4 și K_2Ox în proporțiile date de reacția:



niște cristale de culoare măslinie, atribuite $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{Ox})_2(\text{OH})_2]$. Ca și oxalatocomplecșii Mn(III), și acest oxalatocomplex al Mn(IV) este foarte sensibil la căldură și lumină.

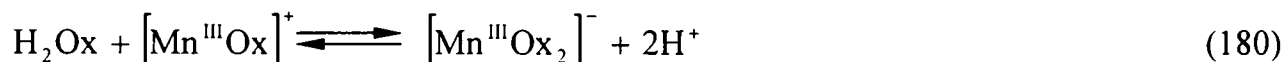
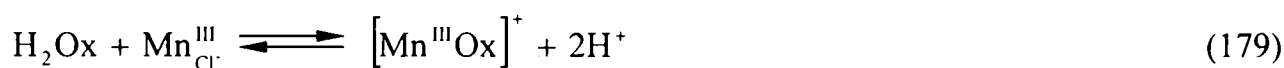
II. 2. 3. 2. Degradarea oxalatocomplecșilor Mn(III)

Mecanismul Taube

Încercând să explice rolul de catalizator jucat de Mn(III) în reacția de oxidare a oxalatului cu clorul [108] respectiv cu bromul [109], Taube elaborează un mecanism a cărui cheie o constituie descompunerea unui complex al Mn(III) cu oxalatul, complex pe care Taube îl postulează a fi $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$.

Mecanismul propus în cazul reacției dintre clor și oxalat [108], în prezența Mn(III) implică mai multe etape și anume:

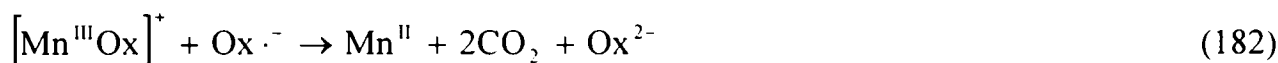
1) formarea complecșilor Mn(III)-oxalat:



2) descompunerea complexului $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$:



3) regenerarea catalizatorului:



4) distrugerea catalizatorului:



Acest mecanism explică de ce culoarea specifică a Mn(III) persistă aproximativ 20 de minute într-un sistem ce conține Mn(III), speciile oxalice și clor, în timp ce în absența clorului, această culoare dispare foarte repede.

Folosind rezultatele aferente acestor experimente, Taube a determinat valoarea constantei de viteză pentru reacția de descompunere a $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$.

Într-un studiu ulterior [110], Taube își propune să verifice care din complexii Mn(III) cu oxalatul este răspunzător de reducerea manganului concomitent cu oxidarea oxalatului. Pentru aceasta, pleacă de la un sistem în care concentrația oxalatului este mai mare decât în sistemul pe care a studiat oxidarea oxalatului cu clor. Această creștere a concentrației oxalatului poate fi realizată atât prin creșterea pH-ului cât și prin creșterea concentrației totale a speciilor oxalice din sistem. În condițiile create, Taube consideră că în sistem coexistă mono-, di- și trioxalatomanganiat și că fiecare din aceste trei specii se descompune cu formarea Mn(II) și a CO_2 .

Reacțiile ce au loc într-un asemenea sistem sunt:



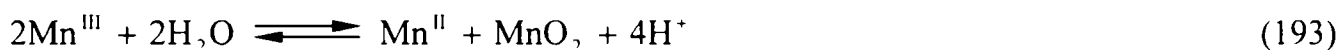


Valorile constantelor de viteză: $k_1 = 11,8 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0,046 \text{ min}^{-1}$ și $k_3 = 0,0205 \text{ min}^{-1}$ [110], confirmă ipoteza inițială a lui Taube că specia prin a cărei descompunere se produce reducerea Mn(III) și oxidarea oxalatului este $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$.

Mecanismul propus de Launer

Pentru a putea urmări cinetica reducerii Mn(III) în mediu de oxalat, Launer a pus la punct o instalație ce permite măsurarea creșterii presiunii din sistem, creștere atribuită formării CO_2 în urma oxidării oxalatului [111].

Datorită rolului important pe care îl joacă natura complexilor în acest sistem, s-a stabilit în prealabil care este specia predominantă din sistem. Pentru aceasta au fost folosite amestecuri acide, ce conțineau aceeași concentrație de Mn(II) și concentrații variabile de oxalat, amestecuri la care s-a adăugat soluție acidă de permanganat. Pentru rapoarte Mn(III) : oxalat mai mari decât 1 : 2, se obține MnO_2 (precipitat) datorită faptului că pentru concentrații mari de Mn(III), echilibrul:



este deplasat spre dreapta, în timp ce pentru rapoarte mai mici de 1 : 2 se formează soluții vișinii, atribuite complexului $[\text{MnOx}_2]^-$ [111].

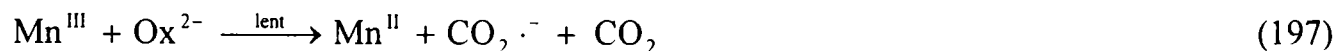
Lucrând pe sisteme formate din Mn(III) și oxalat în mediu acid, sisteme obținute prin adăugarea unei soluții acide de permanganat de potasiu la o soluție acidă de oxalat de potasiu și de sulfat de Mn(II), Launer a observat că viteza de reacție este direct proporțională cu concentrația $[\text{MnOx}_2]^-$, invers proporțională cu concentrația oxalatului și depinde de concentrația protonilor numai în măsura în care proporția relativă a oxalatului depinde de aceasta (o creștere cu 200% a concentrației protonilor duce la o creștere cu 1÷2 % a vitezei de reacție). Deci, expresia vitezei de reacție este [111]:

$$-\frac{d[\text{Mn}^{\text{III}}]}{dt} = k \cdot \frac{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2^-]}{[\text{Ox}^{2-}]} \quad (194)$$

Dacă însă se lucrează cu un sistem în care concentrația Mn(III) nu este determinată de concentrația oxalatului ci, de exemplu, de cea a fluorurii (sistem în care concentrația Mn(III) trebuie să fie mai mare decât cea a oxalatului), expresia vitezei de reacție devine:

$$-\frac{d[\text{Mn}^{\text{III}}]}{dt} = k \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}] \cdot [\text{Ox}^{2-}] \quad (195)$$

Din acest experiment, Launer a tras concluzia că practic Mn(III) necomplexat reacționează cu oxalatul liber. Cu alte cuvinte, expresia (195) se obține admitând următorul mecanism [111]:





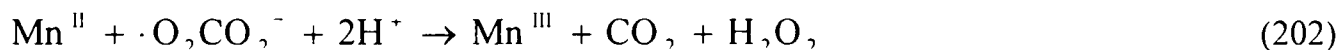
Dacă se înlocuiește expresia constantei de echilibru a reacției (196):

$$K = \frac{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2^-]}{[\text{Mn}^{\text{III}}] \cdot [\text{Ox}^{2-}]^2} \quad (199)$$

în relația ce descrie scăderea concentrației Mn(III) în timp ca urmare a desfășurării etapei lente {reacția (197)} se obține:

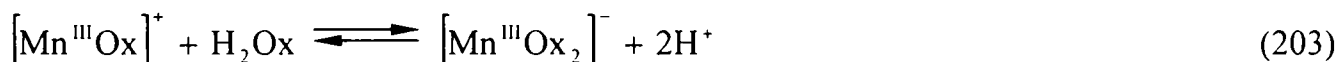
$$-\frac{d[\text{Mn}^{\text{III}}]}{dt} = k \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}] \cdot [\text{Ox}^{2-}] = k \cdot \frac{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2^-]}{K \cdot [\text{Ox}^{2-}]} = k' \cdot \frac{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2^-]}{[\text{Ox}^{2-}]} \quad (200)$$

Efectuând experimente în care bioxidul de carbon din faza gazoasă este îndepărtat pe măsură ce se formează, Launer a observat că presiunea din sistem scade în timp, lucru explicat prin absorbția în faza lichidă a oxigenului din faza gazoasă. De aici a apărut ideea de a compara sisteme ce conțin O₂ (s-a lucrat pe sisteme saturate cu aer respectiv cu O₂) cu unul lipsit de O₂. În primul tip de sistem (cu O₂) culoarea vișinie persistă mai multă vreme, cantitatea de CO₂ generat este mai mare și a fost pusă în evidență prezența H₂O₂. Aceste deosebiri pot fi explicate printr-un mecanism ce include, alături de reacțiile (196), (197) și (198), și următoarele două [112]:



Modelul lui Duke

Duke [113] pleacă de la ideea că între complexii Mn(III) cu oxalatul, cei mai stabili sunt: [Mn^{III}Ox]⁺ și [Mn^{III}Ox₂]⁻ și de la ipoteza că ambele specii suferă o descompunere monomoleculară, însoțită de reducerea Mn(III) și de oxidarea oxalatului. Între cele două specii se poate scrie echilibrul:



Viteza de reducere a Mn(III) din sistem este dată de expresia:

$$-\frac{d[\text{Mn}^{\text{III}}]_{\text{total}}}{dt} = k_1 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2^-] + k_2 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}^+] \quad (204)$$

Dacă în relația de mai sus se exprimă concentrațiile complexiilor ca funcție de concentrația totală a Mn(III) din sistem (folosind expresia constantei de echilibru pentru reacția (203) și faptul că concentrația totală a Mn(III) din sistem este dată de suma concentrațiilor complexiilor mono- și dioxalatomanganic), se obține relația:

$$-\frac{d[\text{Mn}^{\text{III}}]_{\text{total}}}{dt} = \left[\frac{k_1 \cdot K \cdot [\text{H}_2\text{Ox}] + k_2 \cdot [\text{H}^+]^2}{K \cdot [\text{H}_2\text{Ox}] + [\text{H}^+]^2} \right] \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}]_{\text{total}} = k_{\text{obs}} \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}]_{\text{total}} \quad (205)$$

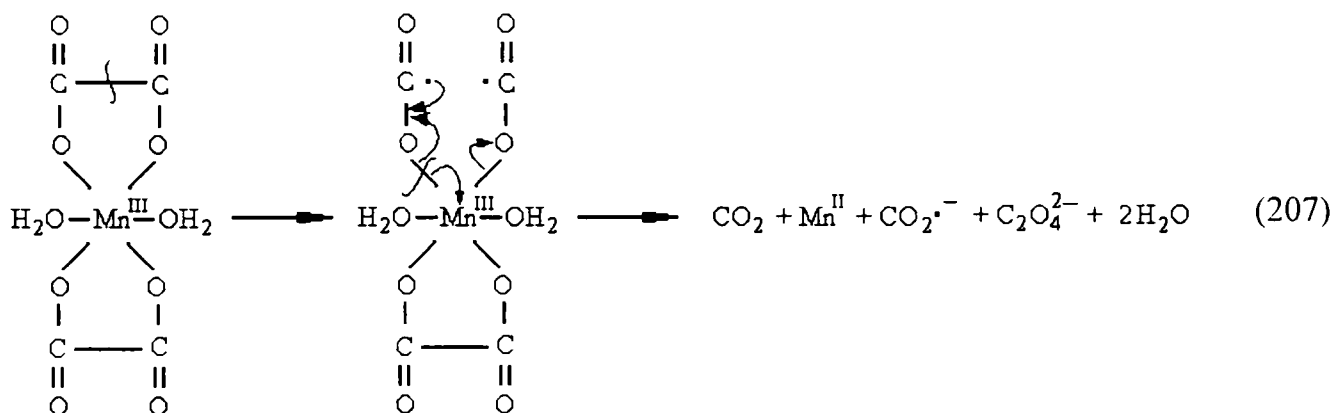
Din prelucrarea datelor experimentale însă, Duke a obținut o dependență liniară între k_{obs} și inversul concentrației acidului, lucru ce se obține dacă se admite că valoarea constantei de echilibru, K , este mare:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + \frac{k_2 \cdot [\text{H}^+]^2}{K \cdot [\text{H}_2\text{Ox}]} \quad (206)$$

Din raționamentele mai sus prezentate, Duke trage concluzia că specia ce se descompune monomolecular este $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2]^-$.

Valoarea energiei de activare pentru reacția de descompunere a $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2]^-$ este de $\sim 105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cu $105 \div 167 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mai mică decât energia implicată în ruperea legăturilor C-C din acidul oxalic, de unde rezultă că coordonarea a determinat micșorarea energiei de activare.

O schemă posibilă de desfășurare a reacției de descompunere este dată mai jos:



Ipoteza lui Lidwell și Bell

Reprezentând evoluția în timp a puterii oxidante a unor amestecuri ce conțin Mn(III) și oxalat în rapoarte variabile, Lidwell și Bell [105] au observat o scădere bruscă la început urmată de una foarte lină. Etapa rapidă, descrisă de prima parte a curbei, este atribuită reacției dintre Mn(III) și oxalatul liber iar etapa lentă, corespunzătoare celei de-a doua părți a curbei, este pusă pe seama descompunerii unui complex al Mn(III) cu oxalatul.

Rapoartele dintre concentrațiile Mn(III) și cele ale oxalatului din sistem, în punctele în care se produce trecerea de la reacția rapidă la cea lentă (modificarea de pantă) sunt considerate de Lidwell și Bell a fi raportul dintre Mn(III) și oxalat în complexul a cărei descompunere este răspunzătoare de scăderea lentă a puterii oxidante a amestecurilor. Pornind de la faptul că acest raport este 1 : 3 dar și de la observațiile că în mediu acid culoarea soluției este galbenă și în mediu neutru, roșie, și că viteza de descompunere în mediu acid este mai mare decât în mediu neutru, Lidwell și Bell au tras concluzia că este vorba de doi complecși cărora le-au atribuit formulele: $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HOx})_3]$ respectiv $[\text{MnOx}_3]^{3-}$.

Ipoteza Bradley și Van Praagh

Bradley și Van Praagh [114] abordează problema reducerii Mn(III) cu oxalat ca parte a unui studiu mai amplu, referitor la reducerea Mn(VII) cu acidul oxalic. Astfel, dacă se amestecă două soluții acide, una de permanganat cu una de acid oxalic și se măsoară variația în timp a puterii oxidante a soluției (prin titrarea cu $S_2O_3^{2-}$ a I_2 rezultat din reacția manganului aflat la diferite stări de oxidare, cu I^-) se obține o succesiune de reacții caracterizate prin viteze diferite și prin formarea unor intermediari. Prima etapă o constituie reacția foarte lentă dintre Mn(VII) și acidul oxalic, însoțită de formarea unei cantități mici de Mn(II). Culoarea soluției în timpul acestei etape este cea a permanganatului. Când cantitatea de Mn(II) formată este suficient de mare, acesta reacționează din ce în ce mai repede cu Mn(VII), cu formarea, la început a unei soluții vișinii și apoi a unei suspensii brune. Viteza de scădere a puterii oxidante atinge un maxim staționar atunci când în sistem persistă suspensia maronie. Culoarea vișinie este atribuită solului de MnO_2 iar cea brună, precipitatului de MnO_2 . Scăderea ulterioară a puterii oxidante este explicată prin reacția dintre MnO_2 și acidul oxalic, ce are loc cu formarea unei soluții galbene, atribuite unui complex al Mn(III) cu oxalatul, $[Mn^{III}Ox_2]^-$, și apoi, reducerii Mn(III) cu acidul oxalic, cu formarea Mn(II).

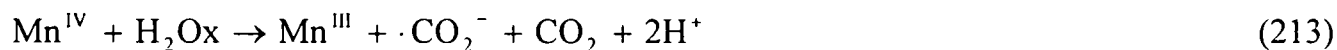
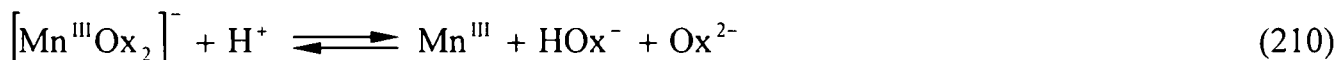
În cadrul studiului referitor la reducerea Mn(III) concomitent cu oxidarea oxalatului, Bradley și Van Praagh stabilesc directă proporționalitate dintre viteza de reacție și concentrația complexului:

$$-\frac{d[Mn^{III}]}{dt} = k \cdot [Mn^{III}Ox_2]^- \quad (208)$$

precum și dependența constantei de viteză de concentrația protonilor (directă proporționalitate) și de concentrația oxalatului (inversă proporționalitate):

$$k = [H^+] \cdot \left\{ \frac{A}{[H_2Ox]} + B \right\} \quad (209)$$

Aceste observații experimentale sunt susținute de mecanismul prezentat mai jos, mecanism în care un rol important îl are reacția dintre Mn(III) liber și acidul oxalic {oarecum similar cu mecanismul propus de Launer [111], unde Mn(III) liber reacționează cu oxalatul} dar și reacția de disproporționare redox a Mn(III) și reducerea Mn(IV) cu acidul oxalic:



Scrind expresiile vitezelor de reducere a Mn(III) și Mn(IV):

$$\frac{d[\text{Mn}^{\text{III}}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2^-] \cdot [\text{H}^+] + k_3 \cdot [\text{Mn}^{\text{IV}}] \cdot [\text{H}_2\text{Ox}] - k_2 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}]^2 - k_4 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{Ox}] \quad (215)$$

$$\frac{d[\text{Mn}^{\text{IV}}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}]^2 - k_3 \cdot [\text{Mn}^{\text{IV}}] \cdot [\text{H}_2\text{Ox}] \quad (216)$$

și punând condiția ca concentrațiile Mn(III) și Mn(IV) să fie constante (condiția de stare staționară), se obține:

$$[\text{Mn}^{\text{III}}]^2 = \frac{k_1 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{k_4 \cdot [\text{H}_2\text{Ox}]} \quad (217)$$

$$[\text{Mn}^{\text{IV}}] = \frac{k_2 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}]^2}{k_3 \cdot [\text{H}_2\text{Ox}]} \quad (218)$$

Dacă se scrie în continuare expresia vitezei de reducere a puterii oxidante a sistemului (R):

$$R = k_3 \cdot [\text{Mn}^{\text{IV}}] \cdot [\text{H}_2\text{Ox}] + k_4 \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{Ox}] \quad (219)$$

în care dacă se înlocuiesc [Mn(III)] și [Mn(IV)] din relațiile (217) și (218) se obține:

$$R = [\text{H}^+] \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2^-] \cdot \left\{ k_1 + \frac{k_1 \cdot k_2}{k_4} \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{Ox}]} \right\} \quad (220)$$

adică o relație ce este în concordanță cu cea găsită experimental.

II. 2. 4. Manganul în natură

Formele sub care manganul se găsește cel mai frecvent în natură sunt MnO_2 și MnCO_3 [60].

În apele naturale, manganul se găsește cu precădere sub formă de hidr(oxizi) ai Mn(III) și ai Mn(IV), de Mn(II) aquatat, MnS și Mn(OH)_2 [99]. Principalele surse de mangan, în cazul apelor mărilor și oceanelor, le constituie: vulcanismul [60], sursele externe (afluenții cu conținut mare de mangan) [99] și eroziunea [60]. De asemenea au fost găsite conglomerate cu mase în jurul a 1 kilogram, ce conțin aproximativ 20% mangan și 20% fer, alături de care se mai găsesc, în concentrații mult mai mici, și alte metale ca: Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} etc. [60]. Aceste conglomerate se formează în jurul unui nucleu alcătuit din lut și schelete ale organismelor marine, pe care se depun hidr(oxizi) ai Mn(III, IV) și ai Fe(III). Ioni metalici ca cei amintiți mai sus se pot fixa în aceste conglomerate fie prin schimb ionic fie prin adsorbție.

Un aspect interesant și important al chimiei manganului aquatic îl constituie, așa cum s-a arătat și mai sus, adsorbția diferiților impurificatori din apă, atunci când se produce oxidarea Mn(II) însoțită de hidroliza și de precipitarea produșilor de oxidare, respectiv trecerea în soluție a acestor impurificatori, atunci când are loc dizolvarea reductivă a hidr(oxizilor) Mn(III, IV) [99]. De asemenea interesante sunt constatările referitoare la forma de oxidare a manganului în apele lacurilor respectiv ale mărilor și oceanelor. Astfel, în apa lacurilor a fost pusă în evidență prezența Mn(III) sub formă de $\gamma\text{-MnOOH}$, rezultat se pare din reacția Mn(II) cu oxigenul dizolvat, când se formează ca și intermediar $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ [99]. În schimb, în stratul fotic al apei mărilor și oceanelor au fost găsite concentrații relativ mari de Mn(II), fapt pus pe seama reducerii fotochimice a Mn(III, IV) în prezența, de exemplu, a acizilor fulvici [99].

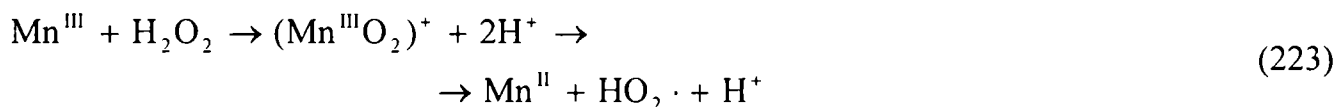
În atmosfera terestră, manganul joacă un rol important în chimia sulfului și ca urmare în formarea ploilor acide [86]. De asemenea s-a observat influența pe care o are Mn(II) în reducerea caracterului oxidant al atmosferei, ca urmare a efectului catalitic exercitat asupra reacției dintre O_3 și H_2O . Acest lucru se explică prin următoarea succesiune de reacții [86]:



$$k = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k \geq 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



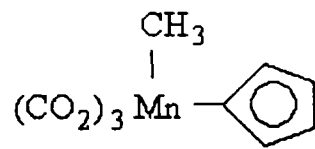
$$k = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k \cong 10^6 \div 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Din constantele de viteză ale reacțiilor de mai sus rezultă că practic, importanță prezintă oxidarea Mn(II) cu O_3 și reducerea Mn(IV) format cu H_2O_2 .

În contextul rolului jucat de Mn(II) în chimia Atmosferei, o importanță mare o prezintă creșterea emisiunilor de mangan ca urmare a înlocuirii, în Canada și S.U.A., a tetraetilplumbului cu Metil ciclopentadienil Mangan Tricarboxil (MMT):



(225)

ca adaos la benzină, pentru creșterea C.O. a acesteia [86].

	Pagina
III. Metode și tehnici experimentale.....	67
1 Metode de analiză.....	69
2 Actinometria.....	75
2.1 Dispozitive și lămpi folosite în experimentele de descompunere fotochimică a ozonului în soluții apoase.....	75
2.2 Determinarea intensității radiațiilor.....	80
2.2.1 Generalități.....	80
2.2.2 Aspecte teoretice legate de actinometrie.....	81
2.2.3 Substanțe folosite ca și actinometre.....	83
2.2.3.1 Actinometria cu <i>tris</i> -ferioxalatul de potasiu, $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$..	83
2.2.3.2 Actinometria cu uridină.....	86
2.2.4 Metode de calculare a randamentului cuantic pentru procesul de descompunere fotochimică a O_3 în soluții apoase.....	88
2.2.4.1 Calcularea randamentului cuantic de descompunere fotochimică a ozonului în soluții apoase, Φ_{O_3} , folosind relația corespunzătoare absorbției oarecare.....	88
2.2.4.2 Calcularea randamentului cuantic de descompunere fotochimică a O_3 în soluții apoase, Φ_{O_3} , prin convertirea timpilor corespunzători absorbției oarecari în timpi de absorbție totală.....	90
2.2.4.3 Calcularea randamentului cuantic de descompunere fotochimică a O_3 în soluții apoase, în cazul folosirii actinometrului manufacturier de la M.P.I. din Muelheim an der Ruhr.....	91
2.3 Metode cinetice.....	95
2.3.1 Determinarea constantei de viteză cu ajutorul tehnicii stopped-flow..	95
2.3.2 Metoda competiției.....	99

	Page
III. Experimental Methods and Techniques.....	67
1 Analytical methods.....	69
2 Actinometry.....	75
2.1 Devices and lamps used in experiments of O ₃ photochemical decay in aqueous solutions.....	75
2.2 Set up of radiation intensity.....	80
2.2.1 General aspects.....	80
2.2.2 Theoretical aspects with respect to actinometry.....	81
2.2.3 Compounds used as actinometers.....	83
2.2.3.1 Actinometry by using potassium <i>tris</i> -ferrioxalate, K ₃ [Fe ^{III} (C ₂ O ₄) ₃]·3H ₂ O.....	83
2.2.3.2 Actinometry by using uridine.....	86
2.2.4 Calculation of quantum yield for O ₃ photochemical decay in aqueous solutions.....	88
2.2.4.1 Calculation of quantum yield for O ₃ photochemical decay in aqueous solutions, Φ_{O_3} , by using the corresponding relation for any absorption.....	88
2.2.4.2 Calculation of quantum yield for O ₃ photochemical decay in aqueous solutions, Φ_{O_3} , by converting times for the any absorption into total absorption.....	90
2.2.4.3 Calculation of quantum yield for O ₃ photochemical decay in aqueous solutions when the M.P.I. of Muelheim an der Ruhr actinometer was used.....	91
2.3 Kinetic methods.....	95
2.3.1 Determination of rate constant by using stopped-flow technique.....	95
2.3.2 Determination of rate constant by using competition method.....	99

III. 1. Metode de analiză

1) Prepararea soluțiilor de O₃. Determinarea concentrației O₃ din soluții apoase

Prepararea soluțiilor apoase de O₃ s-a realizat prin barbotarea unui flux de oxigen ozonizat în apă de tip Millipore (apă demineralizată prin schimb ionic și trecută apoi peste un filtru în vederea îndepărtării prin adsorbție a impurităților neionice).

Amestecul de O₃ și O₂ s-a obținut prin trecerea unui flux de O₂ (4.0 de la firma Messer-Griesheim) prin tubul de descărcare electrică al unui ozonizator. S-au folosit două generatoare de ozon: unul de tip SWO-70 al firmei Wedeco din Germania și al doilea, de tip Philoz 04 al firmei Philaqua din Gladbeck, Germania. Pentru a evita supraîncălzirea tubului de descărcare electrică trebuie asigurată răcirea acestuia în timpul aplicării tensiunii. În cazul primului tip de ozonizator, răcirea se face cu apă iar în al doilea caz, cu aer (cu un ventilator).

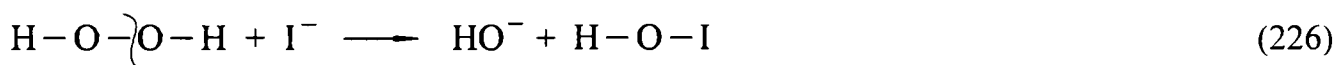
Având în vedere instabilitatea foarte mare a O₃ în soluții apoase, prelevarea și analizarea soluțiilor de ozon precum și amestecarea acestora cu soluțiile substratului se fac într-o succesiune rapidă.

Pentru ca valoarea determinată experimental pentru concentrația O₃ să fie cât mai corectă, analiza soluției de O₃ se face de două ori: puțin înainte respectiv imediat după amestecarea cu soluția substratului, valoarea folosită ulterior în calcule fiind media aritmetică a rezultatelor celor două determinări.

Determinarea concentrației O₃ s-a făcut spectrofotometric, folosind coeficientul molar de absorbție indicat de Forni: $\epsilon_{260} = 3300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [11].

2) Determinarea cantitativă a H₂O₂ cu I⁻ activată cu molibdat (metoda Allen)

Iodura reacționează cu H₂O₂ respectiv cu peroxizii în două etape succesive, fiecare dintre ele fiind un proces ce are loc prin transferul a doi electroni [115]:



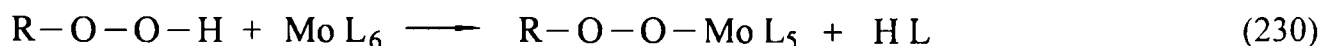
Iodul format este în echilibru cu I₃⁻:



În condițiile în care echilibrul (229) este complet deplasat spre dreapta, lucru realizabil prin folosirea unui mare exces de I⁻, concentrația I₃⁻ format este o măsură a H₂O₂ consumate. Ionul I₃⁻ prezintă un maxim de absorbție la 350 nm, lungime de undă la care coeficientul molar de absorbție este $\epsilon_{350} = 25500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [116].

Metoda iodometrică, în forma prezentată mai sus, nu poate fi folosită la determinarea cantitativă a H₂O₂ și nici a majorității peroxizilor organici datorită vitezelor mici de reacție a acestor substanțe cu I⁻. În cazul H₂O₂, formarea I₃⁻ este caracterizată printr-o constantă de viteză, $k_{II} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [115].

Dacă însă se introduce în sistem și molibdat, viteza de reacție crește în cazul majorității peroxizilor de tip R-O-O-H, ca urmare a activării legăturii peroxidice printr-o reacție de tipul [116, 117]:



În cazul peroxizilor de tipul R-O-O-R', de regulă nu mai este posibilă o reacție ca cea de mai sus, motiv pentru care în asemenea cazuri, în general, efectul catalitic al molibdatului nu se face simțit. O excepție de la această regulă este reacția dintre peroxidul format în sistemul *tert*-butanol + O₃: (HO)(H₃C)₂CCH₂OOCH₂C(CH₃)₂(OH), care probabil că se leagă de molibden prin gruparea -OH, când vecinătatea dintre gruparea hidroxil și cea peroxidică asigură activarea acesteia din urmă [117, 118].

În cazul reacției dintre H₂O₂ și I⁻, efectul catalitic al molibdatului se manifestă printr-o creștere a constantei de viteză cu aproximativ trei ordine de mărime, de la 1,8·10⁻³ M⁻¹·s⁻¹ [115] la 2,1 M⁻¹·s⁻¹ [48].

Reactivi necesari:

Reactiv Allen's A: 1g NaOH + 33g KI + 0,1g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·H₂O, se aduc la 500 mL cu apă distilată;

Reactiv Allen's B: 10 g hidrogenftalat de potasiu, se aduc la 500 mL cu apă distilată.

Mod de lucru

Într-o cuvă de 1 cm se introduc succesiv, amestecând scurt și energic după adăugarea fiecărei componente: 1 mL reactiv Allen's A, 1 mL Allen's B și 1 mL probă (soluție apoasă). Se citește absorbanta soluției obținute, la 350 nm ($\epsilon_{350} = 25500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), în raport cu o probă oarbă preparată similar cu proba propriu-zisă.

3) Determinarea cantitativă a radicalilor HO·

În cadrul acestui studiu, determinarea cantităților de radicali HO· formați s-a făcut prin două metode, ambele indirecte și anume metoda cu *tert*-butanol și cea cu dimetilsulfoxid.

a) Determinarea cantitativă a radicalilor HO· cu *tert*-butanol

Această metodă are la bază reacția rapidă $\{k_{11} = 6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [119]\}$ dintre radicalii HO· și *tert*-butanol, reacție în urma căreia se formează formaldehidă care ulterior se determină fie spectrofotometric, prin metoda Hantzsch [120, 121], fie prin HPLC, prin metoda cu dinitrofenilhidrazină [122, 123].

Randamentul de formare a formaldehidei, raportat la radicalii HO· consumați (care de fapt sunt egali cu radicalii HO· din sistem) variază între 25 și 30%, funcție de natura sistemului [115]. Prima valoare, 25%, a fost obținută în sistemele în care radicalii HO· se obțin prin puls-radioliză sau prin γ -radioliză (sisteme radiolitice) iar a doua valoare, 30%, s-a obținut în sistemele în care radicalii HO· iau naștere în urma descompunerii O₃ sau a reacției O₃ cu diferite substraturi (sisteme ozonolitice). Această creștere a randamentului de formare a formaldehidei odată cu trecerea de la sisteme radiolitice (în absența O₂) la cele ozonolitice se datorează reacțiilor cu O₂ și cu O₃ din sistem, a radicalilor rezultați în urma oxidării *tert*-butanolului de către radicalii HO· [78, 115].

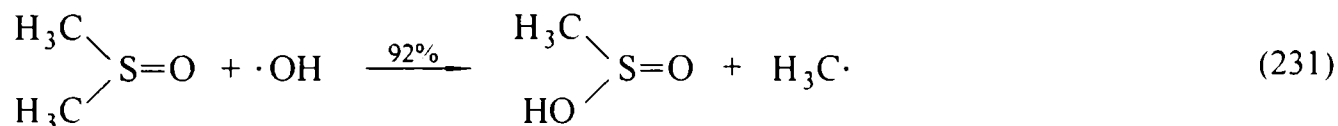
Ansamblul de reacții ce stau la baza acestei metode de analiză precum și constantele de viteză aferente, fac subiectul paragrafului destinat discuțiilor referitoare la descompunerea fotochimică a O₃, din cadrul părții experimentale.

Mod de lucru

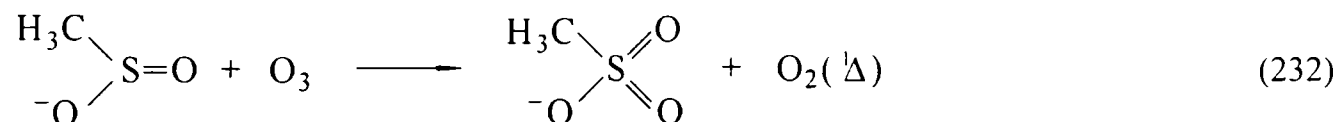
În cinci vase de reacție se introduc câte 5 mL de soluție ce conține 2·10⁻² M *tert*-butanol, alături de substratul în urma reacției căruia cu O₃ se așteaptă să se obțină radicali HO·. La cele 5 probe se adaugă 0, 1, 2, 3 respectiv 4 mL de apă distilată și apoi 5, 4, 3, 2 respectiv 1 mL soluție proaspăt preparată de ozon de concentrație cunoscută. Dacă în urma reacției dintre substratul în cauză și O₃ se formează radicali HO·, aceștia reacționează foarte rapid, pe măsura formării lor, cu *tert*-butanolul, astfel încât în sistem se acumulează formaldehidă, care urmează să fie analizată în continuare.

b) Determinarea cantitativă a radicalilor HO· prin metoda cu dimetilsulfoxid (DMSO)

La baza acestei metode de analiză stă reacția dintre radicalii HO· și DMSO, în urma căreia se formează, cu un randament de 92%, acidul metilsulfonic (metil sulfonic acid, MSA) [124]:



Faptul că metilsulfinatul reacționează în continuare rapid cu O₃ {k_{II} = 2·10⁶ M⁻¹·s⁻¹ [125]}, printr-o reacție de transfer de oxigen, cu formarea anionului metilsulfonat:



nu ridică probleme pentru că concentrațiile ambelor specii pot fi determinate prin cromatografie de ioni, picurile caracteristice succedându-se la un interval rezonabil de timp. Ținând seama de cele prezentate mai sus rezultă că pentru stabilirea randamentului de formare a radicalilor HO· trebuie avute în vedere atât randamentul de oxidare a DMSO cu radicalii HO· cât și randamentele de formare ale metilsulfinatului respectiv metilsulfonatului.

Datorită faptului că DMSO reacționează și direct cu ozonul, cu o constantă de viteză k_{II} = 8,2 M⁻¹·s⁻¹ [115], nu este recomandabilă folosirea sa ca și scavenger, ci doar în scopuri analitice.

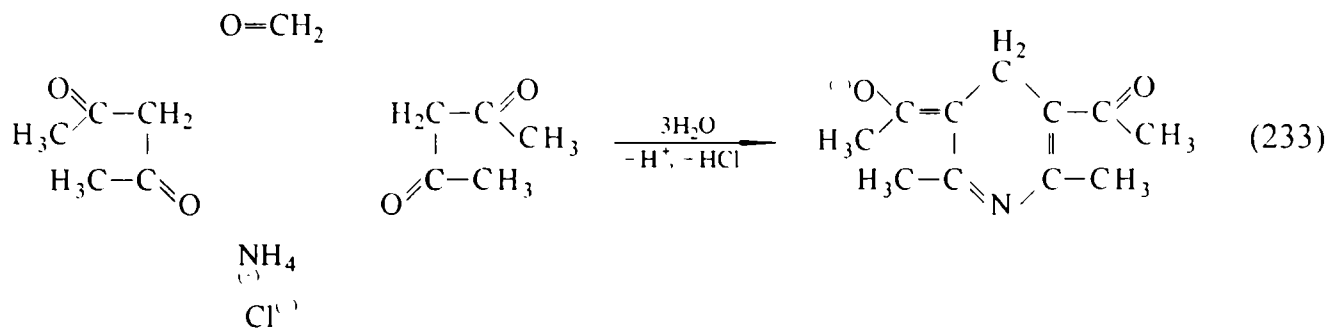
Mod de lucru

În cinci vase de reacție se introduc câte 5 mL de soluție ce conține 10⁻¹ M DMSO alături de substratul pentru a cărei reacție cu O₃ se dorește stabilirea randamentului de formare a HO·. La aceste soluții se adaugă 0, 1, 2, 3 respectiv 4 mL de apă distilată și apoi 5, 4, 3, 2 respectiv 1 mL de soluție proaspăt preparată de O₃, de concentrație cunoscută. Soluțiile obținute sunt analizate prin cromatografie de ioni. Coloana folosită este una pentru anioni, A14, eluentul: un amestec de NaHCO₃ 0,45 mM și Na₂CO₃ 0,425 mM iar debitul fixat pentru alimentarea coloanei este 1 mL·min⁻¹. În aceste condiții, picul pentru metilsulfinat apare la 4,8÷4,9 minute și cel pentru metilsulfonat, la 5,5÷5,6 minute.

Prin reprezentarea grafică a concentrațiilor metilsulfinatului respectiv a metilsulfonatului ca funcție de concentrația ozonului din cele cinci sisteme, se obțin drepte din a căror pante se calculează randamentele de formare a celor doi acizi în raport cu ozonul reacționat. Pentru a calcula în continuare randamentele de formare a radicalilor HO· în raport cu O₃ reacționat trebuie ținut seama de faptul că 1 mol de acid metilsulfonic se formează în urma reacției unui mol de acid metilsulfonic cu un mol de O₃, precum și de faptul că randamentul reacției dintre DMSO și radicalii HO· este 92%.

4) Determinarea cantitativă a formaldehidei prin metoda Hantzsch (metoda cu acetilacetonă)

Această metodă se bazează pe formarea unui compus de culoare galbenă, ce prezintă un maxim de absorbție la 412 nm, în urma reacției dintre formaldehidă, acetilacetonă și ionul amoniu. Reacția care are loc este [120, 121]:



Întrucât viteza cu care are loc această reacție la temperatura camerei este foarte mică, se lucrează la temperaturi mai mari, până la temperatura de fierbere a apei (se lucrează pe baie de apă) când timpii necesari formării culorii scad corespunzător [120].

Surse de eroare

Din rândul alchidelor alifatică, numai acetaldehida reacționează similar cu formaldehida în condițiile date, în acest caz însă, compusul format prezintă un maxim de absorbție la 388 nm [120, 121].

S-a stabilit că o serie de compuși carbonilici cum ar fi: acetona, cloralul, furfurotul, glucoza și glicina nu deranjează analiza [120].

Erori negative se înregistrează în cazul în care în sistem sunt prezente amine care pot duce la o scădere a intensității culorii cu 4÷20%, respectiv agenți de oxidare puternici ce degradează produsul de reacție colorat [120].

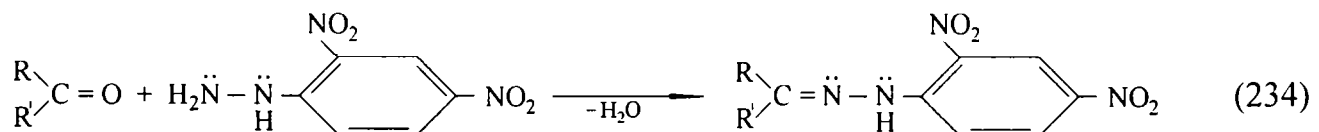
Reactivul folosit este: reactivul Hantzsch: 25 g $\text{H}_3\text{CCOONH}_4$ + 3 mL acid acetic glacial și 0,2 mL acetilacetona se aduc la 100 mL cu apă distilată. Această soluție este stabilă, la temperatura camerei, timp de o săptămână [120].

Mod de lucru

Într-o eprubetă cu șlif se introduce un volum v , cuprins între 1 și 5 mL de probă (soluție apoasă) ce conține între 10 și 50 μg de formaldehidă. În continuare se adaugă un volum $v' = (10 - v)$ mL de apă distilată și 2 mL de reactiv Hantzsch. Amestecul se încălzește la întuneric, timp de 3 minute pe o baie de apă la 100°C sau 30 de minute la 50°C sau 50 de minute la 37°C [120]. După răcirea forțată a soluției până la temperatura camerei și completarea volumului până la 15 mL cu apă distilată, se măsoară absorbanta la 412 nm. Citirea se face față de o probă oarbă prelucrată și ea în modul prezentat mai sus. Coeficientul molar de absorbție al produsului de condensare (galben) este $\epsilon_{412} = 7700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [121].

5) Determinarea cantitativă a formaldehidei, acetaldehidei și a 2-metil-2-hidroxiopropanalului prin derivatizare cu 2,4-dinitrofenilhidrazina și analizarea prin HPLC

Principial, această metodă se bazează pe reacțiile compușilor carbonilici cu 2,4-dinitrofenilhidrazina [122, 123]:



și determinarea 2,4-dinitrofenilhidrazonelor formate, prin HPLC.

Reactanții necesari sunt:

reactant I: 30 mg 2,4- dinitrofenilhidrazină dizolvate în 25 mL acetonitril.

reactant II: soluție 0,1 M HClO₄ în acetonitril.

Mod de lucru

Într-un vas de reacție de 5 mL se amestecă 1,7 mL de probă (soluție apoasă) cu 0,2 mL de reactiv I și cu 0,1 mL de reactiv II. Amestecul obținut se ține timp de 45 minute la întuneric, după care se injectează în cromatograf. Eluentul folosit este un amestec 1:1 (v:v) acetonitril - apă, debitul de alimentare este 1 mL·min⁻¹ iar coloana este de tip ZORBAX XDB – C1P, cu diametrul de 45 mm și lungimea de 15 cm.

În tabelul 9 sunt prezentați timpii de retenție pentru hidrazonatele formate precum și lungimile de undă la care acestea prezintă maxime de absorbție.

Prelucrarea cromatogramelor s-a făcut cu programul D-6500 DAD System Manager, elaborat de firma Merck din Darmstadt (Germania).

Tabelul 9. Timpii de retenție, τ , și lungimile de undă corespunzătoare maximelor de absorbție, λ , ce caracterizează 2,4-dinitrofenilhidrazonatele formate prin condensarea 2,4-dinitrofenilhidrazinei cu formaldehida, acetaldehida și cu 2-metil-2-hidroxiopropanalul.

H ₂ C = O		H ₃ C – CH = O		(HO)(H ₃ C) ₂ C HC = O	
τ [min]	λ [nm]	τ [min]	λ [nm]	τ [min]	λ [nm]
5,75÷5,77	353	6,87÷6,89	362	4,47÷4,49	362

6) Determinarea cantitativă a acizilor formic, acetic și 2-metil-2-hidroxiopropionic

Acești acizi au fost determinați sub forma anionilor lor, prin cromatografie de ioni. Coloana folosită este una de tip AS 9 HC iar eluentul, o soluție 0,45 mM Na₂CO₃. Timpii de retenție obținuți pentru cei trei acizi, în condițiile în care debitul eluentului este de 1 mL·min⁻¹, sunt prezentați în tabelul 10.

Prelucrarea cromatogramelor s-a făcut cu programul Colachrom, elaborat în cadrul Institutului pentru Studiarea Cărbunelui (M.P.I.) din Muelheim an der Ruhr.

Tabelul 10. Timpii de retenție ai anionilor acizilor formic, acetic și 2-metil-2-hidroxiopropionic în cazul folosirii unei coloane de tip AS 9 HC, a unei soluții 0,45 mM de Na₂CO₃ ca și eluent și a unui debit de alimentare a coloanei de 1 mL·min⁻¹.

Anionul ⇒	(HO)(H ₃ C) ₂ C COO ⁻	H ₃ C COO ⁻	HCOO ⁻
Timpul de retenție, τ [min] ⇒	9,72	10,66	13,30

7) Determinarea acidității

Stabilirea acidității respectiv a concentrației ionilor de hidroniu s-a făcut prin pH-metrie. Ca și electrod s-a folosit unul de sticlă combinat, de tip GK 2401 B, produs de Radiometer Copenhagen (Danemarca). Etalonarea electrodului s-a făcut cu soluții tampon produse de firma Merck A.G. din Darmstadt (Germania). În intervalul de pH cuprins între 4 și 8 s-au folosit tamponate fosfatice iar pentru domeniul 8÷10, soluții tampon pe bază de borat.

Tabelul 11. Aparate folosite în cadrul părții experimentale și câteva caracteristici ale lor.

Aparat	Tipul aparatului / firma producătoare	Caracteristici
Generatoare de ozon	SWO - 70 / Wedeco Herford (Germania)	- alimentare cu O ₂ 4.0 (Messer-Griesheim, Germania) - răcire cu apă
	Philoz 04 / Philaqua Gladbeck (Germania)	- alimentare cu O ₂ 4.0 (Messer-Griesheim, Germania) - răcire cu aer
pH-metru	PHM 82 / Radiometer Copenhagen (Danemarca)	- electrod de sticlă combinat tip GK 2401B al firmei Radiometer Copenhagen (Danemarca)
Conductometru	CDM 3 / Radiometer Copenhagen (Danemarca)	
Spectrofotometere	Lambda 16 / Perkin Elmer	- cu două fascicole - cu rețea de difracție
	Tidas 16 / J&M Analytische Mess- und Regeltechnik Aalen (Germania)	- cu un fascicol - cu Diode Array Detektor
Actinometre	actinometru manufacturier construit la Institutul de Chimie a Radiațiilor din cadrul Institutului Max Planck din Muelheim an der Ruhr	- sursa de radiații: lampă de mercur de presiune mare
	dispozitiv experimental construit la M.P.I. din Muelheim an der Ruhr	- sursa de radiații: lampă de mercur de presiune mică, tip Heraeus Sterisol NH 30 / 89
H P L C	Merck - Hitacki format din: - Intelligent Pump L-6200A; - Diode Array Detector L-4500	- coloană folosită - ZORBAX XΔB-C18 (pentru determinarea aldehidelor)
I C	Dionex DX-100 Dionex 2010i	- coloane folosite - AS 9 HC (pentru anionii: formiat, acetat, 2-metil-2-hidroxiopropionat) - A 14 (pentru anionii metilsulfinați și metilsulfonați)
Măsurători cinetice prin tehnica stopped-flow	Biologic SFM-3 / J&M Analytische Mess- und Regeltechnik Aalen (Germania)	- detector: spectrofotometru Tidas 16 / J&M Mess- und Regeltechnik Aalen (Germania)

8) Determinarea conductivității

Măsurătorile de conductivitate au fost făcute cu un aparat tip CDM 3 al firmei Radiometer Copenhagen (Danemarca). Constanta celulei de conductivitate s-a determinat cu o soluție 10⁻⁴ M de HCl, folosindu-se următoarele valori pentru conductibilitatea echivalentă, la 18°C, a H⁺ respectiv Cl⁻: 314 și 65,5 Ω⁻¹·cm².

III. 2. Actinometria

III. 2. 1. Dispozitive și lămpi folosite în experimentele de descompunere fotochimică a ozonului în soluții apoase

În vederea realizării unui studiu cât mai complet asupra procesului de descompunere fotochimică a O_3 în soluții apoase, s-a folosit un actinometru a cărei sursă de radiație este o lampă de mercur la presiune înaltă și un dispozitiv a cărui componentă centrală este o lampă de mercur la presiune joasă.

Spectrele de emisie ale celor două tipuri de lămpi sunt prezentate în figurile 4 respectiv 5:

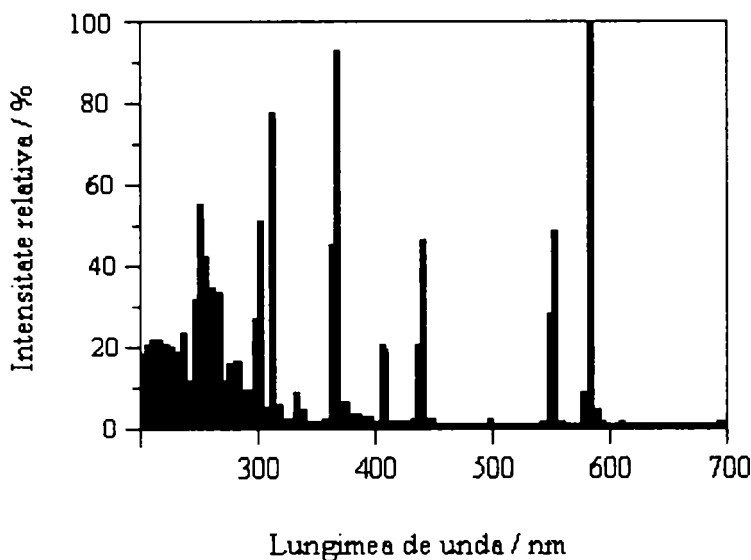


Figura 4. Spectrul de emisie al unei lămpi de mercur de înaltă presiune [126].

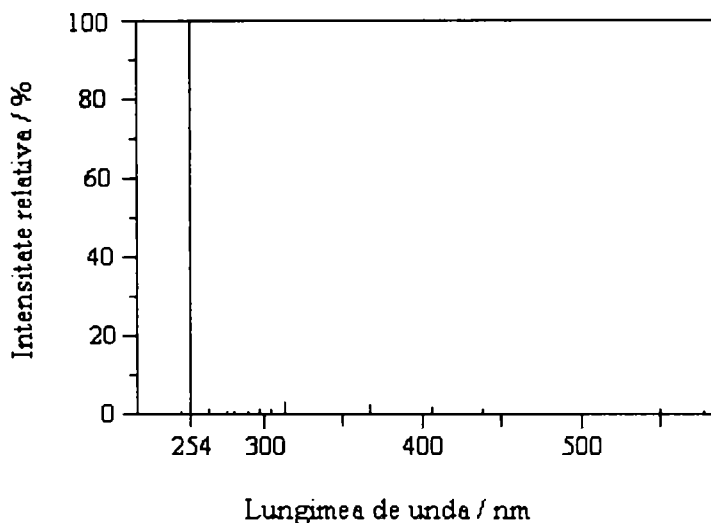


Figura 5. Spectrul de emisie al unei lămpi de mercur la presiune mică [126].

iar în tabelul 12 sunt indicate pozițiile liniilor din spectre, intensitățile radiațiilor emise, intensitățile relative ale liniilor din spectre (I_λ / I_{\max} , raportul dintre intensitatea radiației la o

lungime de undă dată și intensitatea radiației corespunzătoare liniei celei mai intense) respectiv ponderea intensității emise la lungimile de undă respective din totalul intensității radiațiilor emise de lampă ($I_{\lambda} / I_{\text{tot}}$). Trebuie precizat că dacă pentru un anumit tip de lampă (la presiune joasă, medie sau înaltă) pozițiile liniilor se păstrează, acest lucru nu este valabil și pentru ceilalți trei parametri și ca urmare, valorile indicate în tabel sunt orientative, ele depinzând de caracteristicile constructive ale lămpii. Deși în mod uzual se folosesc termenii de lampă de mercur la presiune medie $\{P \sim 10^2 \div 10^4 \text{ mmHg [127]}\}$ respectiv înaltă $\{P > 2 \cdot 10^4 \text{ mmHg [127]}\}$, practic nu se poate face o delimitare între ele. În plus, nici intensitățile liniilor emise de aceste două tipuri de lămpi nu diferă prea mult.

Tabelul 12. Pozițiile liniilor din spectrele de emisie ale unei lămpi de mercur la presiune joasă respectiv înaltă precum și valori orientative pentru intensitățile radiațiilor emise, pentru intensitățile relative ($I_{\lambda} / I_{\text{max}}$, raportul dintre intensitatea radiației la o lungime de undă dată și intensitatea radiației corespunzătoare liniei celei mai intense) și pentru ponderea intensității emise la lungimile de undă respective din totalul intensității radiațiilor emise de lampă în intervalul 240÷600 nm ($I_{\lambda} / I_{\text{tot}}$) [127, 128].

Lungimea de undă, λ [nm]	Lampă de mercur la presiune joasă {lampă de imersie TNN 15 / 32 15 W (Hanau)}			Lampă de mercur de înaltă presiune {lampă de imersie TQ 150 150 W (Hanau)}		
	Intensitatea [Einstein·h ⁻¹]	$\frac{I_{\lambda}}{I_{\text{max}}}$	$\frac{I_{\lambda}}{I_{\text{tot}}}$	Intensitatea [Einstein·h ⁻¹]	$\frac{I_{\lambda}}{I_{\text{max}}}$	$\frac{I_{\lambda}}{I_{\text{tot}}}$
577÷579	0,52	0,5	0,1	108	87	21,6
546,1	1,57	1,6	2,9	105	89	21
435,8	0,86	1,1	1,6	57,6	61	11,5
404,5÷407,8	1,17	1,6	2,2	37	42	7,4
365,0÷366,3	1,45	2,2	2,7	79	100	16
334,1	0,06	0,1	0,11	5,75	8	1,1
312,6÷313,2	1,58	2,8	3,0	40,5	60	7,7
302,2÷302,8	0,22	0,4	0,4	19,6	30	3,8
296,7	0,32	0,6	0,6	10,9	17	2,2
289,4	0,05	0,1	0,1	4,4	7	0,9
280,4	0,05	0,1	0,1	4,8	8	1,0
275,3	0,05	0,1	0,1	1,2	2	0,2
265,2÷265,5	0,8	0,9	0,43	8,15	14	1,6
253,7	45,6	100	85,2	19,8	36	3,9
248,2	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,09	$4,8 \cdot 10^{-4}$	9	0,1

Observație: în plus față de lungimile de undă indicate în tabel, lămpile de mercur de presiune medie și înaltă pot prezenta linii și la 222,4; 232,0; 236,0; 238,0; 240,0; 257,1; 270,0; 1014,0; 1128,7 și 1367,3 nm [128].

Linia de la 253,7 nm – caracteristică lămpii de mercur de joasă presiune (Figura 5 și tabelul 12), scade mult în intensitate odată cu trecerea la lămpile de mercur de presiune medie și înaltă. Motivul îl constituie faptul că la presiune medie sau înaltă are loc, funcție de presiunea respectiv temperatura din lampă, reabsorbția în proporție mai mică sau mai mare a acestei radiații. Datorită faptului că lămpile de mercur la presiune medie și mare prezintă linii atât în imediata vecinătate stângă cât și în cea dreaptă a lungimii de undă de 253,7 nm, în spectrele ce nu au o rezoluție foarte bună, nu se observă dispariția acestei linii.

Actinometrul manufacturier de la Institutul Max Planck pentru Chimia Radiațiilor de la Muelheim an der Ruhr. Schema de principiu a acestui aparat [129] este descrisă în figura 6. Întrucât sursa de radiații a acestui actinometru este una policromatică (o lampă cu vapori de mercur la presiune înaltă), iar în cadrul experimentelor este reclamată o radiație monocromatică, între sursă și probă se intercalează un monocromator care în acest caz este o rețea de difracție. Radiația monocromatică astfel obținută ajunge la o plăcuță de quartz ce permite trecerea a aproximativ 95% din fascicolul incident, restul de aproximativ 5% fiind reflectat. Fascicolul transmis (~95% din fascicolul inițial) trece succesiv printr-o cuvă ce conține probă și printr-o cuvă cu soluție de rodamină B ($3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ în etilenglicol), în timp ce fascicolul reflectat trece numai printr-o cuvă cu soluție de rodamină B. Motivul pentru care se folosește rodamina B este proprietatea acesteia de a absorbi radiație dintr-un domeniu de lungimi de undă cuprins între 220 și 590 nm și de a o transforma în radiație de fluorescență, centrată la 600 nm, lungime de undă la care funcționează multe fotoelemente.

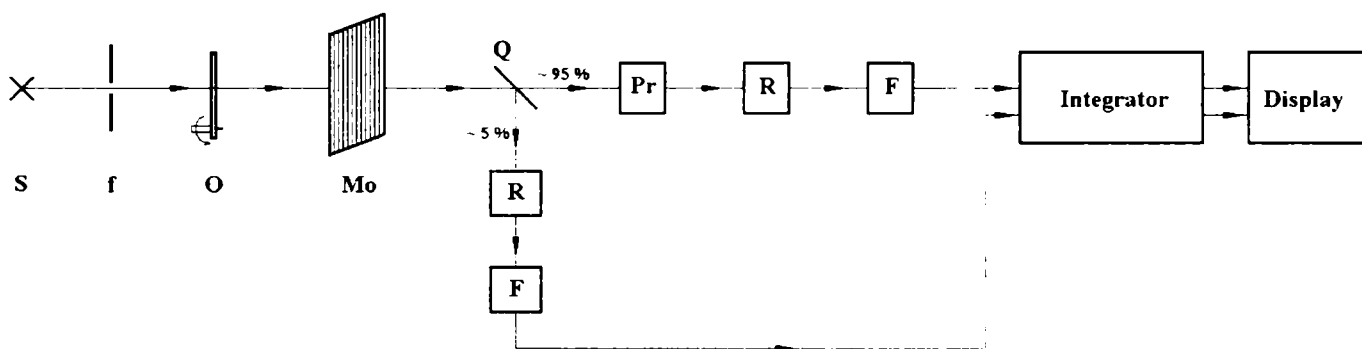


Figura 6. Schema de principiu a actinometrului manufacturier de la Institutul Max Planck pentru Chimia Radiațiilor din Muelheim an der Ruhr. Cu ajutorul acestui aparat s-au determinat randamentele cuantice, Φ , pentru descompunerea fotochimică a O_3 la lungimile de undă de: 248; 265; 270; 280; 290 și 300 nm.

Legendă:

- S - sursa de radiații, o lampă cu vapori de mercur la presiune mare;
- f - fantă;
- O - obturator;
- Mo - monocromator;
- Q - plăcuță de quartz;
- Pr - lăcăș termostatat pentru probă (cuvă de 1 cm);
- R - lăcăș pentru cuve ce conțin rodamină B ($3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ în etilenglicol);
- F - fotocelule cu siliciu

Principiul de funcționare a detectorului actinometrului se bazează pe măsurarea fluxului incident (care este proporțional cu fluxul reflectat de plăcuța de quartz) și a celui transmis de probă. De fapt se măsoară mărimi electrice proporționale cu cele două fluxuri și se efectuează diferența dintre aceste mărimi electrice. Pe display-ul actinometrului se afișează o mărime, "counts", proporțională cu numărul de cuante absorbite în condiții de absorbție totală. Convertirea parametrului afișat pe display în fotoni absorbiți de probă, adică etalonarea aparatului, se face cu ajutorul actinometriei.

Acestui tip de actinometru i se poate prescrie, la început, numărul de "counts" pe care să le aplice probei. Deci după începerea iradierii probei ca urmare a înlăturării obturatorului din dreptul fantei, blocul electronic al actinometrului efectuează scăderea semnalelor electrice proporționale cu fluxul radiației ce intră în probă și cu cel ce părăsește proba și apoi integrează aceste diferențe. Tot blocul electronic este cel care compară mărimea prescrisă cu cea rezultată în urma integrării și comandă închiderea fantei în momentul în care cele două mărimi devin egale.

Ca urmare a faptului că lampa de mercur de presiune înaltă din actinometrul descris mai sus nu emite la 253,7 nm și datorită faptului că această lungime de undă este foarte aproape de maximul de absorbție al ozonului ($\lambda = 260$ nm), experimentele efectuate cu actinometrul mai sus prezentat au fost completate cu experimente în care sursa de radiație a fost o lampă de mercur de presiune joasă, a cărei linie cea mai intensă este chiar cea de 253,7 nm. În practică s-a folosit o lampă de tip Heraeus Sterisol NN 30 / 89 care prezintă o caracteristică foarte importantă pentru sistemul în discuție și anume absența liniei de la 185 nm, linie care ar duce la fotoliza *tert*-butanolului.

Dispozitivul manufacturier de la Institutul Max Planck pentru Chimia Radiațiilor de la Muelheim an der Ruhr, prezentat în figura 7, asigură condiții optime de funcționare și utilizare a lămpii. După cum se vede și din figură, acest dispozitiv asigură: agitarea și termostatarea probei; ventilarea incintei în care se găsește lampa, lucru ce duce la prelungirea timpului de funcționare a acesteia; varierea intensității radiației incidente prin modificarea pozițiilor relative ale sursei și probei precum și prescrierea timpului de iradiere a probei, după expirarea căruia fanta este închisă automat de obturator.

După cum se observă din spectrul de emisie al lămpii de mercur la presiune mică, aceasta prezintă în afara liniei de la 254 nm și o serie de alte linii de intensitate mult mai mică. Având în vedere faptul că acest dispozitiv (Figura 7) nu este prevăzut cu un monocromator, rezultă că dacă se folosește pentru măsurarea intensității radiației emise la 254 nm un actinometru sensibil la radiația vizibilă (ferioxalatul de potasiu suferă procesul de degradare fotochimică în intervalul 250-400 nm), atunci determinarea intensității radiației UV trebuie făcută indirect. Astfel se determină intensitatea radiației vizibile respectiv a radiației totale emise de lampă, prin efectuarea unor măsurători actinometrice în prezența respectiv absența unei plăcuțe de sticlă (care absoarbe radiația UV, deci practic radiația emisă la 254 nm). Făcând diferența dintre cele două intensități obținute, rezultă intensitatea radiației emise la 254 nm. De regulă, intensitatea acestei radiații reprezintă ~90 % din totalul radiației emise de lampă.

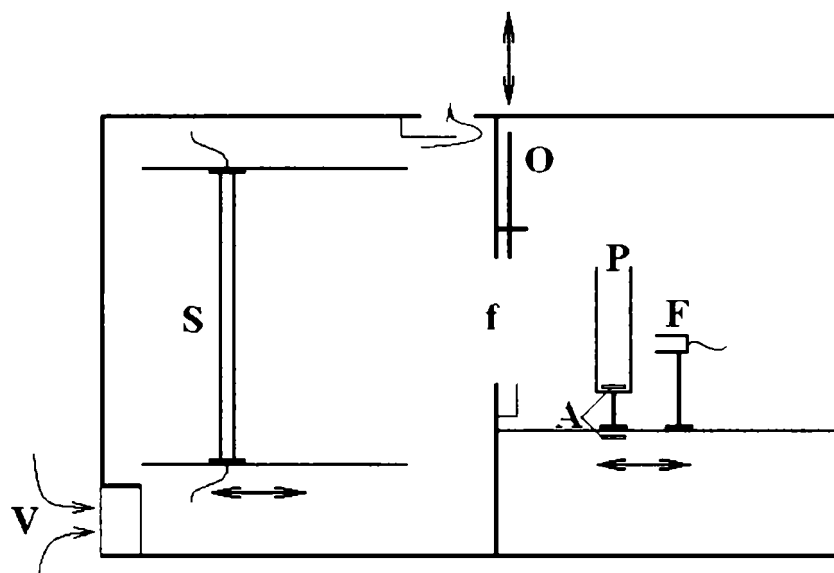


Figura 7. Dispozitivul manufacturier de la Institutul Max Planck pentru Chimia Radiațiilor de la Muelheim an der Ruhr. Cu ajutorul acestui dispozitiv s-a determinat randamentul cuantic al descompunerii fotochimice a O_3 în soluții apoase, la 254 nm.

Legendă:

- S - sursa de radiații, o lampă cu vapori de mercur la presiune joasă;
- V - ventilator;
- f - fantă;
- O - obturator;
- P - lăcaș termostatat pentru probă;
- A - sistem de agitare a probei;
- F - fotocelulă

III. 2. 2. Determinarea intensității radiațiilor

III. 2. 2. 1. Generalități

Un aspect practic foarte important în cazul reacțiilor fotochimice îl reprezintă determinarea randamentului cuantic, Φ , definit ca raportul dintre numărul de molecule de reactant transformate în unitate de timp și numărul fotonilor absorbiți în aceeași unitate de timp [1]:

$$\Phi = \frac{\frac{dN}{dt}}{I_{\text{abs}}} = \frac{-\frac{dC}{dt} \cdot V \cdot N_A}{I_o - I_{\text{tr}}} \quad (235)$$

Semnificația termenilor ce intervin în relația (235) este:

N - numărul de molecule de reactant transformate;

t - timpul, s;

I_{abs} - intensitatea radiației absorbite, fotoni $\cdot s^{-1}$;

I_o - intensitatea radiației incidente, fotoni $\cdot s^{-1}$;

I_{tr} - intensitatea radiației transmise, fotoni $\cdot s^{-1}$;

C - concentrația substanței ce suferă procesul fotochimic, mol $\cdot L^{-1}$;

V - volumul de soluție supusă iradierii, L;

N_A - numărul lui Avogadro, mol⁻¹

Se observă că pentru a putea determina randamentul cuantic trebuie să se cunoască intensitatea radiației absorbite adică diferența dintre intensitatea radiației incidente și cea a radiației transmise în condițiile în care reflexia, refracția, difuzia și dispersia sunt neglijabile.

La modul general, pentru măsurarea intensității unei radiații se folosesc diferiți detectori ce au la bază transformarea energiei radiației în variații de temperatură, în curent electric sau care au ca și efect degradarea unei substanțe chimice [1].

Detectorii a căror funcționare se bazează pe transformarea energiei radiației în energie termică se numesc detectori termici. Din rândul lor fac parte: termocuplele, termopilele, detectorii piezoelectrice, bolometrii, etc.

În cazul în care măsurarea intensității radiației se bazează pe proporționalitatea dintre aceasta și curentul electric generat prin efectul fotoelectric extern, atunci detectoarele se numesc fotodetectoare. Din rândul acestora fac parte: fotoconductorii, fotomultiplicatoarele, celulele fotovoltaice, etc.

Atât detectorii termici cât și fotodetectorii au la bază conversia unei mărimi fizice (intensitatea radiației luminoase) într-o altă mărime fizică (variația de temperatură, intensitatea curentului electric etc.). Denumirea generică dată acestor două metode de determinare a intensității radiației este radiometria.

După cum s-a arătat mai sus, cea de-a treia categorie de detectori are la bază producerea unei transformări chimice de către radiația absorbită, măsura în care are loc reacția respectivă fiind proporțională cu intensitatea radiației. Această metodă se numește actinometrie.

Substanțele folosite în mod curent în actinometrie sunt: *tris*-ferioxalatul de potasiu $\{K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O\}$ [1, 130, 131, 132], oxalatul de uraniu $\{UO_2(C_2O_4)\}$ și $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ [1], uridina $\{C_5H_9O_4 C_4N_2O_2H_3\}$ [126], peroxidisulfatul ($S_2O_8^{2-}$) [133] etc.

III. 2. 2. Aspecte teoretice legate de actinometrie (Bazele teoretice ale actinometriei)

Punctele de plecare în deducerea relațiilor de bază ale actinometriei sunt expresia randamentului cuantic (235) și legea Lambert–Beer, scrisă sub forma:

$$I_{tr} = I_0 \cdot e^{-\varepsilon' \cdot C \cdot l} \quad (236)$$

Semnificația lui I_{tr} , I_0 și a lui C este aceeași ca și în relația (235) iar ε' respectiv l reprezintă:
 ε' – coeficientul molar natural (neperian) de absorbție a substanței, $M^{-1} \cdot cm^{-1}$;
 l – grosimea stratului de soluție, cm.

Prin înlocuirea expresiei lui I_{tr} în relația (235) se obține:

$$\Phi = \frac{-\frac{dC}{dt} \cdot V \cdot N_A}{I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon' \cdot C \cdot l})} \quad (237)$$

iar în urma separării variabilelor rezultă:

$$\frac{dC}{(1 - e^{-\varepsilon' \cdot C \cdot l})} = -\frac{\Phi \cdot I_0}{V \cdot N_A} \cdot dt \quad (238)$$

Se observă că termenul din stânga egalității (238) poate fi scris succesiv sub formele:

$$\frac{dC}{(1 - e^{-\varepsilon' \cdot C \cdot l})} = \frac{dC}{1 - \frac{1}{e^{\varepsilon' \cdot C \cdot l}}} = \frac{e^{\varepsilon' \cdot C \cdot l}}{e^{\varepsilon' \cdot C \cdot l} - 1} \cdot dC = \frac{1}{\varepsilon' \cdot l} \cdot d[\ln(e^{\varepsilon' \cdot C \cdot l} - 1)] \quad (239)$$

condiții în care relația (238) devine:

$$d[\ln(e^{\varepsilon' \cdot C \cdot l} - 1)] = -\frac{\Phi \cdot I_0 \cdot \varepsilon' \cdot l}{V \cdot N_A} \cdot dt \quad (240)$$

Integrarea relației (240) între limitele $\ln(e^{\varepsilon' \cdot C_0 \cdot l} - 1)$ și $\ln(e^{\varepsilon' \cdot C \cdot l} - 1)$ pentru variabila dependentă respectiv între 0 și t , pentru timp duce la:

$$\ln \frac{e^{\varepsilon' \cdot C \cdot l} - 1}{e^{\varepsilon' \cdot C_0 \cdot l} - 1} = -\frac{\Phi \cdot I_0 \cdot \varepsilon' \cdot l}{V \cdot N_A} \cdot t \quad (241)$$

respectiv trecând de la coeficientul molar natural de absorbție, ε' , la cel zecimal, $\varepsilon = \varepsilon'/2,303$, se obține:

$$\ln \frac{10^{\varepsilon \cdot C \cdot l} - 1}{10^{\varepsilon \cdot C_0 \cdot l} - 1} = -\frac{\Phi \cdot I_0 \cdot 2,303 \cdot \varepsilon \cdot l}{V \cdot N_A} \cdot t \quad (242)$$

Prin trecerea în termenul stâng al relației (242) la logaritm zecimal se obține forma cea mai uzuală a relației de bază din actinometrie, relație ce este valabilă pentru orice concentrație a

substanței supuse fotolizei:

$$\lg \frac{10^{\varepsilon \cdot C \cdot l} - 1}{10^{\varepsilon \cdot C_0 \cdot l} - 1} = - \frac{\Phi \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l}{V \cdot N_A} \cdot t \quad (243)$$

În practica curentă însă se folosesc fie soluții foarte diluate de actinometru, ce prezintă absorbante mai mici de 0,02, fie soluții foarte concentrate, cu absorbante mai mari de 2.

În primul caz ($A < 0,02$) este vorba despre actinometria în condiții de absorbantă neglijabilă, când viteza procesului global de degradare fotochimică a actinometrului este determinată de viteza de absorbție a fotonilor, proces care la rândul său depinde de concentrația actinometrului. Rezultă că în aceste condiții ($A < 0,02$), procesul global de descompunere fotochimică a actinometrului este unul de ordinul I. La această concluzie se ajunge și dacă se ține seama de faptul că, atunci când C respectiv C_0 tind spre zero, se poate scrie:

$$e^{\varepsilon \cdot C \cdot l} \approx 1 + \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (244)$$

respectiv:

$$e^{\varepsilon \cdot C_0 \cdot l} \approx 1 + \varepsilon \cdot C_0 \cdot l \quad (245)$$

condiții în care relația (241) devine:

$$\ln \frac{C}{C_0} = - \frac{\Phi \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l}{V \cdot N_A} \cdot t = \rho \cdot t \quad (246)$$

respectiv:

$$\lg \frac{C}{C_0} = - \frac{\Phi \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l}{V \cdot N_A} \cdot t = \rho \cdot t \quad (247)$$

lucru ce confirmă ordinul de reacție I în raport cu substanța ce suferă descompunerea fotochimică.

Cea de-a doua situație limită ($A > 2$) constituie condiția de bază a actinometriei cu absorbție totală. În acest caz, concentrația actinometrului este suficient de mare pentru a asigura absorbția tuturor fotonilor incidenți ceea ce înseamnă că descompunerea fotochimică propriu-zisă a actinometrului este etapa determinantă de viteză.

În condițiile în care $A \geq 2$, intensitatea radiației absorbite poate fi aproximată cu intensitatea radiației incidente:

$$I_{\text{abs}} = I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}) = I_0 \cdot (1 - 10^{\leq -2}) \approx I_0 \quad (248)$$

condiții în care expresia randamentului cuantic, (235), devine:

$$\Phi = \frac{- \frac{dC}{dt} \cdot V \cdot N_A}{I_0} \quad (249)$$

iar prin separarea variabilelor se obține:

$$dC = -\frac{\Phi \cdot I_0}{V \cdot N_A} \cdot dt \quad (250)$$

Integrând relația de mai sus între limitele C_0 și C - pentru concentrație respectiv între 0 și t - pentru timp rezultă:

$$C = C_0 - \frac{\Phi \cdot I_0}{V \cdot N_A} \cdot t \quad (251)$$

ceea ce reprezintă ecuația cinetică a unui proces de ordin 0.

III. 2. 2. 3. Substanțe folosite ca și actinometre

III. 2. 2. 3. 1. Actinometria cu *tris*-ferioxalatul de potasiu, $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Tris-ferioxalatul de potasiu este un actinometru ce se folosește în condiții de absorbție totală ceea ce înseamnă că trebuie să fie asigurate concentrația și grosimea de strat necesare pentru ca practic toți fotonii incidenti să fie absorbiți.

Din spectrul ferioxalatului de potasiu, prezentat în figura 8, se observă în primul rând că această substanță absoarbe într-un domeniu larg de lungimi de undă precum și faptul că coeficientul molar de absorbție variază mult cu lungimea de undă pentru $\lambda < 250$ nm și relativ puțin pentru $\lambda > 250$ nm.

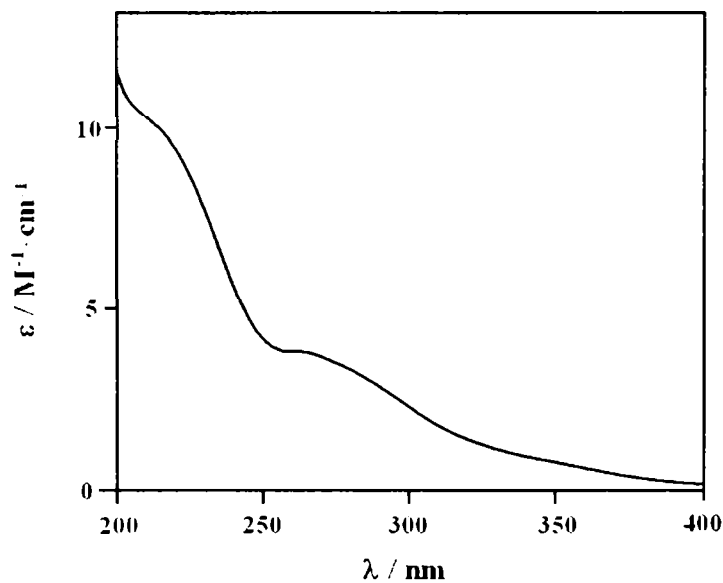


Figura 8. Spectrul *tris*-ferioxalatului de potasiu; $[K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]] = 0,15$ M [134].

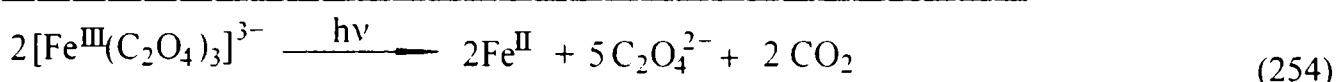
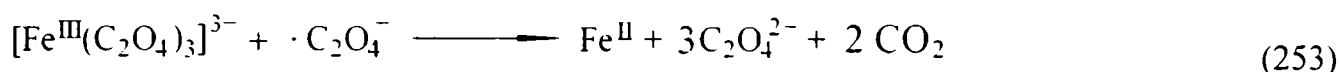
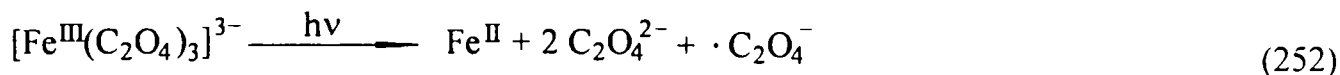
Datorită preciziei mult mai bune cu care se poate măsura absorbanta la o anumită lungime de undă atunci când panta curbei este mai mică, în practică se lucrează la $\lambda > 250$ nm.

Faptul că variația coeficientului molar de absorbție al ferioxalatului de lungimea de undă este lină într-un domeniu larg de lungimi de undă: între 250 și 400÷450 nm, face posibilă folosirea ferioxalatului ca și actinometru integral. Aceasta înseamnă că ferioxalatul permite determinarea, în intervalul respectiv de lungimi de undă, a intensității tuturor radiațiilor emise de o sursă cu un spectru cu mai multe linii, cum este cel al lămpilor de mercur la presiune medie respectiv mare.

Din faptul că ferioxalatul absoarbe și în domeniul vizibil rezultă și sensibilitatea sa la lumină

respectiv condiția restrictivă de păstrare și mănuire la întuneric. În practică, pentru obținerea unor rezultate corecte, se impune să se lucreze în încăperi în care să nu pătrundă deloc lumină din domeniul UV respectiv VIS, inclusiv lumina de la monitorul spectrofotometrului trebuind să fie minimizată. În aceste condiții, iluminarea încăperii în care se lucrează se face cu o lampă de IR. Deosebit de importantă este și păstrarea soluției de ferioxalat, care trebuie să se facă în sticle brune, înfășurate suplimentar în hârtie folosită la ambalarea produselor fotosensibile. Pentru a verifica dacă în timpul mănuirii soluției de ferioxalat, aceasta nu a fost redusă fotochimic într-o măsură prea mare, se determină conținutul de Fe^{II} din soluție, prin metoda cu *orto*-fenantrolină [130, 132, 135].

Reacțiile principale care au loc în timpul iradierii unei soluții acide de ferioxalat sunt:



Pentru a putea stabili intensitatea radiației incidente ce a produs reducerea fotochimică a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ în condiții de absorbție totală, se folosește relația (251) scrisă în forma:

$$[\text{Fe}^{\text{II}}]_t = [\text{Fe}^{\text{III}}]_0 - [\text{Fe}^{\text{III}}]_t = \frac{\Phi_{\text{Fe}} \cdot I_0}{V \cdot N_A} \cdot t \quad (255)$$

Se observă că dacă se determină creșterea concentrației de Fe^{II} format în timp, creștere ce este egală cu scăderea concentrației Fe^{III} în timp $\{[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 - [\text{Fe}^{\text{III}}]_t\}$ și se cunoaște randamentul cuantic, Φ_{Fe} , și volumul probei supus fotolizei, V , se poate determina din panta dreptei $[\text{Fe}^{\text{II}}]_t = f(t)$, valoarea intensității radiației absorbite.

În tabelul 13 sunt prezentate valorile randamentului cuantic, Φ_{Fe} , la diferite lungimi de undă [130, 132].

Tabelul 13. Dependența randamentului cuantic de descompunere fotochimică a ferioxalatului de potasiu de lungimea de undă $\{[\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M în } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ N}\}$ [130, 132].

λ [nm]	254	297/302	313	334	365/366	405	436
Φ_{Fe}	1,22	1,23	1,22	1,25	1,16	1,13	1,11

Mod de lucru. Ferioxalatul de potasiu s-a folosit pentru determinarea intensității radiației în cazul experimentelor efectuate cu actinometrul manufacturier de la M.P.I. din Muelheim an der Ruhr (Figura 6).

Determinările propriu-zise sunt precedate de niște tatonări în vederea stabilirii numărului maxim de counts ce trebuie să fie prescris pentru ca concentrația Fe^{II} format să se poată determina cu eroare cât mai mică prin metoda cu *orto*-fenantrolină (să nu se facă diluții prea multe) dar la simultan trebuie îndeplinită și condiția ca timpul de fotoliză să fie rezonabil (să nu fie prea mic). De fapt, probleme apar în cazul liniilor cu intensitate mare pentru că în acest caz se formează o cantitate mare de Fe^{II} în timp scurt, ceea ce impune realizarea unei diluții mari sau / și timp mic de fotoliză.

Folosind rezultatele acestor tatonări, obținute pentru fiecare lungime de undă în parte, se supun fotolizei 7÷10 probe de ferioxalat. Numărul de counts aplicat pentru fiecare din cele 7 sau

10 probe crește de la 0 la valoarea maximă obținută în urma tatonărilor, pasul cu care se crește numărul de counts odată cu trecerea de la o probă la alta este de regulă același.

După prescrierea numărului de counts și pornirea aparatului, se deschide automat fanta și radiația de lungime de undă fixată, emisă de lampa de mercur de presiune mare, produce reducerea fotochimică a Fe^{III} . Când numărul de counts aplicați probei coincide cu cel prescris, este comandată automat închiderea fantei. Aparatul permite și înregistrarea timpului în care a fost absorbit de probă numărul de counts prescris.

După cum rezultă și din cele prezentate mai sus, singura analiză necesară în cazul actinometriei cu ferioxalat este cea a Fe^{II} care se face uzual prin metoda cu *orto*-fenantrolină. Aceasta se poate aplica pentru concentrații ale Fe^{II} cuprinse între 5 μM și 3mM. Practic se amestecă într-un balon cotat de 10 mL: 2 mL de probă, 1 mL de soluție de *orto*-fenantrolină 0,1% și 2 mL soluție tampon (obținută prin dizolvarea respectiv diluarea la 1 L a 82 grame $\text{H}_3\text{CCOONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și 10 mL de soluție de H_2SO_4 concentrat). Amestecul se aduce la semn (10 mL) și după scurgerea unui timp de reacție egal cu cel puțin $\frac{1}{2}$ de oră, se citește absorbanta la 510 nm în raport cu o probă oarbă preparată ca și proba propriu-zisă.

În condițiile în care concentrația $\text{Fe}(\text{II})$ format în urma fotolizei ferioxalatului se determină prin citirea absorbantei complexului Fe^{II} -*orto*-fenantrolină, relația (255) devine:

$$A_{510} = \frac{\Phi_{\text{Fe}} \cdot I_0 \cdot \epsilon_{510} \cdot l}{V \cdot N_A \cdot d} \cdot t \quad (256)$$

Semnificația termenilor: Φ_{Fe} , I_0 , V , N_A și t este aceeași ca și în relațiile anterioare, iar:

d - diluția (1 : 5);

A_{510} - absorbanta probei la 510 nm;

ϵ_{510} - coeficientul molar de absorbție al complexului Fe^{II} -*orto*-fenantrolină ($\epsilon_{510} = 11000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [130, 135].

În figura 9 este reprezentată dependența liniară dintre absorbanta citită a probei, A_{510} , și timpul de fotoliză:

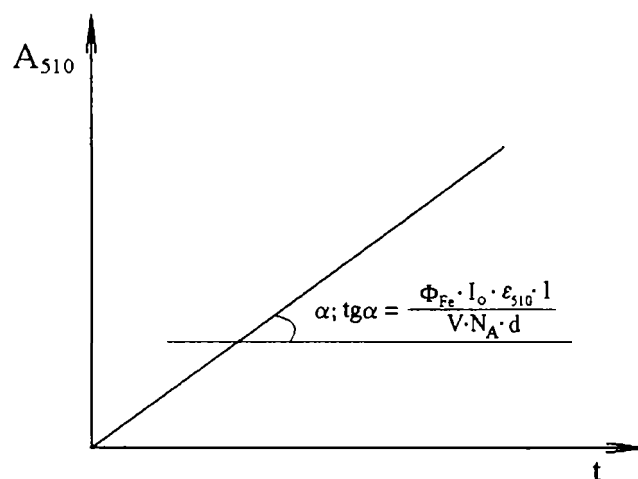


Figura 9. Determinarea intensității radiației unei surse, I_0 , în cazul folosirii ferioxalatului ca și actinometru în condiții de absorbție totală.

III. 2. 2. 3. 2. Actinometria cu uridină

Uridina este un actinometru folosit în condiții de absorbție neglijabilă, când etapa determinantă de viteză pentru procesul global de degradare fotochimică este absorbția radiației - dependentă de concentrația actinometrului, condiții în care cinetica procesului este una de ordin I:

$$\ln \frac{[\text{Uridina}]}{[\text{Uridina}]_0} = - \frac{2.3 \cdot \epsilon_U \cdot l \cdot \Phi_U \cdot I_0}{V \cdot N_A} \cdot t \quad (257)$$

Se observă că intensitatea radiației, I_0 , poate fi determinată din panta dreptei $\ln\{[\text{Uridină}]/[\text{Uridină}]_0\} = f(t)$, dacă se cunoaște coeficientul molar de absorbție al uridinei, ϵ_U , și randamentul cuantic al degradării fotochimice a uridinei, Φ_U , ambele la lungimea de undă la care are loc procesul.

Pentru a asigura un ordin de reacție constant (și egal cu I) pe tot parcursul descompunerii fotochimice a uridinei (pentru soluțiile ce prezintă absorbante foarte mici, cinetica este una de ordin I, la absorbante foarte mari, de regulă mai mari de 2, cinetica este una de ordin 0 iar pentru soluții cu absorbante intermediare și cinetica este una intermediară) se impune calcularea prealabilă a concentrației inițiale a soluției de uridină, astfel încât în sistem să fie îndeplinită încă de la început condiția de absorbție neglijabilă.

În tabelul 14 este redată eroarea ce se face la determinarea intensității radiației ca urmare a neîndeplinirii condiției de absorbție neglijabilă, la folosirea unor soluții de uridină de diferite absorbante respectiv concentrații [134].

Tabelul 14. Dependența erorii de determinare a intensității radiației, de absorbanta probei în cazul folosirii uridinei ca și actinometru (în condiții de absorbție neglijabilă) [134].

Transmitanță T [%]	Absorbanță A	Eroare [%]
97	≈0,01	≈1
85	≈0,07	≈4
50	0,30	13

În figura 10 este reprezentat spectrul de absorbție al uridinei. După cum se vede, acesta prezintă un maxim de absorbție la 262 nm $\{\epsilon_{262} = 10400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [126] $\}$ valoare foarte apropiată de lungimea de undă la care emite lampa de mercur de joasă presiune, 245 nm, fapt ce face din uridină un actinometru foarte potrivit pentru măsurarea intensității radiației emise de aceste lămpi. Randamentul cuantic și coeficientul molar de absorbție al uridinei la 254 nm sunt 0,019 respectiv $8410 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [126].

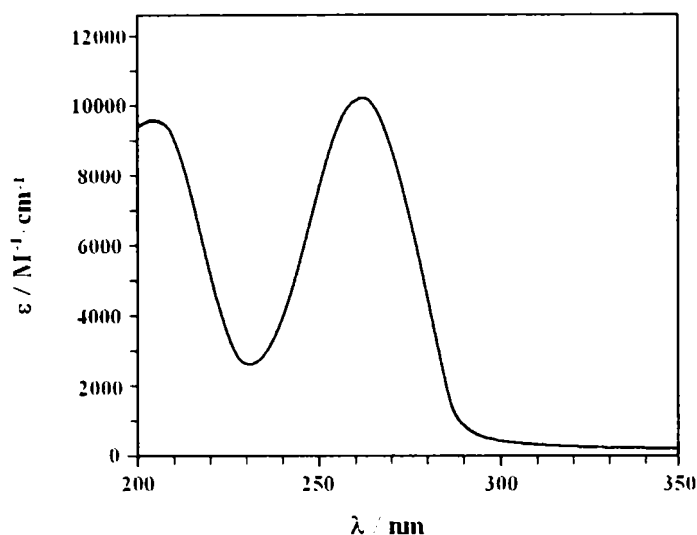
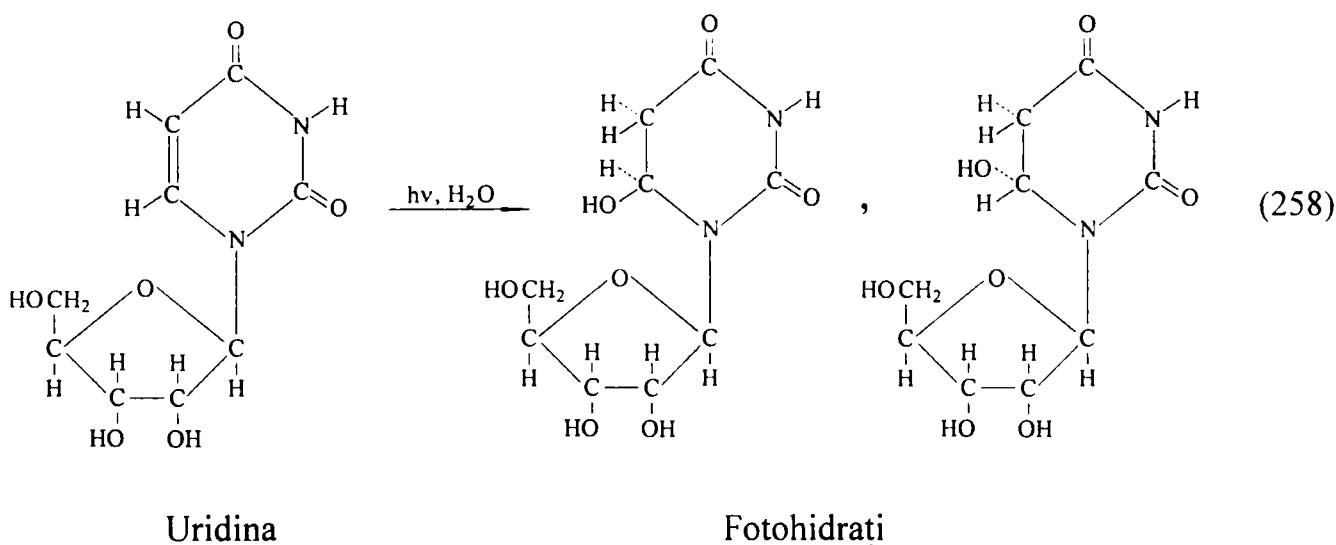


Figura 10. Spectrul uridinei {[Uridina]} = 10^{-5} M} [126, 134].

Reacția ce are loc la absorbția radiației UV din regiunea ~260 nm este una de fotohidratare a uridinei [134]:



Produșii de reacție nu absorb în regiunea în care uridina prezintă maximum de absorbție, fapt ce face posibilă determinarea spectrofotometrică a scăderii concentrației uridinei în timpul degradării fotochimice. O altă metodă ce poate fi folosită în acest scop, în special atunci când concentrația uridinei scade mult sub $1 \mu\text{M}$ este HPLC [134].

Mod de lucru: Ținând cont de faptul că determinările trebuie să aibă loc în condiții de absorbție neglijabilă, se recomandă folosirea unei soluții apoase de concentrație 10^{-5} M uridină, în condițiile în care fotoliza se face în cuve de 1 cm. Astfel, abaterea de la cinetica de ordinul I este de numai ~1 % {Tabelul 14 [134]}.

Înainte de efectuarea fotolizei propriu-zise trebuie determinat aproximativ, funcție de intensitatea estimată a sursei de radiație, timpul necesar reducerii concentrației uridinei cu un ordin de mărime.

Practic, soluția de uridină se supune fotolizei un timp egal cu $1/5$ sau $1/7$ (funcție de faptul că se urmărește obținerea a 5 sau 7 puncte experimentale) din timpul estimat a fi necesar pentru reducerea concentrației cu un ordin de mărime, după care se citește absorbanta la 262 nm. Aceiași soluție este apoi supusă din nou fotolizei, o perioadă de timp egală cu prima, după care se determină din nou absorbanta la 262 nm. Această succesiune de operații se repetă de $5 \div 7$ ori.

Se reprezintă grafic $\lg\{[\text{Uridină}]/[\text{Uridină}]_0\} = f(t)$ iar din panta dreptei se calculează

intensitatea radiației incidente.

În acest studiu, uridina a fost folosită pentru determinarea intensității radiației emise la 254 nm de o lampă de mercur de joasă presiune și ca urmare în expresia pantei se va folosi coeficientul molar și randamentul cuantic de degradare fotochimică a uridinei la această lungime de undă.

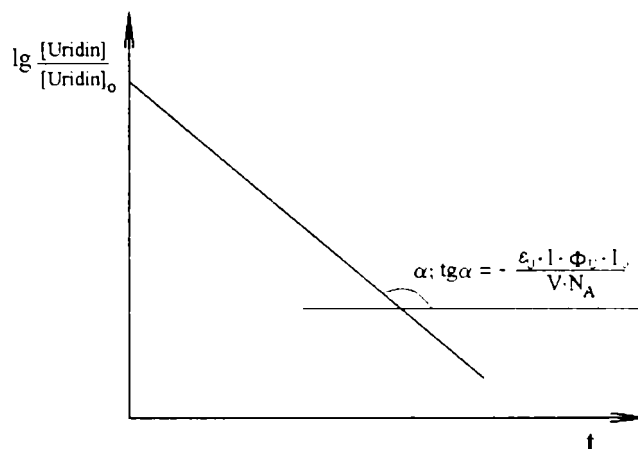


Figura 11. Determinarea intensității radiației unei surse, I_0 , la folosirea uridinei ca și actinometru în condiții de absorbție neglijabilă.

Dacă determinarea concentrației uridinei se face prin HPLC, se lucrează în următoarele condiții: volumul probei - 200 μL , eluent - apă, debit - 0,8 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, detecție în UV la 262 nm și coloană de tip RPC_{18} de lungime 25 cm și diametru interior 4 mm [134].

III. 2. 2. 4. Metode de calculare a randamentului cuantic pentru procesul de descompunere fotochimică a O_3 în soluții apoase

În timpul procesului de fotoliză a soluțiilor apoase de O_3 , absorbanta variază de la ~ 1 $\{[\text{O}_3] \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}\}$ la $\sim 0,1$ $\{[\text{O}_3] \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}\}$ deci se lucrează în condițiile unei absorbții oarecari, ceea ce înseamnă că nu se pot aplica relațiile simplificate obținute în cazurile limită ale absorbției totale respectiv neglijabile. În acest context se impune folosirea unor metode de calcul mai laborioase cum ar fi: cea bazată pe relația corespunzătoare absorbției oarecari, transformarea timpului de absorbție oarecare în timp corespunzător absorbției totale respectiv o metodă ce apelează la facilitățile puse la dispoziție de actinometrul manufacturier de la Institutul Max Planck pentru Chimia Radiației din Muelheim an der Ruhr.

III. 2. 2. 4. 1. Calcularea randamentului cuantic de descompunere fotochimică a ozonului în soluții apoase, Φ_{O_3} , folosind relația corespunzătoare absorbției oarecari

Această metodă a fost folosită în experimentele de fotoliză efectuate cu dispozitivul manufacturier de la M.P.I. din Muelheim an der Ruhr (Figura 7) deci în experimentele în care sursa de radiații a fost o lampă de mercur la joasă presiune, ce emite la 253,7 nm.

Punctul de plecare în acest caz îl constituie relația (243) care în cazul degradării fotochimice a O_3 devine:

$$\lg \frac{10^{A_0} - 1}{10^A - 1} = \frac{\Phi_{\text{O}_3} \cdot I_0 \cdot \epsilon_{\text{O}_3} \cdot l}{N_A \cdot V} \cdot t \quad (259)$$

unde: I_0 , l , V , N_A și t au aceeași semnificație ca și în relațiile anterioare, iar:

- A_0 - absorbanța inițială a probei de O_3 , măsurată la lungimea de undă la care se face iradierea probei;
- A - absorbanța curentă a probei de O_3 , măsurată la lungimea de undă la care se face iradierea probei;
- Φ_{O_3} - randamentul cuantic de degradare fotochimică a O_3 ;
- ε_{O_3} - coeficientul molar de absorbție al O_3 ;

Se observă că randamentul cuantic poate fi determinat din panta dreptei:
 $\lg[(10^{A_0} - 1)/(10^A - 1)] = f(t)$

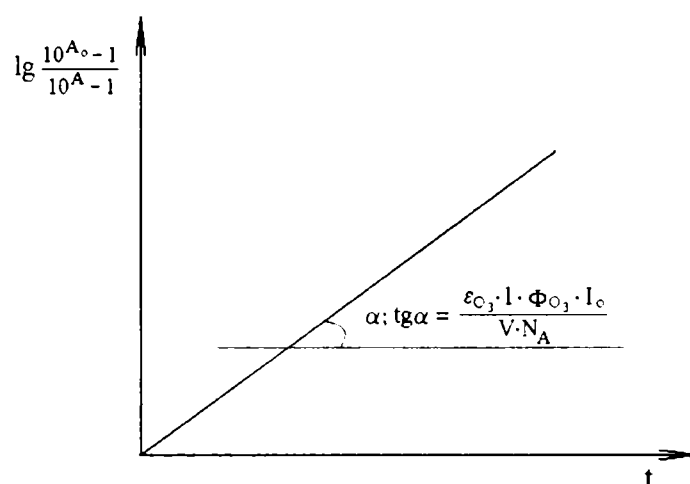


Figura 12. Determinarea randamentului cuantic al unui process fotochimic ce are loc în condiții de absorbție oarecare, folosind dependența liniară dintre $\lg[(10^{A_0} - 1)/(10^A - 1)]$ și timpul de iradiere a probei.

Practic, înainte de începerea experimentelor de descompunere fotochimică a O_3 , se determină intensitatea radiației incidente. În acest caz s-a folosit actinometria cu uridina. Trebuie precizat că dispozitivul experimental folosit (Figura 7) permite ajustarea intensității radiației incidente prin modificarea distanței dintre sursă și probă. În acest fel se pot obține timpi de fotoliză rezonabili, ceea ce în cazul de față înseamnă reducerea absorbanței soluției de O_3 de la ~ 1 la $\sim 0,1$ în $5 \div 10$ minute de iradiere. Cu alte cuvinte, experimentele propriu-zise de fotoliză a soluțiilor de O_3 sunt precedate de tatonări ce au drept scop stabilirea distanței optime dintre lampă și probă precum și de experimente de stabilire a intensității radiației incidente în condițiile date.

Efectuarea experimentelor de fotoliză constă practic în repetarea, până când absorbanța soluției de O_3 devine în jur de 0,1, a următoarei secvențe de operații: măsurarea absorbanței soluției de O_3 (la 254 nm) și iradierea probei un timp aproximativ egal cu 1/10 din timpul necesar reducerii absorbanței de la 1 la 0,1. În continuare se reprezintă grafic $\lg[(10^{A_0} - 1)/(10^A - 1)] = f(t)$ și din pantă se calculează randamentul cuantic de descompunere fotochimică a O_3 .

III. 2. 2. 4. 2. Calcularea randamentului cuantic de descompunere fotochimică a O₃ în soluții apoase, Φ_{O₃}, prin convertirea timpilor corespunzători absorbției oarecare în timpi de absorbție totală

Și această metodă, ca și cea anterioară, a fost folosită în cazul experimentelor efectuate la 253.7 nm, cu dispozitivul manufacturier de la M.P.I. din Muelheim an der Ruhr (Figura 7).

Principial, metoda se bazează pe transformarea timpului corespunzător absorbției oarecari, determinat experimental, în timp necesar obținerii aceleiași variații de absorbanță în sistem dacă însă ar fi fost îndeplinită condiția de absorbție totală. În continuare, perechile de valori: absorbantă determinată experimental - timp calculat, sunt tratate ca și rezultatele experimentale obținute în condiții de absorbție totală.

Punctele de plecare pentru obținerea relației matematice cu care să se facă conversia timpului real de fotoliză în timp corespunzător absorbției totale sunt expresiile ce caracterizează absorbția oarecare:

$$\lg \frac{10^{A_0} - 1}{10^A - 1} = \frac{\Phi_{O_3} \cdot I_0 \cdot \varepsilon_{O_3} \cdot l}{N_A \cdot V} \cdot t_{\text{absorbție oarecare}} \quad (260)$$

respectiv absorbția totală:

$$A_0 - A = \frac{\Phi_{O_3} \cdot I_0 \cdot \varepsilon_{O_3} \cdot l}{N_A \cdot V} \cdot t_{\text{absorbție totală}} \quad (261)$$

Prin combinarea (260) cu (261), se obține următoarea relație între cei doi timpi:

$$t_{\text{absorbție totală}} = \frac{A_0 - A}{\lg \frac{10^{A_0} - 1}{10^A - 1}} \cdot t_{\text{absorbție oarecare}} \quad (262)$$

Practic aplicarea acestei formule nu se face doar o dată, pentru absorbanta inițială, A₀, și pentru cea finală, A, ci întregul domeniu în care absorbanta variază se divide în porțiuni. Pentru fiecare interval obținut, în care absorbanta variază de la A_{i-1} la A_i, se calculează cu formula (262), timpul t_i care ar fi necesar în condiții de absorbție totală, pentru trecerea sistemului de la valoarea inițială a absorbantei, A_{i-1}, la cea finală, A_i. Timpul necesar scăderii absorbantei sistemului de la A₀ la A_i, notat cu τ_j, se obține prin însumarea tuturor timpilor calculați, până la t_i, inclusiv:

$$\tau_j = \sum_{i=1}^j t_i \quad (263)$$

Modul de lucru descris mai sus este sugerat și în figura:

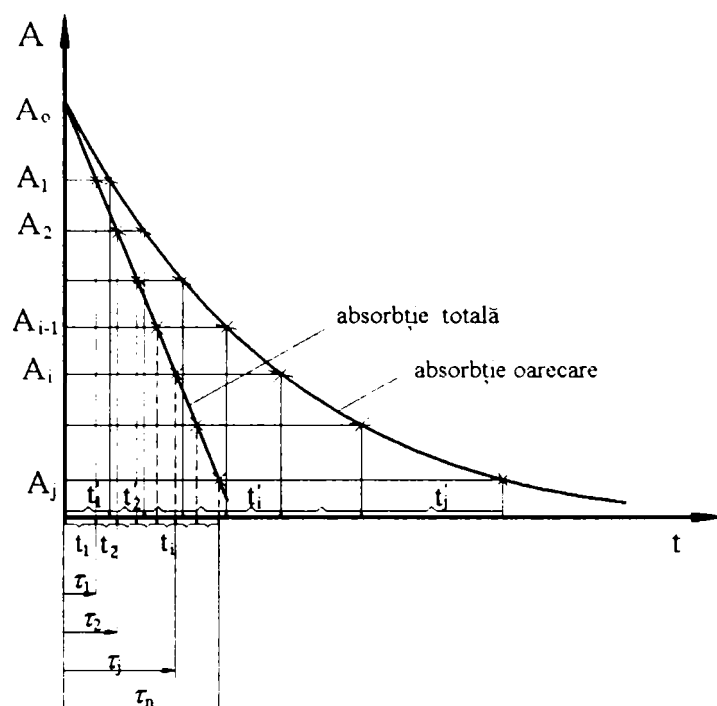


Figura 13. Dependența absorbanței de timpul de fotoliză în condiții de absorbție oarecare (determinat experimental) respectiv în condiții de absorbție totală.

Prin reprezentarea grafică a absorbanțelor A_i ca funcție de timpii necesari atingerii acestor absorbanțe, în condiții de absorbție totală, τ_j , se obține o dreaptă ce corespunde ecuației (261) și din a cărei pantă se poate calcula randamentul cuantic.

Modul practic în care s-a lucrat este identic cu cel descris în cadrul metodei ce folosește relația pentru absorbanta oarecare.

III. 2. 2. 4. 3. Calcularea randamentului cuantic de descompunere fotochimică a O_3 în soluții apoase, în cazul folosirii actinometrului manufacturier de la M.P.I. din Muelheim an der Ruhr

Cu ajutorul acestei metode au fost calculate randamentele cuantice de descompunere fotochimică a O_3 la lungimile de undă 247, 265, 270, 280, 290 și 300, radiații emise de o lampă de mercur la presiune mare.

Punctele de plecare în elaborarea acestei metode le constituie relația de definiție a randamentului cuantic:

$$\Phi = \frac{\text{numar de molecule de reactant transformate}}{\text{numar de fotoni absorbiti}} \quad (264)$$

și relația de proporționalitate dintre mărimea monitorizată de actinometru, counts, și numărul fotonilor absorbiți:

$$\text{Counts} = \text{Constanta} \cdot \text{Numar fotoni absorbiti} \quad (265)$$

Prin combinarea celor două relații și particularizarea pentru cazul ferioxalatului de potasiu, care s-a folosit în aceste determinări ca și actinometru, se obține pentru randamentul cuantic:

$$\Phi_{\text{Fe}} = \frac{V_1 \cdot N_A \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}]}{\text{Counts}} \cdot \text{Constanta} = \frac{V_1 \cdot N_A}{\text{Counts}} \cdot \frac{A_{510}}{\epsilon_{510} \cdot l_1} \cdot d \cdot \text{Constanta} \quad (266)$$

unde:

A_{510} – absorbanta la 510 nm a unei probe de actinometru după expunerea la radiație și complexarea Fe^{II} format cu *orto*-fenantrolină;

ϵ_{510} – coeficientul molar de absorbție al complexului Fe^{II} cu *orto*-fenantrolina la 510 nm, $\epsilon_{510} = 11000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [130, 135];

d – diluția. În cadrul pregătirii soluției de actinometru în vederea analizării Fe^{II} format prin fotoliză, apare efectul de diluare. În toate cazurile, diluția a fost 1 : 5 (2 mL probă + 2 mL soluție tampon + 1 mL soluție *orto*-fenantrolină, se aduce la semn într-un balon cotat de 10 mL);

V_1 – volumul soluției de complex Fe^{II} -*orto*-fenantrolină,

iar ceilalți termeni au semnificațiile consacrate.

Deci, între creșterea absorbantei complexului Fe^{II} cu *orto*-fenantrolină, măsurată la 510 nm și numărul de counts aplicat, există următoarea relație de liniaritate (Figura 14):

$$A_{510} = \frac{\epsilon_{510} \cdot l_1 \cdot \Phi_{\text{Fe}}}{V_1 \cdot N_A \cdot d \cdot \text{Constanta}} \cdot \text{Counts} \quad (267)$$

panta dreptei fiind:

$$\text{tg} \alpha_1 = \frac{\epsilon_{510} \cdot l_1 \cdot \Phi_{\text{Fe}}}{V_1 \cdot N_A \cdot d \cdot \text{Constanta}} \quad (268)$$

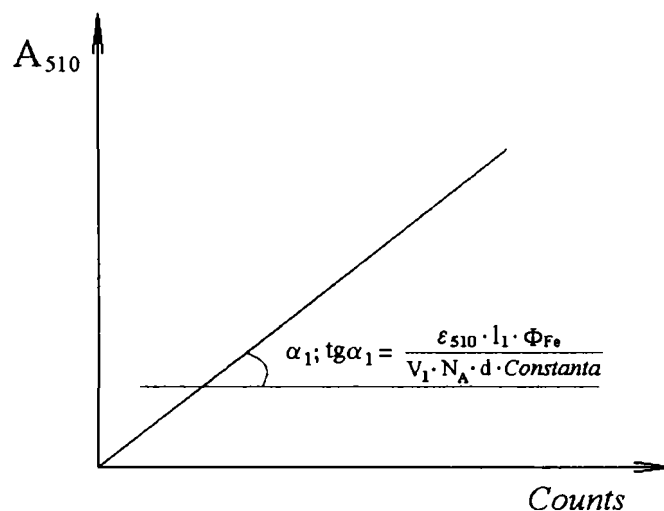


Figura 14. Determinarea constantei ce caracterizează proporționalitatea dintre mărimea înregistrată de actinometru, counts, și numărul de fotoni obținuți în cazul folosirii ferioxalatului ca și actinometru.

Similar cu relația (266) se poate scrie pentru randamentul cuantic al reacției de degradare fotochimică a O_3 :

$$\Phi_{\text{O}_3} = \frac{V_2 \cdot N_A \cdot ([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3])}{\text{Counts}} \cdot \text{Constanta} = \frac{V_2 \cdot N_A}{\text{Counts}} \cdot \frac{A_{\text{o}, 260} - A_{260}}{\epsilon_{260} \cdot l_2} \cdot \text{Constanta} \quad (269)$$

În această relație:

$A_{0,260}$ și A_{260} – absorbanțele: inițială respectiv curente ale probei de O_3 , măsurate la 260 nm;

ε_{260} – coeficientul molar de absorbție al O_3 la 260 nm $\{\varepsilon_{260} = 3300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} [11]\}$

iar restul termenilor au semnificațiile cunoscute.

În aceste condiții, dependența $A_{0,260} - A_{260} = f(\text{Counts})$ este una liniară (Figura 15)

$$A_{0,260} - A_{260} = \frac{\varepsilon_{260} \cdot l_2 \cdot \Phi_{O_3}}{V_2 \cdot N_A \cdot \text{Constanta}} \cdot \text{Counts} \quad (270)$$

cu panta, $\text{tg}\alpha_2$, egală cu:

$$\text{tg}\alpha_2 = \frac{\varepsilon_{260} \cdot l_2 \cdot \Phi_{O_3}}{V_2 \cdot N_A \cdot \text{Constanta}} \quad (271)$$

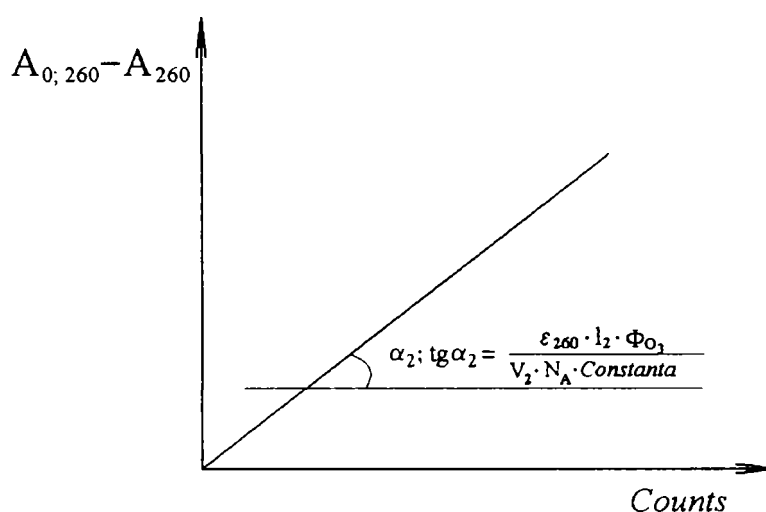


Figura 15. Determinarea randamentului cuantic de descompunere fotochimică a O_3 în cazul folosirii actinometrului manufacturier de la Muelheim a. d. Ruhr.

Prin combinarea relațiilor (268) și (271) se obține pentru Φ_{O_3} :

$$\Phi_{O_3} = \frac{\text{tg}\alpha_2}{\text{tg}\alpha_1} \cdot \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{\varepsilon_{510}}{\varepsilon_{260}} \cdot \frac{l_1}{l_2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \Phi_{Fe} \quad (272)$$

Mod de lucru: Prima etapă în calcularea Φ_{O_3} , și anume determinarea pantei, $\text{tg}\alpha_1$ {relația (268)}, corespunzătoare dreptei $A_{510} = f(\text{Counts})$ {relația (267)}, se realizează practic în modul descris în cadrul paragrafului consacrat actinometriei cu ferioxalat.

Etapa a doua, și anume determinarea pantei, $\text{tg}\alpha_2$ {relația (271)} corespunzătoare dreptei $A_{0,260} - A_{260} = f(\text{Counts})$ {relația (270)} presupune stabilirea prealabilă a numărului de *Counts* ce trebuie aplicat unei soluții de O_3 de absorbantă ~ 1 , la lungimea de undă dată, pentru ca absorbanta acesteia să scadă la $\sim 0,1$. Folosind în continuare numărul maxim de counts ce se vor aplica probei și numărul de puncte care se dorește să stea la baza reprezentării dreptei $A_{0,260} - A_{260} = f(\text{Counts})$, se stabilește numărul de counts ce trebuie aplicat la o iradiere. Practic se măsoară absorbanta la 260 nm a unei soluții de ozon proaspăt preparate, se prescrie actinometrului fracția dorită din numărul total de counts ce se vor aplica probei, se deschide fanta, moment din care aparatul înregistrează numărul de counts aplicați probei și compară

valoarea obținută cu cea prescrisă. În momentul în care cele două valori sunt egale, este comandată automat închiderea fantei. Se măsoară din nou absorbanta probei la 260 nm și apoi, aceleași probe i se administrează același număr de counts ca și în primul caz. Această secvență de operații: măsurarea absorbantei și iradierea, se repetă, pe aceeași probă, până când absorbanta probei ajunge la 0,1.

III. 2. 3. Metode cinetice

III. 2. 3. 1. Determinarea constantei de viteză cu ajutorul tehnicii stopped-flow

Punctul de plecare în elaborarea tehnicii stopped-flow l-a constituit tehnica continuous-flow pusă la punct în 1923 de către Hartridge și Roughton [136]. Principial, metoda continuous-flow se bazează pe faptul că într-un reactor tubular, alimentat de exemplu cu două fluxuri de reactanți, fiecărei secțiuni transversale a reactorului îi corespunde o anumită concentrație pentru fiecare reactant respectiv produs de reacție. Aceste concentrații depind numai de cinetica reacției respective, dacă este respectată condiția ca la intrarea în reactor, amestecul reactant să fie perfect omogenizat și dacă nu apar variații de volum în timpul reacției. Practic, fiecărei secțiuni transversale prin reactorul tubular îi corespunde un anumit timp de reacție. Cu alte cuvinte, determinarea dependenței concentrației ca funcție de timp este sinonimă cu determinarea variației concentrației cu distanța față de punctul în care s-a realizat amestecarea reactanților.

Schematic, aparatura continuous-flow este redată în figura 16:

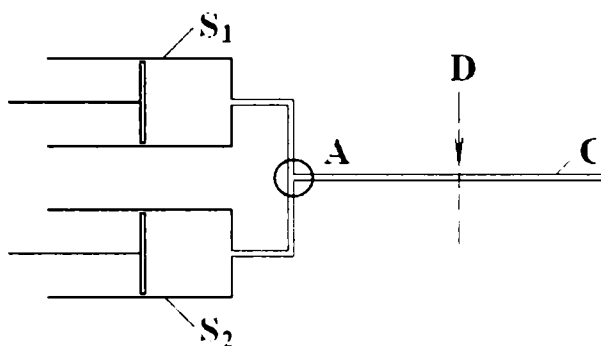


Figura 16. Reprezentarea schematică a aparaturii continuous-flow. Semnificația notațiilor din figură:

- S_1, S_2 - seringi alimentate cu soluții ale reactanților;
- A - cameră de amestecare;
- D - detector (fix sau mobil);
- C - capilară;

Reactorul tubular este practic o capilară a cărei alimentare se face în mod continuu și constant cu ajutorul a două dozatoare.

Din punct de vedere constructiv există două variante și anume: cu detector fix respectiv mobil.

În cazul în care detectorul este fix, obținerea datelor necesare pentru stabilirea unor parametri cinetici presupune modificarea concentrațiilor inițiale ale reactanților, a debitelor reactanților sau / și a volumului capilarei. Prin mărirea debitului în condițiile în care volumul capilarei este constant, se obțin date pentru timpi de contact mai mici respectiv prin creșterea volumului capilarei, atunci când debitul este menținut constant, se obține o creștere a timpului de contact. Acest lucru rezultă din relația [136]:

$$w = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot [A] \cdot \frac{q}{V} = k' \cdot [A]^n \quad (273)$$

- unde:
- w - viteza de reacție, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
 - a - coeficientul stoichiometric al reactantului A;
 - [A] - concentrația momentană a reactantului A, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 - t - timpul, s;
 - q - debitul volumic, $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$;

- V - volumul reactorului tubular, L;
 k' - constanta de viteză pentru reacția de pseudoordin n;
 n - ordinul parțial de reacție, în raport cu reactantul A.

Hoigné și colaboratorii săi [13] au folosit o aparatură continuous-flow în care într-o capilară de volum dat se introduc, cu debite cunoscute, soluțiile celor doi reactanți: ozonul și substratul. Fluxul rezultat este amestecat cu o soluție de indigotrisulfonat care este decolorată de ozonul rămas nereacționat. Prin măsurarea absorbanțelor la 600 nm a amestecurilor finale (soluția rezultată din capilară plus soluția de indigotrisulfonat), obținute în cazul în care inițial se amestecă apă distilată respectiv soluția de ozon, cu soluția substratului, se poate calcula concentrația ozonului rămas nereacționat.

În cazul aparatelor continuous-flow în care detectorul se deplasează de-a lungul reactorului tubular [136], viteza de mișcare a senzorului nu influențează rezultatele experimentale pentru că de-a lungul tubului se instalează o stare staționară. Totuși, viteze mici de deplasare a detectorului atrag timpi mari de determinare și implicit consum mare de reactivi. Acesta este principalul neajuns al tehnicii continuous-flow, neajuns ce a dus la punerea la punct a tehnicii stopped-flow în care, după cum arată și numele, fluxul este oprit. În acest caz, volumele minime de reactanți sunt determinate de condiția ca traseele și cuva să fie bine clătite. Cu tehnica stopped-flow poate fi studiată cinetica reacțiilor ce au un timp de înjumătățire mai mare decât timpul mort, care este determinat de debitul necesar clătirii cuvei. Deși din punctul de vedere al posibilităților tehnice ale pompelor folosite, debitul poate fi mărit până la aproximativ $6 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, practic acesta este limitat de apariția fenomenului de cavitație care afectează acuratețea măsurărilor de absorbantă.

În figura 17 este redat principiul de funcționare al unui aparat stopped-flow.

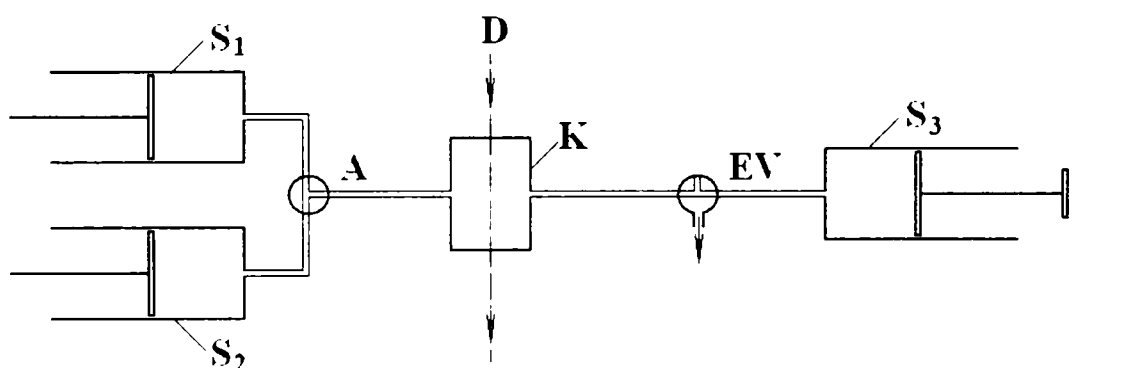


Figura 17. Schema de principiu a aparatului stopped-flow.

Semnificația notațiilor din figură:

- S₁, S₂ - seringi alimentate cu soluții ale reactanților;
 S₃ - contraseringă;
 A - cameră de amestecare;
 D - detector (fix);
 K - cuvă;
 EV - electroventil.

Alimentarea se face din două seringi ce sunt acționate independent de motoare. Cele două fluxuri de reactanți ajung într-un dispozitiv ce asigură o amestecare foarte bună iar fluxul rezultat trece printr-o cuvă în care se urmărește variația în timp a unor parametri cum ar fi conductivitatea sau absorbanta. În continuare, fluxul trece printr-un tub într-o a treia seringă. Tubul ce leagă cuva de cea de-a treia seringă este prevăzut cu un ventil ce asigură oprirea fluxului (Hard Stop). Practic, stoparea fluxului se face în două etape și anume, întâi este comandată oprirea motoarelor ce angrenează pistoanele seringilor și apoi se închide ventilul de

acces al fluxului în cea de-a treia seringă. În mod practic, măsurătorile de conductivitate sau de absorbantă încep din momentul în care fluxul este oprit.

În laborator s-a lucrat cu o variantă comercială, BIOLOGIC SFM-3, produsă de firma J & M Analytische Mess- und Regeltechnik, Aalen (Figura 18).

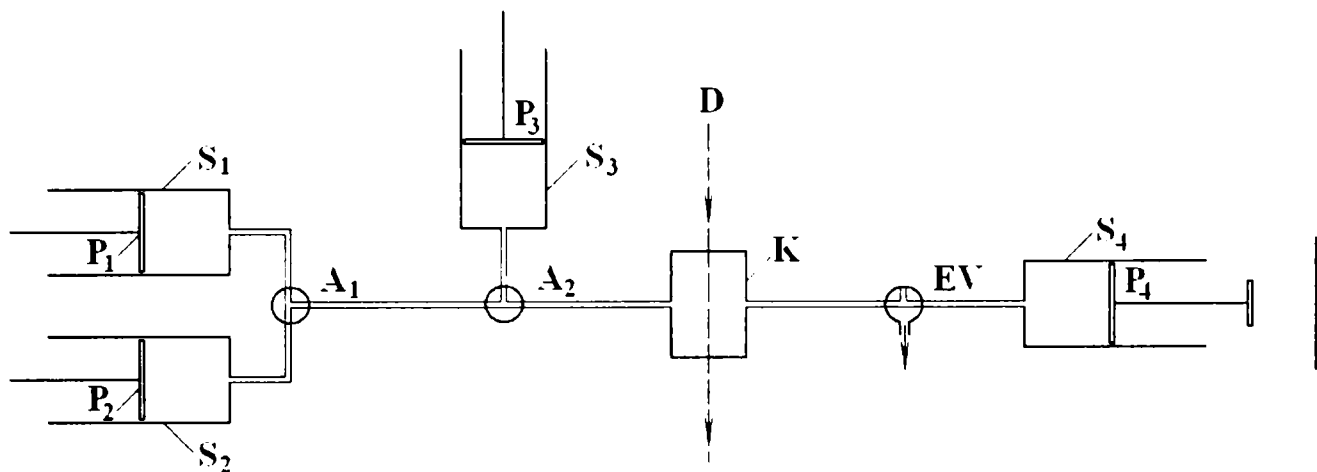


Figura 18. Schema de principiu a aparatului (stopped-flow) BIOLOGIC SFM-3 al firmei J & M Analytische Mess- und Regeltechnik, Aalen.

Semnificația notațiilor din figură:

- | | | |
|-------------------------------------------------------------------|---|-------------------------------------------------|
| S ₁ , S ₂ , S ₃ | - | seringi alimentate cu soluții ale reactanților; |
| S ₄ | - | contraseringă; |
| P ₁ , P ₂ , P ₃ , P ₄ | - | pistoane; |
| A ₁ și A ₂ | - | camere de amestecare; |
| D | - | detector (fix); |
| K | - | cuvă; |
| EV | - | electroventil. |

Cu ajutorul acestei variante constructive, se pot amesteca succesiv trei fluxuri de reactanți, raportul dintre ele putând fi variat ca urmare a faptului că cele trei pistoane P₁, P₂ și P₃ sunt acționate independent. Fluxul rezultat în urma amestecării reactanților R₁ și R₂, conținuți în seringile S₁ și S₂, parcurge traseul dintre cele două camere de amestecare A₁ și A₂ în vederea atingerii unui anumit grad de înaintare a reacției înainte de adăugarea reactantului R₃, din seringă S₃. Această posibilitate de a adăuga un al treilea reactant, la un timp dat de la amestecarea primilor doi reactanți, permite atât identificarea cât și cuantificarea unor intermediari. De asemenea, dacă în sistemele în care se studiază reacțiile ozonului nu se poate urmări prin măsurare directă nici variația în timp a absorbantei ozonului (la 260 nm) și nici a celuilalt reactant, respectiv dacă proprietățile conductimetrice ale amestecului de reacție nu se schimbă în timp, atunci în a treia seringă se poate introduce, de exemplu, indigotrisulfonat, facilitându-se astfel studiul cinetic al sistemului.

Un alt mod de a utiliza această aparatură presupune introducerea în prima seringă a substratului, în a doua, a apei distilate iar în a treia, a soluției de ozon. În acest fel se poate varia concentrația inițială a substratului direct în aparat.

După cum s-a precizat și mai sus, cinetica poate fi urmărită folosind variația de conductivitate sau a proprietăților absorbante ale sistemului.

În primul caz, detectorul folosit a fost un conductometru iar în al doilea caz un spectrofotometru cu matrice de diode (Diode Array Detector cu 512 diode) al firmei J & M Analytische Mess- und Regeltechnik, Aalen (TIDAS-16). Spectrofotometrul poate fi utilizat în intervalul 200÷600 nm. Timpul de integrare al matricei de diode poate fi variat între 0,8 și 500

ms. ceea ce înseamnă că aparatul poate înregistra un spectru la fiecare 0,8 ms. Prelucrarea datelor obținute s-a făcut cu programul Kinspec, versiunea 2.24, al firmei J & M Analytische Mess- und Regeltechnik, Aalen.

III. 2. 3. 2. Metoda competiției

Dacă se consideră un sistem apos format din ozon și din două substanțe X și Y care reacționează cu ozonul după o cinetică de ordinul doi, cu constantele de viteză k_X respectiv k_Y :



se poate scrie pentru dispariția reactanților X și Y:

$$-\frac{d[X]}{dt} = \frac{d[P_X]}{dt} = k_X \cdot [X] \cdot [O_3] \quad (276)$$

$$-\frac{d[Y]}{dt} = \frac{d[P_Y]}{dt} = k_Y \cdot [Y] \cdot [O_3] \quad (277)$$

respectiv pentru dispariția ozonului:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \{k_X \cdot [X] + k_Y \cdot [Y]\} \cdot [O_3] \quad (278)$$

Dacă concentrațiile lui X și Y sunt mult mai mari decât concentrația ozonului, astfel încât ele să rămână practic constante în timpul reacției, relația (278) devine:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{tot} \cdot [O_3] \quad (279)$$

unde:

$$k_{tot} = k_X \cdot [X]_0 + k_Y \cdot [Y]_0 \quad (280)$$

După separarea variabilelor și integrarea relației (279) între limitele $[O_3]_0$ și $[O_3]$ - pentru concentrația ozonului și între 0 și t - pentru timp, se obține:

$$[O_3] = [O_3]_0 \cdot e^{-k_{tot} \cdot t} \quad (281)$$

Dacă în relația (276) se înlocuiește concentrația momentană a ozonului cu expresia (281) și se ține seama de faptul că concentrația reactantului X rămâne practic constantă în timpul reacției, se obține:

$$-\frac{d[X]}{dt} = \frac{d[P_X]}{dt} = k_X \cdot [X]_0 \cdot [O_3]_0 \cdot e^{-k_{tot} \cdot t} \quad (282)$$

În cazul în care concentrația produsului P_X poate fi determinată experimental, atunci integrarea expresiei (282) se face între limitele 0 și $[P_X]_{f, comp}$ - pentru concentrația produsului P_X obținută în condițiile în care în sistem există atât reactant X cât și Y, și între 0 și ∞ - pentru timp,

când rezultă:

$$[P_X]_{f, \text{comp}} = \frac{k_X}{k_{\text{tot}}} \cdot [X]_0 \cdot [O_3]_0 = \frac{k_X \cdot [X]_0}{k_X \cdot [X]_0 + k_Y \cdot [Y]_0} \cdot [O_3]_0 \quad (283)$$

Dacă se consideră în continuare un sistem în care există numai reactantul X și ozon, concentrația lui X fiind și în acest caz mare și egală cu cea din sistemul în care există și Y, se poate scrie, pentru timpi de reacție ce asigură consumarea completă a O_3 :

$$[P_X]_f = [O_3]_0 \quad (284)$$

Făcând raportul dintre relațiile (283) și (284), se obține:

$$\frac{[P_X]_f}{[P_X]_{f, \text{comp}}} = 1 + \frac{k_Y}{k_X} \cdot \frac{[Y]_0}{[X]_0} \quad (285)$$

Din această relație se observă că dacă se cunoaște constanta de viteză de ordinul II pentru reacția dintre reactantul Y și O_3 , k_Y , și concentrațiile inițiale ale reactanților X și Y, $[X]_0$ respectiv $[Y]_0$, și se determină experimental concentrațiile produsului de reacție P_X în condițiile în care în sistem există respectiv nu există reactantul Y, $[P_X]_{f, \text{comp}}$ respectiv $[P_X]_f$, atunci se poate determina constanta de viteză de ordinul II a reacției dintre X și O_3 , k_X .

În practică se prepară mai multe soluții ce conțin aceeași concentrație de reactant X și concentrații diferite de reactant Y, inclusiv o soluție ce conține numai reactant X. La aceste soluții se adaugă o soluție de ozon astfel încât concentrația inițială a ozonului în toate sistemele să fie aceeași. După ce se consideră că reacția este completă, se determină concentrațiile produsului P_X din toate sistemele. Constanta de viteză k_X se determină din panta dreptei $[P_X]_f / [P_X]_{f, \text{comp}} = f\{[Y]_0 / [X]_0\}$:

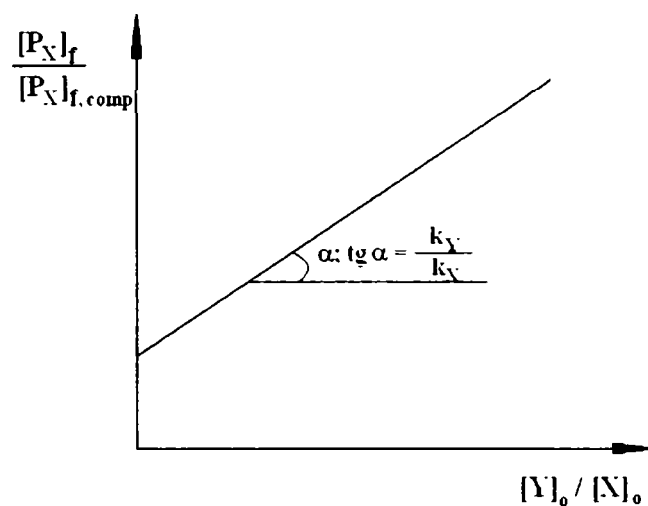


Figura 19. Stabilirea constantei de viteză a reacției de ordinul II dintre O_3 și un substrat X, k_X , dacă se cunoaște constanta de viteză pentru reacția de ordinul II dintre O_3 și un alt substrat Y, k_Y .

IV. Contribuții originale.....	101
1 Descompunerea fotochimică a O ₃	102
2 Oxidarea Mn(II) cu O ₃	120
2.1 Reacția dintre Mn(II) și O ₃ în mediu neutru.....	120
2.2 Reacția dintre Mn(II) și O ₃ în mediu puternic acid (pH = 0).....	125
2.3 Reacția dintre Mn(II) și O ₃ în mediu neutru, în prezența polifosfatului, [H _n P ₄ O ₁₃] ⁿ⁻⁶	131
2.4 Oxidarea Mn(II) cu O ₃ în prezența oxalatului.....	140
2.5 Oxidarea Mn(II) cu O ₃ în prezența Fe(II).....	154

IV. Original contributions.....	101
1 Photochemical decay of O ₃	102
2 Mn(II) oxidation by O ₃	120
2.1 Reaction between Mn(II) and O ₃ in neutral media.....	120
2.2 Reaction between Mn(II) and O ₃ in strong acidic media (pH = 0).....	125
2.3 Reaction between Mn(II) and O ₃ in neutral media, in the presence of polyphosphate, [H _n P ₄ O ₁₃] ⁿ⁻⁶	131
2.4 Mn(II) oxidation by O ₃ in the presence of oxalate.....	140
2.5 Mn(II) oxidation by O ₃ in the presence of Fe(II).....	154

IV. 1. Descompunerea fotochimică a O₃

Scopul principal al acestui studiu îl constituie stabilirea randamentului cuantic al descompunerii fotochimice a O₃ în soluții apoase în regiunea maximului de absorbție din domeniul UV, deci în jurul lungimii de undă de 260 nm.

În majoritatea experimentelor de fotoliză s-a lucrat la pH = 2, în prezența *terț*-butanolului ca și scavenger și la o concentrație inițială de ozon de $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ M.

Ținând seama de prezența *terț*-butanolului în sistem și de faptul că acesta este degradat în timpul procesului de fotoliză a O₃, este de așteptat să se formeze o serie de produși de reacție măsurabili cu metode chimice obișnuite (pH-metrie, spectrofotometrie, HPLC etc.). În acest context, al doilea scop al acestui studiu îl constituie elaborarea unui sistem de reacții care să explice natura și concentrațiile produșilor de reacție găsiți experimental.

Stabilirea condițiilor optime de fotoliză. Determinarea experimentală a randamentului cuantic pentru reacția de descompunere fotochimică a O₃ în soluții apoase

Prima condiție ce se impune pentru obținerea unor valori corecte ale randamentului cuantic este ca reacția de descompunere chimică a O₃ să aibă loc cu o viteză neglijabilă în comparație cu reacția fotochimică. Doi parametri prezintă importanță în descompunerea chimică a O₃ și anume: pH-ul prin rolul jucat de ionul HO⁻ în inițierea reacțiilor radicalice în lanț și prezența unei substanțe capabile să reacționeze cu viteză mare cu radicalii formați în timpul descompunerii, deci să întrerupă lanțul de reacții radicalice.

Valoarea aleasă a pH-ului, pH = 2, asigură o viteză neglijabilă pentru reacția dintre O₃ și HO⁻ {pornind de la $k_{11} = 70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [10] rezultă pentru pH = 2 o constantă de viteză de pseudoordin I: $k_1 = 7 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ } dar și o viteză mică de propagare a lanțului prin deplasarea echilibrului dintre radicalul-ion superoxid, O₂⁻, și radicalul hidroperoxid, HO₂[·], în favoarea celui de-al doilea care are o constantă de viteză pentru reacția cu O₃ mult mai mică decât primul {pK_a = 4,8 [137], $k_{\text{O}_2^{\cdot-} + \text{O}_3} = 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [138], $k_{\text{HO}_2^{\cdot} + \text{O}_3} = 1,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (determinată în fază gazoasă [139])}. În plus, ținând seama de faptul că H₂O₂ se formează cu un randament de ~90% la descompunerea fotochimică a O₃, un pH = 2 împiedică formarea unor concentrații mari de HO₂[·] {pK_a = 11,6 [10]} care este la rândul său un inițiator pentru reacția de descompunere chimică a O₃ { $k_{\text{HO}_2^{\cdot} + \text{O}_3} = (2,8 \pm 0,5) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [10]}.

pH-ul egal cu 2 a fost realizat cu un tampon fosfatic: H₃PO₄ / H₂PO₄⁻ căruia i s-a adăugat și Na₂SO₄ pentru a asigura o valoare constantă a tăriei ionice, $\mu = 0,15$ M, în soluția finală de O₃. Suma concentrațiilor speciilor fosfatice din sistem a fost 0,05 M.

Ținând seama de faptul că un pH = 2 asigură deja minimizarea propagării reacțiilor radicalice prin HO₂[·] / O₂⁻, se impune introducerea în sistem a unei substanțe care să aibe același efect și asupra propagării lanțului prin radicalii HO[·]. Una din substanțele consacrate în atingerea acestui scop este *terț*-butanolul.

Pentru a confirma eficiența *terț*-butanolului în reducerea vitezei de degradare chimică a O₃ s-au efectuat două seturi de experimente, ambele la pH = 2, în absența respectiv în prezența a 10⁻² M *terț*-butanol. Rezultatele sunt prezentate în figurile 20 și 21.

În primul rând se observă că în cazul absenței *terț*-butanolului (Figura 20), descompunerea chimică a O₃ are loc după o cinetică de ordin 0, în timp ce în prezența *terț*-butanolului (Figura 21), cinetica procesului este una de ordin I în raport cu O₃.

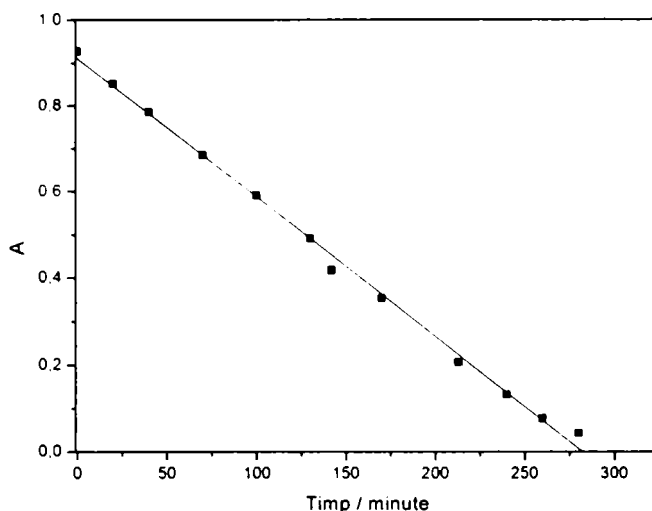


Figura 20. Dependența absorbăției (măsurate la 260 nm) de timp la descompunerea chimică a O_3 în mediu acid în absența *tert*-butanolului. Condiții de lucru: $[O_3]_0 = 2,8 \cdot 10^{-4}$ M; pH = 2 (tampon fosfatic); $\mu = 0,15$ M (ajustat cu Na_2SO_4).

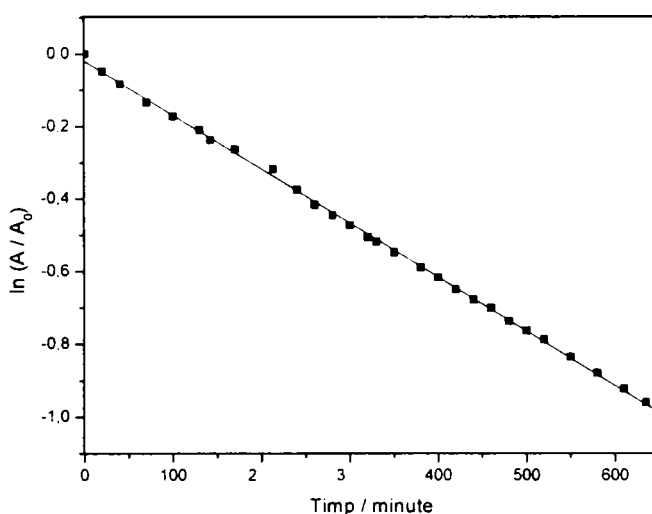


Figura 21. Dependența $\ln(A / A_0) = f(\text{timp})$ la descompunerea chimică a O_3 în prezența *tert*-butanolului în mediu acid. Condiții de lucru: $[O_3]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ M; $[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M; pH = 2 (tampon fosfatic); $\mu = 0,15$ M (ajustat cu Na_2SO_4).

Este de presupus că inițierea descompunerii chimice a O_3 în primul caz (pH = 2, absența *tert*-butanolului) are loc prin reacția moleculei de O_3 cu apa sau / și prin scindarea în $O(^3P)$ și $O_2(^3\Sigma)$. Repetând experimentele de mai multe ori, s-a putut observa că reproductibilitatea nu este prea bună, fapt ce sugerează desfășurarea procesului după un mecanism radicalic sau / și rolul de catalizator jucat de impuritățile din sistem. Constanta de viteză pentru reacția de ordin 0 este $k_0 \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

În al doilea caz {pH = 2, $[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M} se poate admite că are loc reacția directă dintre ozon și *tert*-butanol, lucru confirmat și de concordanța foarte bună dintre valoarea găsită experimental, $k_{II} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ și valoarea din literatura de specialitate, $k_{II} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [38].

Și în acest al doilea sistem are loc descompunerea termică a O_3 în oxigen atomic și molecular, dar datorită prezenței *tert*-butanolului, propagarea lanțului prin radicali $HO\cdot$, și ca urmare și prin $HO_2\cdot / O_2\cdot^-$ nu mai are loc, condiții în care ponderea reacției de descompunere

devine nesemnificativă. O altă consecință a suprimării reacțiilor radicalice din sistem este obținerea unei reproductibilități bune a datelor obținute în cadrul acestui set de determinări experimentale.

Dacă se compară timpul de înjumătățire necesar reducerii absorbantei soluției de O_3 de la $\sim 0,9$ la $\sim 0,45$ în experimentele făcute în absența *tert*-butanolului, $\tau_{1/2} \approx 120$ minute, cu cel obținut în experimentele realizate în prezența a 10^{-2} M *tert*-butanol, $\tau_{1/2} \approx 460$ minute, se observă că al doilea este de patru ori mai mare decât primul. Oricum, ambii timpi de înjumătățire sunt cu 1-2 ordine de mărime mai mari decât cei obținuți în procesele fotochimice, care sunt de numai câteva minute.

Din discuțiile de mai sus rezultă că o concentrație de *tert*-butanol de 10^{-2} M, aleasă arbitrar, asigură captarea eficientă a radicalilor $HO\cdot$ în cazul descompunerii chimice a O_3 . Pentru a stabili concentrația optimă a *tert*-butanolului într-un sistem supus fotolizei, s-a efectuat un set de experimente în care concentrația scavengerului a fost variată de la 10^{-8} la 10^{-2} M, setul fiind completat și cu experimente în absența *tert*-butanolului. Lungimea de undă la care s-au făcut aceste experimente a fost 254 nm, radiația fiind emisă de lampa de mercur de joasă presiune a dispozitivului manufacturier de la M.P.I. din Muelheim an der Ruhr. Mărimea în baza căreia s-a stabilit concentrația de *tert*-butanol pentru care eficiența de captare a radicalilor $HO\cdot$ este maximă, este randamentul cuantic de descompunere fotochimică a O_3 , mai exact variația acestuia. În figura 22 este reprezentată dependența randamentului cuantic, Φ , de logaritmul concentrației *tert*-butanolului din sistem:

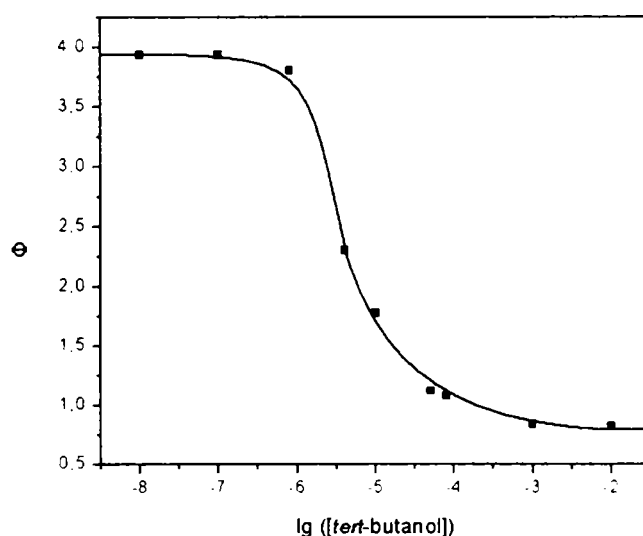


Figura 22. Dependența randamentului cuantic al procesului de descompunere fotochimică a O_3 de logaritmul concentrației *tert*-butanolului. Condiții de lucru: pH = 2, $\mu = 0,15$ M.

Se observă că randamentul cuantic scade de la ≈ 4 la 0,64 atunci când concentrația *tert*-butanolului variază cu șase ordine de mărime, de la 10^{-8} la 10^{-2} M.

Ținând cont de faptul că odată cu creșterea concentrației *tert*-butanolului peste 10^{-3} M, randamentul cuantic nu se mai modifică, se poate considera că prezența în sistem a unei concentrații ce depășește această limită constituie o garanție a interceptării eficiente a radicalilor $HO\cdot$.

După cum se va arăta în paragraful consacrat mecanismului de descompunere fotochimică a O_3 în prezența *tert*-butanolului, randamentul cuantic al reacției directe de fotoliză este $\approx 0,5$ deci mai mic decât cea mai mică valoare găsită experimental: 0,64. Această diferență dintre cele două valori se datorează, după cum se va arăta în continuare, reacțiilor ozonului cu specii radicalice provenite din oxidarea *tert*-butanolului.

Creșterea randamentului cuantic cu scăderea concentrației *tert*-butanolului, pentru

concentrații ale acestuia mai mici de 10^{-3} M, se datorează unei captări din ce în ce mai puțin eficiente a radicalilor HO· și deci, unei reacții radicalice cu lanț din ce în ce mai lung.

O încoronare a acestor experimente o constituie concluzia că valoarea optimă a concentrației *tert*-butanolului în sistemul în care se face fotoliza O_3 este 10^{-2} M, concentrație ce prezintă și oarecare siguranță vis-à-vis de creșterea intensității radiației.

Odată stabilite condițiile optime de reacție: pH = 2 și $[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M, s-a determinat dependența randamentului cuantic al descompunerii fotochimice a O_3 de lungimea de undă a radiației.

Este de așteptat ca în cadrul aceleiași benzi de absorbție, valoarea randamentului cuantic să rămână aproximativ aceeași, lucru confirmat și de rezultatele prezentate în figura 23 respectiv în tabelul 15:

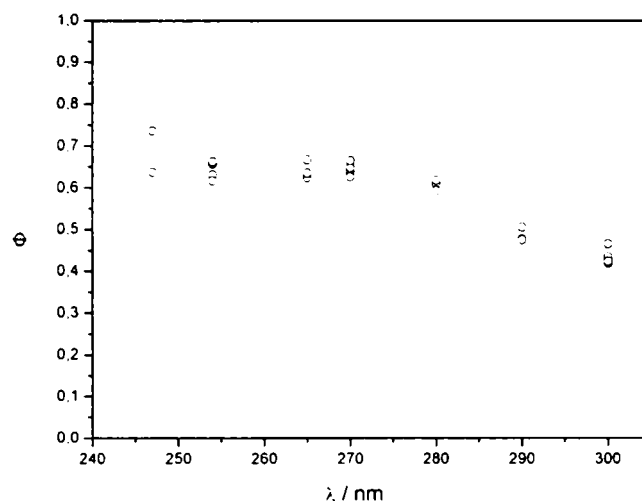


Figura 23. Dependența randamentului cuantic al procesului de descompunere fotochimică a O_3 de lungimea de undă. Condiții de lucru: pH = 2, $\mu = 0,15$ M; $[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M.

Tabelul 15. Valorile randamentelor cuantice de descompunere fotochimică a O_3 în soluții apoase, la diferite lungimi de undă. Valorile au fost determinate la pH = 2 ($\mu = 0,15$ M), în prezența *tert*-butanolului ca și scavenger $\{[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M}.

λ [nm]	$I \cdot 10^{-18}$ [fotoni $\cdot s^{-1} \cdot L^{-1}$]	ϵ [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Φ
247	1,12	2750	0,7±0,4
254	0,09	3130	0,64±0,05
260		3300	
265	0,27	3220	0,6±0,2
270	0,38	2930	0,64±0,02
280	0,97	1920	0,61±0,02
290	1,15	925	0,49±0,04
300	3,23	300	0,43±0,05

În tabelul 15 sunt prezentate și intensitățile radiațiilor incidente și coeficienții molari de absorbție ai O_3 , la lungimile de undă studiate.

Experimentele de fotoliză de la 247, 265, 270, 280, 290 și 300 nm au fost făcute cu actinometrul manufacturier de la M.P.I. din Muelheim an der Ruhr, sursa de radiații fiind în acest caz o lampă de mercur de presiune mare iar experimentele de la 254 nm au fost făcute cu un

dispozitiv manufacturier realizat la același institut, a cărei sursă de radiații este o lampă de mercur de joasă presiune. În primul caz ($\lambda = 247, 265, 270, 280, 290$ și 300 nm), intensitățile radiațiilor au fost determinate prin actinometrie cu ferioxalat de potasiu iar în cazul al doilea ($\lambda = 254$ nm) cu uridin.

Coeficienții molari de absorbție ai O_3 la lungimile de undă la care s-au făcut experimentele de fotoliză au fost determinați folosind valoarea publicată de Forni pentru 260 nm, $\epsilon_{260} = (3317 \pm 70) M^{-1} \cdot cm^{-1}$ [11] și o serie de spectre ale unor soluții de O_3 de diferite concentrații. Practic, s-au determinat în prealabil concentrațiile soluțiilor de O_3 , folosind coeficientul molar de absorbție de mai sus și absorbbanțele soluțiilor, citite la 260 nm. Apoi, din valorile absorbbanțelor citite la lungimile de undă dorite și din concentrațiile soluțiilor s-au determinat coeficienții molari de absorbție la lungimile de undă respective.

În ceea ce privește cinetica descompunerii fotochimice a O_3 , aceasta este una intermediară între cea de ordin 0 și cea de ordin I. Acest lucru poate fi explicat prin valorile pe care le ia absorbbanța în timpul procesului de fotoliză, cuprinse între ≈ 1 la început și $\approx 0,1$ la sfârșit. Pentru a avea o cinetică de ordin 0 ar fi trebuit să se lucreze la $A > 2$, condiții ce ar fi corespuns absorbției totale, în timp ce pentru a avea o cinetică de ordin I ar fi trebuit să se lucreze la $A < 0,002$ când procesul ar fi avut loc în condițiile unei absorbții neglijabile. Din punct de vedere practic, nici măcar absorbbanța soluției inițiale, la temperatura camerei, nu poate depăși $1,3 \div 1,5$ ceea ce exclude din start realizarea condițiilor de absorbție totală iar lucrul în condiții de absorbție neglijabilă implică erori mari. Cu toate că nu s-a lucrat în condiții de absorbție neglijabilă, datele experimentale pot fi prelucrate ca fiind caracteristice pentru o reacție de ordin I în raport cu O_3 , coeficientul de corelare fiind în toate cazurile peste $0,99$.

În figura 24 [78, 140] este reprezentată dependența $\ln(C/C_0) = f(\text{timp})$ ce caracterizează descompunerea fotochimică a O_3 la 254 nm, în prezența respectiv în absența *tert*-butanolului, dacă aceste procese sunt considerate ca fiind de ordinul I în raport cu O_3 . Dreapta orizontală reprezintă viteza de consumare a O_3 în prezența *tert*-butanolului și în absența radiației (descompunere chimică).

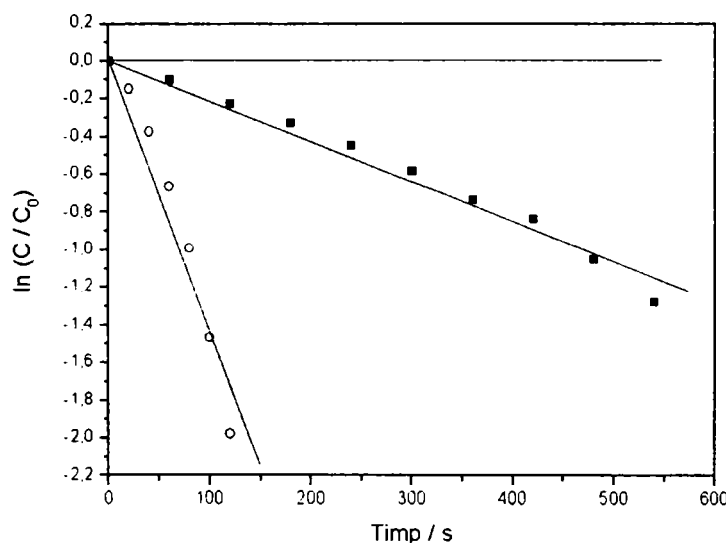


Figura 24. Descompunerea fotochimică a O_3 la $pH = 2$ ($\mu = 0,15$ M) în absența (\circ) respectiv în prezența *tert*-butanolului (\blacksquare) $\{[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M}. Cu linie orizontală este redată descompunerea chimică a O_3 la $pH = 2$ în prezența *tert*-butanolului $\{[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M}.

Din această figură se observă faptul că viteza de consumare a O_3 în absența luminii este neglijabilă față de viteza de degradare fotochimică a O_3 , atunci când în sistem există 10^{-2} M *tert*-butanol. În plus este de remarcat o scădere a timpului de degradare fotochimică a O_3 în absența

terț-butanolului față de cel corespunzător unui sistem ce conține 10^{-2} M terț-butanol.

În concluzie, condițiile optime de studiere a descompunerii fotochimice a O_3 în soluții apoase sunt: $pH = 2$ și $[terț-butanol] = 10^{-2}$ M atunci când ordinul de mărime al intensității radiației este: $10^{17} \div 10^{18}$ fotoni $\cdot s^{-1} \cdot L^{-1}$. Randamentul cuantic determinat în aceste condiții la diferite lungimi de undă aparținând benzii de absorbție a O_3 , centrate la 260 nm, nu variază mult cu lungimea de undă. La 254 nm, valoarea randamentului cuantic global este: $\Phi = (0,64 \pm 0,05)$.

Mecanismul descompunerii chimice / fotochimice a O_3 în soluții apoase, în prezența terț-butanolului

Prođușii primari ce se formează la descompunerea fotochimică a O_3 , atât în fază gazoasă cât și în fază apoasă, sunt oxigenul atomic și oxigenul molecular, ambele atât în formă fundamentală, triplet $\{O(^3P)$ respectiv $O_2(^3\Sigma)\}$ cât și în formă excitată, singlet $\{O(^1D)$ respectiv $O_2(^1\Delta)\}$.

Reacțiile ce au loc sunt:



Ținând seama de informațiile relative la descompunerea fotochimică a O_3 în fază gazoasă (la $\lambda < 300$ nm, randamentul cuantic de formare a $O(^1D)$ este de ~90% și scade la ~10% pentru $\lambda > 320$ nm, produsul principal în aceste condiții devenind $O(^3P)$, cu un randament cuantic, $\Phi = 90\%$), este de așteptat ca la $\lambda < 300$ nm, descompunerea fotochimică a O_3 să se producă în principal după reacțiile (286) și (287), iar la $\lambda > 320$ nm, după reacțiile (288) și (289) [78].

Oxigenul atomic singlet, $O(^1D)$, fiind foarte bogat în energie, poate reacționa practic cu orice substrat prezent în sistem, inclusiv cu moleculele de apă.

În cazul substanțelor organice se consideră că are loc intercalarea atomului de $O(^1D)$ între un atom de C și unul de H [141]. Viteza acestor reacții este foarte mare, constanta de viteză fiind de ordinul $10^9 \div 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$.

Reacția dintre $O(^1D)$ și H_2O are loc în mod similar cu reacția dintre $O(^1D)$ și substanțele organice, deci prin inserarea unui atom de $O(^1D)$ într-o legătură O–H, produsul de reacție fiind apa oxigenată bogată în energie, $H_2O_2^*$:



Constanta de viteză ce caracterizează reacția (290) este $k = 1,8 \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$ [142].

În fază gazoasă, excesul de energie al apei oxigenate astfel formate, $H_2O_2^*$, duce la scindarea acesteia cu formarea a doi radicali $HO\cdot$:



Și în fază apoasă poate avea loc descompunerea $H_2O_2^*$ cu formarea $HO\cdot$, dar radicalii $HO\cdot$

rezultați, găsindu-se într-o colivie formată din molecule de solvent (apă), pot suferi în paralel cu difuzia spre masa de solvent și procesul de recombinație:



În plus, moleculele de H_2O_2^* pot ceda excesul de energie prin ciocniri succesive cu moleculele de solvent (dezexcitare neradiativă):



Și rezultatele experimentale confirmă modelul prezentat mai sus pentru sistemele condensate, H_2O_2 formându-se cu un randament de 90÷95% la descompunerea fotochimică a O_3 în soluții apoase în timp ce randamentul de formare a radicalilor $\text{HO}\cdot$, obținut tot pe cale experimentală, este de 5÷10% [78].

O altă reacție la care poate participa $\text{O}({}^1\text{D})$ format în urma descompunerii fotochimice a O_3 este cea cu $\text{O}_2({}^1\Delta)$, reacție ce are loc în “colivia” de solvent:



O reacție similară, de reformare a O_3 , are loc și între oxigenul atomic triplet $\text{O}({}^3\text{P})$, rezultat la descompunerea fotochimică a O_3 și oxigenul molecular triplet $\text{O}_2({}^3\Sigma)$ introdus în sistem odată cu O_3 respectiv format la descompunerea fotochimică a O_3 :



Datorită concentrației foarte mari a $\text{O}_2({}^3\Sigma)$ în sistemele ozonolitice $\{[\text{O}_2]/[\text{O}_3] = 4\}$, consumarea celei mai mari părți a $\text{O}({}^3\text{P})$ are loc în conformitate cu reacția (295).

Oxigenul atomic în stare triplet, $\text{O}({}^3\text{P})$, fiind mai sărac în energie decât oxigenul atomic singlet, $\text{O}({}^1\text{D})$, reacționează după un alt mecanism cu substanțele organice din sistem și anume prin extragerea unui atom de H:



Constantele de viteză ale reacțiilor de acest tip sunt de ordinul $10^6\div 10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [143, 144] atunci când atomul de hidrogen este extras dintr-o grupă metil.

Pentru a putea estima contribuția reacției dintre $\text{O}({}^3\text{P})$ și *tert*-butanol la degradarea acestuia din urmă, într-un mediu saturat cu O_2 , s-a luat ca și reper neopentanul care reacționează cu $\text{O}({}^3\text{P})$ cu o constantă de viteză egală cu $2,5\cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [143]. În aceste condiții, degradarea *tert*-butanolului cu $\text{O}({}^3\text{P})$ devine importantă abia la concentrații ale substanței organice de ordinul a 1 M, concentrație ce practic nu intervine în sistemele reale. În schimb, degradarea substanțelor organice se produce cu viteze mari $\{k = 6\cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pentru *tert*-butanol [119] $\}$ cu radicalii $\text{HO}\cdot$ rezultați din reacția (291):

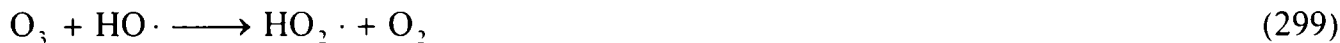


Tot datorită conținutului mic de energie, $\text{O}({}^3\text{P})$ reacționează cu viteză mică cu O_3 $\{k = 5\cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [139] $\}$:



respectiv cu viteză foarte mică cu apa $\{k = 10^{-3} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [145]}, ambele reacții fiind practic nesemnificative în sistemul dat.

Radicalii $\text{HO}\cdot$ formați în principal în urma reacției (291) induc lanțul de descompunere a O_3 , conform reacției:



Constanta de viteză a reacției (299) este $k = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [71].

Propagarea lanțului de descompunere a O_3 este asigurată funcție de pH, de radicalul hidroxid, $\text{HO}_2\cdot$:



sau de ionul-radical superoxid, $\text{O}_2\cdot^-$, aflat în echilibru cu radicalul hidroxid $\{pK_a = 4,8$ [137]}:



La $\text{pH} = 2$, valoarea la care s-a efectuat majoritatea experimentelor, propagarea lanțului cu $\text{O}_2\cdot^-$ și cu $\text{HO}_2\cdot$ are loc cu viteze comparabile, de ordinul $10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, în pofida faptului că constanta de viteză pentru reacția (302) este $1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [138] în timp ce constanta de viteză pentru reacția (300) este de ordinul $10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ {valoarea raportată pentru reacția (300) în fază gazoasă este $1,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [139]}.

Tot datorită pH-ului foarte mic la care s-au efectuat experimentele, reacția de inițiere a descompunerii chimice a O_3 cu ionii HO^- :



este nesemnificativă.

Radicalul-ion ozonidă, $\text{O}_3\cdot^-$, format în reacția (302), este foarte instabil și se transformă în radicali $\text{HO}\cdot$ și O_2 , pe două căi și anume: fie prin eliminarea directă a O_2 urmată de hidroliza $\text{O}\cdot^-$:



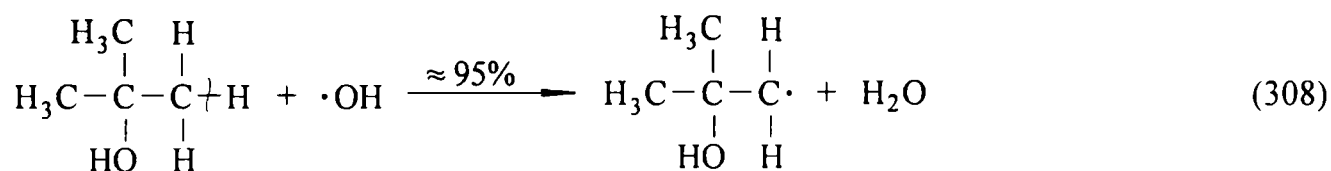
fie, ținând seama și de pH-ul foarte mic din sistem, prin protonarea prealabilă a radicalului-ion ozonidă urmată de eliminarea O_2 :



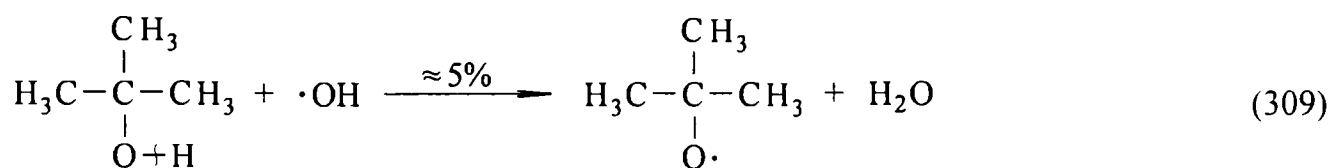
Constanta de viteză a reacției (304) este $k = 2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [146], echilibrul (305) este caracterizat prin $\text{p}K_a = 11,8$ [119] iar timpul de viață al $\text{HO}_3\cdot$ este estimat a fi de ordinul nanosecundelor.

Pentru a putea studia reacția de descompunere fotochimică a ozonului în soluții apoase s-a introdus în sistem *tert*-butanol care pe de o parte reacționează foarte încet cu ozonul $\{k = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [38, 138]} și pe de altă parte reacționează foarte repede cu radicalii $\text{HO}\cdot$ $\{k = 5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [44, 69, 147]}, inhibând descompunerea chimică a O_3 . Deci, rolul *tert*-butanolului este cel de scavenger.

Reacția dintre radicalii $\text{HO}\cdot$ și *tert*-butanol are loc prin extragerea unui atom de H fie dintr-o grupare $-\text{CH}_3$ [115, 118, 148]:



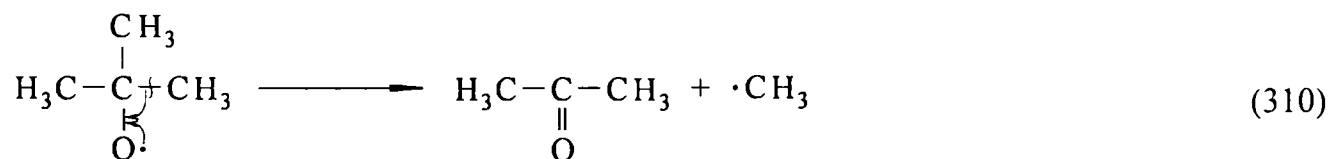
fie din gruparea $-\text{OH}$ [118, 148]:



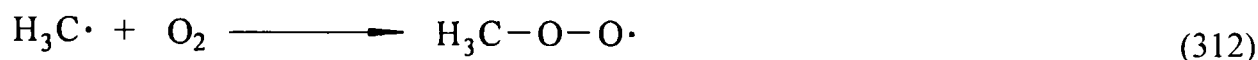
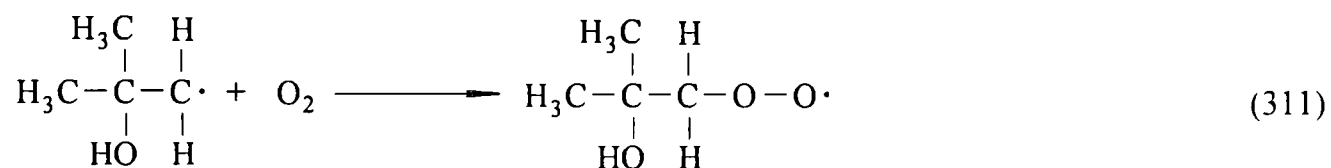
Dintre cele două reacții, prima {reacția (308)} are o pondere de $\approx 95\%$, cea de-a doua {reacția (309)} jucând un rol minor.

Constanta de viteză a reacției (308) este $\{k = 6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [119]}.

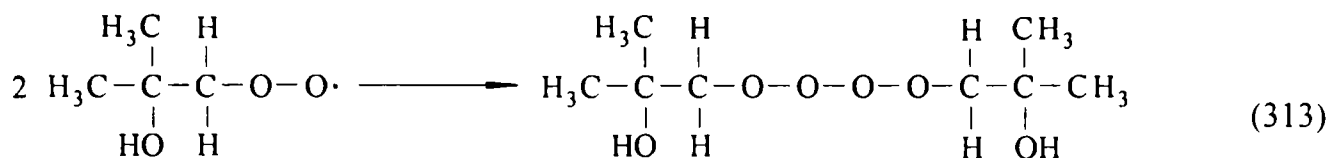
Radicalul *tert*-butoxil este foarte instabil și se descompune repede $\{k = 1,4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [115]} prin β -fragmentare, în acetonă și radical metil [149]:



Data fiind prezența O_2 dizolvat în sistem, radicalii *tert*-butil și metil formați în reacțiile (308) și (310) adăugând O_2 cu viteză apropiată de cea de difuzie {pentru reacția (311), $k = 1,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [150]}, dând naștere unor radicali peroxil:

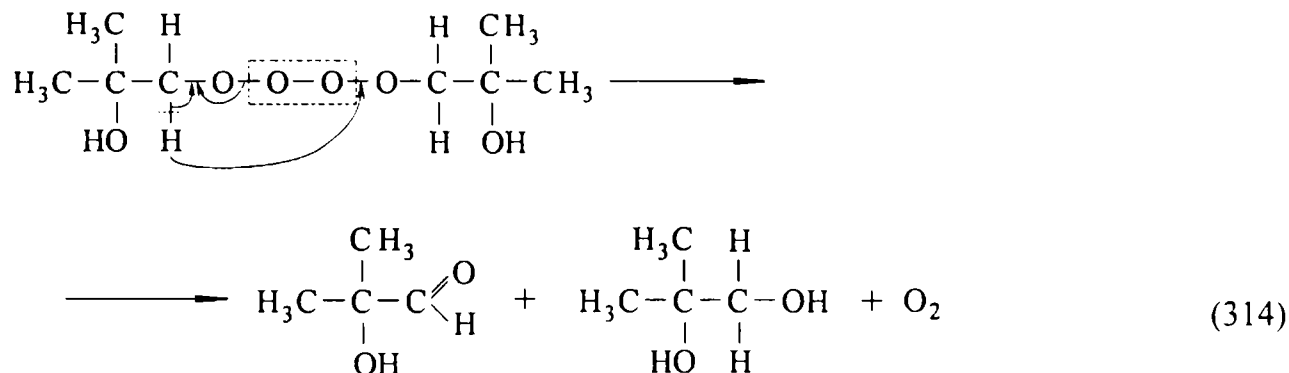


Radicalul *tert*-butilperoxil format în reacția (311) suferă o dimerizare $\{k = (4 \pm 1) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [118]} în urma căreia se formează un tetroxid:

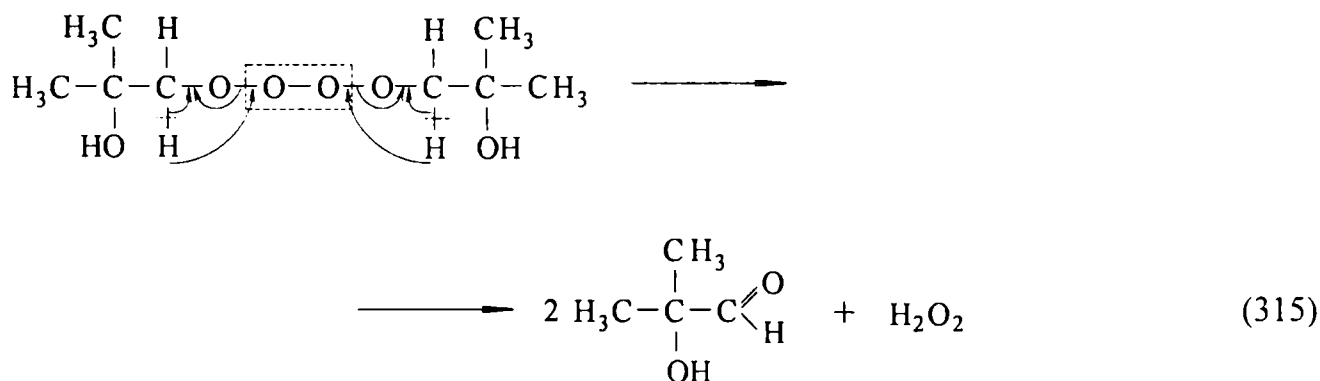


tetroxid ce se descompune rapid cu formarea a diferiți produși de reacție și anume [78, 118]:

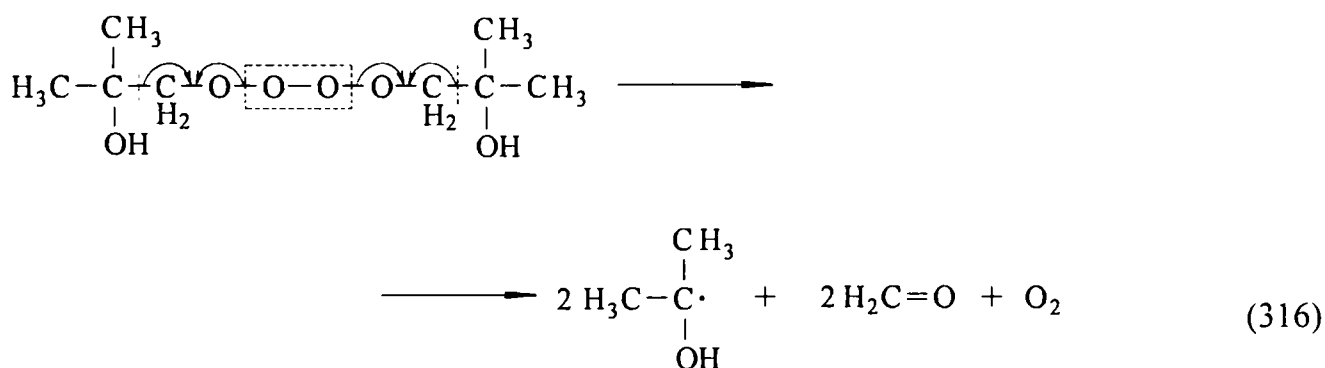
- 2-metil-2-hidroxiopropanal, 2-metil-2-hidroxiopropanol și oxigen (reacție tip Russel):



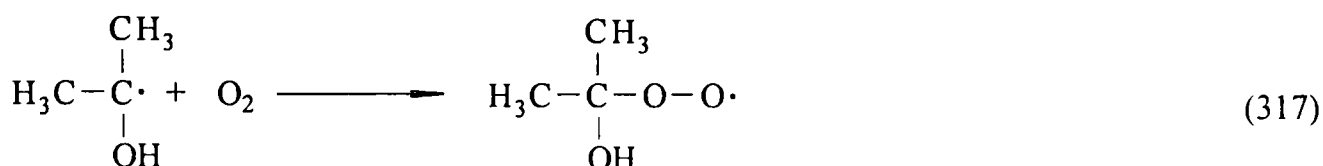
- 2 moli de 2-metil-2-hidroxiopropanal și apă oxigenată (reacție tip Bennett):

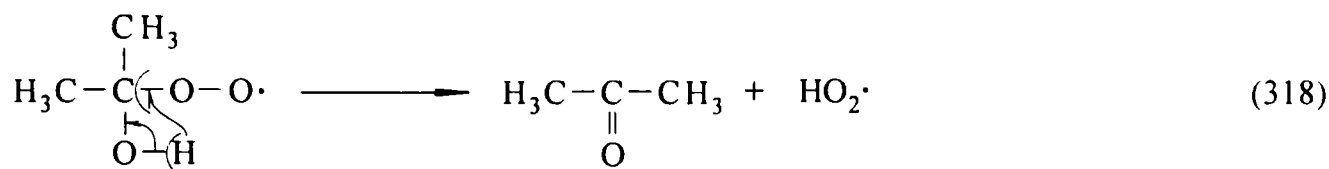


- 2 moli de radical 2-hidroxi-prop-2-il, 2 moli de formaldehidă și un mol de O₂:

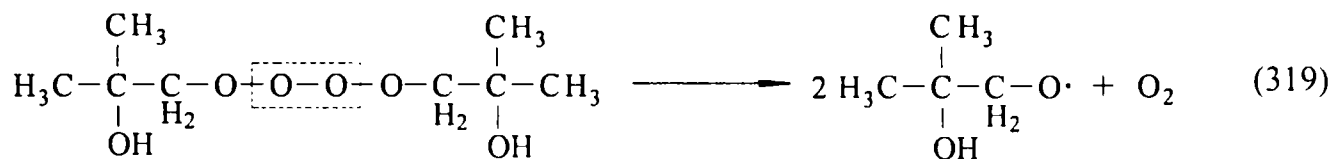


Radicalul 2-hidroxi-prop-2-il format adăunează în continuare o moleculă de O₂, formând un peroxiradical care se descompune rapid prin eliminarea radicalului superoxid:

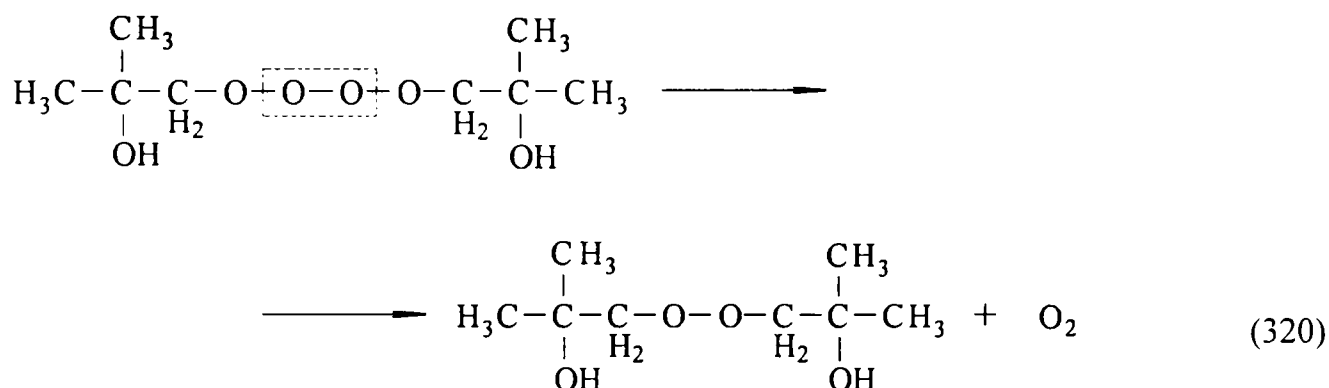




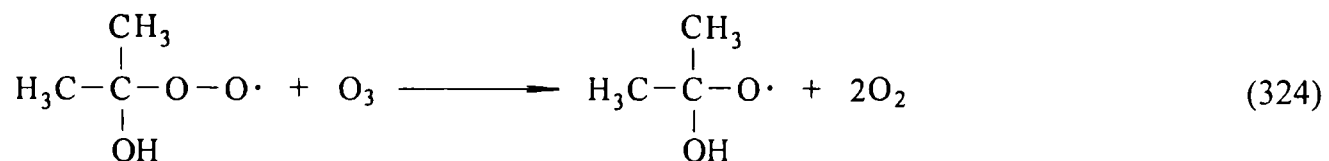
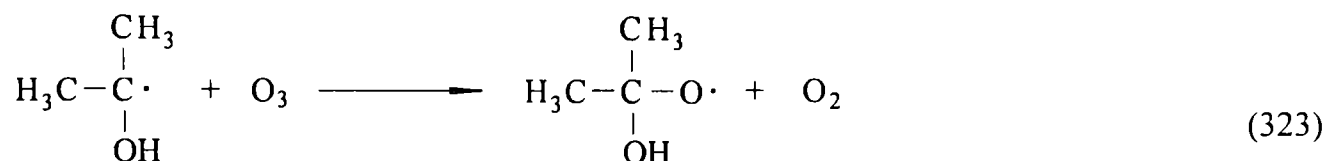
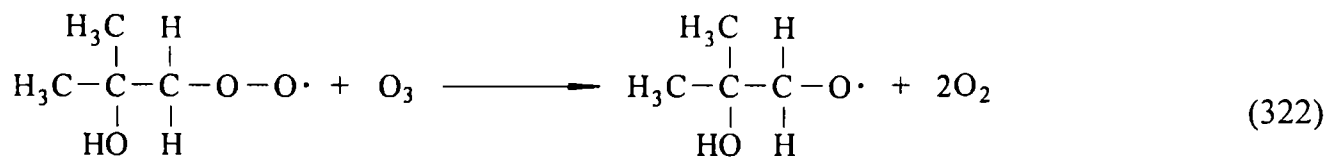
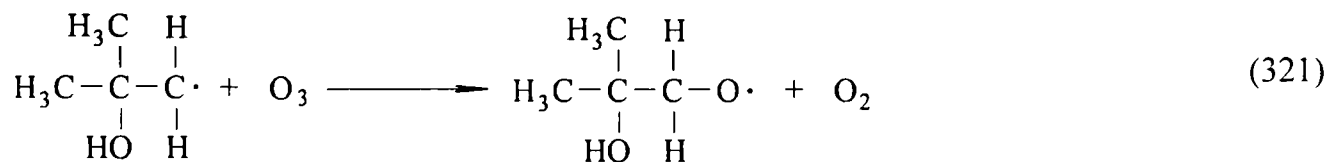
- 2 moli de radical 2-metil-2-hidroxiopropanoxil și un mol de O₂:



- peroxid organic și oxigen:

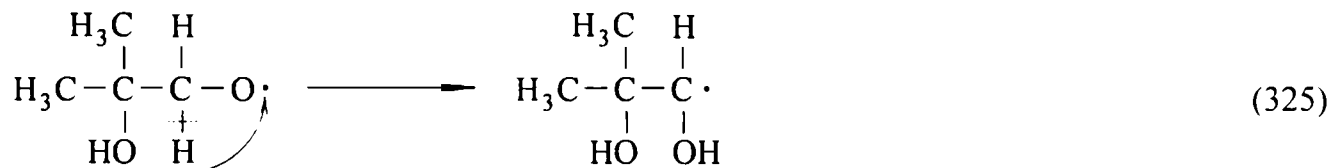


Reacțiile (308)-(320) redau mecanismul de degradare a *tert*-butanolului cu radicali HO·, într-un mediu ce conține O₂. Aceste condiții corespund, de exemplu, sistemelor supuse radiolizei. Dacă în sistem există și O₃ (cazul nostru), atunci radicalii 2-hidroxi-2-metil-propilici (*tert*-butilici) și cei 2-hidroxi-2-metil-prop-2-ilici respectiv radicalii peroxil corespunzători, pot reacționa cu O₃:

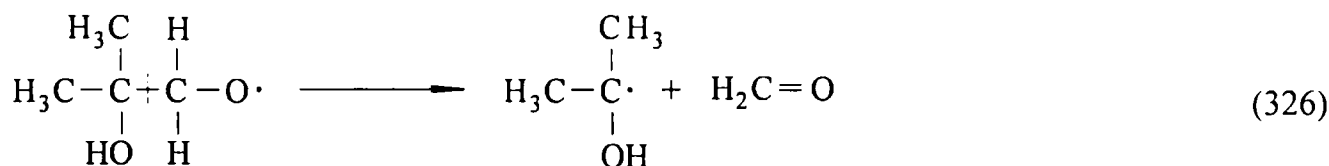


Constanta de viteză a reacției (321) este estimată a fi apropiată de cea a difuziei $\{k \approx 10^9 \div 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [78, 151]\}$ iar cea pentru reacția (322) este $k = 1,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [152]$.

În continuare, radicalii oxil formați în reacțiile (321) și (322) pot suferi un proces foarte rapid $\{k \approx 10^7 \text{ s}^{-1} [153]\}$ de rearanjare:

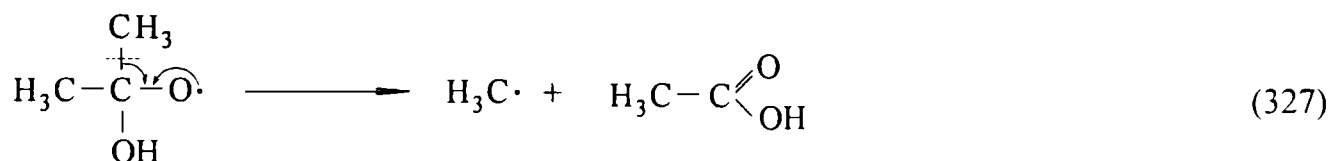


dar și o β -fragmentare:



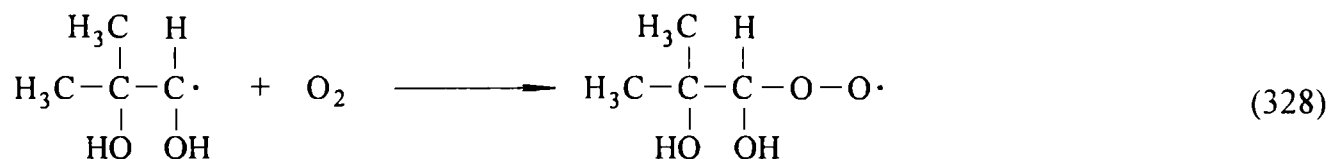
a cărei constantă de viteză în fază gazoasă este $k = 1,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} [154]$, valoare ce poate fi considerată o limită inferioară pentru constanta de viteză în fază apoasă.

Destabilizarea radicalului oxil rezultat în reacțiile (323) și (324) are probabil loc pe următoarea cale:



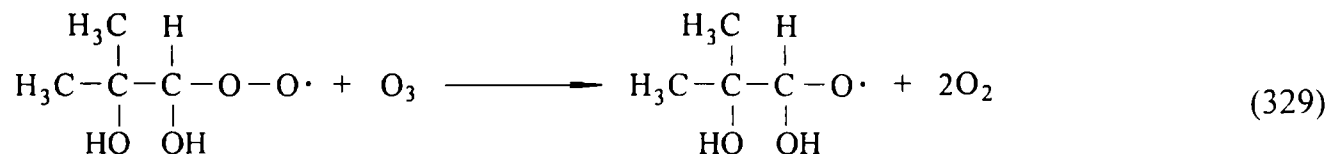
fapt sugerat de prezența acidului acetic în sistem [78].

Radicalul 1,2-dihidroxi-2-metilpropilic format în reacția (325) poate interacționa în continuare atât cu O_2 cât și cu O_3 din sistem {reacția (328) respectiv (331)}. Adiția O_2 la $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$:

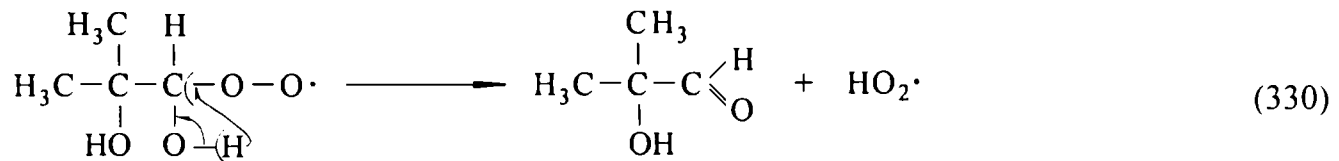


duce la formarea celei de-a doua generații de radicali peroxil, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{OO}\cdot$, prima fiind reprezentată de $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OO}\cdot$.

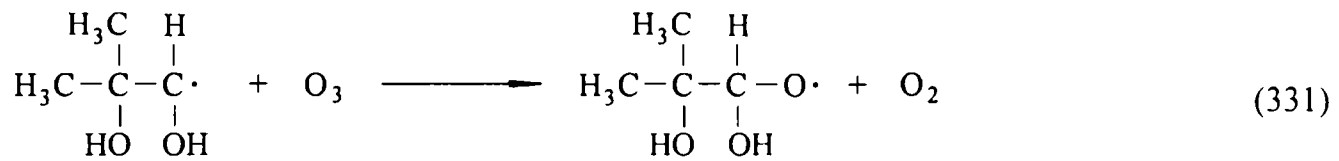
Această a doua generație de radicali peroxil poate reacționa în continuare cu O_3 , dând naștere unui radical oxil [78]:



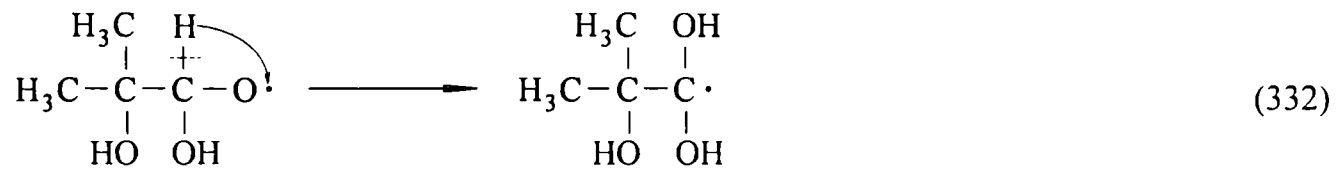
sau poate elimina un radical superoxid:



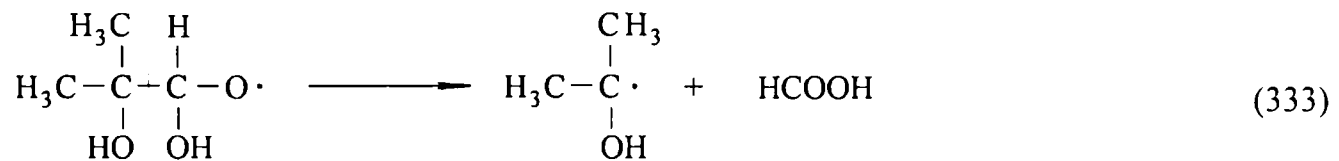
După cum s-a arătat mai sus, radicalul $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{H}_3\text{C})_2(\text{OH})$ poate reacționa și cu O_3 dând naștere aceluiași radical oxil ca și cel rezultat în urma reacției (329):



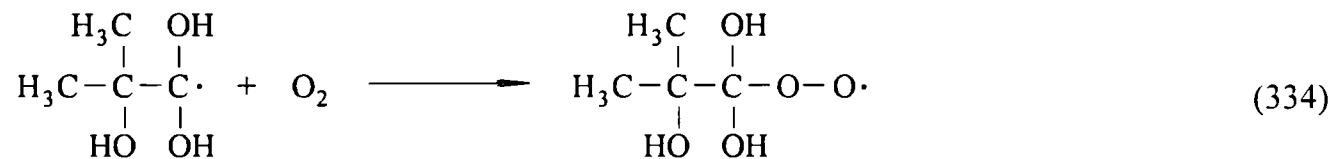
Datorită instabilității sale, acest radical oxil poate suferi o rearanjare [78]:



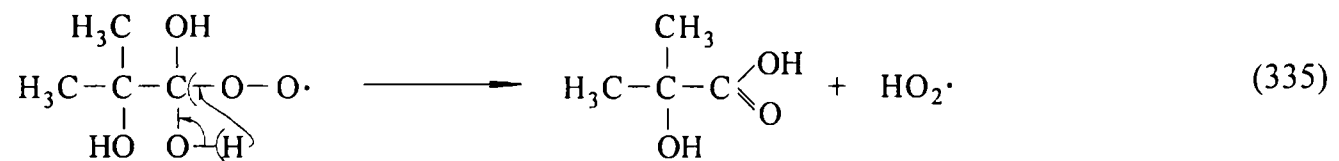
sau o β -fragmentare [78]:



În urma adității O_2 la radicalul rezultat în reacția (332) ia naștere cea de-a treia generație de radicali peroxil:



radical ce se descompune rapid în acid 2-metil-2-hidroxiopropionic și radical superoxid:



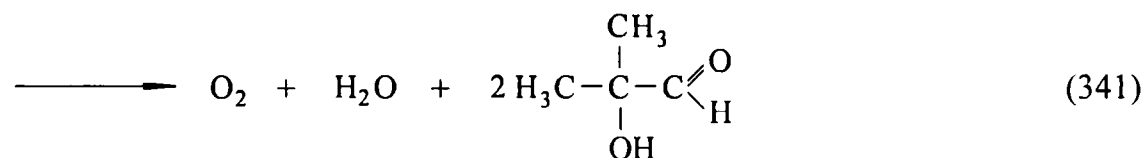
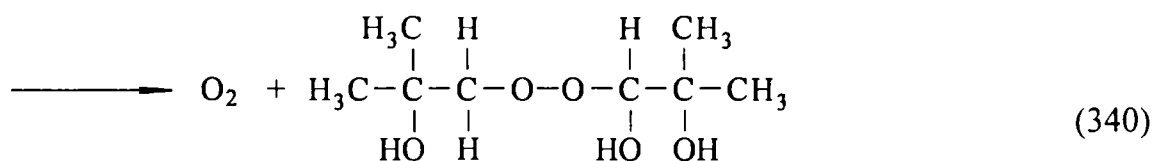
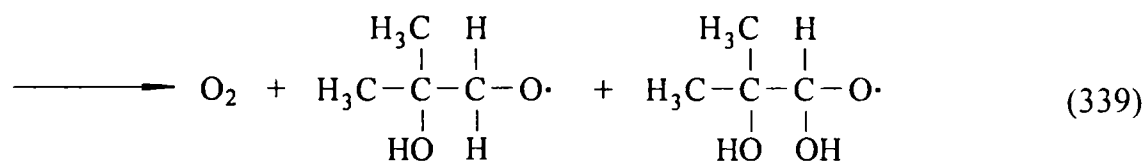
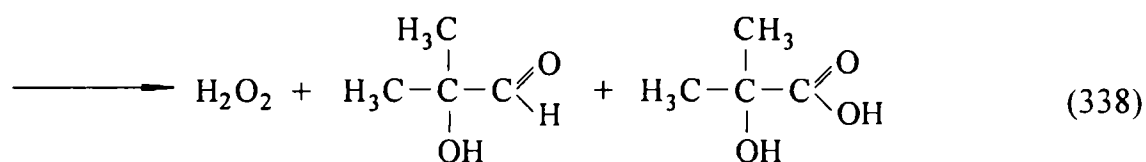
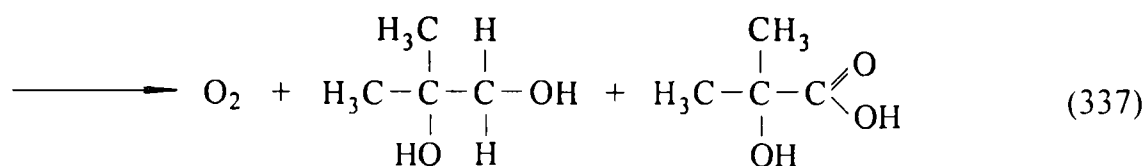
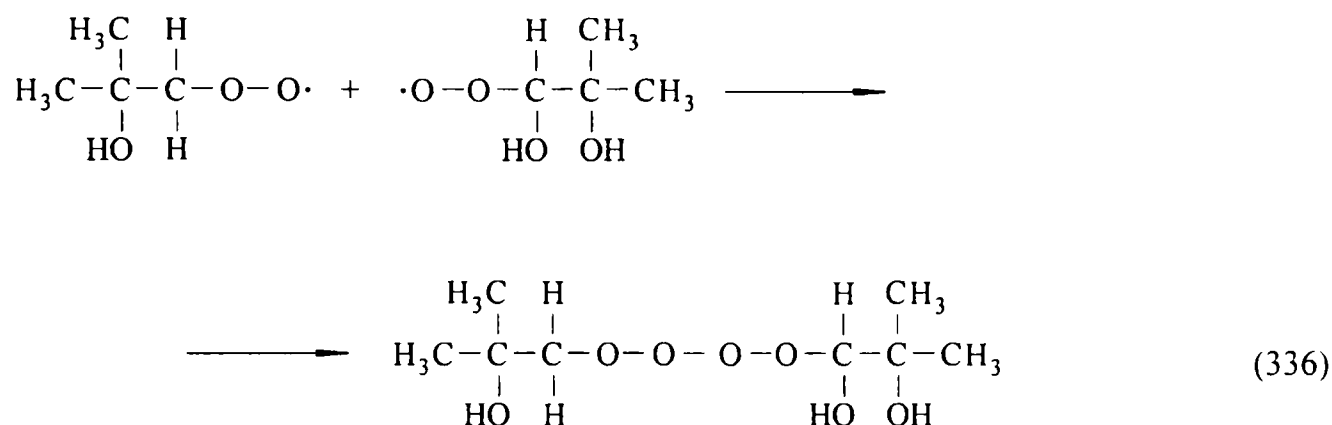
Coroborând concentrația mică în care se găsește acest radical peroxil din a 3-a generație cu timpul său de viață foarte mic, se poate estima că rolul său în chimia sistemului este unul minor.

Ca urmare a faptului că a doua generație de radicali peroxil, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{OO}\cdot$, nu elimină cu prea mare ușurință radicalul superoxid, $\text{HO}_2\cdot$, este de așteptat ca destabilizarea acestei specii să se realizeze în primul rând prin reacția cu radicalii peroxil din prima generație {reacțiile (336)÷(341)} dar și prin reacția cu un alt radical peroxil din a doua generație {reacțiile (342)÷(344)} [78].

Ponderea mai mare a reacției dintre un radical peroxil din a doua generație cu unul din prima

generație se datorează concentrației mai mari a celei de-a doua specii. Este de așteptat ca aceste reacții să aibă loc în mod similar cu reacțiile dintre doi radicali peroxil din prima generație, deci prin intermediul unui tetroxid, dar pot avea loc și direct.

Între un radical peroxil din prima generație și unul din a doua generație sunt de așteptat reacțiile [78]:



în timp ce între doi radicali peroxil din a doua generație pot avea loc reacțiile:

dintre $\text{HO}\cdot$ și O_3 . Trebuie precizat că în absența unui scavenger există o diferență semnificativă între vitezele de descompunere a O_3 la cele două pH-uri. Acest lucru se datorează deplasării echilibrului dintre speciile conjugate, $\text{HO}_2\cdot / \text{O}_2\cdot^-$, obținute în urma reacției O_3 cu $\text{HO}\cdot$, în sensul formării $\text{O}_2\cdot^-$, mult mai eficient în propagarea lanțului radicalic de descompunere a O_3 .

Tabelul 16. Dependența randamentului de formare a diferiților produși de reacție de concentrația inițială a *tert*-butanolului în cazul în care descompunerea fotochimică a O_3 a fost condusă în mediu neutru (pH = 6,5) respectiv în mediu acid (pH = 2).

$[\textit{tert}\text{-butanol}]_0$	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	10^{-4} M
$\eta\{\textit{tert}\text{-butanol}\} (\text{pH} = 6,5)$	*	*	0,26	0,17
$\eta\{\text{CH}_2\text{O}\} (\text{pH} = 6,5)$	0,094	0,083	0,070	0,042
$\eta\{\text{CH}_2\text{O}\} (\text{pH} = 2)$	0,071	0,054	0,057	0,045
$\eta\{\text{HC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}\} (\text{pH} = 6,5)$	0,082	0,086	0,080	0,035
$\eta\{\text{HC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}\} (\text{pH} = 2)$	0,059	0,053	0,051	0,039
$\eta\{\text{HCO}_2\text{H}\} (\text{pH} = 6,5)$	0,008	0,005	0,006	*
$\eta\{\text{HCO}_2\text{H}\} (\text{pH} = 2)$	0,01	0,007	*	*
$\eta\{\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}\} (\text{pH} = 6,5)$	0,016	0,015	0,015	*
$\eta\{\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}\} (\text{pH} = 2)$	0,02	0,008	*	*
$\eta\{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}\} (\text{pH} = 6,5)$	0,011	0,008	0,009	*
$\eta\{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}\} (\text{pH} = 2)$	0,03	0,02	*	*

În ceea ce privește ponderea descompunerii chimice a O_3 în raport cu cea a descompunerii fotochimice, aceasta rămâne ne semnificativă în contextul măririi pH-ului de la 2 la 7.

Un altu al experimentelor de descompunere fotochimică a O_3 în mediu neutru îl constituie posibilitatea determinării gradului de transformare a *tert*-butanolului prin gaz-cromatografie.

Se definește eficiența de degradare a *tert*-butanolului ca raportul dintre *tert*-butanolul degradat și ozonul descompus:

$$\eta(\textit{tert}\text{-butanol}) = \frac{\Delta[\textit{tert}\text{-butanol}]}{\Delta[\text{O}_3]} \quad (345)$$

În mod practic, valorile $\eta(\textit{tert}\text{-butanol})$ s-au determinat folosind concentrațiile inițiale de O_3 și *tert*-butanol și concentrația de *tert*-butanol rămasă în sistem după descompunerea integrală a O_3 $\{[\text{O}_3]_0 \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}\}$.

În tabelul 17 sunt prezentate eficiențele de degradare a *tert*-butanolului, determinate atât din date experimentale cât și prin simulare, pentru două concentrații inițiale de *tert*-butanol. În plus sunt prezentate și eficiențele de formare a formaldehidei $\eta(\text{CH}_2\text{O})$ definite similar cu $\eta(\textit{tert}\text{-butanol})$. Modelarea matematică a sistemului s-a făcut prin metoda Gear [155].

Tabelul 17. Eficiența de degradare a *tert*-butanolului, $\eta(\textit{tert}\text{-butanol})$, respectiv de formare a formaldehidei, $\eta(\text{H}_2\text{C} = \text{O})$, în mediu neutru, determinate atât experimental cât și prin modelare matematică.

[<i>tert</i> -butanol] ₀ [M]	$\eta(\textit{tert}\text{-butanol})$		$\eta(\text{H}_2\text{C} = \text{O})$	
	Modelare matematică	Experimental	Modelare matematică	Experimental
10 ⁻⁴	0,20	0,17	–	0,042
10 ⁻³	0,26	0,26	0,08	0,07

Valorile teoretice prezentate în tabel au fost obținute admitând un randament cuantic de formare a radicalului HO· (molecule de radicali HO· formate / cuante absorbite) de 10% ceea ce înseamnă că ~5% din ozonul descompus duce la formarea radicalilor HO· { $\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} {}^1\text{O} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O}_2(\text{hot}) \longrightarrow 2\text{HO}\cdot$ }.

Acest randament de formare a radicalilor HO· este sugerat și de rezultatul obținut prin metoda uzuală de stabilire a concentrației radicalilor HO· prin determinarea concentrației formaldehidei formate în sisteme ce conțin *tert*-butanol și radicali HO·, în condițiile în care se știe că randamentul de formare a formaldehidei este de ~25% în sistemele radiolitice și de ~30% în cele ozonolitice [118]. Diferența dintre cele două valori (25% și 30%) apare ca o consecință a reacțiilor dintre radicalii formați în urma degradării *tert*-butanolului și O₂ respectiv O₃ {de exemplu șirurile de reacții: (311), (313) și (316); (311), (322) și (326) respectiv (321) și (326)}.

Buna concordanță dintre rezultatele experimentale și cele obținute prin modelare matematică (Tabelul 17) confirmă atât mecanismul propus cât și valoarea atribuită randamentului de formare a radicalilor HO·.

Tot din datele prezentate în tabel se observă creșterea $\eta(\textit{tert}\text{-butanol})$ odată cu creșterea concentrației *tert*-butanolului din sistem. Acest fapt se poate explica prin scăderea ponderii reacției radicalilor HO· cu O₃ respectiv cu radicalii organici formați în sistem, în favoarea reacției radicalilor HO· cu *tert*-butanolul. Cu alte cuvinte, cu creșterea concentrației *tert*-butanolului crește și eficiența acestuia ca și scavenger.

Un alt aspect important legat de descompunerea fotochimică a O₃ îl constituie randamentul cuantic al acestui proces. Valoarea determinată experimental, $\Phi = (0,64 \pm 0,05)$ (la 254 nm), reprezintă de fapt raportul dintre numărul de molecule de O₃ degradate și numărul de fotoni absorbiți de O₃, în unitate de timp. Ori la degradarea O₃ contribuie, în afară de scindarea fotolitică a acestuia {reacțiile (286)÷(289)} și reacțiile sale cu radicalii organici din sistem. Deci randamentul cuantic ce caracterizează cele patru reacții primare de fotoliză ar trebui să fie mai mic decât 0,64.

Valoarea subunitară a randamentului cuantic arată că clivajul fotochimic al O₃ {reacțiile (286)÷(289)} este un proces reversibil în colivia de solvent. Cu alte cuvinte, O₃ se poate reforma în urma reacției ¹O₂ respectiv ³O₂ cu ¹O respectiv ³O, în special prin reacțiile:



Dacă în cadrul modelării se admite că reacțiile dintre O₂ respectiv O₃ și radicalii organici rezultați în urma degradării *tert*-butanolului nu au loc, se obține un randament cuantic: $\Phi = 0,52$, valoare ce reprezintă randamentul cuantic primar al procesului de fotoliză. Valoarea obținută în

cadrul acestui studiu prezintă o destul de bună concordanță cu valoarea determinată de Taube; $\Phi = 0.62$ [74] respectiv de Gurol: $\Phi = (0,48 \pm 0,06)$ [81], ambele valori din literatură fiind determinate la 254 nm.

În concluzie, descompunerea fotochimică a O_3 în soluții apoase are loc după un mecanism radicalic cu lanț scurt. Randamentul cuantic al procesului primar de descompunere fotochimică a O_3 este de $\sim 0,5$.

IV. 2. Oxidarea Mn(II) cu O₃

IV. 2. 1. Reacția dintre Mn(II) și O₃ în mediu neutru

Punctul de plecare al acestui studiu îl constituie observația că în apă distilată, în mediu neutru, reacția dintre Mn(II) și O₃ conduce întotdeauna la formarea solului de MnO₂ în timp ce în apă de robinet se formează și MnO₄⁻ alături de MnO₂.

Determinarea cantitativă a MnO₂ și a MnO₄⁻ s-a făcut în baza spectrelor în UV-VIS, redată în figurile 25 și 26. MnO₂ prezintă un maxim de absorbție la 350 nm, unde coeficientul molar de absorbție este $\epsilon_{350} = 8930 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Permanganatul poate fi identificat chiar și la concentrații foarte mici datorită alurii specifice a spectrului în regiunea 400÷600 nm, cu un maxim de absorbție la 525 nm, unde coeficientul molar de absorbție este $\epsilon_{525} = 2425 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

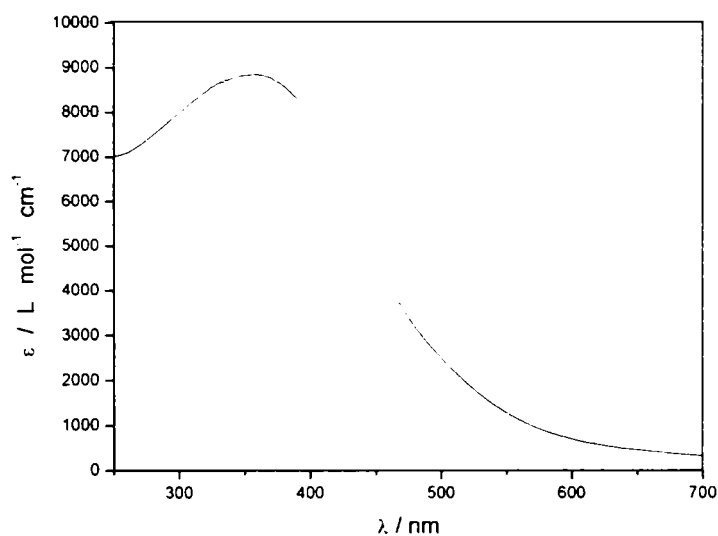


Figura 25. Spectrul solului de MnO₂ ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{350} = 8930 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Solul a fost obținut în urma reacției dintre Mn(II) și O₃ la pH = 7. Condiții inițiale: $[\text{Mn(II)}]_0 = 30\div 150 \mu\text{M}$, $[\text{O}_3]_0 = 180 \mu\text{M}$.

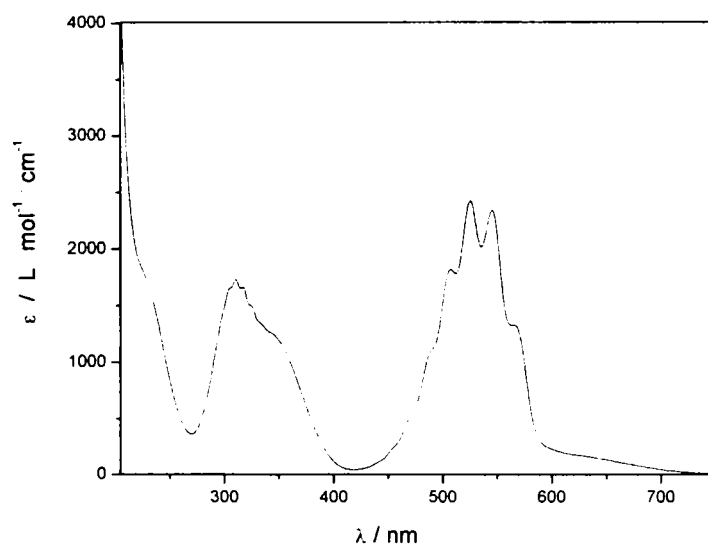


Figura 26. Spectrul KMnO₄ ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$, $\epsilon_{525} = 2425 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Atunci când cele două specii coexistă în sistem, determinarea concentrației MnO_2 s-a făcut la $\lambda = 420 \text{ nm}$ ($\epsilon_{420} = 6760 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) unde MnO_4^- practic nu absoarbe. Pentru determinarea concentrației MnO_4^- s-a obținut în prealabil spectrul acestuia prin scăderea (cu ajutorul calculatorului, cu Origin 7) spectrului MnO_2 (corespunzător concentrației solului din sistem) din spectrul amestecului.

Formarea practic ireversibilă a MnO_2 în apă distilată la $\text{pH} = 7$ se datorează reacției de transfer de O de la O_3 la Mn(II) , reacție ce are loc probabil în două etape [156, 157]:



urmate de hidroliza $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$:



și, la o scară de timp mai mare, de aglomerarea MnO_2 :



Raportul stoichiometric $\text{Mn(II)} / \text{O}_3 / \text{H}^+ = 1 / 1 / 2$, corespunzător reacției globale obținute prin însumarea reacțiilor (348), (349) și (350):



a fost confirmat de măsurători de conductivitate, ale căror rezultate sunt prezentate în figura 27.

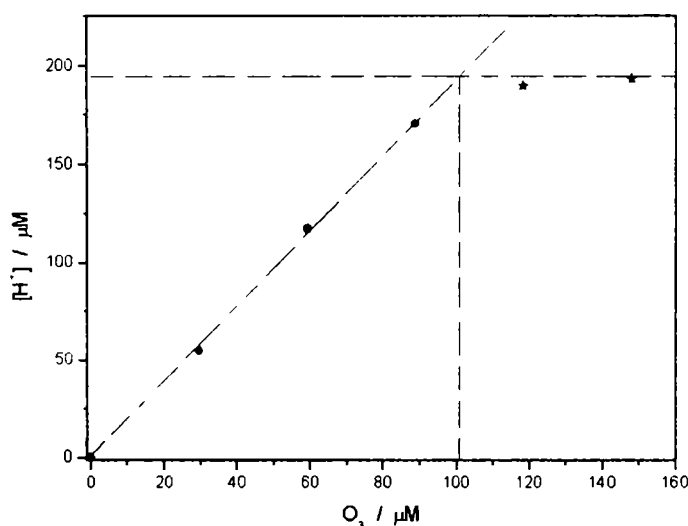


Figura 27. Stabilirea raportului stoichiometric $\text{Mn(II)} / \text{O}_3 / \text{H}^+ = 1 / 1 / 2$ în cazul reacției dintre Mn(II) și O_3 în mediu neutru. $[\text{Mn(II)}]_0 = 100 \mu\text{M}$.

Practic, raportul $\text{Mn(II)} / \text{H}^+ = 1 / 2$ rezultă din poziția palierului $\{[\text{H}^+]_{\text{palier}} = 200 \mu\text{M}$ când $[\text{Mn}^{\text{II}}]_0 = 100 \mu\text{M}\}$ iar raportul $\text{H}^+ / \text{O}_3 = 2 / 1$ se obține din panta porțiunii crescătoare a dependenței $[\text{H}^+] = f([\text{O}_3]_0)$.

Constanta de viteză a reacției dintre Mn(II) și O₃ a fost determinată prin trei metode și anume cu aparatură stopped-flow cu detecție optică respectiv conductometrică și prin metoda competiției. Specia determinată în cadrul folosirii tehnicii stopped-flow cu detecție optică a fost solul de MnO₂ (lungimea de undă la care s-au făcut determinările fiind $\lambda = 420$ nm) iar competitorul introdus în sistem atunci când s-a aplicat metoda competiției a fost *trans*-1,2-dicloretena.

În cazul folosirii tehnicii stopped-flow s-au obținut pentru constanta de viteză de ordinul II valorile: $k_{II} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, atunci când s-a folosit detecția optică respectiv $k_{II} = 1,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, când s-a lucrat cu detecție conductometrică. În ambele cazuri s-au obținut în prealabil constantele de viteză pentru reacția de pseudoordin I {Mn(II) în mare exces}, k_{obs} , constanta de viteză pentru reacția de ordinul II determinându-se din reprezentarea grafică $k_{obs} = f([\text{Mn(II)}]_0)$ (Figura 28). Valorile obținute prin aceste două tehnici caracterizează succesiunea reacțiilor (348), (349) și (350).

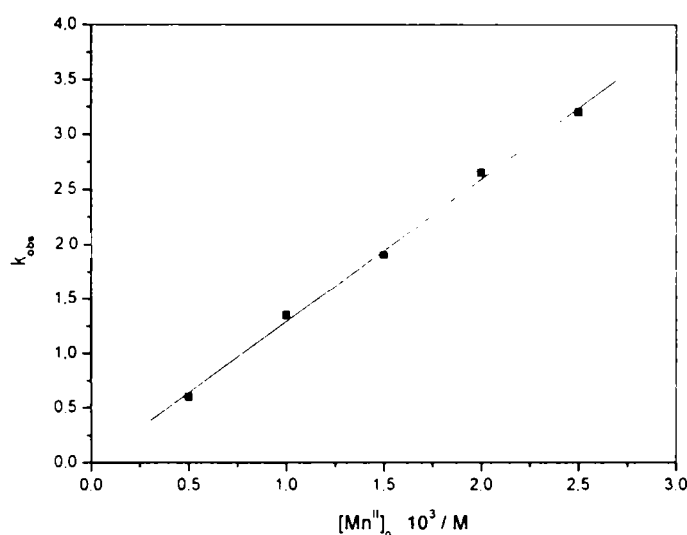


Figura 28. Determinarea constantei de viteză de ordinul II a reacției dintre Mn(II) și O₃ în mediu neutru, prin metoda stopped-flow cu detecție optică. Dependența constantei de viteză de pseudoordin I {Mn(II) în mare exces}, k_{obs} , de concentrația Mn(II) din sistem.

Prin metoda competiției (Figura 29) s-a obținut, pentru constanta de viteză a reacției de ordinul II valoarea $k_{II} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, considerând $k(\text{trans-1,2-dicloretenă} + \text{O}_3) = 6,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [48]. Valoarea obținută prin această metodă caracterizează strict reacția dintre Mn(II) și O₃, reacția (348).

Faptul că între constantele de viteză obținute prin metoda competiției și prin tehnica stopped-flow există o bună concordanță, arată că reacția (348) este etapa determinantă de viteză.

În tabelul 18 sunt redate valori obținute prin diferite metode și în diferite condiții pentru constanta de viteză a reacției dintre Mn(II) și O₃. O explicație pentru diferențele înregistrate între valorile prezentate o constituie condițiile de lucru, mai exact, tăria și concentrația agenților de complexare.

Pentru ca într-un sistem ce inițial conține Mn(II) și O₃, să se formeze MnO₄⁻, ar trebui ca hidroliza (Mn^{IV}O)²⁺ să fie încetinită astfel încât să fie favorizată oxidarea în continuare a (Mn^{IV}O)²⁺ sau / și conproportionarea acestuia cu Mn(II), când rezultă Mn(III) care la rândul său trebuie să poată fi oxidat până la MnO₄⁻. Încetinirea hidrolizei (Mn^{IV}O)²⁺ poate fi realizată fie prin micșorarea pH-ului fie prin introducerea în sistem a unui agent de complexare {pirofosfat, polifosfat, oxalat etc. [82]}.

O altă situație favorizantă pentru formarea MnO₄⁻ apare în cazul ozonizării unei soluții ce conține un amestec de Fe(II) și Mn(II). Dacă raportul între Fe(II) și Mn(II) se găsește între

anumite limite, atunci ionul feril, $(\text{FeO})^{2+}$, care se formează cu viteză mult mai mare decât ionul $(\text{MnO})^{2+}$, oxidează Mn(II) la Mn(III) , care poate fi oxidat în continuare, în mediu neutru, la MnO_4^- .

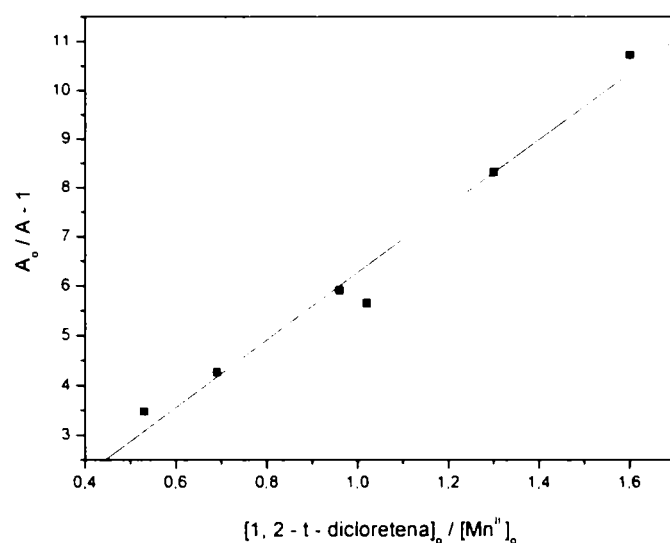
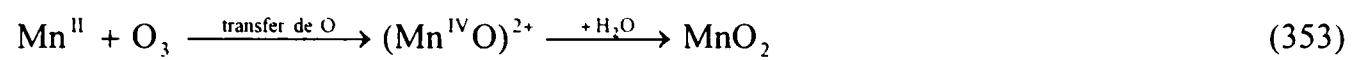


Figura 29. Determinarea constantei de viteză de ordinul II a reacției dintre Mn(II) și O_3 , în mediu neutru, prin metoda competiției. Ca și competitor s-a folosit *trans*-1,2-dicloretena. Lungimea de undă la care s-au făcut măsurătorile de absorbantă este: $\lambda = 420 \text{ nm}$, deci specia determinată este solul de MnO_2 .

Tabelul 18. Valori ale constantei de viteză a reacției dintre Mn(II) și O_3 .

Reacția	Condiții / metodă	Constanta de	
		viteză ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Bibliografie
	HClO_4 0,1 M	$1,5 \cdot 10^3$	[86]
	H_2SO_4	$1,8 \cdot 10^3$	[86]
	H_2SO_4 11,5 M	$3,9 \cdot 10^3$	[87]
$\text{Mn}^{II} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{MnO}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$	mediu neutru, metoda stopped-flow cu detecție optică	$1,3 \cdot 10^3$	[156]
	mediu neutru, metoda stopped-flow cu detecție conductometrică	$1,5 \cdot 10^3$	[156]
	mediu neutru, metoda competiției cu <i>trans</i> -1,2-dicloretenă	$1,0 \cdot 10^3$	[156]

În concluzie, oxidarea Mn(II) cu O_3 în mediu neutru duce la formarea solului / coloidului de MnO_2 . Într-o primă etapă are loc transferul unui atom de oxigen de la O_3 la Mn(II) cu formarea manganilului, $(\text{MnO})^{2+}$, urmată de hidroliza acestuia:



Constanta de viteză obținută pentru reacția dintre Mn(II) și O₃ are ordinul de mărime 10³ M¹·s⁻¹.

IV. 2. 2. Reacția dintre Mn(II) și O₃ în mediu puternic acid (pH = 0)

În sisteme caracterizate prin aceleași concentrații inițiale ale ozonului și prin același pH ($[O_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 0), modificarea concentrației inițiale a Mn(II) duce la modificarea naturii produșilor de reacție. Astfel, la concentrații mici ale Mn(II), produsul de oxidare este MnO_4^- iar odată cu creșterea concentrației Mn(II) începe să se formeze și apoi să fie practic singurul produs de reacție, Mn(III). Rezultatele experimentale sunt reprezentate în figura 30:

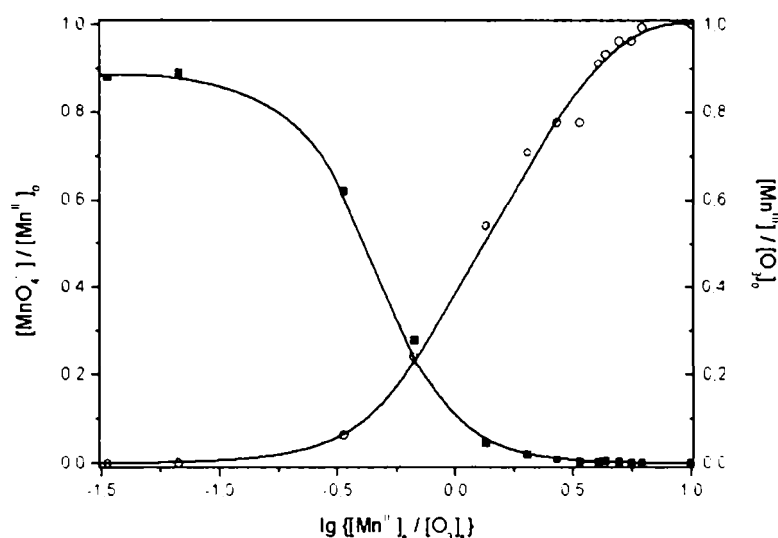


Figura 30. Dependența eficienței de formare a MnO_4^- (■) $\{ [MnO_4^-] / [Mn(II)]_0 \}$ respectiv a Mn(III) (○) $\{ [Mn(III)] / [O_3]_0 \}$ de raportul în care se găsesc la început Mn(II) și O₃. Condiții inițiale: $[Mn(II)]_0 = 5 \div 1000$ μM, $[O_3]_0 = 150$ μM, $[HClO_4] = 1$ M.

Spectrul Mn(III) obținut la concentrații inițiale mari de Mn(II) în sistem este redat în figura 31.

Valoarea maximă a coeficientului molar de absorbție, $\epsilon_{475} = 124$ M⁻¹·cm⁻¹, trădează faptul că este vorba probabil de un amestec de $[Mn^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ $\{ \epsilon_{470} = 54$ M⁻¹·cm⁻¹ [84] respectiv $\epsilon_{470} = 58$ M⁻¹·cm⁻¹ [92, 93] } și de $[Mn^{III}(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ $\{ \epsilon_{470} = 115$ M⁻¹·cm⁻¹ [84] sau $\epsilon_{470} = 165$ M⁻¹·cm⁻¹ [92, 93] }.

Trebuie remarcat faptul că pentru Mn(III) obținut în diferite moduri corespund diferite spectre. În sprijinul acestei afirmații vin figurile 31, 32 și 33 ce reprezintă spectre ale Mn(III) obținut prin reacția dintre Mn(II) și O₃, prin dizolvarea acetatului de Mn(III) respectiv în urma reacției dintre Mn(II) și MnO_4^- . În toate cazurile s-a lucrat cu mare exces de Mn(II) și la pH ≤ 0 (1÷2 M HClO₄).

Pentru a putea explica formarea Mn(III) la concentrații mari de Mn(II) cât și pentru a propune un mecanism de formare a Mn(VII), s-au folosit ca și punct de plecare, potențialele redox standard [85], prezentate în tabelul 19.

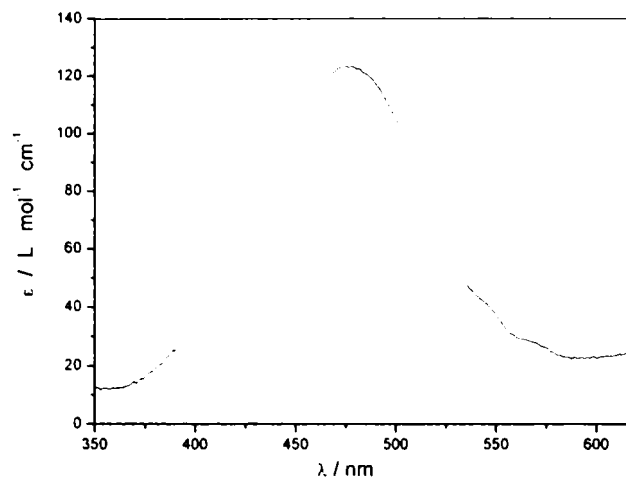


Figura 31. Spectrul Mn(III) ($\lambda_{\max} = 475 \text{ nm}$, $\epsilon_{475} = 124 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) obținut în urma reacției dintre Mn(II) și O_3 la $\text{pH} \approx 0$. Condiții inițiale: $[\text{Mn(II)}]_0 = 1000 \text{ } \mu\text{M}$, $[\text{O}_3]_0 = 160 \text{ } \mu\text{M}$, $[\text{HClO}_4] = 1 \text{ M}$.

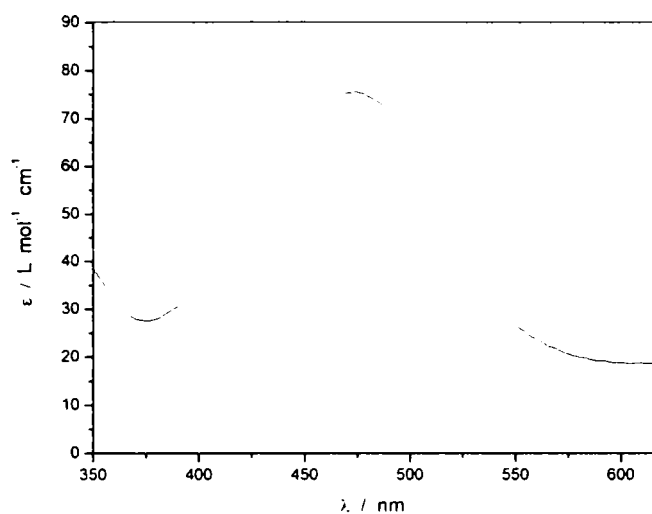


Figura 32. Spectrul Mn(III) ($\lambda_{\max} = 474 \text{ nm}$, $\epsilon_{474} = 76 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) obținut prin dizolvarea $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ în apă la $\text{pH} \approx 0$. Condiții inițiale: $[\text{Mn(II)}]_0 = 0,04 \text{ M}$, $[\text{Mn(III)}]_0 = 500 \text{ } \mu\text{M}$, $[\text{HClO}_4] \sim 2 \text{ M}$.

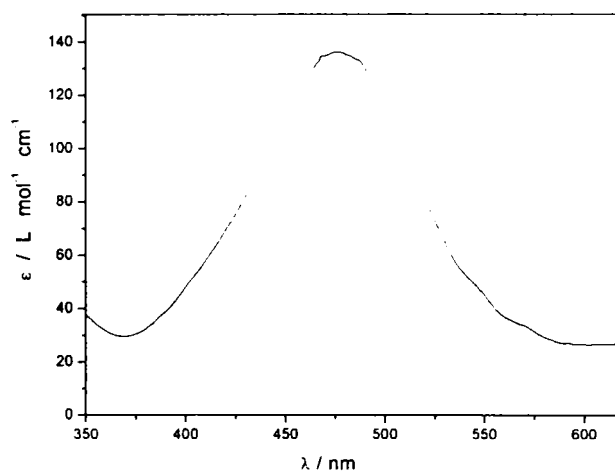


Figura 33. Spectrul Mn(III) ($\lambda_{\max} = 475,5 \text{ nm}$, $\epsilon_{475,5} = 135 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) obținut în urma reacției dintre Mn(II) și KMnO_4 la $\text{pH} \approx 0$. Condiții inițiale: $[\text{Mn(II)}]_0 = 0,04 \text{ M}$, $[\text{MnO}_4^-]_0 = 500 \text{ } \mu\text{M}$, $[\text{HClO}_4] = 1 \text{ M}$.

Tabelul 19. Potențialele redox standard și energiile Gibbs standard, pentru reacțiile ce au loc cu transferul unui electron respectiv al unui atom de oxigen (reacții ce au loc prin transferul a doi electroni), pentru diferite specii ale manganului [85], pentru O₃, O₂ și HO· [158].

Reacția	Potențialul redox standard, E° [V]	Energia Gibbs standard, Δ _r G° ₂₉₈ [kJ·mol ⁻¹]
Mn ^{III} + e ⁻ ⇌ Mn ^{II}	1,51	-145,7
(Mn ^{IV} O) ²⁺ + 2H ⁺ + e ⁻ ⇌ Mn ^{III} + H ₂ O	1,53	-147,6
(Mn ^V O ₄) ³⁻ + 6H ⁺ + e ⁻ ⇌ (Mn ^{IV} O) ²⁺ + 3H ₂ O	3,66	-353,2
(Mn ^{VI} O ₄) ²⁻ + e ⁻ ⇌ (Mn ^V O ₄) ³⁻	0,29	-28,0
(Mn ^{VII} O ₄) ⁻ + e ⁻ ⇌ (Mn ^{VI} O ₄) ²⁻	0,56	-54,0
(Mn ^{IV} O) ²⁺ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ^{II} + H ₂ O	1,52	-293,4
(Mn ^V O ₄) ³⁻ + 8H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ^{III} + 4H ₂ O	2,60	-501,8
(Mn ^{VI} O ₄) ²⁻ + 6H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ (Mn ^{IV} O) ²⁺ + 3H ₂ O	1,98	-381,2
(Mn ^{VI} O ₄) ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ^{IV} O ₂ + 2H ₂ O	2,26	-436,2
(Mn ^{VII} O ₄) ⁻ + 2e ⁻ ⇌ (Mn ^V O ₄) ³⁻	0,43	-83,0
O ₃ + 2e ⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ O + O ₂	2,07	-399,5
O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	1,23	-474,8
HO· + H ⁺ + e ⁻ ⇌ H ₂ O	2,80	-270,2

În ceea ce privește formarea Mn(III) se pot imagina două căi de reacție.

Prima cale, propusă de Tyupalo [87], ia în considerare transferul unui singur electron de la Mn(II) la O₃:



$$\Delta_r G_{298}^\circ = +16,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Radicalii HO· formați în reacția de mai sus, oxidează în continuare încă un Mn(II):



$$\Delta_r G_{298}^\circ = -124,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

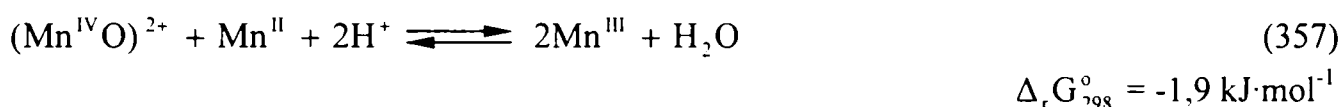
Pentru a verifica această ipoteză s-au făcut două serii de determinări experimentale: una în prezența și alta în absența *terț*-butanolului. Dacă în sistem s-ar forma HO·, ar trebui ca la adăugarea *terț*-butanolului pe de o parte să se înjumătățească concentrația Mn(III) format și pe

de altă parte, să se formeze formaldehidă $\{H_2C=O / HO\cdot = 0,25 \div 0,33; k_{terf-butanol + HO\cdot} = 6 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$ [44, 69, 148]}. Nici unul din aceste două efecte ale prezenței radicalilor $HO\cdot$ în sistem nu a putut fi pus în evidență. Cu alte cuvinte, rezultatele experimentale infirmă ipoteza oxidării Mn(II) cu O_3 prin transferul unui singur electron.

Cea de-a doua cale de formare a Mn(III) admite transferul simultan a 2 electroni de la Mn(II) la O_3 , lucru concretizat prin transferul unui atom de O de la O_3 la Mn(II):



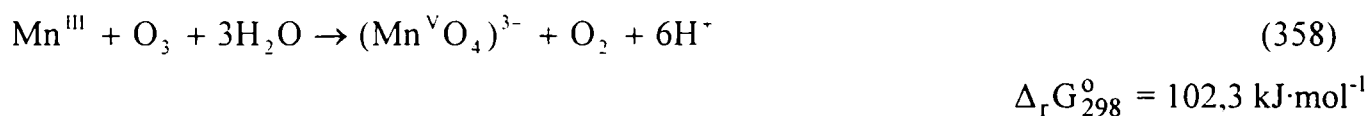
urmat de conpropoționarea manganilului format, cu Mn(II):



Se observă însă că potențialele redox standard pentru cuplurile Mn(III) / Mn(II) și Mn(IV) / Mn(III) sunt foarte apropiate la $pH = 0$, $\Delta E^{\circ} = 0,02 \text{ V}$, de unde rezultă că practic conpropoționarea nu poate avea loc la concentrații mici ale Mn(II). Acest lucru nu se schimbă nici dacă se ține seama de echilibrul dintre $[Mn^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ și $[Mn^{III}(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ pentru care $K_a \sim 2,5$ [94], când potențialele devin $E_{[Mn^{III}(OH)]^{2+} / Mn^{II}}^{\circ} = 1,49 \text{ V}$ respectiv $E_{(Mn^{IV}O)^{2+} / [Mn^{III}(OH)]^{2+}}^{\circ} = 1,55 \text{ V}$, iar pentru diferența de potențial se obține $\Delta E^{\circ} = 0,06 \text{ V}$. Dar, odată cu creșterea concentrației Mn(II) din sistem, potențialul redox pentru cuplul Mn(III) / Mn(II) devine mai negativ și ca urmare reacția de conpropoționare poate avea loc.

Acest tip de mecanism, ce presupune realizarea într-o primă etapă a transferului unui atom de oxigen de la ozon la substrat, a fost pus în evidență și în cazul oxidării Br^{\cdot} , I^{\cdot} , Fe^{II} , a aminelor, a acidului metansulfonic etc. [156].

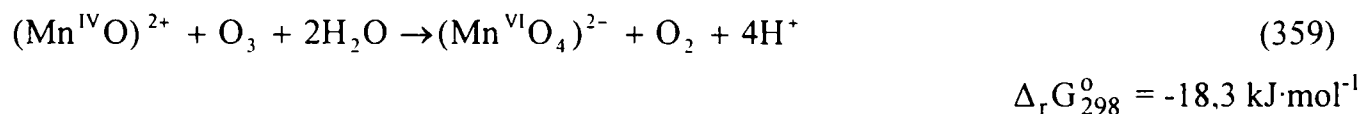
Dacă se consideră în continuare reacția de transfer de O de la O_3 la Mn(III):



se observă că aceasta nu este favorizată termodinamic. De aici rezultă că la concentrații mari de Mn(II), Mn(III) se poate forma prin reacția de conpropoționare a Mn(II) cu Mn(IV) dar este improbabil să fie oxidat în continuare de către O_3 .

Pe de altă parte, la concentrații mici de Mn(II), practic reacția de conpropoționare a Mn(II) cu Mn(IV) nu are loc {echilibrul (357) este mult deplasat spre stânga} și în acest caz se pune problema dacă Mn(IV) poate fi oxidat de O_3 la Mn(VII), așa cum rezultă din datele experimentale.

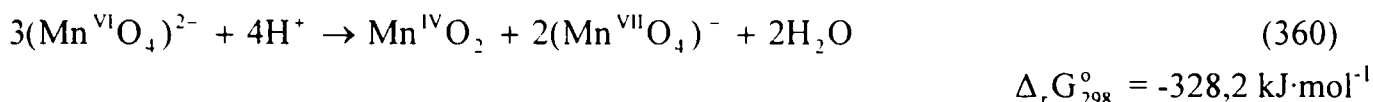
Energia Gibbs standard, pentru reacția:



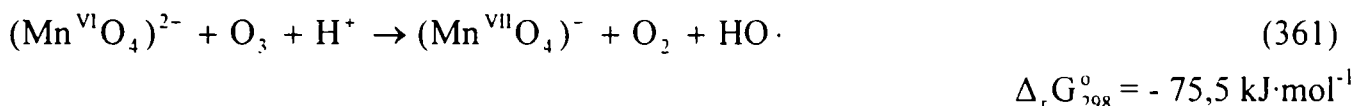
sugerează faptul că transferul de O de la ozon la Mn(IV) este posibil. Un factor favorizant pentru desfășurarea acestei reacții, considerată ca echilibru chimic, îl constituie probabilitatea mare cu

care MnO_4^{2-} format reacționează în continuare {fapt sugerat de valorile foarte negative ale energiilor Gibbs standard ale reacțiilor (360) și (361)}.

Transformarea Mn(VI) în Mn(VII) poate avea loc fie prin reacția de disproporționare redox a Mn(VI) [4, 159]:

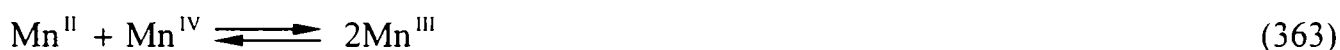


sau / și prin transferul unui electron de la O_3 la Mn(VI):



Deși reacția (361) este posibilă din punct de vedere termodinamic, ea nu este confirmată experimental prin faptul că nu a putut fi evidențiată prezența radicalilor $\text{HO}\cdot$ (prin experimente efectuate în absența respectiv în prezența *terț*-butanolului).

În concluzie, mecanismul de reacție care explică formarea Mn(III) este [157]:



iar cel responsabil de formarea Mn(VII) presupune următoarea succesiune de reacții [157]:



În figura 34 sunt redate rezultatele obținute la varierea concentrației inițiale a O_3 din sistem în condițiile în care s-a menținut constantă concentrația inițială a Mn(II) și pH-ul. Se observă că formarea MnO_4^- se declanșează abia în momentul în care raportul $[\text{O}_3]_0 / [\text{Mn}^{\text{II}}]_0 = 2 / 1$ și faptul că eficiența de formare a MnO_4^- este mică (pentru a obține $\sim 40 \mu\text{M}$ MnO_4^- este necesară o concentrație inițială a O_3 de $\sim 400 \mu\text{M}$, deci de ~ 4 ori mai mult decât necesarul stoichiometric).

Prima observație sugerează că oxidarea Mn(VI) începe practic în momentul în care tot Mn(IV) {corespunzător concentrației inițiale a Mn(II)} s-a transformat în Mn(VI) ceea ce denotă o viteză foarte mică de transformare a Mn(VI) în Mn(VII) în comparație cu viteza primelor două etape de oxidare. Jacobsen a găsit o limită superioară pentru constanta de viteză (globală) de formare a MnO_4^- prin oxidarea Mn(II) cu O_3 , de $50 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [86], deci o valoare de ~ 20 de ori mai mică decât constanta de viteză a primei etape de oxidare $\{k(\text{Mn}^{\text{II}} + \text{O}_3) \sim 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\}$ [156, 157].

Faptul că pentru formarea unui mol de MnO_4^- este necesar un număr mult mai mare de moli de O_3 decât cel corespunzător stoichiometriei, sugerează desfășurarea unor reacții de reducere a speciilor intermediare ale manganului, reacții la care este posibil să aducă și molecula de O_3 un aport energetic. Această idee poate fi descrisă de reacția:



Deși nu se dispune de valoarea energiei Gibbs standard pentru reacția (366), se poate estima că aceasta este negativă și deci că procesul este posibil din punct de vedere termodinamic. Estimarea semnului energiei Gibbs standard a reacției (366) se poate face prin coroborarea informației că energia Gibbs standard a reacției (367) este negativă:



$$\Delta_r G_{298}^\circ = -28,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

cu faptul că reacția de descompunere a O_3 este un proces spontan, pentru care însă se cunoaște numai entalpia standard de reacție:



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -142,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

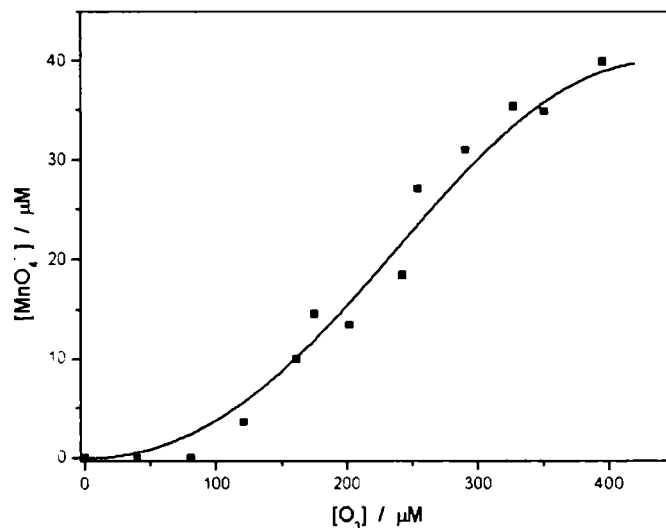


Figura 34. Dependența concentrației MnO_4^- format în urma reacției dintre $\text{Mn}(\text{II})$ și O_3 , de concentrația O_3 , la $\text{pH} = 0$. Condiții inițiale: $[\text{Mn}(\text{II})]_0 = 50 \mu\text{M}$, $[\text{HClO}_4] = 1 \text{ M}$.

Informațiile din ultimele aliniate pot fi rezumate în observația că eficiența de formare a MnO_4^- $\{[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn}(\text{II})]_0\}$ este subunitară chiar și în sistemele în care există exces mare de O_3 , și în explicarea acestui fapt prin reacții de reducere, în prezența ozonului, a formelor intermediare ale manganului.

IV. 2. 3. Reacția dintre Mn(II) și O₃ în mediu neutru, în prezența polifosfatului [H_nP₄O₁₃]ⁿ⁻⁶

După cum s-a arătat în paragraful referitor la reacția dintre Mn(II) și O₃ în mediu neutru, o metodă de reducere a vitezei de hidroliză a (Mn^{IV}O)²⁺ și în consecință, de facilitare a formării MnO₄⁻, este adăugarea în sistem a unui agent de complexare, de exemplu a polifosfatului. În cadrul experimentelor s-a folosit acidul tetrafosforic (85% P₂O₅), H₆P₄O₁₃, neutralizat în prealabil cu KOH. Natura speciilor ce se formează într-un sistem ce conține inițial Mn(II), polifosfat {[Polifosfat]₀ = 10⁻² M} și O₃ {[O₃]₀ = 2·10⁻⁴ M}, depinde de concentrația inițială a Mn(II). Astfel, la concentrații mici {10⁻⁵ M ≤ [Mn(II)]₀ < 3·10⁻⁴ M} se formează MnO₄⁻ și un compus de tip (Mn^{IV}O)²⁺-polifosfat, la concentrații intermediare {4·10⁻⁴ M ≤ [Mn(II)]₀ < 10⁻³ M}, alături de MnO₄⁻ se formează o specie complexă a Mn(III), iar pentru [Mn(II)]₀ ≥ 10⁻³ M, singurul produs de reacție este un complex de tip Mn(III)-polifosfat [160]. Aceste concluzii sunt sugerate de spectrele obținute într-un set de determinări experimentale în care concentrația inițială a O₃ și cea a polifosfatului au fost menținute constante și s-a variat concentrația Mn(II) inițial. Spectre reprezentative pentru cele enunțate mai sus sunt redate în figurile 35, 36 și 37.

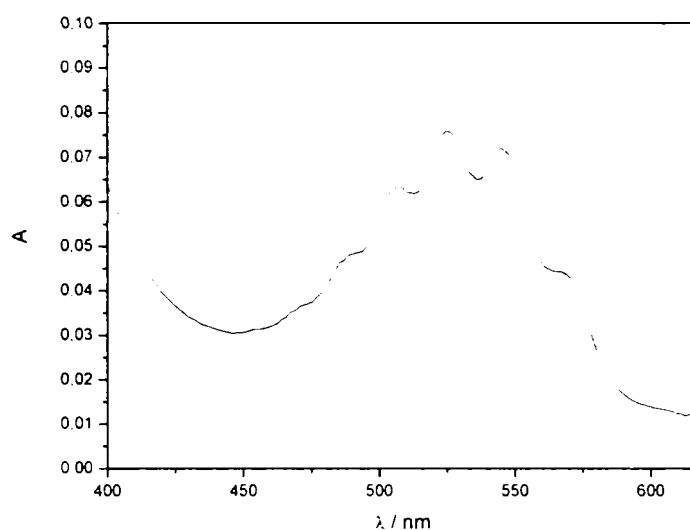


Figura 35. Spectru ce sugerează formarea unui compus de tipul (Mn^{IV}O)²⁺-polifosfat alături de MnO₄⁻ la oxidarea Mn(II) cu ozon, în prezența polifosfatului, dacă oxidarea se face la concentrații mici de Mn(II) inițial. Condiții inițiale: [Mn(II)]₀ = 2·10⁻⁵ M; [O₃]₀ = 2·10⁻⁴ M; [Polifosfat]₀ = 10⁻² M, pH = 7.

Din figura 35 se observă că la $\lambda = 420$ nm, absorbția este mai mare decât în cazul spectrului unei soluții ce conține numai MnO₄⁻ (Figura 26) iar alura spectrului sugerează suprapunerea unui spectru similar cu cel al solului de MnO₂ (Figura 25) peste cel al MnO₄⁻.

În mod similar, alura spectrului din figura 36 sugerează suprapunerea spectrului unei forme complexe a Mn(III) peste cel al MnO₄⁻. Formarea unui complex Mn(III)-polifosfat alături de MnO₄⁻ este confirmată și de faptul că odată cu creșterea în continuare a concentrației Mn(II) se obține o specie a cărei spectru este redat în figura 37 și care poate fi atribuit unui complex al Mn(III) cu polifosfat. Această atribuire se poate face pe baza similarității cu spectrele altor complecși ai Mn(III), cum ar fi aquocomplecșii (Figurile 31, 32 și 33) respectiv compușii de tip Mn(III)-pirofosfat [82].

În figura 38 este prezentat spectrul complexului Mn(III)-polifosfat obținut la dizolvarea Mn^{III}(CH₃COO)₃ într-un mediu ce conține polifosfat, la pH = 7. Dacă se compară acest spectru cu cel al Mn(III)-polifosfat obținut în urma reacției dintre Mn(II) și O₃, într-un mediu ce conține polifosfat, la pH = 7, se observă în primul rând faptul că în ambele cazuri maximul de absorbție

se găsește la 489 nm, diferențele (relativ mici) dintre alurile spectrelor și dintre valorile coeficienților molari de absorbție putând fi puse pe seama concentrațiilor diferite ale polifosfatului din cele două sisteme.

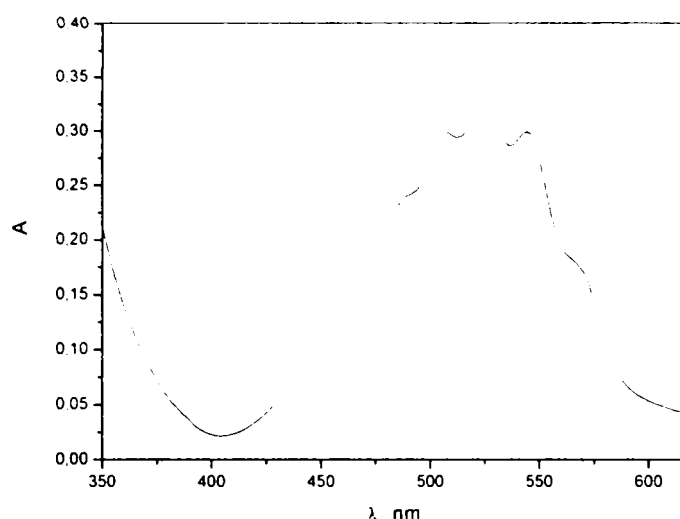


Figura 36. Spectru ce sugerează formarea unui compus de tip Mn^{III} -polifosfat alături de MnO_4^- la oxidarea $Mn(II)$ cu ozon, în prezența polifosfatului, dacă se supune oxidării o soluție cu conținut mediu de $Mn(II)$. Condiții inițiale: $[Mn(II)]_0 = 4 \cdot 10^{-4} M$; $[Polifosfat]_0 = 10^{-2} M$, $[O_3]_0 = 2 \cdot 10^{-4} M$; $pH = 7$.

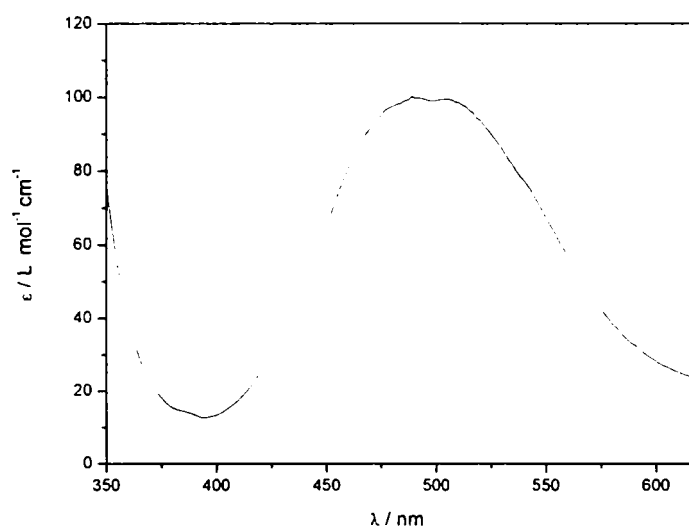


Figura 37. Spectrul $Mn(III)$ (o specie de tip Mn^{III} -polifosfat) obținut în urma reacției $Mn(II)$ (în exces) cu O_3 în prezența polifosfatului. Specia obținută se caracterizează prin: $\lambda_{max} = 489 nm$ respectiv $\epsilon_{489} = 100 M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Condiții inițiale: $[Mn(II)]_0 = 10^{-3} M$; $[O_3]_0 = 1,7 \cdot 10^{-4} M$; $[Polifosfat]_0 = 10^{-2} M$, $pH = 7$.

Lățimea spectrală a benzii centrate la 489 nm (Figurile 37 și 38) este mai mare decât cea din spectrele $[Mn^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ respectiv $[Mn^{III}(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ [82, 92, 93], fapt ce sugerează formarea mai multor complecși de tip $Mn(III)$ -polifosfat. Trebuie precizat că spre deosebire de aquocomplecșii $Mn(III)$, care se destabilizează repede chiar și la $pH = 0$, compușii $Mn(III)$ cu polifosfatul prezintă o stabilitate remarcabilă.

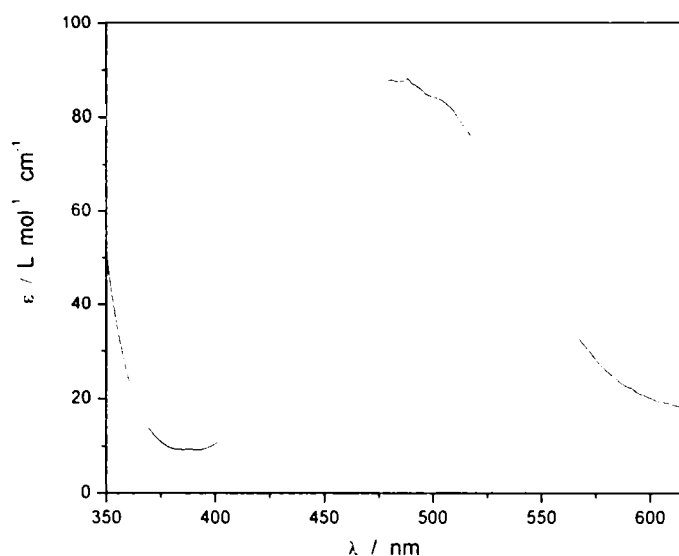


Figura 38. Spectrul Mn^{III} -polifosfat obținut la dizolvarea $Mn^{III}(CH_3COO)_3$ într-o soluție neutră de polifosfat. Specia obținută se caracterizează prin $\lambda_{max} = 489$ nm și $\epsilon_{489} = 88$ $M^{-1}\cdot cm^{-1}$. Condiții inițiale: $[Mn(III)]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ M; $[Polifosfat]_0 = 0,1$ M, pH = 7.

Rezultatele experimentale obținute în sistemele în care s-a făcut oxidarea Mn(II) cu O_3 , în prezența polifosfatului, la pH = 7, adică formarea unui amestec de Mn(IV) și MnO_4^- la concentrații mici de Mn(II) respectiv a Mn(III) și a MnO_4^- la concentrații mari de Mn(II), pot fi explicate principial cu ajutorul datelor termodinamice. În tabelul 20 sunt date, atât potențialele redox la pH = 7, E' , cât și energiile Gibbs corespunzătoare, $\Delta_r G'_{298}$, pentru diferite reacții în care sunt implicate specii ale manganului, respectiv pentru O_3 . Valorile E' și $\Delta_r G'_{298}$ nu țin seama de prezența polifosfatului în sistem și sunt calculate pentru activități ale tuturor speciilor din sistem egale cu 1, mai puțin activitatea protonului care este 10^{-7} M, corespunzătoare pentru pH = 7. În cazul în care se ține seama și de prezența polifosfatului în sistem, energiile Gibbs s-au notat cu $\Delta_r G''_{298}$. Calcularea potențialelor redox, la pH = 7, E' , s-a făcut folosind potențialele redox standard la pH = 0 {Tabelul 19, [85, 158]}.

În primul rând se observă că oxidarea Mn(II) la $(Mn^{IV}O)^{2+}$ este favorizată de creșterea pH-ului ($E^{\circ}_{[Mn^{IV}O]^{2+}/Mn^{II}} = 1,52$ V și $E'_{[Mn^{IV}O]^{2+}/Mn^{II}} = 1,11$ V). Ținând seama de faptul că MnO_4^- se formează în sistem, rezultă că cel puțin o parte din $(Mn^{IV}O)^{2+}$ nu hidrolizează ci este oxidat în continuare. Acest lucru sugerează stabilizarea $(Mn^{IV}O)^{2+}$ prin complexare cu polifosfat, fapt confirmat și de creșterea stabilității în timp a sistemului (solurile de MnO_2 preparate prin metode convenționale sunt relativ instabile). Rezultă că atât creșterea pH-ului de la 0 la 7 cât și adăugarea agentului de complexare favorizează, din punct de vedere termodinamic, oxidarea Mn(II) cu O_3 . Rolul favorizator jucat de prezența polifosfatului pentru reacția de oxidare a Mn(II) cu O_3 este relevant și de creșterea constantei de viteză obținută în prezența ($k_{II} = 13,7 \cdot 10^3$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$) față de cea obținută în absența acidului polifosforic ($k_{II} = 1,3 \cdot 10^3$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$). În figura 39 este reprezentată dependența constantei de viteză de pseudoordin I a reacției dintre Mn(II) și O_3 în prezența acidului polifosforic ca funcție de concentrația Mn(II) inițial, dependență din care s-a determinat constanta de viteză a reacției de ordinul II, $k_{II} = 13,7 \cdot 10^3$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$. Determinarea constantei de viteză de pseudoordin I s-a făcut cu tehnica stopped-flow cu detecție optică.

Datele termodinamice sugerează că $(Mn^{IV}O)^{2+}$ poate fi oxidat în continuare de O_3 , cu formarea $(Mn^{VI}O_4)^{2-}$, care la rândul său poate disproporționa redox cu formarea $(Mn^{VII}O_4)^-$ și a MnO_2 sau poate fi oxidat cu O_3 la $(Mn^{VII}O_4)^-$.

A doua cale de reacție are loc prin transferul unui electron de la $(\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{2-}$ la O_3 , când ar trebui să se formeze și radicali $\text{HO}\cdot$. Experimentele efectuate în prezența respectiv în absența *terț*-butanolului au infirmat această ipoteză.

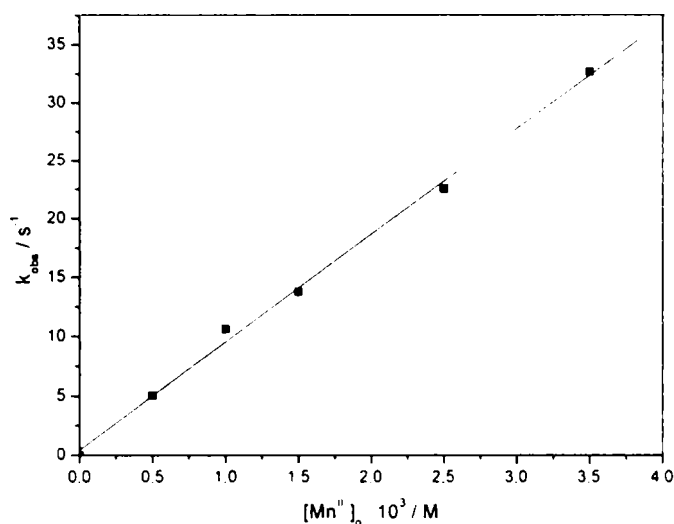


Figura 39. Determinarea constantei de viteză de ordinul II pentru reacția dintre $\text{Mn}(\text{II})$ și O_3 , în mediu de acid polifosforic, prin metoda stopped-flow cu detecție optică. Dependența constantei de viteză de pseudoordin I $\{\text{Mn}(\text{II})$ în mare exces $\}$, k_{obs} , de concentrația inițială a $\text{Mn}(\text{II})$ din sistem. Lungimea de undă la care s-au făcut determinările este $\lambda = 511.5 \text{ nm}$, unde $\text{Mn}(\text{III})$ format prezintă un maxim de absorbție.

Odată cu creșterea concentrației polifosfatului, potențialul redox al cuplului $\text{Mn}(\text{VI}) / \text{Mn}(\text{IV})$ crește ducând la scăderea gradului de conversie a $\text{Mn}(\text{IV})$ la $\text{Mn}(\text{VI})$ deci și la scăderea randamentului de formare a MnO_4^- . Acest lucru este ilustrat de figura 40.

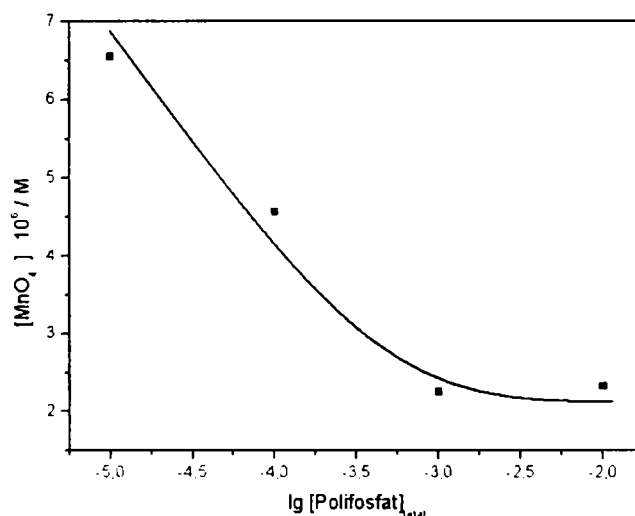


Figura 40. Scăderea concentrației MnO_4^- format în urma reacției dintre $\text{Mn}(\text{II})$ și ozon cu creșterea concentrației polifosfatului din sistem. Condiții inițiale: $[\text{Mn}(\text{II})]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{O}_3]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$.

De fapt, $\text{Mn}(\text{IV})$ format în urma primei etape de oxidare a $\text{Mn}(\text{II})$ cu O_3 , într-un sistem ce conține și polifosfat, la $\text{pH} = 7$, participă la patru procese competitive.

Un prim proces este hidroliza $\text{Mn}(\text{IV})$ cu formarea MnO_2 coloidal. Acest proces domină în sistemele în care atât concentrația polifosfatului cât și cea a $\text{Mn}(\text{II})$ inițial sunt foarte mici.

Un al doilea proces posibil este oxidarea Mn(IV) cu O₃. Această reacție joacă un rol important atunci când hidroliza Mn(IV) este încetinită ca urmare a formării unor complecși de tip (Mn^{IV}O)²⁺-polifosfat, caracterizați printr-un număr mic de liganzi în moleculă, caz în care O₃ se poate apropia de Mn(IV) pentru a-l oxida. Ponderea acestei reacții este relevantă în sistemele în care concentrația Mn(II) este mică și cea a polifosfatului este una intermediară.

Dacă concentrația polifosfatului depășește anumite limite, numărul mare de liganzi ce protejează (Mn^{IV}O)²⁺ poate împiedica accesul O₃ la Mn(IV). Această stabilizare prin complexare este al treilea proces la care poate participa Mn(IV).

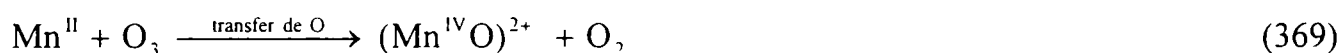
A patra reacție posibilă este conproporționarea Mn(IV) cu Mn(II), cu formarea Mn(III). Această reacție are loc în sisteme în care concentrația Mn(II) este mare.

Ținând seama de procesele enumerate mai sus, alura curbei din figura 40 poate fi explicată prin competiția dintre stabilizarea Mn(IV) prin complexare cu polifosfat și oxidarea sa cu O₃. Primul proces domină la concentrații mari iar cel de-al doilea la concentrații mici de polifosfat.

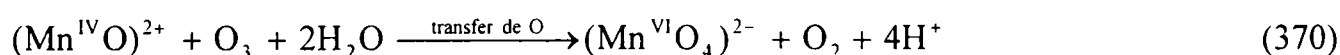
Conproporționarea Mn(IV) cu Mn(II), proces ce are loc la concentrații mari de Mn(II) este favorizat de formarea unor complecși de tip Mn(III)-polifosfat. Acest tip de complecși nu este raportat în literatură, dar Davies [82] menționează formarea Mn(III)-pirofosfaților. Ținând seama de faptul că este de așteptat ca stabilitatea Mn(III)-polifosfaților să fie mai mare decât cea a Mn(IV)-polifosfaților rezultă că potențialul cuplului Mn(IV) / Mn(III) crește în timp ce cel al cuplului Mn(III) / Mn(II) scade în sisteme ce conțin polifosfat, în comparație cu cele fără polifosfat, fapt ce favorizează suplimentar conproporționarea.

Mn(III) format în sistemele în care concentrația Mn(II) este mare poate reacționa în continuare cu O₃, cu formarea Mn(V) care poate fi oxidat cu O₃ la Mn(VII).

Din cele prezentate mai sus rezultă că în cazul unui sistem în care oxidarea Mn(II) se face cu O₃, în mediu neutru, în prezența polifosfatului și la concentrații mici de Mn(II), mecanismul presupune probabil succesiunea a două etape de oxidare prin transfer de oxigen [160]:

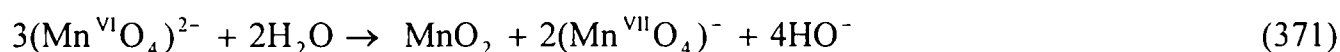


$$\Delta_r G'_{298} = -106,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



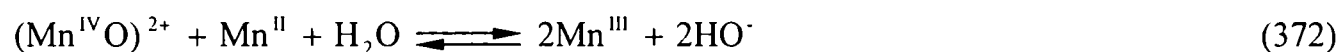
$$\Delta_r G'_{298} = -177,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

urmate de disproporționarea redox a Mn(VI):

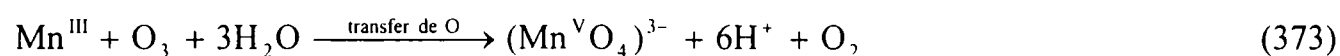


$$\Delta_r G'_{298} = -168,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

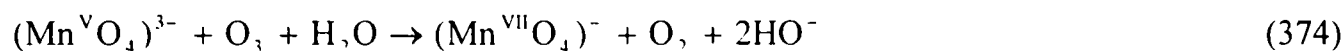
În cazul în care în sistem există exces de Mn(II) acesta reacționează cu complexul (Mn^{IV}O)-polifosfat format în prima etapă de oxidare {reacția (367)}, dând naștere unui complex Mn(III)-polifosfat care în continuare este oxidat la Mn(V) și apoi la Mn(VII) [160]:



$$\Delta_r G'_{298} = 78,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G'_{298} = -137,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G'_{298} = -237,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Este probabil ca cele două căi de formare a MnO_4^- să se desfășoare în paralel, cu precizarea că la concentrații inițiale mici ale Mn(II) domină mecanismul ce trece prin Mn(IV) și Mn(VI) , iar la valori medii ale $[\text{Mn(II)}]_0$ domină mecanismul ce presupune în principal formarea Mn(III) și a Mn(V) ca și intermediari. La concentrații foarte mari de Mn(II) , ultima schemă de reacții se oprește la formarea Mn(III) .

Tabelul 20. Potențialele redox și energiile Gibbs corespunzătoare, calculate la $\text{pH} = 7$, pentru reacțiile ce au loc cu transferul unui electron respectiv al unui atom de oxigen (reacții ce au loc prin transferul a doi electroni), pentru diferite specii ale manganului respectiv pentru ozon.

Reacția	Potențialul redox, E' [V]	Energia Gibbs, $\Delta_r G'_{298}$ [kJ·mol ⁻¹]
$\text{Mn}^{\text{III}} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{II}}$	1,51	-145,7
$(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{III}} + 2\text{HO}^-$	0,70	-67,6
$(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons (\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+} + 6\text{HO}^-$	1,18	-113,9
$(\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{2-} + e^- \rightleftharpoons (\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)^{3-}$	0,29	-28,0
$(\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4)^- + e^- \rightleftharpoons (\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{2-}$	0,56	-54,0
$(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{II}} + 2\text{HO}^-$	1,11	-214,2
$(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)^{3-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{III}} + 8\text{HO}^-$	0,95	-183,4
$(\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons (\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+} + 6\text{HO}^-$	0,74	-142,8
$(\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2 + 4\text{HO}^-$	1,43	-276,0
$(\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4)^- + 2e^- \rightleftharpoons (\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)^{3-}$	0,43	-83,0
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{HO}^- + \text{O}_2$	1,66	-320,4

Energiile Gibbs trecute în partea dreaptă a reacțiilor (369)÷(374), $\Delta_r G'_{298}$, sunt valori calculate la $\text{pH} = 7$, dar care nu țin seama de prezența agentului de complexare. Dacă se consideră că în prezența polifosfatului Mn(III) respectiv Mn(IV) se găsesc sub formă complexă, atunci energia Gibbs a reacției (369) devine mai negativă iar cele ale reacțiilor (370) și (373), mai pozitive decât cele obținute în absența agentului de complexare. În cazul reacției (372),

creșterea sau scăderea energiei Gibbs depinde de stabilitatea relativă a complexului Mn(III)-polifosfat față de cea a Mn(IV)-polifosfat. Pentru a putea explica formarea Mn(III), fapt constatat experimental, trebuie admis că stabilitatea Mn(III)-polifosfat este mai mare decât cea a Mn(IV)-polifosfat, când valoarea lui $\Delta_r G_{298}^{\circ}$ ce ține seama și de formarea acestor complecși, devine mai negativă decât $\Delta_r G_{298}^{\circ}$. O deplasare suplimentară a echilibrului (372) spre dreapta este asigurată de prezența unui exces de Mn(II).

Atât în mediu neutru (în prezența polifosfatului) cât și în mediu acid, mecanismul propus pentru explicarea formării MnO_4^- la concentrații mici de Mn(II) inițial ($10^{-5} \text{ M} < [\text{Mn(II)}]_0 < 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) presupune formarea Mn(IV) și a Mn(VI) ca și intermediari. La $[\text{Mn(II)}]_0 > 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, în mediu acid se formează numai Mn(III) pentru că acesta nu poate fi oxidat în continuare în timp ce în mediu neutru se formează un amestec de Mn(III) și MnO_4^- . În mediu neutru și în prezența polifosfatului, Mn(III) este singurul produs de reacție la $[\text{Mn(II)}]_0 > 10^{-3} \text{ M}$.

În figura 41 sunt redate rezultatele experimentale obținute la varierea concentrației inițiale a Mn(II) din sistem, în condițiile în care concentrația inițială de O_3 și de polifosfat au fost menținute constante ($[\text{O}_3]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Polifosfat}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$). Din figură se observă că, la concentrații inițiale mici ale Mn(II), se înregistrează o creștere a eficienței de formare a MnO_4^- cu creșterea $[\text{Mn(II)}]_0$, urmată de scăderea acesteia după trecerea curbei printr-un maxim la $[\text{Mn(II)}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

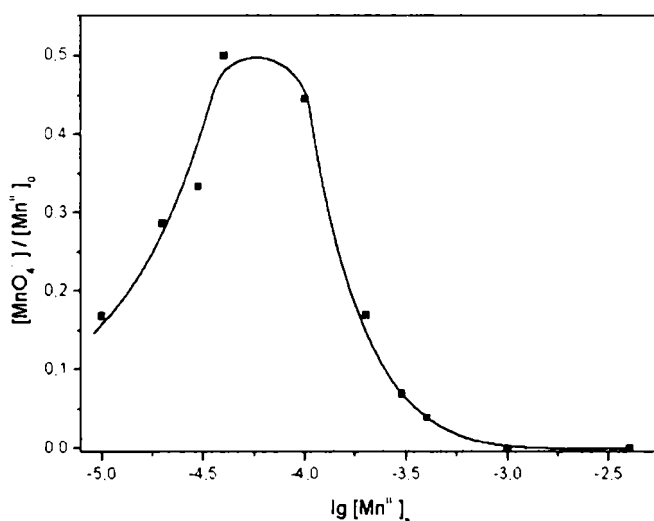


Figura 41. Variația eficienței de formare a MnO_4^- $\{[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn(II)}]_0\}$ ca funcție de concentrația inițială de Mn(II) în sisteme în care are loc oxidarea Mn(II) cu ozon, în prezența polifosfatului. Condiții inițiale: $[\text{O}_3]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Polifosfat}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$, pH = 7.

Scăderea eficienței de formare a MnO_4^- atunci când concentrația inițială a Mn(II) devine mai mare de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ se datorează în principal faptului că raportul dintre O_3 și Mn(II) devine egal (la $\lg [\text{Mn(II)}]_0 = -4$) și apoi mai mic de 2,5 / 1, cât ar fi necesar din punct de vedere stoichiometric pentru oxidarea Mn(II) la Mn(VII).

Alura curbei din figura 41 poate fi explicată și pe baza competiției dintre: stabilizarea prin complexare, reacția cu O_3 , conproporționarea cu Mn(II) și hidroliza Mn(IV) rezultat în urma primei etape de oxidare a Mn(II) cu O_3 . Astfel, porțiunea ascendentă a curbei poate fi explicată prin competiția dintre stabilizarea prin complexare a Mn(IV) și oxidarea acestuia cu O_3 în timp ce pe porțiunea descendentă a curbei, procesele principale ce intră în competiție sunt: oxidarea cu O_3 , conproporționarea cu Mn(II) și hidroliza manganului (cu creșterea concentrației Mn(II) în sisteme în care concentrația polifosfatului rămâne aceeași, raportul $[\text{Polifosfat}] / [\text{Mn(II)}]$ scade).

În mod similar se poate explica alura curbei din figura 41 și dacă se admite o specie de tip Mn(III)-polifosfat ca fiind precursor al MnO_4^- .

Un alt aspect deosebit de important relevat de această figură este faptul că și în condițiile unui exces de 60 % de ozon $\{[Mn(II)]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, [O_3]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}\}$, randamentul de formare a MnO_4^- nu depășește 50%.

În figurile 42 și 43 este redată dependența concentrației MnO_4^- format cu creșterea concentrației ozonului din sistem în condițiile în care concentrațiile inițiale ale $Mn(II)$ și ale polifosfatului sunt egale între ele și aceleași în toate sistemele. Și din aceste experimente se observă că eficiența maximă de transformare a $Mn(II)$ în $Mn(VII)$ ia valori în jur de 45 % în sistemul în care $[Mn(II)]_0 = [Polifosfat]_0 = 10^{-4} \text{ M}$ respectiv ~75 % pentru $[Mn(II)]_0 = [Polifosfat]_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. De asemenea se observă că raportul dintre concentrația MnO_4^- format și concentrația ozonului din sistem ce asigură atingerea concentrației respective de permanganat este de ~1 / 10, ceea ce înseamnă un consum de ozon de ~4 ori mai mare decât cel stoichiometric. Această comportare poate fi pusă pe seama unor reacții în care manganul la cifre de oxidare intermediare suferă procese de reducere, eventual facilitate de prezența moleculei de ozon bogată în energie.

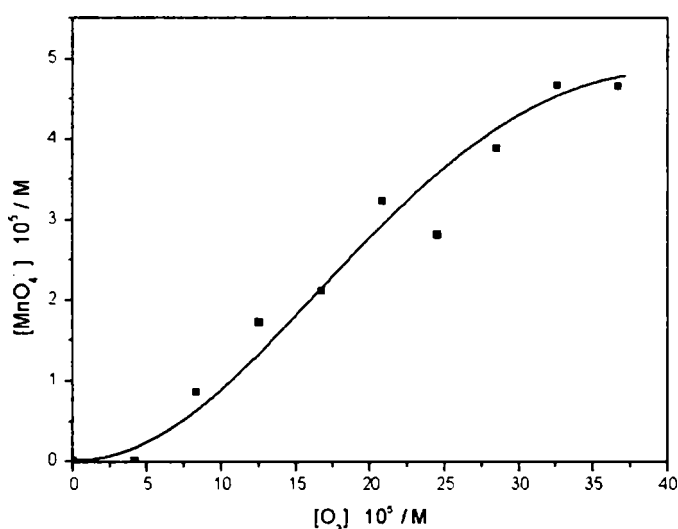


Figura 42. Creșterea concentrației MnO_4^- format, cu creșterea concentrației ozonului din sistem, în cazul oxidării $Mn(II)$ cu O_3 în prezența polifosfatului. Condiții inițiale: $[Mn(II)]_0 = [Polifosfat]_0 = 10^{-4} \text{ M}$, $pH = 7$.

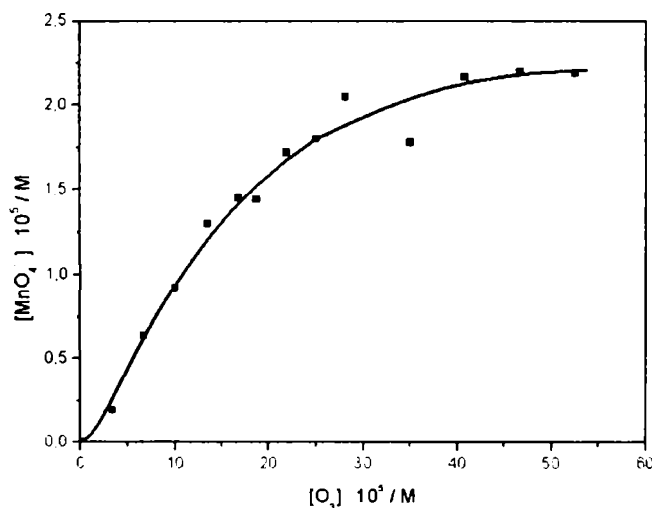
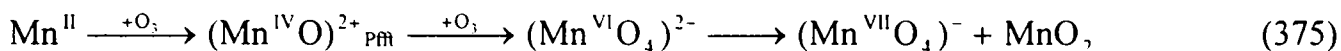


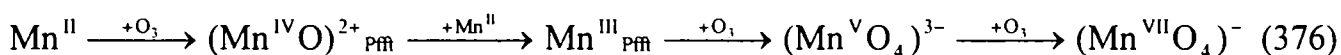
Figura 43. Creșterea concentrației MnO_4^- format, cu creșterea concentrației ozonului din sistem, în cazul oxidării $Mn(II)$ cu O_3 în prezența polifosfatului. Condiții inițiale: $[Mn(II)]_0 = [Polifosfat]_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $pH = 7$.

În concluzie, natura produșilor de reacție ce se formează la oxidarea Mn(II) cu O₃ în prezența polifosfatului (în mediu neutru) depinde de concentrația inițială a Mn(II), în condițiile în care concentrațiile inițiale de O₃ și de polifosfat sunt aceleași în toate sistemele {[O₃]_o ≈ 2·10⁻⁴ M și [Polifosfat]_o = 10⁻² M}. Astfel, la concentrații inițiale mici de Mn(II) {10⁻⁵ M ≤ [Mn(II)]_o < 3·10⁻⁴ M} se formează un amestec de MnO₄⁻ și de diferite forme coloidale și complexe de Mn(IV), la concentrații intermediare {4·10⁻⁴ M ≤ [Mn(II)]_o < 10⁻³ M}, produșii de reacție sunt: MnO₄⁻ și un complex de tip Mn(III)-Polifosfat iar pentru [Mn(II)]_o ≥ 10⁻³ M, singurul produs de reacție este Mn(III), stabilizat prin complexare cu polifosfat.

În plus, și mecanismul de formare a MnO₄⁻ depinde de concentrația inițială a Mn(II). Astfel, la concentrații mici de Mn(II), intermediarii ce se formează sunt Mn(IV) și Mn(VI):



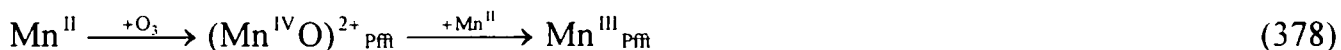
iar la concentrații intermediare de Mn(II), formarea MnO₄⁻ trece prin Mn(IV), Mn(III) și Mn(V):



Formarea MnO₂ se explică prin oxidarea Mn(II) cu O₃ urmată de hidroliza manganului format în prima treaptă:



iar cea a Mn(III) presupune succesiunea de reacții de oxidare-conproporționare:



Și în experimentele efectuate în mediu neutru în prezența polifosfatului, randamentul de formare a MnO₄⁻ este mic, fapt explicat prin reacții de reducere, în prezența O₃, a formelor intermediare ale manganului. În aceste reacții, un rol important îl are probabil conținutul energetic mare al moleculei de ozon.

Constanta de viteză a reacției dintre Mn(II) și O₃ este k = 13,7·10³ M⁻¹·s⁻¹, cu un ordin de mărime mai mare decât valoarea obținută în absența oricărui agent de complexare.

IV. 2. 4. Oxidarea Mn(II) cu O₃ în prezența oxalatului

Un al doilea agent de complexare folosit pentru studierea condițiilor în care oxidarea Mn(II) cu O₃ poate duce la formarea MnO₄⁻ este oxalatul. Spre deosebire de polifosfat, oxalatul prezintă particularitatea de a forma cu Mn(III) [103, 104, 108, 109, 110, 113] și probabil și cu Mn(IV) [107], complecși instabili, ce suferă un proces de decarboxilare ca urmare a reducerii Mn(III, IV) simultan cu oxidarea oxalatului.

În parte, experimentele au fost conduse ca și cele în prezența polifosfatului: în mediu neutru, dar s-au făcut și experimente în mediu puternic acid (0,3 M respectiv 1 M HClO₄).

Un prim experiment a avut ca și scop stabilirea concentrației de oxalat necesare, în mediu neutru, pentru a asigura transformarea integrală a Mn(II) în Mn(VII). Pentru aceasta s-au supus oxidării cu O₃ în exces, soluții ce conțin aceeași concentrație de Mn(II) și concentrații crescătoare de oxalat. Produșii de reacție obținuți în asemenea sisteme sunt MnO₂ și MnO₄⁻. În figura 44 este redată dependența eficienței de formare a acestor produși {[MnO₄⁻] / [Mn^{II}]₀} respectiv [MnO₂] / [Mn^{II}]₀} de ponderea Mn(II) complexat, [Mn^{II}Ox], din totalul Mn(II) inițial din sistem. Pentru calcularea proporției relative a [Mn^{II}Ox] s-a folosit valoarea indicată de Sillen pentru constanta de stabilitate a complexului: K = 10^{3.75} [161].

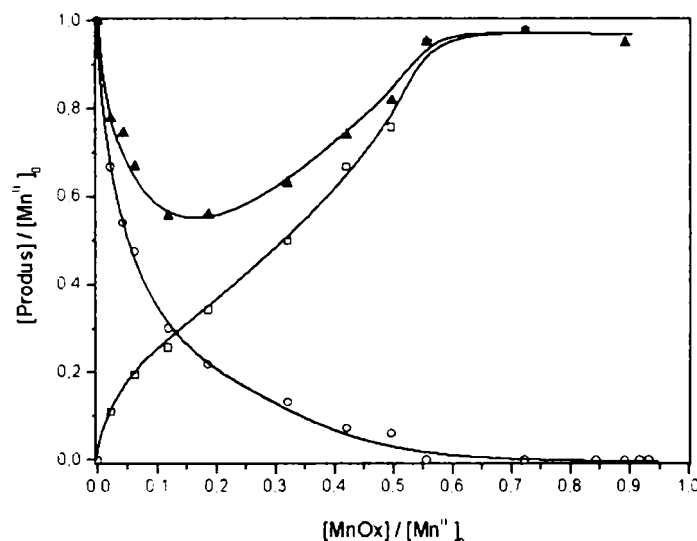


Figura 44. Dependența eficienței de formare a MnO₄⁻ (□) respectiv a MnO₂ (○) {[MnO₄⁻] / [Mn^{II}]₀} respectiv [MnO₂] / [Mn^{II}]₀} precum și a sumei lor (▲), de ponderea Mn(II) complexat {sub forma [Mn^{II}Ox]} din totalul de Mn(II) din sistem. Condiții inițiale: [Mn(II)]₀ = 5·10⁻⁵ M și [O₃]₀ ≈ 1,5·10⁻⁴ M, pH = 7.

După cum era de așteptat, în absența agentului de complexare singurul produs de reacție este MnO₂ iar pe măsură ce gradul de complexare a Mn(II) crește, scade eficiența de formare a MnO₂ și crește cea corespunzătoare MnO₄⁻, ajungându-se la situația ca pentru [Mn^{II}Ox] / [Mn^{II}]₀ > 0,7 practic tot Mn(II) să fie convertit în MnO₄⁻.

Un aspect oarecum intrigant relevat de figura 44 este faptul că suma eficiențelor de formare a MnO₂ și MnO₄⁻ este subunitară atunci când concentrația oxalatului din sistem asigură complexarea a mai puțin de ≈70% din Mn(II). Întrucât în toate sistemele cuprinse în această figură concentrațiile inițiale ale Mn(II) și O₃ sunt aceleași, ozonul găsindu-se în exces față de Mn(II) {[Mn(II)]₀ = 5·10⁻⁵ M și [O₃]₀ ≈ 1,5·10⁻⁴ M}, explicația deficitului din bilanțul de materiale al manganului este dată de prezența respectiv concentrația oxalatului.

O primă explicație posibilă este formarea, în prezența oxalatului, a unui sol de MnO₂ caracterizat printr-un coeficient molar de absorbție mai mare decât cel corespunzător solului

obținut în absența oxalatului, cu care s-au făcut calculele ale căror rezultate sunt prezentate în figura 44. Dacă se admite această ipoteză, ar trebui să se admită și dependența coeficientului molar de absorbție de concentrația oxalatului.

O a doua explicație posibilă este formarea, ca și intermediari, a doi compuși, de exemplu: $[(Mn^{IV}O)Ox]$ și $[(Mn^{IV}O)Ox_2]^{2-}$. Dintre aceștia, $[(Mn^{IV}O)Ox]$, care domină la concentrații mici de oxalat, este de așteptat să fie implicat într-un proces rapid de transfer intramolecular al unui electron de la oxalat la Mn(IV) în timp ce $[(Mn^{IV}O)Ox_2]^{2-}$ reacționează mai rapid cu O_3 , cu formarea MnO_4^- .

Un al doilea experiment efectuat în mediu neutru a urmărit variația eficienței de formare a MnO_4^- și a MnO_2 la creșterea concentrației Mn(II) inițial în condițiile în care se asigură un grad de complexare a Mn(II) de cel puțin 70%. Această condiție a fost realizată prin menținerea unui raport de 10:1 între concentrația oxalatului și cea a Mn(II), în toate sistemele inițiale.

Trebuie precizat că în experimentul anterior, deci în condiții în care ozonul este în exces, realizarea unui grad de complexare a Mn(II) inițial mai mare de 70% asigură formarea MnO_4^- ca singur produs de reacție.

În figura 45 este reprezentată dependența eficiențelor de formare a MnO_4^- respectiv a MnO_2 , definite ca: $[MnO_4^-] / [O_3]_0$ și $[MnO_2] / [O_3]_0$, de concentrația inițială a Mn(II). Se observă că valorile maxime obținute experimental pentru eficiențele de formare a MnO_4^- respectiv a MnO_2 : 0,35 respectiv ≈ 1 , se apropie destul de mult de cele teoretice: $1 / 2,5 = 0,4$ și 1.

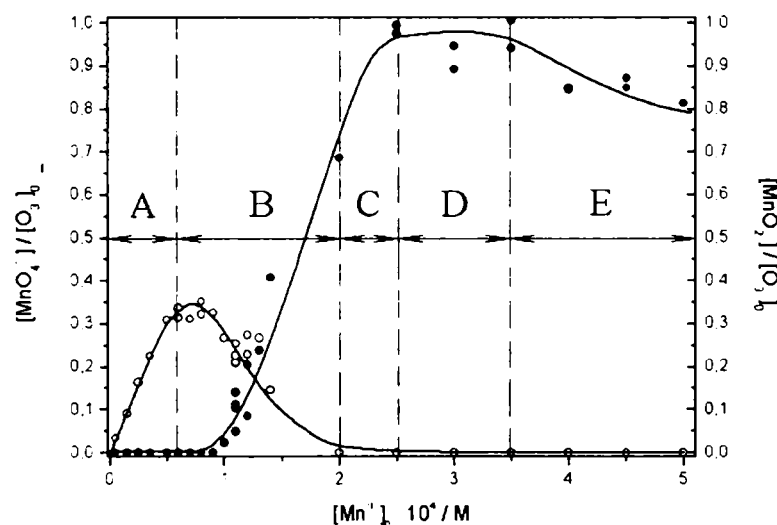


Figura 45. Dependența eficienței de formare a MnO_4^- (○) respectiv a MnO_2 (●) $\{[MnO_4^-] / [O_3]_0$ respectiv $[MnO_2] / [O_3]_0\}$ de concentrația inițială a Mn(II), în condițiile în care gradul de complexare a Mn(II) inițial $\{$ sub formă de $[Mn^{II}Ox]\}$ este de minim 70%. Condiții inițiale: $[O_3]_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-4} M$, $[Mn(II)]_0 / [Ox]_0 = 1 / 10$ și $pH = 7$.

Pentru același experiment s-a reprezentat grafic și dependența sumei eficiențelor de formare a MnO_4^- și a MnO_2 , definită ca: $\{[MnO_4^-] + [MnO_2]\} / [Mn(II)]_0$, funcție de concentrația inițială a Mn(II). Acest grafic însă (Figura 46) a fost reprezentat numai pentru concentrații inițiale ale Mn(II) mai mici decât $1,3 \cdot 10^{-4} M$, deci pentru sisteme în care O_3 fie este în exces absolut $\{$ chiar și pentru situația în care Mn(II) este oxidat la MnO_4^- $\}$ fie asigură cel puțin transformarea integrală a Mn(II) în MnO_2 :

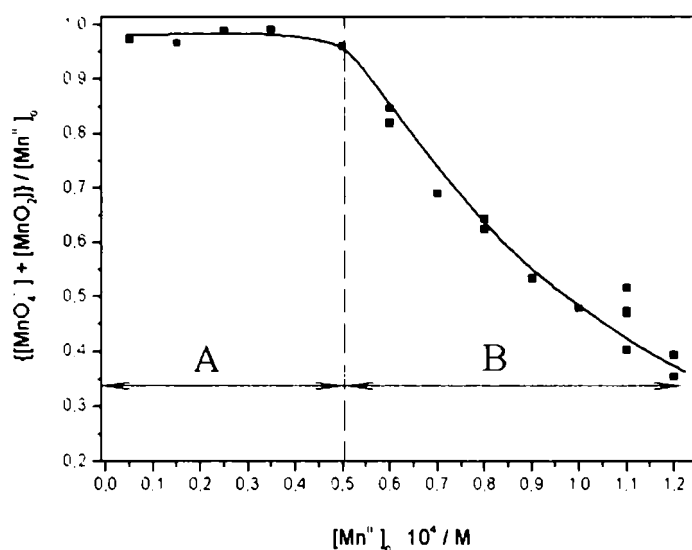


Figura 46. Dependența sumei eficiențelor de formare a MnO_4^- și a MnO_2 , definite ca: $\{[MnO_4^-] + [MnO_2]\} / [Mn(II)]_0$, de concentrația inițială a $Mn(II)$. Condiții inițiale: $[O_3]_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-4} M$ și $[Mn(II)]_0 / [Ox]_0 = 1 / 10$.

În figura 45 se disting cinci domenii dintre care primele două se regăsesc și în figura 46. Primul domeniu, notat în ambele figuri cu A, corespunde situației în care sistemul dispune de exces de O_3 chiar și raportat la reacția de formare a MnO_4^- . În acest domeniu, singurul produs de reacție este MnO_4^- iar eficiența de formare a acestuia, raportată la $Mn(II)$ (Figura 46) este 1. Reproducibilitatea rezultatelor experimentale în acest domeniu este foarte bună.

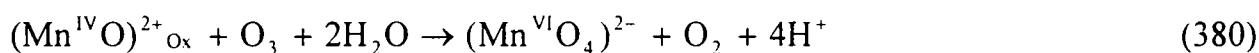
Al doilea domeniu, notat în ambele figuri cu B, se caracterizează prin formarea MnO_2 alături de MnO_4^- și aceasta datorită faptului că concentrația O_3 din sistem este insuficientă pentru a asigura oxidarea integrală a $Mn(II)$ la $Mn(VII)$.

Un scenariu posibil pentru formarea MnO_4^- , atât în domeniul A cât și B presupune:

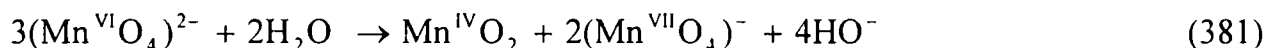
- oxidarea Mn^{II}_{Ox} cu O_3 , cu obținerea unei forme complexe a $Mn(IV)$, probabil de tip $[(Mn^{IV}O)Ox_2]^{2-}$:



- oxidarea $Mn(IV)$ la $Mn(VI)$:



- disproporționarea redox a manganatului cu formarea MnO_2 și MnO_4^- :



Pe măsură ce scade raportul $[O_3]_0 / [Mn]_0$, scade și viteza absolută de oxidare a $(Mn^{IV}O)^{2+}$ cu O_3 , astfel încât, în domeniul B, în competiție cu reacția (380) se desfășoară și hidroliza respectiv degradarea manganilului complexat.

În concluzie, în domeniul B, formarea MnO_4^- poate fi pusă pe seama succesiunii reacțiilor (379), (380) și (381), apariția MnO_2 este cauzată de hidroliza manganilului iar deficitul din bilanțul de materiale al manganului (Figura 46, domeniul B) poate fi explicat prin degradarea

complexului $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}_{\text{Ox}}$. Caracterul complex al sistemelor din domeniul B duce la obținerea unor rezultate cu o reproductibilitate mai slabă.

În contextul primului experiment (Figura 44), faptul că suma concentrațiilor produșilor (MnO_2 și MnO_4^-) este mai mică decât concentrația inițială de Mn(II) , în condițiile în care în sistem există exces de O_3 , s-a explicat prin formarea unui complex instabil de tip $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}_{\text{Ox}}$, probabil $[(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}\text{Ox}]$. Practic, condițiile din al doilea experiment (Figurile 45 și 46) asigură un grad mai mare de complexare a manganilului, deci formarea unui complex mai stabil care se admite a fi $[(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}\text{Ox}_2]^{2-}$. Și acest complex poate să se degradeze similar cu $[(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}\text{Ox}]$, dacă viteza reacției cu O_3 sau cea de hidroliză sunt mai mici decât viteza transferului intramolecular al unui electron de la oxalat de Mn(IV) . Taube a arătat că în cazul complecșilor de tip $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_n)^{-2n+3}]$, cu $n = 1-3$, viteza de degradare scade cu creșterea numărului de liganzi din complex [110].

Domeniile notate în figura 45 cu C și D se caracterizează prin formarea MnO_2 ca singur produs. Acest lucru se datorează faptului că oxidarea manganilului practic iese din competiție. În domeniul C se înregistrează o creștere a eficienței de formare a MnO_2 cu creșterea concentrației inițiale a Mn(II) în timp ce în domeniul D, formarea MnO_2 are loc cu o eficiență practic unitară.

Valoarea subunitară a eficienței de formare a MnO_4^- în domeniul C poate fi pusă pe seama competiției dintre degradarea complexului și hidroliza manganilului. Pe măsură ce concentrația de Mn(II) crește, crește și concentrația absolută a $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$ rămas necomplexat, fapt ce duce la creșterea vitezei de hidroliză. Întrucât produsul ce se formează în urma hidrolizei este un sol, echilibrul dintre forma necomplexată și cea complexată a manganilului se deplasează în sensul formării primeia, lucru ce determină per ansamblu creșterea eficienței de formare a MnO_2 cu creșterea concentrației Mn(II) .

La limita dintre domeniile C și D, eficiența de formare a MnO_2 devine maximă, practic egală cu unitatea, și rămâne constantă în domeniul D. Cele două caracteristici ale domeniului D pot fi explicate dacă se admite că practic singurul proces la care participă manganilul este hidroliza.

Odată cu creșterea în continuare a concentrației Mn(II) , dincolo de cea corespunzătoare domeniului D, concentrația MnO_2 obținut pare să scadă. Acest lucru poate fi pus în seama faptului că $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$ format în urma oxidării Mn(II) cu O_3 reacționează (cel puțin parțial) cu excesul de Mn(II) , formând Mn(III) care la rândul său hidrolizează foarte ușor. Rezultă că de fapt produsul este un amestec de MnO_2 și Mn(OH)_3 . Cu alte cuvinte, în domeniul E are loc o competiție între hidroliza $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$ și conproporționarea acestuia cu excesul de Mn(II) .

Alte două aspecte deosebit de interesante legate de sistemul $\text{Mn(II)} - \text{O}_3 - \text{Ox}^{2-}$ se referă la viteza de oxidare a Mn(II) cu O_3 respectiv la viteza de degradare a complecșilor de tip $\text{Mn(III)}_{\text{Ox}}$ formați prin conproporționarea Mn(IV) cu excesul de Mn(II) .

În ceea ce privește constanta de viteză a oxidării Mn(II) cu O_3 în prezența oxalatului, s-a determinat prin tehnica stopped-flow cu detecție optică o valoare de $780 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [156]. Această valoare este mai mică chiar și decât cea obținută în absența oricărui agent de complexare: $k = 1,3\cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [156]. Trebuie precizat că dacă în sistem este prezent acid polifosforic, valoarea constantei de viteză crește la $k = 13,7\cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Pentru a explica scăderea constantei de viteză determinată în prezența față de cea obținută în absența oxalatului se pot invoca două argumente. Primul se referă la stângerirea sterică a atacului electrofil al O_3 atunci când Mn(II) este complexat cu oxalat. Un alt aspect ce ar putea explica valoarea mică a constantei de viteză determinată experimental în prezența oxalatului este instabilitatea complexului format, context în care, constanta măsurată este o limită inferioară pentru valoarea reală.

În ceea ce privește descompunerea complecșilor de tip $\text{Mn}^{\text{III}}_{\text{Ox}}$, s-au obținut curbe cinetice diferite atunci când s-a lucrat în condiții diferite.

Având în vedere instabilitatea foarte mare, chiar și la $\text{pH} \approx 0$, a aqua-complecșilor Mn(II) , complecșii de tip $\text{Mn}^{\text{III}}_{\text{Ox}}$ s-au preparat in situ prin amestecarea unei soluții acide (HClO_4) ce

conține Mn(II) și acid oxalic cu o soluție de MnO_4^- {metoda Taube [110]} sau de O_3 . Experimentele au fost făcute în mod uzual într-un spectrofotometru ce permitea înregistrarea automată a dependenței absorbanței ca funcție de timp (Perkin Elmer) respectiv într-un aparat stopped-flow cu detecție optică (J & M Mess- und Regeltechnik, Aalen, Germania) atunci când timpii de degradare a complexului / complexilor erau foarte mici. În cel de-al doilea caz, pentru a minimiza efectul curenților de convecție, soluțiile ce se amestecă au avut aceeași aciditate (0,3 respectiv 1 M HClO_4).

O primă deosebire fundamentală s-a putut evidenția în cazul curbelor cinetice obținute pentru descompunerea $\text{Mn(III)}_{\text{Ox}}$ obținut din reacția Mn(II) cu Mn(VII) și cele rezultate în urma oxidării Mn(II) cu O_3 . În ambele cazuri s-a lucrat la $\text{pH} \approx 0$ (1 M HClO_4), în prezența a 0,5 M oxalat total și cu un exces mare de Mn(II) față de agentul oxidant.

Atunci când agentul de oxidare a fost MnO_4^- , curba cinetică obținută pentru descompunerea $\text{Mn}^{\text{III}}_{\text{Ox}}$ corespunde unui proces de ordin I în timp ce complexul obținut prin oxidarea Mn(II) cu ozon suferă întâi un proces de ordin 0 care este apoi urmat de o descompunere de ordin I. Curbele cinetice corespunzătoare celor două cazuri sunt reprezentate în figurile 47 respectiv 48:

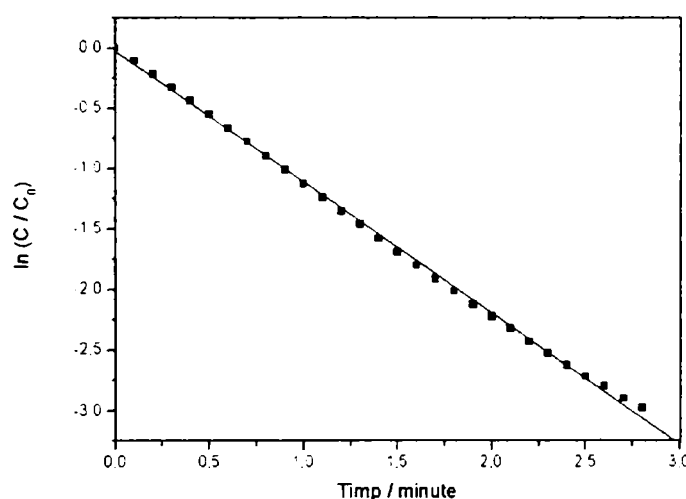


Figura 47. Curba cinetică corespunzătoare descompunerii compusului de tip $\text{Mn}^{\text{III}}_{\text{Ox}}$ obținut în urma reacției Mn(II) cu MnO_4^- în mediu puternic acid (1 M HClO_4). Condiții inițiale: $[\text{Mn(II)}]_0 = 6,5 \cdot 10^{-3}$ M, $[\text{MnO}_4^-]_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{Ox}]_{\text{total}} = 0,5$ M, $[\text{H}^+] = 1$ M. Lungimea de undă la care s-au făcut determinările spectrofotometrice este $\lambda = 456$ nm.

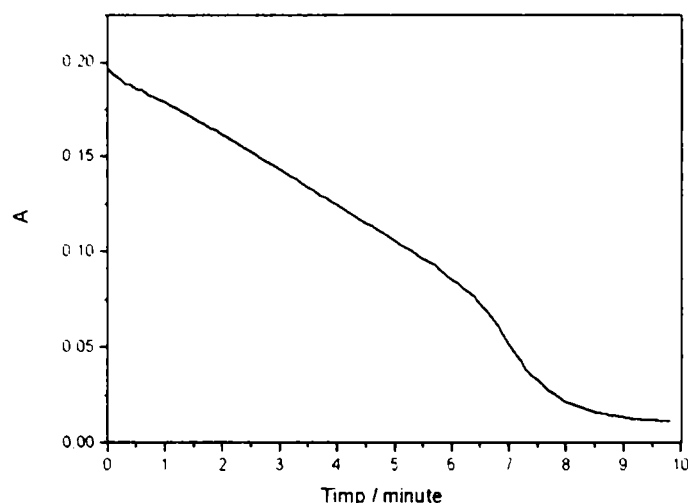


Figura 48. Curba cinetică obținută la descompunerea $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}$ rezultat în urma reacției Mn(II) cu O_3 la $\text{pH} \approx 0$. Condiții inițiale: $[\text{Mn(II)}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{O}_3]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{Ox}]_{\text{total}} = 0,5 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 1 \text{ M}$. Lungimea de undă la care s-au făcut determinările spectrofotometrice este $\lambda = 456 \text{ nm}$.

Diferențe esențiale pot fi constatate și dacă se compară curbele cinetice corespunzătoare descompunerii complexilor de tip $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}$ obținuți în cazul folosirii O_3 ca și agent oxidant dar în condițiile modificării concentrației oxalatului din sistem.

În figurile 49 și 50 este prezentată dependența absorbantei de timp în cazul a două experimente în care concentrația oxalatului total este $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ respectiv $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ și aciditatea este $0,3 \text{ M}$ (HClO_4) în ambele cazuri. Se observă că în primul caz (Figura 49) după formarea complexului, acesta se descompune rapid după o cinetică de ordinul I. În al doilea caz (Figura 50) formarea complexului este urmată de o scădere bruscă a absorbantei și abia după aceea de o cinetică de ordinul I, atribuită descompunerii complexului. În plus, viteza de degradare a manganoxalatului obținut în prezența a 10^{-3} M oxalat este cu aproximativ un ordin de mărime mai mare decât cea corespunzătoare complexului obținut în mediul ce conține $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ oxalat.

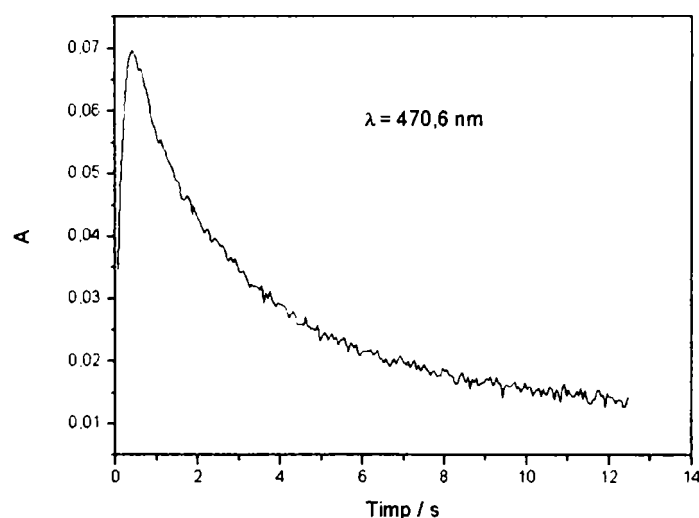


Figura 49. Curba cinetică corespunzătoare descompunerii compusului de tip $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}$ obținut în urma reacției Mn(II) cu O_3 în mediu acid ($0,3 \text{ M HClO}_4$). Condiții inițiale: $[\text{Mn(II)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{O}_3]_0 = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{Ox}]_{\text{total}} = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,3 \text{ M}$. Lungimea de undă la care s-au făcut determinările spectrofotometrice este $\lambda = 470,6 \text{ nm}$.

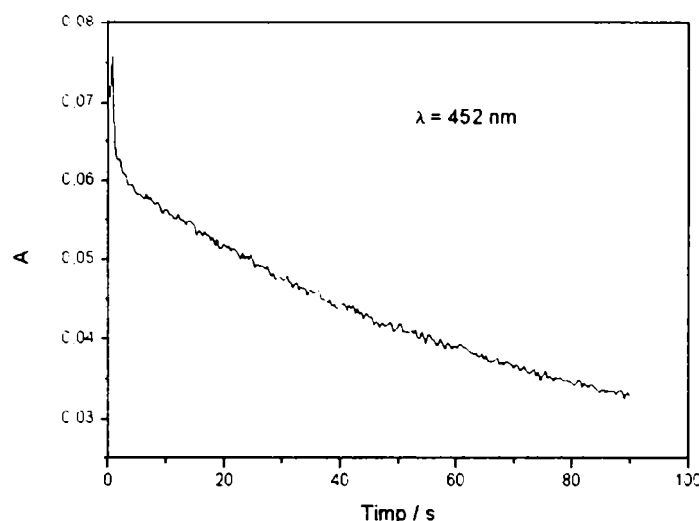


Figura 50. Curba cinetică corespunzătoare descompunerii compusului de tip $Mn^{III}Ox$ obținut în urma reacției $Mn(II)$ cu O_3 în mediu acid ($0,3 M HClO_4$). Condiții inițiale: $[Mn(II)]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$, $[O_3]_0 = 10^{-4} M$, $[H_2Ox]_{total} = 5 \cdot 10^{-3} M$, $[H^+] = 0,3 M$. Lungimea de undă la care s-au făcut determinările spectrofotometrice este $\lambda = 452 nm$.

De fapt comparația se poate extinde și asupra experimentului efectuat la $pH = 0$ $\{[HClO_4] = 1 M$, Figura 48} pentru că parametrul decisiv în aceste experimente este concentrația oxalatului. Ori concentrația acestei specii poate fi mărită prin scăderea acidității sistemului și prin creșterea concentrației totale a oxalatului introdus în sistem. Astfel, având în vedere faptul că concentrația oxalatului din experimentul corespunzător figurii 48 este $3,15 \cdot 10^{-6} M$, cea aferentă experimentului din figura 49 este $6,4 \cdot 10^{-8} M$, iar cea pentru experimentul redat în figura 50 este $3,2 \cdot 10^{-7} M$, se poate trage concluzia că odată cu creșterea concentrației oxalatului din sistem scade viteza de degradare a complexului. Acest lucru a fost punctat și de Taube [110] în urma experimentelor sale în care însă speciile de tip $Mn^{III}Ox$ au fost obținute din reacția $Mn(II)$ cu MnO_4^- în prezența oxalatului. Valorile obținute de Taube pentru constantele de viteză sunt: $11,8 min^{-1}$, $0,046 min^{-1}$ și $0,0205 min^{-1}$, el atribuindu-le descompunerii mono-, di-, respectiv trioxalatului de $Mn(III)$.

După cum se poate observa din curbele cinetice din figurile 47÷50, acestea conțin o scădere exponențială a absorbantei, caracteristică proceselor de ordin I. Această etapă poate fi atribuită transferului intramolecular al unui electron de la oxalat la $Mn(III)$. În general viteza acestui proces este de așteptat să depindă de tipul complexului: mono-, bi- sau polinuclear iar în cazul ultimelor două tipuri de complecși, un rol important îl joacă probabil tipul de legătură: oxo- sau oxalato-, dintre ionii de $Mn(III)$. În plus, viteza de degradare depinde și de gradul de complexare cu oxalat a ionului / ionilor centrali.

De exemplu, în cazul complecșilor mononucleari este de așteptat ca viteza să scadă odată cu gradul de complexare pentru că astfel se obține o stabilizare a $Mn(III)$ prin reducerea densității de sarcină a ionului central, fapt ce are ca urmare scăderea forței motrice a procesului redox. Această idee este confirmată și de rezultatele obținute de Taube [110].

În figura 51 este reprezentată dependența logaritmului constantelor de viteză obținute pentru degradarea complecșilor $Mn(III)Ox$ (procese caracterizate printr-o cinetică de ordinul I) ca funcție de logaritmul concentrației oxalatului pentru cazurile în care complecșii au fost obținuți prin oxidarea $Mn(II)$ cu O_3 [162] respectiv cu MnO_4^- [110].

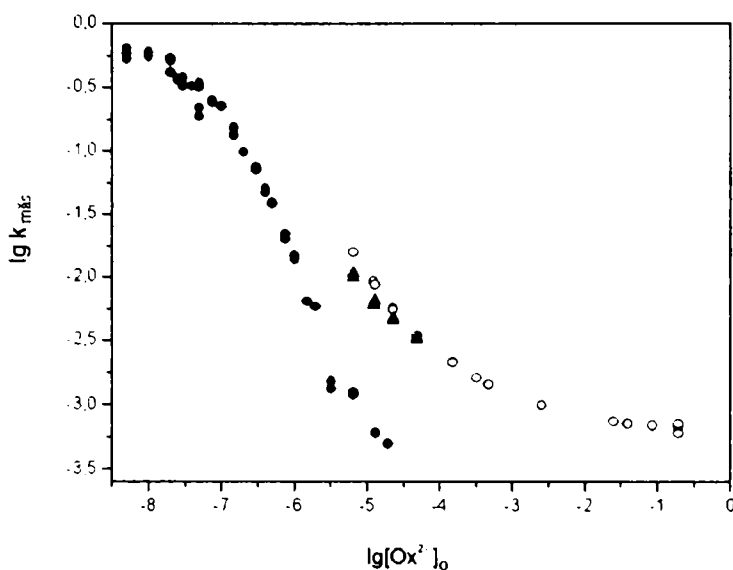


Figura 51. Dependența logaritmului constantei de viteză măsurate corespunzătoare degradării complexilor $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}$ de logaritmul concentrației oxalatului în cazul în care complexul s-a obținut prin oxidarea $\text{Mn}(\text{II})$ cu O_3 (●) respectiv cu MnO_4^- {(○) - datele lui Taube [110], obținute prin titrare respectiv (▲) rezultatele noastre obținute spectrofotometric}.

Faptul că cele două curbe corespunzătoare celor două metode de obținere a $\text{Mn}(\text{III})\text{Ox}$, nu se suprapun, subliniază o dată în plus natura diferită a compușilor formați.

În ceea ce privește determinarea constantelor de viteză corespunzătoare descompunerii compușilor de tip $\text{Mn}(\text{III})\text{Ox}$ cu diferite grade de complexare aceasta are la bază mai multe ipoteze.

Datorită faptului că în literatura de specialitate nu sunt indicate valori ale constantelor de stabilitate ale niciunui tip de complex $\text{Mn}(\text{III})\text{Ox}$ și pornind de la observația particulară că constanta de stabilitate a $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ox}]$ este cu aproximativ un ordin de mărime mai mică decât cea a $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ox}]$ (Tabelul 21), s-au atribuit valori cu aproximativ un ordin de mărime mai mari și constantelor de stabilitate ale complexelor $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}$, în raport cu cele ale complexelor $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ox}$.

În tabelul 21 sunt prezentați logaritmiile constantelor analitice, determinate în diferite condiții, pentru oxalații de $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ și $\text{Fe}(\text{III})$ (date din literatură) precum și valorile atribuite pentru oxalații $\text{Mn}(\text{III})$. În plus în tabel sunt prezentate și constantele de aciditate (constante analitice) ale acidului oxalic. Ținând seama de caracterul estimativ al unora din constantele folosite în calcule, nu s-a considerat a fi necesară corectarea constantelor analitice pentru țăriile ionice din sistemele particulare (cu aciditate 0,3 M respectiv 1 M).

Experimental s-au făcut două seturi de determinări de constante globale de viteză și anume pentru o concentrație a HClO_4 de 0,3 M respectiv 1 M. Prin modificarea acidității sistemului se modifică și proporția relativă a oxalatului din sistem, aceasta fiind în primul caz $6,4 \cdot 10^{-5}$ și în al doilea caz $6,3 \cdot 10^{-6}$. În cadrul fiecărui set de experimente s-a modificat și concentrația oxalatului total din sistem. În primul caz $\{[\text{H}^+] = 0,3 \text{ M}\}$ prin varierea concentrației oxalatului total între limitele $2,5 \cdot 10^{-4}$ și 10^{-2} M se obțin concentrații ale oxalatului cuprinse între $1,6 \cdot 10^{-8}$ și $6,4 \cdot 10^{-7}$ M. În al doilea caz $\{[\text{H}^+] = 1 \text{ M}\}$ concentrația oxalatului total a fost variată între $5 \cdot 10^{-4}$ și 0,15 M când limitele între care variază concentrația oxalatului au fost $3 \cdot 10^{-9}$ și $9,5 \cdot 10^{-7}$ M.

În figura 52 este redată dependența proporțiilor relative ale speciilor, $\alpha_{\text{Mn}^{\text{III}}}$, $\alpha_{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^-}$, $\alpha_{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2]^-}$ și $\alpha_{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{2-}}$, calculate cu ajutorul constantelor prezentate în tabelul 21, ca funcție de logaritmul concentrației oxalatului din sistem.

Tabelul 21. Constantele analitice de stabilitate ale oxalatocomplecșilor Fe(II), Mn(II), Fe(III) și Mn(III) precum și constantele de aciditate ale H₂C₂O₄, folosite la calcularea proporțiilor relative ale oxalatocomplecșilor Mn(III).

Specia	lg K	Condiții	Bibliografie
[Fe ^{II} Ox]	3,05	μ = 1 M	[161]
[Fe ^{II} (Ox) ₂] ²⁻	2,10		[161]
[Mn ^{II} Ox]	3,75	μ = 0,1 M	[161]
[Fe ^{III} Ox] ⁺	7,54	μ = 0,5 M	[161]
[Fe ^{III} (Ox) ₂] ⁻	7,05	μ = 0,5 M	[161]
[Fe ^{III} (Ox) ₃] ³⁻	5,59		[161]
[Mn ^{III} Ox] ⁺	8,5		[162]
[Mn ^{III} (Ox) ₂] ⁻	8,0		[162]
[Mn ^{III} (Ox) ₃] ²⁻	6,4		[162]
H ₂ C ₂ O ₄	1,37	μ = 0,1 M	[161]
HC ₂ O ₄ ⁻	3,81	μ = 0,1 M	[161]

Din datele aferente figurii 52 rezultă că atunci când concentrația oxalatului din sistem variază între limitele $9,5 \cdot 10^{-7}$ M și $3,2 \cdot 10^{-9}$ M, raportul $\alpha_{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+} / \alpha_{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_1]^{1-}}$ variază între 10^{-2} și 3 iar $\alpha_{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+} / \alpha_{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2]^-}$ între $3,5 \cdot 10^{-3}$ și 6,5.

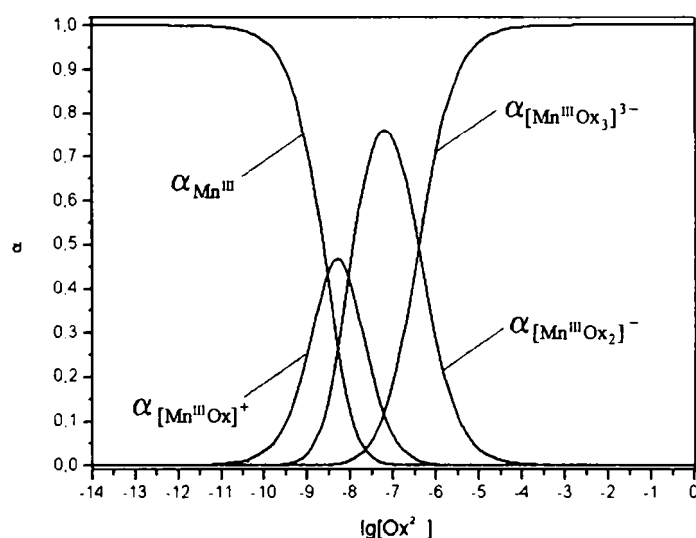


Figura 52. Dependența proporțiilor relative ale speciilor: Mn^{III}, [Mn^{III}Ox]⁺, [Mn^{III}Ox₂]⁻ și [Mn^{III}Ox₃]³⁻ ca funcție de logaritmul concentrației oxalatului, atunci când se admit pentru constantele de echilibru dintre speciile Mn^{III}Ox, valorile prezentate în tabelul 21.

Dacă se admite în continuare că și în sistemul nostru este valabilă, cel puțin calitativ, concluzia furnizată de experimentele lui Taube [110] conform căreia constanta de viteză corespunzătoare complexului $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$ este cu mai mult de două ordine de mărime mai mare decât cea corespunzătoare $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2]^-$ care la rândul său este de aproximativ două ori mai mare decât cea a $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{3-}$ se poate trage concluzia că exceptând domeniul concentrațiilor mari de oxalat ($10^{-6} \div 3,7 \cdot 10^{-7}$ M), practic descompunerea $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2]^-$ și a $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{3-}$ este neglijabilă. În aceste condiții, constanta de viteză măsurată corespunde speciei $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$.

În figura 53 este reprezentată dependența constantei de viteză observate pentru descompunerea compușilor de tip $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}$ obținuți la oxidarea Mn(II) cu O_3 , ca funcție de proporția relativă a $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$ atât pentru setul de experimente în care $[\text{HClO}_4] = 0,3$ M cât și pentru cel cu $[\text{HClO}_4] = 1$ M.

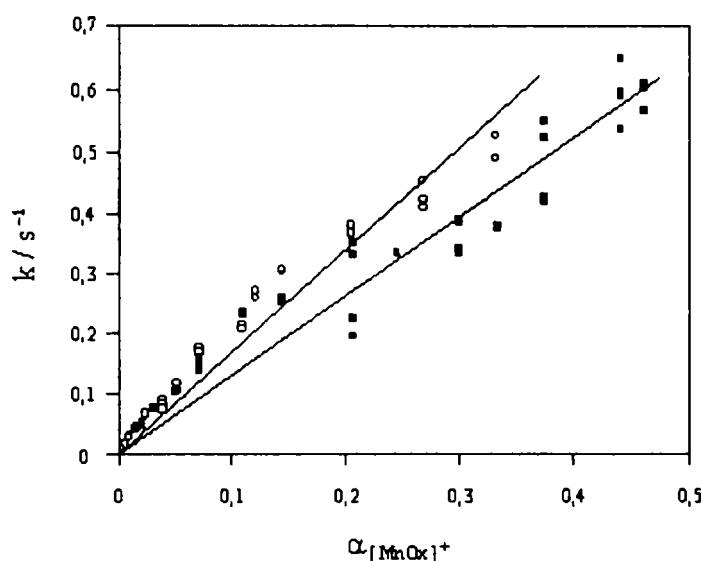


Figura 53. Dependența constantelor de viteză măsurate de proporția relativă a speciei $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$ în cazurile în care experimentele au fost conduse într-un mediu ce conține 0,3 M HClO_4 (○) respectiv a 1 M HClO_4 (■).

Pantele dreptelor obținute, deci constantele de viteză rezultate sunt: $k = 1,67 \text{ s}^{-1}$ pentru $[\text{H}^+] = 0,3 \text{ M}$ respectiv $k = 1,29 \text{ s}^{-1}$ pentru $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

Faptul că liniaritatea este respectată și pentru concentrații ale oxalatului de ordinul 10^{-6} M sugerează ideea unei diferențe și mai mari decât cea indicată de Taube între constanta de viteză a degradării complexului $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$ și $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2]^{3-}$ respectiv $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{3-}$ sau / și constante de stabilitate mai mici pentru $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2]^-$ respectiv $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{3-}$.

În figura 54 este reprezentată dependența proporțiilor relative ale speciilor din sistem de logaritmul concentrației oxalatului în cazul în care se neglijează existența $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{3-}$.

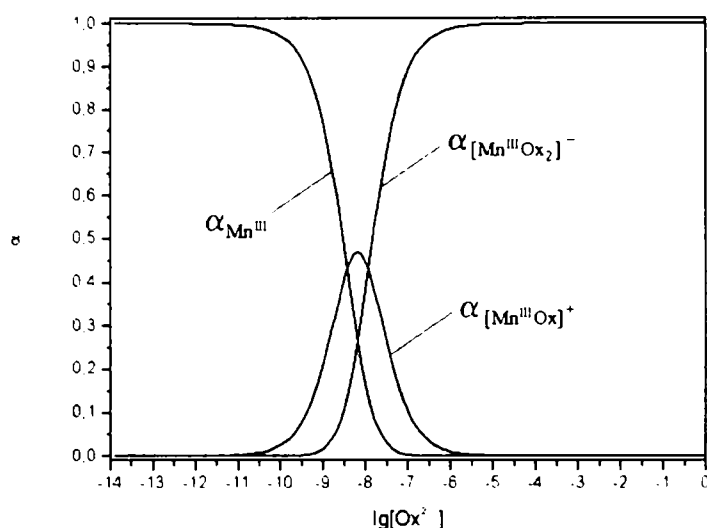


Figura 54. Dependenta proporțiilor relative ale speciilor: Mn^{III} , $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$ și $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_2]^-$, ca funcție de logaritmul concentrației oxalatului, atunci când se neglijează existența $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{3-}$.

Comparând pantele dreptelor obținute atunci când se ține seama de prezența $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{3-}$: $k = 1,67 \text{ s}^{-1}$ (0,3 M HClO_4) respectiv $k = 1,26 \text{ s}^{-1}$ (1 M HClO_4) cu cele corespunzătoare cazului în care formarea $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{3-}$ este neglijată: $k = 1,58 \text{ s}^{-1}$ (0,3 M HClO_4) respectiv $k = 1,26 \text{ s}^{-1}$ (1 M HClO_4), se observă o bună concordanță a valorilor (Figurile 55 și 56).

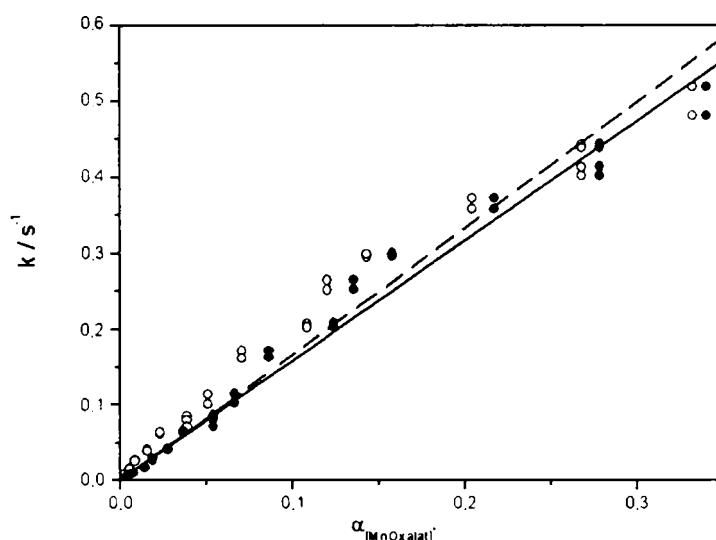


Figura 55. Comparație între dependența constantelor de viteză ale procesului de ordinul I de degradare a complexului $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$ ca funcție de proporția relativă a acestuia, pentru cazul în care s-a considerat că se formează și $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}_3]^{3-}$ (○) respectiv pentru situația în care s-a admis că formarea acestei specii este neglijabilă (●). Condiții de lucru: $[\text{HClO}_4] = 0,3 \text{ M}$.

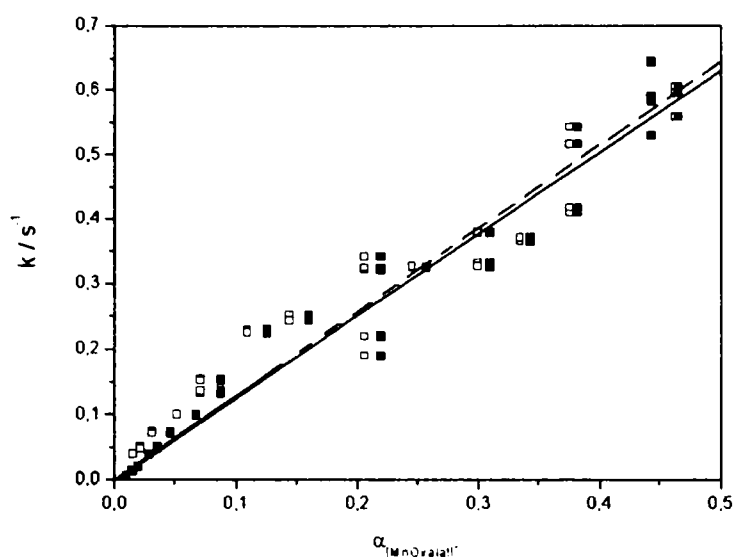
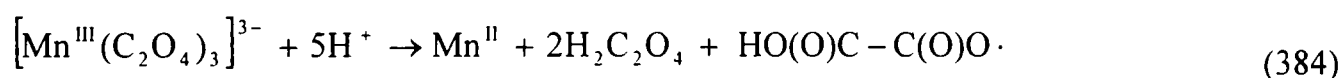
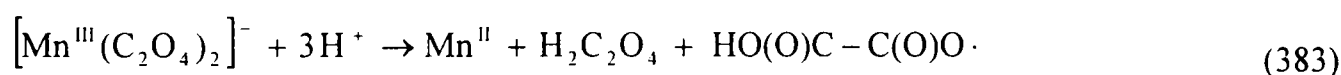
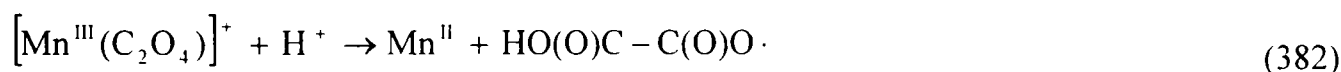


Figura 56. Comparație între dependența constantelor de viteză ale procesului de ordinul I de degradare a complexului $[Mn^{III}Ox]^+$ ca funcție de proporția relativă a acestuia, pentru cazul în care s-a considerat că se formează și $[Mn^{III}Ox_3]^{3-}$ (□) respectiv pentru situația în care s-a admis că formarea acestei specii este neglijabilă. Condiții de lucru: $[HClO_4] = 1 \text{ M}$.

Ținând seama de complexitatea sistemelor în care se formează compuși de tip $Mn^{III}O_x$ prin oxidarea $Mn(II)$ prezent în exces cu O_3 , în continuare va fi sugerată o succesiune de reacții care ar putea avea loc în asemenea sisteme [162].

Oxalatocomplecșii sunt notați generic $[Mn^{III}(C_2O_4)]^+$, $[Mn^{III}(C_2O_4)_2]^-$ și $[Mn^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$.

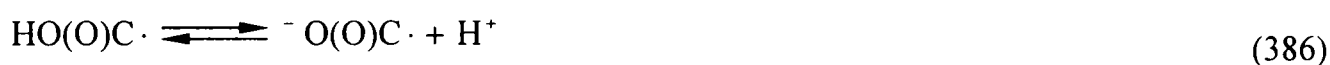
După cum s-a arătat în paragrafele anterioare, prima etapă a descompunerii complecșilor este transferul intramolecular al unui electron de la oxalat la $Mn(III)$:



În continuare radicalul oxalat se descompune în radical $HO(O)C \cdot$ și CO_2 :



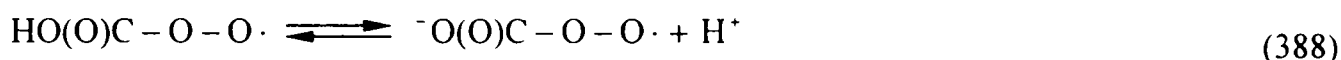
Radicalul format se găsește în echilibru cu ionul radical $^-O(O)C \cdot$, echilibrul (144) fiind caracterizat prin $pK_a = 1,4$ [163]:



De asemenea, radicalul $HO(O)C \cdot$ poate reacționa rapid și cu O_2 din sistem, dând naștere unui radical peroxil:



care fiind un acid mai puternic decât precursorul său, se deprotonează foarte ușor:



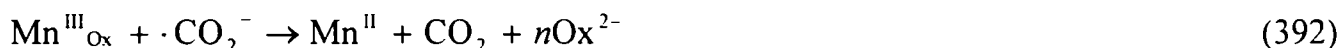
iar anionul format elimină foarte repede ionul-radical superoxid, $\text{O}_2\cdot^-$:



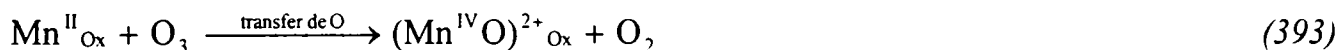
Și ionul radical $\text{O(O)C}\cdot$ poate reacționa cu O_2 dând naștere la CO_2 și $\text{O}_2\cdot^-$:



Atât $\text{O}_2\cdot^-$ cât și $\text{O(O)C}\cdot$ pot reduce în continuare Mn(III) :

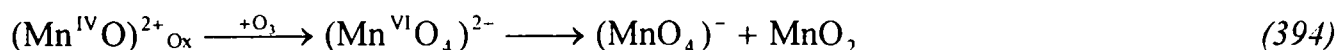


Prođușii de reacție ce se formează în sistemele Mn(II) - O₃ - Oxalat, în mediu neutru și în condițiile unui raport $[\text{Ox}]_{\text{total}} / [\text{Mn(II)}]_0 = 10$, sunt: Mn(III) și Mn(IV), ambele în formă coloidală și MnO_4^- . Prima etapă ce are loc în formarea tuturor acestor produși este oxidarea Mn(II) cu O₃, printr-o reacție cu transfer de O, cu formarea manganilului:



În continuare, manganilul format poate participa la patru procese competitive și anume: oxidare cu O₃, hidroliză, conproporționare cu Mn(II) și degradare reductivă.

Astfel, oxidarea cu O₃ a manganilului, urmată de disproporționarea redox a manganatului este răspunzătoare de formarea MnO_4^- , alături de care se formează și MnO_2 :



În urma hidrolizei manganilului format în prima etapă, se obține Mn(IV) coloidal:



iar ca urmare a conproporționării manganilului cu Mn(II) și a hidrolizei Mn(III) astfel obținut se formează Mn(III) coloidal:



Speciile de tip $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}_{\text{Ox}}$ pot suferi o degradare prin reducerea Mn(IV) și oxidarea oxalatului, aceste reacții fiind răspunzătoare de bilanțul de materiale deficitar al manganului:



Constanta de viteză a oxidării Mn(II) cu O_3 este: $k = 780 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, mai mică chiar și decât constanta de viteză obținută în absența oricărui agent de complexare, $k \sim 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

În mediu puternic acid $\{[\text{H}^+] = 0,3 \text{ M}$ respectiv $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}\}$ și în prezența unui exces de Mn(II), produșii de reacție sunt oxalatocomplecși ai Mn(III). Aceștia prezintă o instabilitate mare, alura curbei cinetice ce caracterizează descompunerea acestor compuși depinzând de condițiile de lucru. Pentru $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$ s-a obținut $k \approx 1,5 \text{ s}^{-1}$.

IV. 2. 5. Oxidarea Mn(II) cu O₃ în prezența Fe(II)

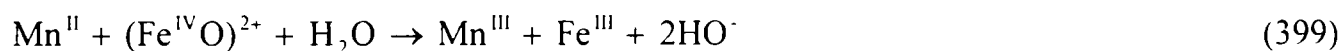
În subcapitolele IV. 2. 2., IV. 2. 3. și IV. 2. 4. s-a arătat că oxidarea Mn(II) cu O₃ poate conduce la formarea MnO₄⁻ dacă mediul este puternic acid (pH ≈ 0) sau dacă în sistem este prezent un agent de complexare (de exemplu polifosfat). În acest subcapitol se va arăta că și în sisteme ce conțin Fe(II) alături de Mn(II) (chiar și în mediu neutru) se poate forma MnO₄⁻ în urma procesului de ozonizare. Acest aspect prezintă importanță practică în cazul tratării cu O₃ a apelor de adâncime ce conțin atât Fe(II) cât și Mn(II). Un caz concret în acest context îl constituie apa din frontul de puțuri din sudul Timișorii (Urseni), folosită la alimentarea cu apă potabilă a orașului. Concentrația medie a Mn(II) din aceste ape de adâncime este de ≈ 11 μM (≈ 0,6 mg·L⁻¹) iar cea a Fe(II), de ≈ 75 μM (≈ 4 mg·L⁻¹).

Un prim set de trei concluzii poate fi tras dintr-o serie de experimente în care s-a urmărit variația concentrației MnO₄⁻ format la creșterea concentrației O₃ introdus în diferite sisteme ce conțin amestecuri de Mn(II) și Fe(II). Rezultatele obținute în această serie de experimente sunt redată în figurile 57 (a-e).

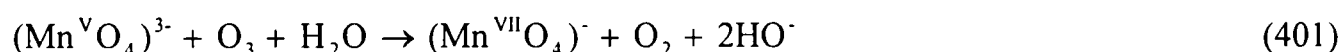
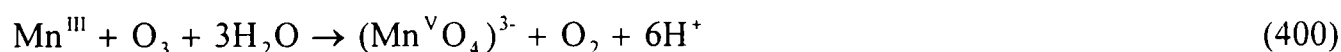
Prima concluzie ce poate fi trasă din aceste figuri este faptul că MnO₄⁻ începe să se formeze abia în momentul în care concentrația O₃ din sistem depășește suma concentrațiilor Fe(II) și Mn(II). Ținând seama de faptul că Fe(II) reacționează de ≈ 500 de ori mai rapid cu O₃ decât Mn(II) {k(Fe^{II}+O₃) = (8,5±0,9)·10⁵ M⁻¹·s⁻¹ [89], k(Mn^{II}+O₃) = 1,3·10³ M⁻¹·s⁻¹ [156]} precum și de faptul că ionul feril, (Fe^{IV}O)²⁺, este considerat a fi un agent oxidant puternic, rezultă că această primă observație poate fi explicată calitativ prin următoarea succesiune de reacții:



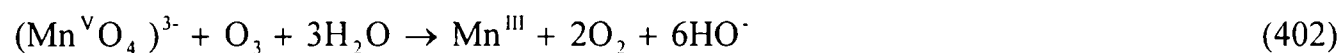
$$k = (8,5 \pm 0,9) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [89]$$



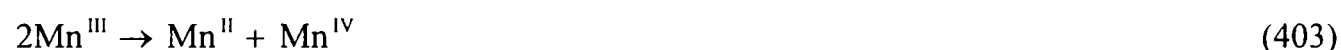
$$k = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [164]$$

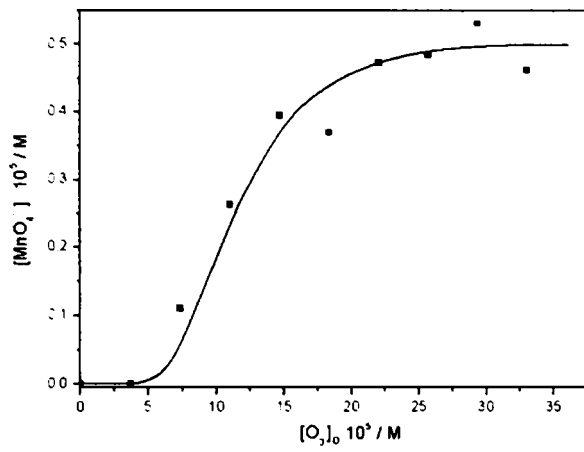
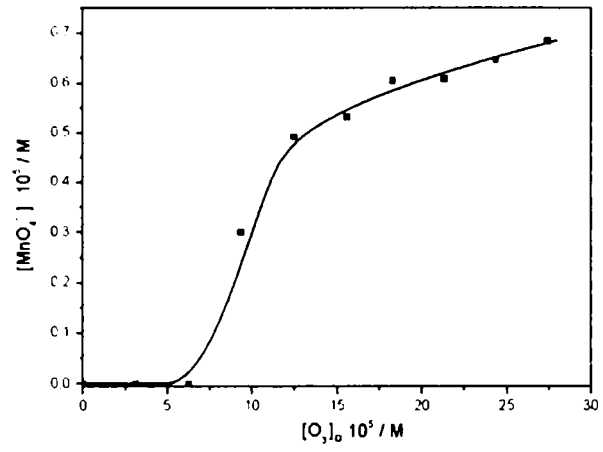
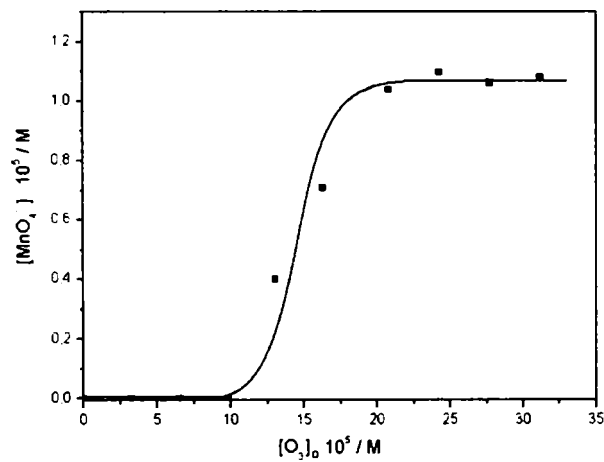
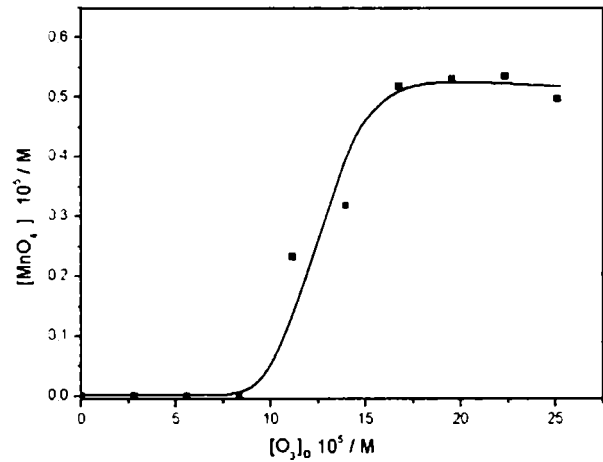
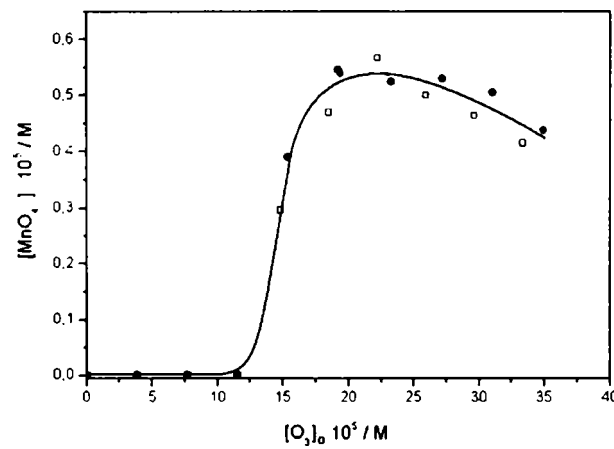


A doua concluzie ce poate fi trasă din figurile 57 (a-e) se referă la valorile mici, de ≈ 20-30%, ale randamentului de formare a MnO₄⁻ {[MnO₄⁻] / [Mn^{II}]_o}. Acest lucru rezultă și din experimentele în care s-au supus oxidării cu O₃ soluții ce conțin amestecuri echimolare de Fe(II) și Mn(II), de concentrații din ce în ce mai mari. Rezultatele acestor experimente sunt reprezentate în figura 58 (linia continuă). Trebuie precizat că în toate experimentele, în sistem există O₃ în exces. În aceste condiții, valorile mici ale randamentului de formare a MnO₄⁻ se pot explica prin reacții de tipul :



dar și prin disproporționarea Mn(III), atât a celui format în urma reacției ferilului cu Mn(II) cât și a celui rezultat din reducerea Mn(V), cu formarea Mn(IV):



a) $[\text{Fe(II)}]_0 = [\text{Mn(II)}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ b) $[\text{Fe(II)}]_0 = [\text{Mn(II)}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ c) $[\text{Fe(II)}]_0 = [\text{Mn(II)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ d) $[\text{Mn(II)}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}; [\text{Fe(II)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ e) $[\text{Mn(II)}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}; [\text{Fe(II)}]_0 = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Figurile 57 (a÷e). Dependența concentrației MnO_4^- format de concentrația inițială de O_3 .

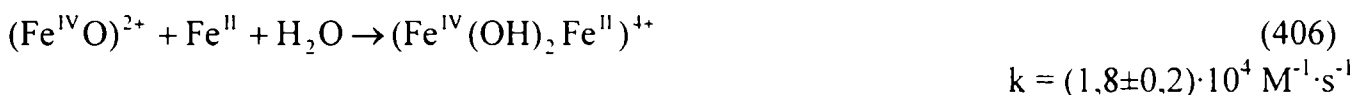
În sistem, Mn(IV) se regăsește sub forma unui sol, format prin hidroliză:



Trebuie precizat că natura Mn(III) rezultat în urma oxidării Mn(II) cu $(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$ poate fi diferită de cea a Mn(III) format la reducerea Mn(V). Acest lucru este sugerat de constatarea că în cazul reacției dintre $(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$ și Fe^{II} există două căi de reacție. Prima duce direct la formarea Fe(III) ($\approx 60\%$) [89, 165]:



iar cea de-a doua ($\approx 40\%$) are ca și produs de reacție un compus binuclear [89, 165]:



În timp, compusul binuclear hidrolizează și formează și el Fe(III) [89]:



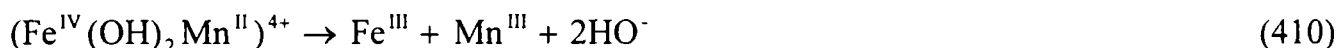
În acest context se poate admite că reacția dintre $(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$ și Mn^{II} duce fie la formarea directă a Fe(III) și Mn(III):



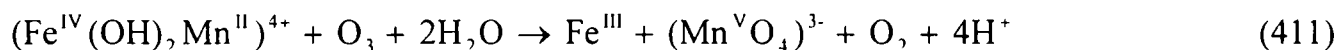
fie la obținerea unui compus binuclear [156]:



care poate hidroliza cu formarea Fe(III) și a Mn(III):



dar poate reacționa și cu O_3 , caz în care se formează Fe(III) și Mn(V):



A treia remarcă ce se poate face la adresa figurilor 57 (a÷e), valabilă și pentru figura 58 (curba continuă) se referă la scăderea randamentului de formare a MnO_4^- pe măsură ce concentrațiile de Mn(II) sau / și de Fe(II) cresc. Trebuie observat că în sistemele în cauză, O_3 se găsește în exces. O primă explicație are la bază creșterea concentrației inițiale a Mn(II) fapt ce duce la creșterea vitezei absolute a reacției de oxidare a acestuia cu O_3 , cu formarea solului de MnO_2 . Alte două explicații se axează pe creșterea concentrației inițiale a Fe(II), fapt ce determină desfășurarea în sistem a cel puțin două reacții competitive cu oxidarea Mn(II) cu $(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$. Cele două reacții sunt: oxidarea cu $(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$ a Fe(II) {reacția (406)} respectiv a Mn(III), cu formarea solului de MnO_2 .

Din figura 58 (linii întrerupte) se observă că în cazul în care excesul de O_3 nu mai este suficient de mare, randamentul de formare a MnO_4^- scade brusc. Acest lucru poate fi explicat calitativ prin scăderea vitezei de reacție dintre $(Fe^{IV}(OH)_2 Mn^{II})^{4+}$ respectiv $Mn(III)$ și O_3 , când procesele de hidroliză respectiv disproporționare redox a $Mn(III)$ câștigă importanță.

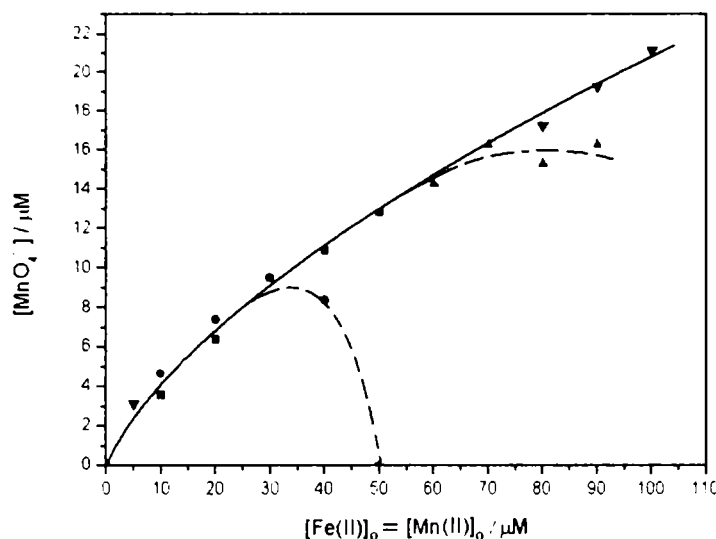


Figura 58. Dependența concentrației MnO_4^- format de concentrațiile inițiale de $Fe(II)$ și $Mn(II)$ $\{[Fe(II)]_0 = [Mn(II)]_0\}$. Condiții inițiale :

- (●) $[O_3]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} M$;
- (■) $[O_3]_0 = 3,1 \cdot 10^{-4} M$;
- (▲) $[O_3]_0 = 2,8 \cdot 10^{-4} M$;
- (▼) $[O_3]_0 = 4,8 \cdot 10^{-4} M$.

În figura 59 este reprezentată dependența concentrației MnO_4^- format de concentrația $Fe(II)$ din sistem, atunci când concentrațiile inițiale de $Mn(II)$ și de O_3 sunt menținute constante.

Se observă că această curbă trece printr-un maxim la un raport $[Fe^{II}] / [Mn^{II}] = 1$.

Creșterea concentrației MnO_4^- , înregistrată în prima porțiune a curbei $\{0 < [Fe^{II}] < 25 \mu M = [Mn^{II}]\}$, se datorează creșterii concentrației ferilului și deci creșterii ponderii reacției dintre acesta și $Mn(II)$, cu formarea $Mn(III)$, în detrimentul reacției dintre $Mn(II)$ și O_3 în urma căreia se formează $Mn(IV)$. De fapt, atât $Mn(III)$ cât și $Mn(IV)$ sunt niște specii ce hidrolizează foarte ușor în mediu neutru, ori faptul că fie și numai o parte din $Mn(III)$ este oxidat în continuare cu formarea MnO_4^- sugerează ideea că nu se obține o formă obișnuită de $Mn(III)$ ci, de exemplu $(Fe^{IV}(OH)_2 Mn^{II})^{4+}$.

Scăderea concentrației MnO_4^- pentru $[Fe^{II}] > [Mn^{II}] = 25 \mu M$ poate fi pusă pe seama oxidării $Mn(III)$ $\{(Fe^{IV}(OH)_2 Mn^{II})^{4+}\}$ cu $(Fe^{IV}O)^{2+}$ cu formarea $Mn(IV)$ care datorită faptului că hidrolizează foarte ușor cu formarea solului de MnO_2 , practic nu mai poate fi oxidat în continuare.

Având în vedere experimentele descrise în acest capitol și reacțiile ce pot avea loc în sistemele $Mn(II)-Fe(II)-O_3$, se poate imagina o schemă ce să asigure îndepărtarea $Mn(II)$ și a $Fe(II)$ din apele de adâncime. Această schemă ar presupune în primul rând separarea fluxului inițial de apă în două, o parte urmând să fie deferizată prin aerare. Raportul dintre cele două fluxuri depinde de raportul $[Fe(II)]_0 / [Mn(II)]_0$ din apa brută. Fluxul de apă deferizată se reunește cu fracțiunea netratată, raportul dintre concentrația $Fe(II)$ și cea a $Mn(II)$ în apa rezultată urmând să fie 1. Această apă se supune ozonizării, raportul dintre concentrația O_3 și cea de $Mn(II)$ urmând să fie mai mic sau egal cu 1. În condițiile unui raport $[O_3] / [Mn(II)] = 1$, îndepărtarea $Fe(II)$ și a $Mn(II)$ se bazează pe oxidarea prealabilă a $Fe(II)$ cu O_3 , urmată de

oxidarea Mn(II) cu fierul format în prima etapă. În continuare, Fe(III) și Mn(III) hidrolizează, ducând la formarea unor precipitate mixte. Ținând seama de faptul că precipitatul obținut poate îngloba și Mn(II), rezultă că raportul $[O_3] / [Mn(II)]$ poate fi și subunitar, valoarea sa trebuind să fie determinată experimental

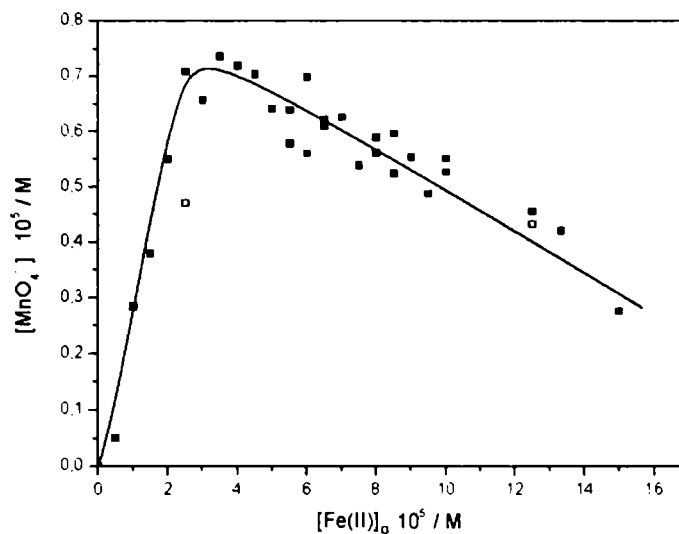


Figura 59. Dependența concentrației MnO_4^- format de concentrația inițială de Fe(II) în condițiile în care $[Mn(II)]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5} M$ și O_3 se găsește în exces:

- (■) $[O_3]_0 = 1,8 \cdot 10^{-4} M$;
- (□) $[O_3]_0 = 3,3 \cdot 10^{-4} M$.

În concluzie, și prezența Fe(II) favorizează formarea MnO_4^- în urma oxidării Mn(II) cu O_3 . În acest tip de sistem, explicația constă în formarea unui compus al Mn(III), probabil $(Fe^{II}(OH)_2Mn^{II})^{++} \rightleftharpoons (Fe^{III}(OH)_2Mn^{III})^{++}$, ce poate fi oxidat în continuare de O_3 .

Și în aceste sisteme, eficiența de formare a MnO_4^- este subunitară, lucru explicabil prin reacția de hidroliză sau / și disproporționare redox a Mn(III) cu formarea Mn(IV) coloidal, dar și prin reacția de reducere a formelor intermediare ale manganului în prezența O_3 .

V. Concluzii

Rezultatele cele mai importante consemnate în această teză de doctorat sunt legate de descompunerea fotochimică a O_3 și de oxidarea Mn(II) cu O_3 în diferite condiții. Ambele tipuri de reacții au fost studiate în fază apoasă. Perspectiva din care au fost privite cele două tipuri de sisteme este cea teoretică, lucrarea propunându-și să explice în principal mecanismul de descompunere fotochimică a O_3 respectiv pe cele ce duc la formarea diferiților produși de reacție determinați experimental atât în cazul fotolizei ozonului în prezența *tert*-butanolului cât și la oxidarea Mn(II) cu O_3 în diferite condiții.

Ținând seama de faptul că Mn(II), O_3 și radiația UV sunt prezente alături de alte specii în faza apoasă a Atmosferei, rezultatele acestui studiu permit aprofundarea fenomenelor complexe ce au loc în picăturile de apă ce formează ceața, ploaia, norii, etc. În plus, în lucrare sunt sugerate și aplicații practice, prezentate ca o prelungire a raționamentelor și concluziilor teoretice.

V. 1. Descompunerea fotochimică a O_3

Aspectele majore cu caracter de originalitate din această parte sunt mecanismul descompunerii fotochimice a O_3 în prezența *tert*-butanolului și valoarea determinată pentru randamentul cuantic primar al fotolizei O_3 . În afara acestor două aspecte majore au mai fost stabilite și alte caracteristici ale procesului de descompunere fotochimică a O_3 , valorile sau concluziile obținute fiind în concordanță cu cele din literatură, nota de originalitate fiind prezentă în acest caz prin condițiile de lucru sau / și modul în care s-a ajuns la concluziile respective. Trebuie precizat că alegerea condițiilor de desfășurare a experimentelor este fundamentată cu argumente de natură logică și experimentală. În plus, a fost investigat respectiv s-au tras niște concluzii și referitor la procesul de descompunere chimică a O_3 .

În cele ce urmează vor fi punctate, în ordine logică, concluziile principale ale acestui studiu ce vizează în principal descompunerea fotochimică a O_3 în prezența *tert*-butanolului, dar, în mod colateral și descompunerea chimică a O_3 . Aceste concluzii sunt:

- Descompunerea chimică a O_3 la pH = 2 în absența *tert*-butanolului este un proces de ordin 0, lucru explicabil dacă se admite că procesul are loc prin reacția O_3 cu moleculele de apă sau / și prin scindarea moleculei de O_3 în oxigen atomic și oxigen molecular, ambele în stare fundamentală, triplet. Faptul că în primul caz s-ar forma radicali $HO\cdot$ iar în al doilea, impuritățile din apă ar putea juca rol de catalizator, ar trebui să atragă după sine o reproductibilitate mică a rezultatelor experimentale, fapt confirmat experimental;
- Degradarea O_3 la pH = 2 în prezența *tert*-butanolului, cu $[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M, este caracterizată printr-un ordin parțial de reacție în raport cu O_3 egal cu I. Constanta de viteză a procesului, considerat ca fiind de pseudoordin I este $k = 2,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Concordanța dintre constanta de viteză de ordinul II ce caracterizează reacția dintre Mn(II) și O_3 , $k = 3 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1}$, și valoarea obținută prin împărțirea constantei de pseudoordin I obținută experimental, și concentrația *tert*-butanolului din sistem, $[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M, sugerează faptul că în aceste condiții, degradarea O_3 are loc ca urmare a reacției sale cu *tert*-butanolul. Reproductibilitatea datelor obținute în acest sistem este bună.
- Condițiile optime de studiere a descompunerii fotochimice a O_3 sunt: pH = 2 și prezența *tert*-butanolului, cu $[tert\text{-butanol}] = 10^{-2}$ M. Mediul foarte acid asigură minimizarea descompunerii chimice a O_3 , inițiată de $HO\cdot$, dar împiedică eficient și propagarea lanțului radicalic de descompunere a O_3 prin deplasarea echilibrului dintre $HO_2\cdot$ și $O_2\cdot^-$ în sensul

formării $\text{HO}_2\cdot$ ($k_{\text{O}_2 + \text{O}_1} = 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{HO}_2 + \text{O}_1} = 1,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Rolul *tert*-butanolului este acela de a împiedica propagarea prin intermediul radicalilor $\text{HO}\cdot$ a lanțului de reacții radicalice de degradare a O_3 . Stabilirea concentrației optime a *tert*-butanolului s-a făcut în baza unei serii de experimente de fotoliză în care s-a variat concentrația *tert*-butanolului de la 10^{-8} M la 10^{-2} M . Din reprezentarea randamentelor cuantice obținute ca funcție de concentrația *tert*-butanolului s-a observat că pentru concentrații ale *tert*-butanolului mai mari de $10^{-3} \div 10^{-2} \text{ M}$, randamentul cuantic nu mai scade.

- Valoarea randamentului cuantic global obținut la 254 nm este $(0,64 \pm 0,05)$, valoare ce prezintă o bună concordanță cu rezultatele obținute anterior de Taube, 0,62, respectiv de Gurol, $(0,48 \pm 0,06)$;
- Valorile obținute pentru randamentul cuantic global la diferite lungimi de undă aparținând benzii de absorbție din UV a O_3 , practic nu depind de lungimea de undă;
- Producții de reacție stabiliți experimental sunt: H_2O_2 ; alcoolul 2-hidroxi-2-metil propilic; compuși carbonilici: formaldehida, acetona și 2-hidroxi-2-metil propanalul și următorii compuși carboxilici: acidul formic, acidul acetic și acidul 2-hidroxi-2-metil propionic. Tehnicile analitice folosite pentru determinarea concentrațiilor produșilor de reacție sunt: spectrofotometria în UV-VIS, IC, HPLC și pH-metria.
- Mecanismul de reacție ce explică formarea produșilor determinați experimental este deosebit de complex. Prima etapă constă în scindarea, sub acțiunea radiației UV, a moleculei de O_3 în oxigen atomic și molecular, ambele în formă singlet și triplet $\{\text{O}({}^1\text{D})$ și $\text{O}({}^3\text{P})$ respectiv $\text{O}_2({}^1\Delta)$ și $\text{O}_2({}^3\Sigma)\}$. Specia cea mai reactivă din sistem este $\text{O}({}^1\text{D})$, randamentul ei de formare la lungimi de undă mai mici de 300 nm, fiind de $\sim 90\%$. $\text{O}({}^1\text{D})$ reacționează cu viteză foarte mare cu moleculele de apă, dând naștere unor molecule de H_2O_2 foarte bogate în energie, H_2O_2^* . Prin scindarea H_2O_2^* se formează doi radicali $\text{HO}\cdot$. Datorită faptului că această reacție are loc într-o „cușcă” de solvent, în competiție cu difuzia radicalilor are loc și reformarea H_2O_2 . În consecință, randamentul de formare a radicalilor $\text{HO}\cdot$ este de numai $\sim 5\%$. Din acest punct se declanșează un mecanism radicalic ce duce atât la degradarea în continuare a O_3 cât și la cea a *tert*-butanolului. În principal, radicalii $\text{HO}\cdot$ reacționează cu *tert*-butanolul cu formarea radicalului *tert*-butilic. Acesta poate reacționa în continuare cu O_2 și cu O_3 , dând naștere unor radicali oxil respectiv peroxil care la rândul lor pot suferi procese de rearanjare, de β -fragmentare (radicalii oxil), de dimerizare urmată de degradarea tetroxidului format (în cazul radicalilor peroxil) și pot reacționa cu O_3 (radicalii oxil și cei peroxil). În urma acestor reacții se formează noi radicali alchil, oxil, peroxil care la rândul lor pot reacționa în continuare cu diferite componente ale sistemului, pot suferi procese de rearanjare, fragmentare etc.
- Randamentul cuantic primar, determinat cu ajutorul randamentului cuantic global determinat experimental, $\Phi = (0,64 \pm 0,05)$, și folosind mecanismul de reacție propus, este de $\sim 0,5$.
- Descompunerea fotochimică a O_3 poate fi folosită în practică, în tehnologia tratării apei, pentru eliminarea unor impurificatori caracterizați printr-o viteză mică a reacției directe cu O_3 și prin proprietăți absorbante slabe în domeniul din UV în care absoarbe O_3 . Un exemplu în acest sens sunt compușii halogenați.

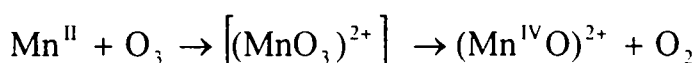
V. 2. Oxidarea Mn(II) cu O₃

În sistemele ce conțin Mn(II) și O₃ se pot forma, funcție de condițiile de reacție, produși ce conțin mangan în diferite forme de oxidare și anume: Mn(III), Mn(IV) și Mn(VII). În acest studiu s-a urmărit stabilirea naturii produșilor de reacție dar și propunerea unor mecanisme care să explice formarea acestora în următoarele condiții: în mediu neutru, la pH = 0, în prezența Fe(II) respectiv a unor agenți de oxidare ca polifosfatul și oxalatul.

Identificarea și cuantificarea produșilor de reacție s-a făcut în baza spectrofotometriei în UV-VIS iar elaborarea mecanismelor de reacție a avut ca și puncte de plecare natura produșilor și datele termodinamice din literatură. Pentru determinarea constantelor de viteză s-au folosit metoda competiției și tehnica stopped-flow cu detecție optică respectiv conductometrică.

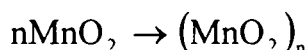
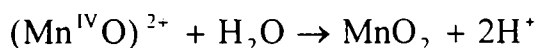
Importanța și originalitatea acestui studiu rezidă atât din mecanismele de reacție propuse dar mai ales din faptul că furnizează informații în baza cărora se poate elabora o schemă generală de reacții care permite ulterior judecarea unui număr mare de sisteme ce conțin Mn(II) și O₃.

Prima etapă a acestei scheme este transferul unui atom de oxigen de la O₃ la Mn(II) deci o reacție ce are loc prin transferul a doi electroni, cu formarea manganilului, (Mn^{IV}O)²⁺. Această reacție are probabil loc cu formarea (MnO₃)²⁺ ca și intermediar:



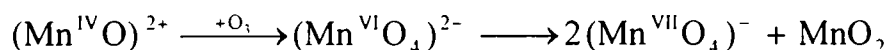
În continuare, (Mn^{IV}O)²⁺ poate participa la mai multe procese competitive și anume: hidroliza, conproporționarea cu Mn(II), oxidarea cu O₃ și stabilizarea prin complexare.

Hidroliza manganilului duce la formarea MnO₂ care în timp se aglomerează:

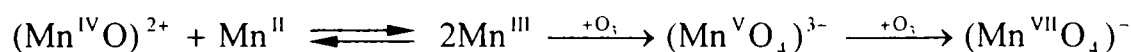


Dacă viteza de hidroliză a manganilului format în prima etapă este micșorată de exemplu cu ajutorul unui agent de complexare sau prin acidulare (pH = 0), atunci manganilul poate reacționa în continuare, funcție de condițiile din sistem, cu Mn(II) sau / și cu O₃.

Astfel, la rapoarte mici între Mn(II) și O₃, manganilul este oxidat în continuare prin transferal încă unui atom de O, reacție urmată de disproporționarea redox a manganatului format:



În cazul unor valori intermediare ale rapoartelor Mn(II) / O₃, poate avea loc conproporționarea (Mn^{IV}O)²⁺ cu Mn(II), cu formarea Mn(III) care poate fi oxidat la Mn(VII) prin două etape succesive ce constau în transferul a câte doi electroni de la Mn(III) respectiv Mn(V) la O₃:



În sisteme în care excesul de Mn(II) este mare, oxidarea Mn(III) format în urma conproporționării Mn(IV) cu Mn(II) nu mai are loc, condiții în care Mn(III) este singurul produs de reacție. Trebuie precizat că stabilitatea Mn(III) obținut depinde de mediul de reacție. Astfel, complexii obținuți la pH = 0 hidrolizează în decurs de câteva minute, formând întâi un sol și

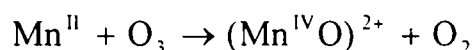
apoi un coloid al Mn(III), complexii Mn(III) cu polifosfatul sunt foarte stabili chiar și la pH = 7, iar cei formați cu oxalatul se degradează datorită reducerii Mn(III) și oxidării oxalatului cu formarea, în final, a Mn(II) și a CO₂.

În cele ce urmează vor fi prezentați produșii dar și căile de de reacție ce explică formarea acestora, în diferitele sisteme investigate. În plus, pentru fiecare din aceste sisteme sunt discutate aspectele particulare observate, sunt date valori determinate pentru constantele de viteză caracteristice diferitelor etape ale evoluției sistemelor, etc.

V. 2. 1. Oxidarea Mn(II) cu O₃ în mediu neutru

Aspectele ce caracterizează reacția dintre Mn(II) și O₃ în mediu neutru sunt:

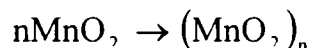
- Formarea MnO₂ coloidal ca singur produs de reacție;
- Succesiunea de reacții ce are loc este:
oxidarea Mn(II) cu O₃:



urmată de hidroliza manganilului cu formarea MnO₂:



care la o scară de timp mai mare, se aglomerează:

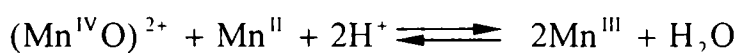
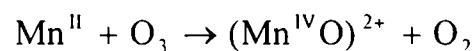


- Ordinul de mărime al constantei de viteză a reacției dintre Mn(II) și O₃ este 10³ M⁻¹·s⁻¹
- Etapa determinantă de viteză în procesul global de formare a MnO₂ este reacția de oxidare. Această concluzie a rezultat din observația că valorile constantelor de viteză determinate cu ajutorul tehnicii stopped-flow cu detecție optică (în care se măsoară concentrația MnO₂ format) respectiv conductometrică (în care mărimea măsurată este concentrația protonilor formați) și prin metoda competiției (ce derivă din viteza de consumare a O₃) cu 1,2-*trans*-dicloretenă, sunt foarte apropiate: 1,3·10³ M⁻¹·s⁻¹; 1,5·10³ M⁻¹·s⁻¹ respectiv 1·10³ M⁻¹·s⁻¹.

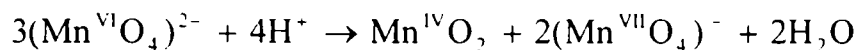
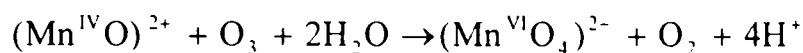
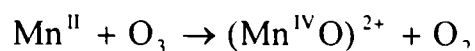
V. 2. 2. Oxidarea Mn(II) cu O₃ la pH = 0

Studierea sistemelor formate din Mn(II) și O₃ la pH = 0 a permis formularea următoarelor concluzii:

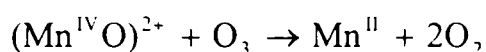
- Produșii de reacție formați sunt: Mn(III) sau / și MnO₄⁻;
- Formarea Mn(III) se datorează succesiunii reacțiilor:



- Obținerea MnO_4^- presupune formarea intermediară a Mn(IV) și a Mn(VI) pentru că datele termodinamice arată că la $\text{pH} = 0$, Mn(III) nu poate fi oxidat în continuare cu O_3 . Reacțiile ce au loc sunt:



- Eficiența de formare a MnO_4^- $\{[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn(II)}]_0\}$ este subunitară chiar și în sistemele în care există exces mare de O_3 . Această observație poate fi explicată prin reacția de reducere, în prezența ozonului, a formelor intermediare ale manganului, de exemplu printr-o reacție de tipul:

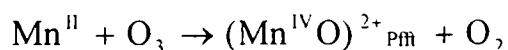


V. 2. 3. Oxidarea Mn(II) cu O_3 în prezența polifosfatului

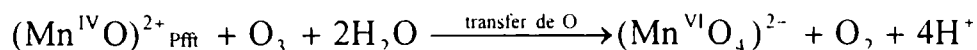
Aspectele esențiale relevate de studierea acestui sistem sunt:

- Dependența naturii și a eficiențelor de formare a produșilor de reacție de concentrația polifosfatului și de raportul concentrațiilor inițiale de Mn(II) și O_3
- La concentrații ale polifosfatului de 10^{-2} M, în mediu neutru și pentru $[\text{O}_3]_0 \sim 2 \cdot 10^{-4}$ M, produșii de reacție ce se formează sunt: MnO_4^- și Mn(IV) (sub formă de compuși coloidal și de combinații complexe cu polifosfatul – la concentrații mici de Mn(II) $\{10^{-5} \text{ M} \leq [\text{Mn(II)}]_0 < 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}\}$; MnO_4^- și un compus de tip Mn(III)-Polifosfat, la concentrații intermediare $\{4 \cdot 10^{-4} \text{ M} \leq [\text{Mn(II)}]_0 < 10^{-3} \text{ M}\}$, iar pentru $[\text{Mn(II)}]_0 \geq 10^{-3} \text{ M}$, complexul de tip Mn(III)-Polifosfat este singurul produs de reacție.

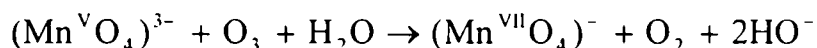
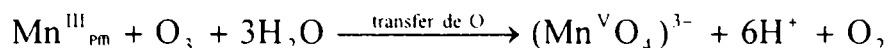
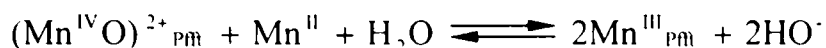
În toate cazurile, prima etapă este transferul unui atom de O de la O_3 la Mn(II):



La rapoarte mici $[\text{Mn(II)}]_0 / [\text{O}_3]_0$, manganul format poate fi stabilizat prin complexare, poate hidroliza dar poate reacționa în continuare și cu O_3 cu formarea MnO_4^- . Ultima cale de reacție presupune formarea intermediară a $(\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{2-}$ care trece în MnO_4^- și MnO_2 prin disproportionare redox:



La rapoarte intermediare $[\text{Mn(II)}]_0 / [\text{O}_3]_0$, formarea celor doi produși se datorează conproporționării Mn(IV) cu Mn(II) cu formarea Mn(III) care poate fi stabilizat prin complexare sau poate fi oxidat în continuare la MnO_4^- trecând prin $(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)^{3-}$ ca și intermediar. Deci, în acest caz, transformarea Mn(IV) în Mn(VII) are loc prin următoarea succesiune de reacții:



În prezența unui exces mare de Mn(II), oxidarea Mn(III) practic nu mai are loc.

- La varierea concentrației inițiale a Mn(II) în condițiile în care concentrația O_3 și cea a polifosfatului sunt menținute constante $\{[\text{O}_3]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ și $[\text{Polifosfat}]_0 = 10^{-2} \text{ M}\}$, se obține o curbă sub formă de clopot. Maximul curbei se înregistrează la concentrații ale manganului corespunzătoare unui raport stoichiometric $\text{Mn(II)} / \text{O}_3 = 1 / 2,5$. În principiu, alura curbei poate fi explicată prin participarea manganului format în prima etapă de oxidare la patru procese competitive: stabilizare prin complexare, oxidare cu O_3 , hidroliză și conproporționare cu Mn(II). Astfel, pe porțiunea ascendentă a curbei, determinantă este competiția dintre oxidarea cu O_3 și stabilizarea prin complexare a manganului iar alura descrescătoare a celei de-a doua părți a curbei este imprimată, în afară de scăderea raportului $\text{O}_3 / \text{Mn(II)}$ și de desfășurarea reacțiilor de hidroliză și de conproporționare cu Mn(II), în paralel cu oxidarea cu O_3 .
- Eficiența de formare a MnO_4^- $\{[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn(II)}]_0\}$ este mică, chiar și în sistemele în care excesul de O_3 a fost mare. Acest lucru este explicat prin reacția de reducere, în prezența O_3 , a formelor intermediare ale manganului.
- Constanta de viteză a oxidării Mn(II) cu O_3 în prezența polifosfatului este: $k_{11} = 13,7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, cu un ordin de mărime mai mare decât valoarea obținută în absența oricărui agent de complexare.

V. 2. 4. Oxidarea Mn(II) cu O_3 în prezența oxalatului

Procesele ce au loc în sistemele Mn(II) - O_3 - Oxalat sunt complexe, natura lor depinzând în principal de pH și de rapoartele în care se găsesc inițial componentele sistemului.

Studierea oxidării Mn(II) cu O_3 în prezența oxalatului, în mediu neutru, a permis efectuarea următoarelor observații:

- În condițiile unui exces de O_3 $\{[\text{Mn(II)}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ și $[\text{O}_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}\}$, natura și ponderea produșilor de reacție depinde de concentrația oxalatului, mai exact de gradul de complexare a Mn(II) inițial cu oxalat. Produșii de reacție obținuți în aceste condiții sunt MnO_2 și MnO_4^- . Odată cu creșterea raportului $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ox}]_0 / [\text{Mn(II)}]_0$, eficiența de formare a MnO_2 scade de la 1 - în absența agentului de complexare, la 0 - pentru $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ox}]_0 / [\text{Mn(II)}]_0 = 0,7$, condiții în care eficiența de formare a MnO_4^- crește de la 0 la 1. Suma eficiențelor de formare a celor doi produși de reacție este subunitară la grade de complexare a Mn(II) mai mici de 0,7, lucru explicabil prin formarea unui intermediar, probabil $[(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})\text{Ox}]$, a cărui viteză de degradare prin decarboxilare este comparabilă cu viteza de oxidare cu O_3 . Faptul că pentru $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ox}]_0 / [\text{Mn(II)}]_0 > 0,7$, MnO_4^- este singurul produs de reacție și că eficiența sa de formare este 1, sugerează prezența în sistem a unei specii, de exemplu $[(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O})\text{Ox}_2]^{2-}$, pentru care viteza de oxidare cu O_3 este mult mai mare decât cea de decarboxilare.
- În condițiile unui exces mare de agent de complexare $\{[\text{Ox}]_{\text{total}} / [\text{Mn(II)}] = 10\}$, deși ar fi de așteptat să se formeze numai MnO_4^- , odată cu varierea concentrației inițiale a Mn(II) din sistem, natura și ponderea produșilor de reacție se schimbă. Practic, întregul domeniu de concentrații inițiale de Mn(II) poate fi împărțit în 5 zone. Astfel, la concentrații mici de

Mn(II), MnO_4^- este singurul produs de reacție, eficiența sa de formare fiind 1. În al doilea domeniu, eficiența de formare a MnO_4^- scade și apare și MnO_2 ca și produs de reacție, suma eficiențelor de formare a celor doi produși fiind subunitară. Domeniile 3 și 4 se caracterizează prin formarea exclusivă a MnO_2 , cu precizarea că în domeniul al treilea, eficiența sa de formare este subunitară, ea crescând cu creșterea concentrației inițiale a Mn(II) până la 1 - eficiență ce caracterizează apoi tot domeniul următor. În domeniul al cincilea, practic se formează un precipitat mixt de Mn(III) și Mn(IV). Și în aceste sisteme, prima etapă este oxidarea Mn(II) cu O_3 cu formarea manganilului care se complexează în prezența oxalatului din sistem. Combinația complexă astfel formată poate participa la patru procese competitive și anume: oxidare cu O_3 , hidroliză, conproporționare cu Mn(II) și degradare prin decarboxilare. Primele trei procese menționate explică natura produșilor de reacție iar degradarea complexului prin reducerea Mn(IV) simultan cu oxidarea $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ justifică valorile subunitare ale sumelor eficiențelor de formare ale produșilor.

Obținerea și stabilizarea în vederea investigării, a unor compuși de tip Mn(III)-Oxalat, s-a realizat în mediu puternic acid (0,3 M și 1 M HClO_4) și în prezența unui exces de Mn(II). Concluziile ce au putut fi trase din acest set de experimente sunt:

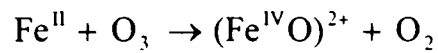
- Constanta de viteză a procesului de formare a compusului de tip Mn(III)-Oxalat, în urma reacției dintre Mn(II) și O_3 este: $k_{11} = 870 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, deci mai mică chiar și decât valoarea obținută în absența oricărui agent de complexare. Acest lucru poate fi explicat prin stângerirea sterică a atacului electrofil al O_3 în cazul în care Mn(II) este complexat cu oxalat sau / și prin instabilitatea compușilor de tip Mn(III)-Oxalat, caz în care viteza de reacție determinată experimental este diferența dintre viteza de formare și cea de degradare a complexului respectiv.
- Natura compusului de tip Mn(III)-Oxalat format depinde de raportul inițial Mn(II) / Oxalat din sistem. Acest lucru este sugerat de alura diferită a curbelor cinetice obținute pentru procesul de degradare a oxalatocomplecșilor Mn(III) și poate fi explicat prin formarea unor compuși cu diferite rapoarte Mn(III) / Oxalat în moleculă. Dacă compușii de tip Mn(III)-Oxalat se obțin prin oxidarea Mn(II) cu MnO_4^- , curbele cinetice de degradare diferă de cele obținute în cazul folosirii O_3 ca și agent oxidant (în contextul în care restul condițiilor de reacție sunt aceleași). De aici rezultă că natura compușilor Mn(III)-Oxalat formați la oxidarea Mn(II) depinde și de modul de obținere, compușii obținuți putând fi mono-, bi- sau polinucleari, în cazul celor bi- respectiv polinucleari, legătura dintre ionii de mangan putându-se realiza prin punți oxo-, oxalato-, etc.
- Viteza de degradare a compusului de tip Mn(III)-Oxalat obținut prin oxidarea Mn(II) cu O_3 , compus admis a fi $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ox}]^+$ este $k = 1,5 \text{ s}^{-1}$.

V. 2. 5. Oxidarea Mn(II) cu O_3 în mediu neutru și în prezența Fe(II)

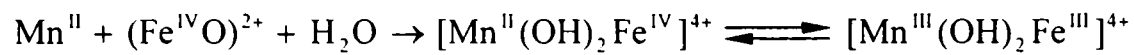
Principalele observații făcute în cadrul experimentelor în care oxidarea Mn(II) cu O_3 are loc în prezența Fe(II) sunt:

- Produșii de reacție sunt MnO_4^- și un coloid mixt format din specii ale Fe(III) și Mn(IV)
- Formarea MnO_4^- începe abia atunci când concentrația O_3 din sistem depășește suma concentrațiilor inițiale de Fe(II) și Mn(II)
- Eficiența de formare a MnO_4^- $\{[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn(II)}]_0\}$ este subunitară
- În sistemele în care există O_3 în exces, eficiența de formare a MnO_4^- depinde de raportul inițial dintre Fe(II) și Mn(II), valoarea maximă a eficienței obținându-se pentru $[\text{Fe(II)}]_0 / [\text{Mn(II)}]_0 = 1$
- Formarea MnO_4^- a fost explicată în baza observațiilor de mai sus și a unor date cinetice din literatură, prin următoarea succesiune de reacții:

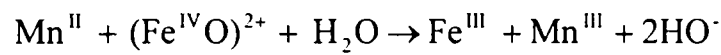
- oxidarea Fe(II) cu O₃ cu formarea ferilului:



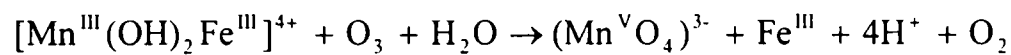
- oxidarea Mn(II) cu Fe(IV), ce poate fi scrisă în forma:



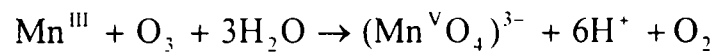
sau:



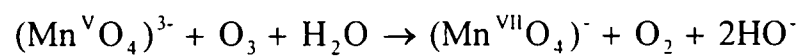
- oxidarea cu O₃ a Mn(III) obținut, cu formarea intermediară a (Mn^VO₄)³⁻:



sau:



urmată de încă o etapă de oxidare cu O₃:



VI. Bibliografie

- 1) Doré, M., Chimie des oxydants et traitement des eaux, Technique et Documentation - Lavoisier, Paris, 1989;
- 2) Hoigné, J., The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 5, Part C, Quality and Treatment of Drinking Water II, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg, 1998;
- 3) Berry, R. S., Rice, S. A., Ross, J., Physical Chemistry, ediția a 2-a Oxford University Press, New-York - Oxford, 2000;
- 4) Nenițescu, C. D., Chimie generală, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972;
- 5) Naumov, S., comunicare personală;
- 6) Gurol, M. D., Singer, P. C., Kinetics of Ozone Decomposition: A Dynamic Approach, Environ. Sci. Technol., 1982, 16, 377-383;
- 7) Staehelin, J., Ozonzerfall im Wasser: Kinetik der Initiierung durch HO^\cdot - Ionen und H_2O_2 sowie der Folgereaktionen der HO^\cdot - und O_2^\cdot - Radikale, Teză de doctorat (E.T.H. Zuerich) nr. 7342, 1983, Administration und Druck A.G., Zuerich;
- 8) Hoigné, J., Anmerkung zum Haloformbildungsvermögen vorozonisierter Wässer, Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung, Vortragsveranstaltung vom 11-13 September 1978 in Karlsruhe, 1979, 344-349;
- 9) Hoigné, J., The Chemistry of Ozone in Water, Process technologies for water treatment, Edited by Samuel Stucki, Plenum Publishing Corporation, 1988, 121-140;
- 10) Staehelin, J., Hoigné, J., Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, Environ. Sci. Technol., 1982, 16, 676-681;
- 11) Forni, L., Bahnemann, D., Hart, E. J., Mechanism of the Hydroxide Ion Initiated Decomposition of Ozone in Aqueous Solution, J. Phys. Chem., 1982, 86, 255-259;
- 12) von Gunten, U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, Water Res., 2003, 37, 1443-1467;
- 13) Jans, U., Radikalbildung aus Ozon in atmosphärischen Wassern - Einfluss von Licht, gelösten Stoffen und Russpartikeln, Teză de doctorat (E.T.H. Zuerich) nr. 11814, 1996, Administration und Druck A.G., Zuerich;
- 14) Jans, U., Hoigné, J., Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into HO^\cdot - radicals, Ozone Sci. Eng., 1998, 20, 67-90;
- 15) Jans, U., Hoigné, J., Atmospheric water: transformation of ozon into HO^\cdot - radicals by sensitised photoreactions or black carbon, Atmos. Environ., 2000, 34, 1069-1085;
- 16) Hoigné, J., Bader, H., Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und HO^\cdot Radikalen durch Carbonat, Vom Wasser, 1977, 48, 283-304;
- 17) von Piechowski, M., Thelen, Marie-Anne, Hoigné, J., Bühler, R., E., t-Butanol as an HO^\cdot Scavenger in the Pulse Radiolysis of Oxygenated Aqueous Systems, Ber. Bunsen - Ges. Phys. Chem., 1992, 96, 1448-1454;
- 18) Staehelin, J., Hoigné, J., Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, Environ. Sci. Technol., 1985, 19, 1206-1213;
- 19) *** Ozone in Water Treatment. Application and Engineering, ediția a 2-a, Edited by: Bruno Langlais, David A. Reckhan, Deborah R. Brink, Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, 1991;
- 20) Hoigné, J., Bader, H., Ozonbedarf und Oxidationskonkurrier-Wert verschiedener Wassertypen bezüglich der Oxidation von Spurenstoffen, Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung, Vortragsveranstaltung vom 11-13 September 1978 in Karlsruhe, 1979, 284-307;

- 21) Hoigné, J., Bader, H., Ozonation of water: "Oxidation-competition values" of different types of waters used in Switzerland, *Ozone Sci. Eng.*, 1979, 1, 357-372;
- 22) Haag, W. R., Hoigné, J., Die Auswirkung von Ozon auf chlor- und bromidhaltiges Wasser, *EAWAG - News*, 1984, 17, 4-7;
- 23) Hoigné, J., Bader, H., Haag, W. R., Staehelin, J., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - III: Inorganic compounds and radicals, *Water Res.*, 1985, 19, 993-1004;
- 24) von Gunten, U., Hoigné, J., Factors controlling the formation of bromate during ozonation of bromide-containing waters, *J. Water SRT - Aqua*, 41, 1992, 299-304;
- 25) von Gunten, U., Hoigné, J., Ozonation of bromide-containing waters: bromate formation through ozone and hydroxyl radicals, *Disinfection By-Products in Water Treatment*, Editors: R. A. Minear, and G. L. Amy, CRC Press Inc., Boca Raton, 1996, 187-206;
- 26) von Gunten, U., Bruchet, A., Costentin, E., Bromate formation in advanced oxidation processes, *J. AWWA*, 1996, 88, 53-65;
- 27) Haag, W. R., Hoigné, J., Ozonation of water containing chlorine or chloramines: reaction products and kinetics, *Water Res.*, 1983, 17, 1397-1402;
- 28) Hoigné, J., Verhalten anorganischer Ionen und Desinfektionsmittel bei der Ozonung von Wasser, *Gas Wasser Abwasser*, 1985, 12, 773-778;
- 29) von Gunten, U., Hoigné, J., Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 1235-1242;
- 30) von Gunten, U., Pinkernell, U., Ozonation of bromide-containing drinking waters: a delicate balance between disinfection and bromate formation, *Water Sci. Technol.*, 2000, 41, 53-59;
- 31) Haag, W. R., Hoigné, J., Bader, H., Ozonung bromid-haltiger Trinkwaessers: Kinetik der Bildung sekundaerer Bromverbindungen, *Vom Wasser*, 1982, 59, 237-251;
- 32) Ternes, T. A., Mueller, J., Haberer, K., Bildung von Bromat in der Trinkwasser-Aufbereitung: Systematische Laboruntersuchungen, *Vom Wasser*, 1998, 90, 273-295;
- 33) von Gunten, U., Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.*, 2003, 37, 1469-1487;
- 34) Bichsel, Y., von Gunten, U., Oxidation of Iodide and Hypoiodous Acid in the Disinfection of Natural Waters, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 4040-4045;
- 35) Haag, W. R., Hoigné, J., Bader, H., Improved ammonia oxidation by ozone in the presence of bromide ion during water treatment, *Water Res.*, 1984, 18, 1125-1128;
- 36) Hoigné, J., Bader, H., Ozonation of water: kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals, *Environ. Sci. Technol.*, 1978, 12, 79-84;
- 37) Gurol, M., Bremen, W. M., Holden, T. E., Oxidation of cyanides in industrial wastewaters by Ozone, *Environ. Prog.*, 1985, 4, 46-51;
- 38) Hoigné, J., Bader, H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I: Non dissociating organic compounds, *Water Res.*, 1983, 17, 173-183;
- 39) Hoigné, J., Bader, H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - II: Dissociating organic compounds, *Water Res.*, 1983, 17, 185-194;
- 40) Kruithoff, J. C., Folgeprodukte der Ozonanwendung und ihre Entfernung durch Koagulation, *Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung*, Vortragsveranstaltung vom 11-13 September 1978 in Karlsruhe, 1979, 388-417;

- 41) Mallevalle, J., Umsetzung der Huminstoffe durch Ozon. Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung. Vortragsveranstaltung vom 11-13 September 1978 in Karlsruhe, 1979, 307-326;
- 42) Maier, D., Werden Huminsäuren durch Ozonbehandlung toxisch?, Vom Wasser, 1979, 53, 255-261;
- 43) Eichelsdörfer, D., von Harpe, Th., Einwirkung von Ozon auf Harnstoff im Hinblick auf die Badwasseraufbereitung, Vom Wasser, 1970, 37, 73-81;
- 44) Hoigné, J., Bader, H., Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radicals as Oxidizing Intermediates, Science, 1975, 190, 782-784;
- 45) Ikemizu, K., Orita, M., Sagiike, M., Morooka, S., Kato, Y., Ozonation of organic refractory compounds in water in combination with UV radiation, J. Chem. Eng. Jpn., 1987, 20, 369-374;
- 46) Gilbert, E., Chemische Vorgaenge bei der Ozonanwendung, Wasser Berlin '77, Colloquium Verlag Otto H. Hess, 1977, Berlin, 277-293;
- 47) Hoigné, J., Bader, H., The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions, Water Res., 1976, 10, 377-386;
- 48) Dowideit, P., von Sonntag, C., Reaction of Ozone with Ethene and its Methyl- and Chlorine-Substituted Derivates in Aqueous Solution, Environ. Sci. Technol., 1998, 32, 1112-1119;
- 49) Leitzke, A., **Reisz, Erika**, Flyunt, R., von Sonntag, C., The reactions of ozone with cinnamic acids: formation and decay of 2-hydroperoxy-2-hydroxyacetic acid, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2001, 793-797;
- 50) von Gunten, U., Ozonanwendung in der Trinkwasseraufbereitung: Moeglichkeiten und Grenzen, Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 89, 1998, 669-683;
- 51) Glaze, W. H., Reaction Products of Ozone: A Review, Environ. Health Perspect., 1986, 69, 151-157;
- 52) Pan, X.-M., Schuchmann, M. N., von Sonntag, C., Oxidation of Benzene by the OH Radical. A Product and Pulse Radiolysis Study in Oxygenated Aqueous Solution, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1993, 289-297;
- 53) Mvula, E., Schuchmann, M. N., von Sonntag, C., Reactions of phenol-OH-adduct radicals. Phenoxyl radical formation by water elimination vs. oxidation by dioxygen, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2001, 264-268;
- 54) Gurol, M., Vatistas, R., Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + UV radiation: a comparative study, Water Res., 1987, 21, 895-900;
- 55) Canonica, S., Jans, U., Stemmler, K., Hoigné, J., Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones, Environ. Sci. Technol., 1995, 29, 1822-1831;
- 56) Weavers, L. K., Malmstadt, N., Hoffmann, M., Kinetics and Mechanism of Pentachlorophenol Degradation by Sonication, Ozonation and Sonolytic Ozonation, Environ. Sci. Technol., 2000, 34, 1280-1285;
- 57) Beltran, F. J., Gomez-Serrano, V., Duran, A., Degradation kinetics of p-nitrophenol ozonation in water, Water Res., 1992, 26, 9-17;
- 58) Beltran, F. J., Encinar, J. M., Garcia-Araya, J. F., Ozonation of o-cresol in aqueous solutions, Water Res., 1990, 24, 1309-1316;
- 59) Horne, R. A., The Chemistry of Our Environment, John Wiley & Sons Inc., New York, 1978;
- 60) Kuemmel, R., Papp, S., Umweltchemie, Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, ediția a 2-a, 1990, Leipzig;
- 61) *** S.O.S. Natura în pericol, Ed. Politică, București, 1989;
- 62) Șerbănescu, D., Mediu înconjurător al Terrei, încotro? Ed. Porus M, București, 1994;

- 63) Preti, L., Planeta Terra în pericol, Ed. Tehnică, București, 1991;
- 64) Flavin Ch., Lenssen, N., Probleme globale ale omenirii, Ed. Tehnică, București, 1996;
- 65) Crynn, J., Gary, H., Heinke, W., Environmental Science and Engineering, Mc. Graw-Hill Inc. New York, 1996;
- 66) Rösselt, Ch., Stocker, D., Kerr, J. A., Bildung von Sommersmog, EAWAG News, Nr. 35, 1993, 17-23;
- 67) Hahn, J., Lachmann, G., Pienaar, J. J., Kinetics and simulation of the decomposition of ozone in acidic aqueous solutions, S.-Afr. Tydskr. Chem. 2000, 53, 132-138;
- 68) Ikemizu, K., Morooka, S., Kato, Y., Decomposition Rate of Ozone in Water with Ultraviolet Radiation, J. Chem. Eng. Jpn., 1987, 20, 77-81;
- 69) Bühler, R. E., Staehelin, J., Hoigné, J., Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis. 1. $\text{HO}_2 \cdot / \text{O}_2 \cdot^-$ and $\text{HO}_3 \cdot / \text{O}_3 \cdot^-$ as Intermediates, J. Phys. Chem., 1984, 88, 2560-2564;
- 70) Staehelin, J., Bühler, R. E., Hoigné, J., Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis. 2. $\text{HO} \cdot$ and $\text{HO}_4 \cdot$ as Chain Intermediates, J. Phys. Chem., 1984, 88, 5999-6004;
- 71) Sehested, K., Holcman, J., Bjergbakke, E., Hart, E. J., A Pulse Radiolytic Study of the Reaction $\text{HO} \cdot + \text{O}_3$ in Aqueous Medium, J. Phys. Chem., 88, 4144-4147;
- 72) Sehested, K., Korfitzen, H., Holcman, J., Fischer, C. H., Hart, E. J., The Primary Reaction in the Decomposition of Ozone in Acidic Aqueous Solutions, Environ. Sci. Technol., 1991, 25, 1589-1596;
- 73) Taube, H., Bray, W. C., Chain Reactions in Aqueous Solutions Containing Ozone, Hydrogen Peroxide and Acid, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 3357-3373;
- 74) Taube, H., Photochemical Reactions of Ozone in Solution, Trans. Faraday Soc., 1956, 53, 656-665;
- 75) Wayne, R. P., The photochemistry of ozone, Atmos. Environ. 21(8), 1987, 1683-1694;
- 76) Jones, I. T. N., Wayne, R. P., The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. IV Effect of photolysis wavelength on primary step, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 319, 1970, 273-287;
- 77) Muñoz-Bisesti, Florinella, Reaktion von Ozon mit EDTA und einigen weiteren Stickstoffverbindungen in waessriger Loesung: Kinetik und Produkte, Teză de doctorat, Ruhr-Universitaet, Bochum, 1999;
- 78) **Reisz, Erika**, Schmidt, W., Schuchmann, H.-P., von Sonntag, C., Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol, Environ. Sci. Technol., 2003, 37, 1941-1948;
- 79) Morooka, S., Kusakabe, K., Hayashi, J., Isomura, K., Ikemizu, K., Decomposition and Utilization of Ozone in Water Treatment Reactor with Ultraviolet Radiation, Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27, 2372-2377;
- 80) Ikemizu, K., Morooka, S., Kato, Y., Decomposition Rate of Ozone in Water with Ultraviolet Radiation, J. Chem. Eng. Jpn., 1987, 20, 77-81;
- 81) Gurol, M. D., Akata, A., Kinetics of Ozone Photolysis in Aqueous Solution, AIChE J., 1996, 42, 3283-3292;
- 82) Davies, G., Some aspects of the chemistry of Manganese(II) in Aqueous solution, Coord. Chem. Rev., 1969, 4, 199-224;
- 83) Diebler, H., Sutin, N., The Kinetics of Some Oxidation-Reduction Reactions Involving Manganese (III), J. Phys. Chem., 1964, 68, 174-180;

- 84) Fackler, J. P., Chawla, I. D., Spectra of Manganese(III) Complexes. I. Aquo-manganese(III) Ion and Hydroxide, Fluoride, and Chloride Complexes, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 1130-1134;
- 85) Rosseinsky, D. R., Nicol, M. J., Kinetics and Mechanism of the Formation of Manganese(III) from Manganese(II) and (VII) in Aqueous Perchlorate Solution, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, 61, 2718-2723;
- 86) Jacobsen, F., Holcman, J., Sehested, K., Oxidation of Manganese(II) by Ozone and Reduction of Manganese(III) by Hydrogen Peroxide in Acidic Solution, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1998, 30, 207-214;
- 87) Tyupalo, N. F., Yakobi, V. A., The Reactions of Ozone with Manganese(II) and Manganese(III) Ions in Sulphuric Acid, *Russ. J. Inorg Chem*, 1980, 25, 865-868;
- 88) Baral, S., Lume-Pereira, C., Janata, E., Henglein, A., Chemistry of Colloidal Manganese Oxides. 3. Formation in the Reaction of Hydroxyl Radicals with Mn^{2+} Ions, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 6025-6028;
- 89) Jacobsen, F., Holcman, J., Sehested, K., Activation Parameters of Ferryl Ion Reactions in Aqueous Acid Solutions, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1997, 29, 17-24;
- 90) Pick-Kaplan, M., Rabani, J., Pulse Radiolytic Studies of Aqueous $Mn(ClO_4)_2$ Solutions, *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 1840-1843;
- 91) Bielski, B. H. J., Chan, P. C., Products of Reaction of Superoxide and Hydroxyl Radicals with Mn^{2+} Cation, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 1920-1921;
- 92) Wells, C. F., Davies, G., A Spectrophotometric Investigation of the Aquo-manganese(III) Ion in Perchlorate Media, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 1858-1861;
- 93) Wells, C. F., Davies, G., Hydrolysis of the Manganic Ion, *Nature*, 1965, 205, 692-693;
- 94) Biedermann, G., Palombari, R., On the Hydrolysis of the Manganese(III) Ion, *Acta Chem. Scand. A* 32, 1978, 381-390;
- 95) Mulvaney, P., Cooper, R., Grieser, F., Meisel, D., Kinetics of Reductive Dissolution of Colloidal Manganese Dioxide, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 8339-8345;
- 96) Lume-Pereira, C., Baral, S., Henglein, A., Janata, E., Chemistry of Colloidal Manganese Dioxide. 1. Mechanism of Reduction by an Organic Radical (A Radiation Chemical Study), *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 5772-5778;
- 97) Sostaric, J. Z., Mulvaney, P., Grieser, F., Sonochemical Dissolution of MnO_2 Colloids, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, 91, 2843-2846;
- 98) Baral, S., Lume-Pereira, C., Janata, E., Henglein, Chemistry of Colloidal Manganese Dioxide. 2. Reaction with $O_2 \cdot^-$ and H_2O_2 (Pulse Radiolysis and Stop Flow Studies), *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 5779-5783;
- 99) Xyla, A. G., Sulzberger, B., Luther, G. W., Hering, J. G., Van Cappellen, P., Stumm, W., Reductive Dissolution of Manganese(III, IV) (Hydr)oxides by Oxalate: The Effect of pH and Light, *Langmuir*, 1992, 8, 95-103;
- 100) Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., Marotta, R., Tufano, V., The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution, *Appl. Catal., A*, 1996, 138, 75-81;
- 101) Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Tufano, V., Kinetics of Oxalic Acid Ozonation Promoted by Heterogeneous MnO_2 Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 4774-4778;
- 102) Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., D'Amore, M. G., The kinetics of the Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution, *Water Res.*, 1992, 26, 917-921;
- 103) Cartledge, G. H., Ericks, W. P., Oxalato Complex Compounds of Tervalent Manganese, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2061-2065;

- 104) *** Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds. v. 4, Pergamon Press, 1987, 89;
- 105) Lidwell, O. M., Bell, R. P., The Reaction between Potassium Permanganate and Oxalic Acid, J. Chem. Soc., 1935, 1303-1305;
- 106) Cartledge, G. H., Ericks, W. P., Equilibrium between the Trioxalatomanganate and Dioxalatomanganate Ions, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2065-2069;
- 107) Cartledge, G. H., Ericks, W. P., An Oxalato Complex of Quadrivalent Manganese, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2069-2072;
- 108) Taube, H., Catalysis of the Reaction of Chlorine and Oxalic Acid. Complexes of Trivalent Manganese in Solutions Containing Oxalic Acid, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1418-1428;
- 109) Taube, H., Catalysis by Manganic Ion of the Reaction of Bromine and Oxalic Acid. Stability of Manganic Ion Complexes, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 3928-3935;
- 110) Taube, H., The Interaction of Manganic Ion and Oxalate. Rates, Equilibria and Mechanism, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1216-1220;
- 111) Launer, H. F., The kinetics of the reaction between potassium permanganate and oxalic acid, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2597-2610;
- 112) Launer, H. F., The Role of Gaseous Oxygen in the Thermal Reaction between Manganic Ion and Oxalate Ion, J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 865-874;
- 113) Duke, F. R., The Theory and Kinetics of Specific Oxidation. I. The Trivalent Manganese-Oxalate Reaction, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2885-2888;
- 114) Bradley, J., Van Praagh, G., The Reaction between Potassium Permanganate and Oxalic Acid, and the Decomposition of Potassium Manganioxalate, J. Chem. Soc., 1938, 1624-1636;
- 115) Flyunt, R., Leitzke, A., Mark, G., Mvula, E., **Reisz, Erika**, Schick, R., von Sonntag, C., Determination of HO· and O₂·⁻ and Hydroperoxide Yields in Ozone Reactions in Aqueous Solution, J. Phys. Chem., B 2003, 107, 7242-7253;
- 116) Allen, A. O., Hochanadel, C. J., Ghormly, J. A., Davis, T. W., Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation, J. Phys. Chem., 1952, 56, 575-586;
- 117) Leitzke, A., Mechanistische und kinetische Untersuchungen zur Ozonolyse von organischen Verbindungen in waessriger Loesung, Teză de doctorat, Universitaet Duisburg-Essen, Essen, 2003;
- 118) Schuchmann, M. N., von Sonntag, C., Hydroxyl Radical - Induced Oxidation of 2-Methyl-2-propanol in Oxygenated Aqueous Solution. A Product and Pulse Radiolysis Study, J. Phys. Chem. 1979, 83, 780-784;
- 119) Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH / O·) in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, 17, 513-886;
- 120) Kakáč, B., Vejdělek, Z. J., Handbuch der Photometrischen Analyse Organischer Verbindungen, vol 1, Verlag Chemie, Berlin, 1974;
- 121) Nash, T., The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction, Biochem. J., 1953, 55, 416-421;
- 122) Olson, K. L., Swarin, S. J., Determination of aldehydes and ketons by derivatization and liquid chromatography-mass spectrometry, J. Chromatogr., 1985, 333, 337-347;
- 123) Lipari, F., Swarin, S. J., Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method, J. Chromatogr., 1982, 247, 297-306;
- 124) Vetwisch, D., Janata, E., Asmus, K.-D., Primary Processes in the Reaction of HO· Radicals with Sulphoxides, J. Chem. Soc, Perkin Trans. 2, 1980, 146-153;

- 125) Flyunt, R., Makogon, Oksana, Schuchmann, Man Nien, Asmus, K-D., von Sonntag, C., OH – Radical - induced oxidation of methanesulfinic acid. The reactions of the methanesulfonyl radical in the absence and presence of dioxygen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2001, 787-792;
- 126) von Sonntag, C., Schuchmann, H-P., UV disinfection of drinking water and by-product formation – some basic considerations, *J. Water SRT-Aqua*, 1992, 41, 67-74;
- 127) *** Einführung in die Photochemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976;
- 128) Calvert, J. G., Pitts, J. N., Photochemistry, Wiley, New York, 1966;
- 129) Amrein, W., Gloor, J., Schaffner, K., An Electronically Integrating Actinometer for Quantum Yield Determinations of Photochemical Reactions, *Chimia*, 1974, 28, 185-188;
- 130) Murov, S. L., Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc., New York, 1973;
- 131) Parker, C. A., A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate, *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 220, 1953, 104-116;
- 132) Hatchard, C. G., Parker, C. A., A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 235, 1956, 518-536;
- 133) Mark, G., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H.-P., von Sonntag, C., A chemical actinometer for use in connection with UV treatment in drinking-water processing, *J. Water SRT-Aqua*, 1990, 39, 309-313;
- 134) *** Untersuchungen zur Sicherheit des technischen Einsatzes von UV-Strahlen zur Trinkwasserdesinfektion, contract Fkz.02-WT9078 cu Bundesminister fuer Forschung und Technologie, 1994;
- 135) *** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Edited by: Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri și Arnold E. Grunberg, ediția a-19-a, 1995;
- 136) Wilkinson, F., Chemical Kinetics an Reaction Mechanisms, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1981;
- 137) Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., Ross, A. B., Reactivity of $\text{HO}_2\cdot / \text{O}_2\cdot^-$ radicals in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, 14, 1041-1100;
- 138) Neta, P., Huie, R. E., Ross, A. B., Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phis. Chem. Ref. Data*, 1988, 17, 1027-1284;
- 139) Nizkorodov, S. A., Harper, W. W., Blackmon, B. W., Nesbitt, D. J., Temperature Dependent Kinetics of the $\text{OH} / \text{HO}_2\cdot / \text{O}_3$ Chain Reaction by Time-Resolved IR Laser Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 3964-3973;
- 140) **Reisz, Erika**, Davidescu, C.-M., Roettering, A., Schmidt, W., Photochemical decay of ozone in aqueous solutions, The 2nd International Conference: Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 28-31 mai 2000, Clausthal-Zellerfeld, Germania, 91;
- 141) Paraskevopoulos, G., Cvetanovic, C., Reaction of the Excited Oxygen Atoms $\text{O}(^1\text{D})$ with Neopentane, *J. Chem. Phys.*, 1970, 52, 5821-5829;
- 142) Biedenkapp, D., Hartshorn, L. G., Bair, E. J., The $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$ reaction, *J. Phys. Lett.*, 1970, 5, 379-381;
- 143) Bucher, G., Scaiano, J. C., Laser Flash Photolysis of Pyridine N-Oxide: Kinetic Studies of Atomic Oxygen [$\text{O}(^3\text{P})$] in Solutions *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 12471-12473;
- 144) Herron, J. T., Huie, R. E., Rates of Reaction of Atomic Oxygen. II. Some C_2 to C_8 Alkanes, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 3327-3337;

- 145) Kondratiev, V. N., Rate Constants of Gas-Phase Reactions, National Bureau of Standards, Washington DC, 1972, 65;
- 146) Elliot, A. J., Mc Craken, D. R., Effect of Temperature on O^{·-}-Reactions and Equilibria - a Pulse-Radiolysis Study, *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, 33, 69-74;
- 147) Farhatziz, Ross, A. B., Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution, National Bureau of Standards, Washington DC, 1977, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U. S. A. Natl. Bur. Stand.)* Nr. 59;
- 148) Asmus, K.-D., Moeckel, H., Henglein, A., Pulse radiolytic study of the site of HO[·] radical attack on aliphatic alcohols in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 1218-1221;
- 149) Gilbert, B. C., Marshall, P. D. R., Norman, R. O. C., Pineda, N., Williams, P. S., Electron-Spin resonance Studies. Part 61. The generation and Reactions of the t-Butoxyl Radical in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1981, 1392-1400;
- 150) Mark, G., Schuchmann, M, N., Schuchmann, H-P., von Sonntag, C., The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1990, 55, 157-168;
- 151) Sehested, K., Holcman, J., Bjergbakke, E., Hart, E. J., Ozone decomposition in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 2359-2361;
- 152) Lind, J., Merenyi, G., Johansson, E., Brinck, T., Reaction of Peroxyl Radicals with Ozone in Water, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 676-681;
- 153) Gilbert, B. C., Holmes, R. G. G., Laue, H. A. H., Norman, R. O. C., Electron Spin Resonance Studies. Part L. Reactions of Alkoxy Radicals generated from Alkyl Hydroperoxides and Titanium(III) Ion in Aqueous Solution, *J. Chem Soc., Perkin Trans. 2*, 1976, 1047-1052;
- 154) Atkinson, R., Atmospheric reactions of alkoxy and beta-hydroxy radicals, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1997, 29, 99-111;
- 155) Stabler, R. N., Chesik, J. P., A Program System for Computer Integration of Multistep Reaction Rate Equations Using the Gear Integration Method, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1978, 10, 461-469;
- 156) **Reisz, Erika**, Leitzke, A., Irscher, R., von Sonntag, C., The Reactions of Ozone with Mn(II): the Effects of Acid, Fe(II), and the Complexing Agents: Polyphosphate and Oxalate on the Formation of Permanganate, *trimis spre publicare la Environ. Sci. Technol.*;
- 157) **Reisz, Erika**, von Sonntag, C., Davidescu, C. M., Oxidation of Manganese(II) by Ozone in Strongly Acidic Media (pH = 0): Thermodynamic and Kinetic Aspects; *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)*, 2004, 49(63), 55-60;
- 158) Dobos, D.; *Electrochemical Data. A Handbook for Electrochemists in Industry and Universities*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1975;
- 159) Hollemann, A. F., Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, ed. de Gruyter, New York, Berlin, 1985;
- 160) **Reisz, Erika**, von Sonntag, C., Davidescu, C. M., Oxidation of Manganese(II) by Ozone in Neutral Aqueous Media in the Presence of Polyphosphate: Thermodynamic and Kinetic Aspects; *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)*, 2004, 49(63), 61-66;
- 161) Sillen, L. G., Martell, A. E., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, London, 1964;
- 162) **Reisz, Erika**, Leitzke, A., Irscher, R., von Sonntag, C.; rezultate nepublicate;

- 163) Zuo, Y., Hoigné, J., Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic acid catalysed by iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.*, 1994, 28, 1231-1239;
- 164) Jacobsen, F., Holcman, J., Sehested, K., Reactions of the Ferryl Ion with some Compounds found in Cloud Water, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1998, 30, 215-221;
- 165) Conocchioli, T. J., Hamilton, E. J., Sutin, N., The formation of Iron(IV) in the oxidation of Iron(II), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 926-927.