

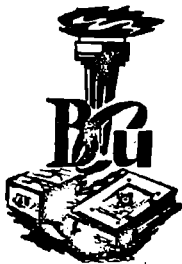
III 469661

ARU

CAMELIA BALA

**METODE
DE DETERMINARE
A CONSTANTELOR
ANALITICE**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1998



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota nr 469661
Inventar C19980322h

VASILE MAGEARU

CAMELIA BALA

**METODE
DE DETERMINARE
A CONSTANTELOR
ANALITICE**

CAIET DE LUCRĂRI PRACTICE

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
- 1998 -**

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>

Referenți științifici: Prof. dr. CONSTANTIN PĂTROESCU
Conf. dr. ELENA DIMONIE

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

BUCUREȘTI

OTA III 469661

B.C.U. București



C199803224

© Editura Universității din București

Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 224 - 7

<https://biblioteca-digitala.ro/> / <https://unibuc.ro>

Cuprins

I. Constante analitice	1
I.1. Introducere	1
I.2. Definirea constantelor de echilibru	2
I.3. Constante condiționale	7
II. Metode optice de determinare a constantelor analitice	8
II.1. Determinarea constantei de disociere a roșului de fenol	8
II.2. Determinarea spectrometrică a gradului de hidroliză și a constantei de hidroliză a acetatului de sodiu	14
II.3. Metoda variațiilor continue. Metoda Job	16
II.3.1. Determinarea raportului de combinare	17
II.3.2. Determinarea constantei de instabilitate	19
III. Metode electrometrice de studiere a echilibrelor chimice în soluție	21
III.1. Determinarea constantelor de aciditate sau bazicitate	21
III.2. Studiul potențiomtric al echilibrelor de complexare în sistemul $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$. Metoda Olerup	26
III.2.1. Determinarea constantelor de stabilitate a complecșilor în sistemul $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$	26
III.2.2. Determinarea gradului de formare al complecșilor în sistemul $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$	29
III.3. Determinarea constantelor succesive de stabilitate prin metoda Bjerrum	32
III.4. Determinarea constantelor β_n utilizând funcția de concentrație Froneus	37
Anexa 1. Indicatori de pH	41
Anexa 2. Abrevieri utilizate în tabele	42
Anexa 3. Constante de aciditate	44
Anexa 4. Potențiale standard de oxido-reducere	45
Anexa 5. Constantele de formare ale unor complecși	47
Anexa 6. Produse de solubilitate	55
Bibliografie	60

I. CONSTANTE ANALITICE

I.1. Introducere

La elaborarea noilor metode de analiză sau la selecționarea, perfecționarea și adaptarea acestora pentru efectuarea unui control analitic eficient, chimistul analist trebuie să cunoască îndeaproape fenomenele care au loc în soluția de probă. Astfel spus trebuie să cunoască bine echilibrele chimice care se stabilesc în soluție, între speciile chimice analizate, reactivii folosiți și mediul de reacție.

Echilibrele chimice din soluție pot fi caracterizate cantitativ prin constantele de echilibru respective.

O serie de constante de echilibru, cum ar fi:

- K_a – constanta de aciditate;
- K_b – constanta de bazicitate;
- K_h – constanta de hidroliză;
- β_n – constanta de stabilitate;
- K_{ps} – constanta produsului de solubilitate;
- K_R – constanta de repartiție;
- $K_{A/B}$ – constanta de selectivitate etc.

se denumesc în general constante analitice.

Aceste constante caracterizează cantitativ proprietățile analitice ale diverselor specii chimice prezente în soluție cum ar fi:

- aciditatea
- bazicitatea
- solubilitatea
- hidroliza
- stabilitatea
- repartiția
- selectivitatea, etc.

Valorile constantelor analitice care constituie în fond parametrii operaționali ai metodelor de analiză și control sunt utilizate pentru a prevedea

condițiile optime de formare a unor compuși chimici cu caracteristici analitice și proprietăți adecvate unei anumite metode de analiză.

Prin cunoașterea cu precizie a acestor parametri funcționali (constante analitice) se poate favoriza formarea unor:

- compuși complecși intens colorați, măsurabili printr-o metodă optică de analiză;
- a unor compuși greu solubili, ușor separabili și dozabili gravimetric;
- compuși neîncărcați, separabili prin extracție cu solvenți organici selectivi;
- compuși încărcăți ionic separabili prin schimb ionic sau prin absorbție pe coloane cromatografice;
- a unor compuși electrochimic activi, măsurabili printr-o metodă electrometrică, etc.

Deducerea și interpretarea cantitativă a proceselor analitice, presupune deci cunoașterea sau determinarea constantelor analitice care intervin în metodele de analiză și control ca parametrii operaționali ai acestora.

1.2. Definirea constantelor de echilibru.

Dacă două specii chimice **A** și **B** sunt prezente concomitent în soluție, acestea pot reacționa formând unul sau mai mulți compuși cu formula generală B_qA_p , în care $q \geq 1$ și $p \geq 0$ într-un echilibru general de forma:



În mod obișnuit: B = grupare centrală;

A = ligand sau adend (coordinat)

- când $q > 1$ se formează compuși polinucleari;
- când $q = 1$ se formează compuși mononucleari, iar echilibrul se poate scrie sub forma:



Formarea compusului BA_n presupune însă existența în soluție și a speciilor inferioare BA_{n-1} , BA_{n-2} ,..... BA și deaceia procesul trebuie considerat luându-se în seamă toate speciile chimice prezente în soluție.

Se poate scrie astfel:



.....



Aplicând legea acțiunii maselor, r în funcție de activitățile speciilor din soluție, se definesc **constantele termodinamice de echilibru**, care caracterizează echilibrele de formare a compușilor BA_n .

$$T_{\beta_1} = \frac{a_{BA}}{a_B \cdot a_A}$$

$$T_{\beta_2} = \frac{a_{BA_2}}{a_B \cdot a_A^2}$$

.....

$$T_{\beta_n} = \frac{a_{BA_n}}{a_B \cdot a_A^n}$$

Aceste constante se mai numesc **constante termodinamice totale de stabilitate** sau de formare.

Speciile de compuși BA , BA_2 , etc. se găsesc însă în echilibru și între ele. De aceea se pot scrie și echilibrele succesive:



.....



caracterizate de **constantele termodinamice succesive de stabilitate** sau de formare.

$$T_{k_1} = \frac{a_{BA}}{a_B \cdot a_A}$$

$$T_{k_2} = \frac{a_{BA_2}}{a_{BA} \cdot a_A}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$T_{k_n} = \frac{a_{BA_n}}{a_{BA_{n-1}} \cdot a_A}$$

Se observă că:

$$T_{\beta_1} = T_{k_1}$$

$$T_{\beta_2} = T_{k_1} \cdot T_{k_2}$$

$$T_{\beta_3} = T_{k_1} \cdot T_{k_2} \cdot T_{k_3}$$

.....

$$T_{\beta_n} = T_{k_1} \cdot T_{k_2} \cdot T_{k_3} \cdot \dots \cdot T_{k_n} = \prod_1^N T_{k_n}$$

Constantele termodinamice de stabilitate fiind raporturi ale activităților speciilor care iau parte la echilibru, depind atât de tăria ionică a soluției cât și de scara în care sunt exprimate activitățile.

Cunoscând că:

$$a = m \gamma = [] \gamma$$

constantele de stabilitate devin:

$$T_{\beta_n} = \frac{[BA_n]}{[B] \cdot [A]^n} \cdot \frac{\gamma_{BA_n}}{\gamma_B \gamma_A^n} \quad \text{unde}$$

$$\beta_n = \frac{[BA_n]}{[B] \cdot [A]^n} = T_{\beta_n} \cdot \frac{\gamma_B \cdot \gamma_A^n}{\gamma_{BA_n}} \quad \text{este constanta stoechiometrică de}$$

stabilitate sau de formare.

Pentru concentrații mici când $\gamma = 1$ rezultă $\beta_n = T_{\beta_n}$.

In acelaș mod, constantele succesive de ordinul "n" se scriu:

$$k_n = \frac{[BA_n]}{[BA_{n-1}] \cdot [A]} = T_{k_n} \cdot \frac{\gamma_{BA_{n-1}} \cdot \gamma_A}{\gamma_{BA_n}}$$

Constantele de formare pot fi exprimate în termeni de concentrație dacă se menține tăria ionică constantă, caz în care coeficienții de activitate ai tuturor speciilor ce iau parte la echilibru, rămân deasemenea constanți.

Reciproca oricărei constante de stabilitate

$$\frac{1}{\beta_n} = K_n$$

se numește adesea **constantă de instabilitate sau de disociere**.

În tabele sunt date în general valorile logaritmice ale acestor constante:

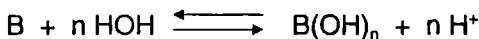
$$- \lg K_n = pK_n$$

sau $+ \lg \beta_n = pK_n$

În funcție de natura grupării centrale **B** și a ligandului **A** se disting următoarele cazuri particulare:

a) Gruparea centrală **B** este cationul unui metal, iar **A** este un anion sau o moleculă neutră.

Acesta este cazul de formare de complecși pentru care notațiile și definițiile stabilite anterior rămân neschimbate cu excepția echilibrelor de formare ale hidrocomplecșilor



caracterizate de **constantele de hidroliză**:

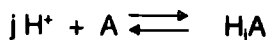
$$K_{h_n} = \frac{[B(\text{OH})_n][\text{H}^+]^n}{[B]}$$

Dacă se înmulțește numărătorul și numitorul cu $[\text{OH}^-]^n$, se observă că:

$$K_{h_n} = \frac{[B(\text{OH})_n] \cdot K_w^n}{[B] \cdot [\text{OH}^-]^n} = \beta_n \cdot K_w^n$$

b) Complecși protonici.

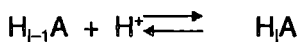
Aceștia sunt acizii și bazele, în care gruparea centrală este de cele mai multe ori anionul unui acid sau o bază, iar ligandul este întotdeauna protonul H^+ .



Iar constanta totală de formare a acidului este:

$$\beta_j = \frac{[H_j A]}{[H^+]^j [A]}$$

Evident pentru echilibrul parțial:



se definește constanta succesivă de formare a acidului:

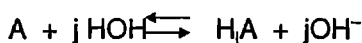
$$k_j = \frac{[H_j A]}{[H^+] \cdot [H_{j-1} A]}$$

Adesea sunt utilizate valorile inverse ale acestor constante, numite constante de aciditate sau de disociere acidă

- totale :
$$K_{a_j} = \frac{1}{\beta_j} = \frac{[H^+]^j \cdot [A]}{[H_j A]}$$

- succesive:
$$k_{a_j} = \frac{1}{k_j} = \frac{[H^+] \cdot [H_{j-1} A]}{[H_j A]}$$

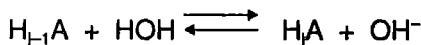
In cazul unei baze avem echilibrul total:



caracterizat de constanta

$$\beta_{b_j} = \frac{[H_j A] \cdot [OH^-]^j}{[A]}$$

Iar pentru echilibrele parțiale:



$$k_{b_j} = \frac{[H_j] \cdot [OH^-]}{[H_{j-1} A]}$$

Inmulțindu-se numărător și numitorul cu $[H^+]^j$ se obține:

$$\beta_{b_j} = \frac{[H_j A]}{[H^+]^j \cdot [A]} \times K_w^j = \frac{K_w^j}{K_{a_j}} \quad \text{unde } K_w \text{ este produsul ionic al apei.}$$

și

$$k_{b_j} = \frac{[H_j A] \times K_w}{[H^+] \cdot [H_{j-1} A]} = \frac{K_w}{k_{a_j}}$$

Constantele de aciditate și bazicitate pot fi deci corelate cu produsul ionic al apei. Aceste constante se mai numesc și **constante de tip Brønsted**.

În cazul echilibrelor acido-bazice în alți solvenți protonici, în locul produsului ionic al apei va apărea **constanta de autoprotoliză** a solventului considerat.

1.3. Constante condiționale

Dacă **B** este un cation hidrolizabil, iar **A** este un ligand anorganic, este posibil ca în paralel să apară o serie de echilibre competitive cum ar fi hidroliza lui B sau ionizarea lui A. Aceste echilibre competitive depind de concentrația ionului H^+ din soluție și deci de pH. În acest caz constantele de formare poartă numele de **constante condiționale** de stabilitate și trebuie determinate la o anumită valoare a pH-ului soluției, menținând constantă tăria ionică a soluțiilor cu ajutorul unui electrolit inert, în exces, dar de concentrație constantă. •

II. METODELE OPTICE DE DETERMINARE A CONSTANTELOR ANALITICE

II.1. Determinarea constantei de disociere a roșului de fenol

Introducere

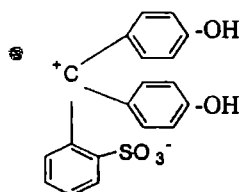
Metodele optice de măsură a acidității se bazează pe proprietatea unor substanțe numite indicatori acido–bazici, de a–și schimba culoarea atunci când variază activitatea ionilor de hidrogen în soluție.

Indicatorii acido–bazici sunt acizi sau baze slabe ale căror forme ionogenice (acidă sau bazică) posedă culori și constituții diferite de cele ale conpușilor normali sau pseudonormali. Înlocuirea treptată a protonilor din forma ionică sau nedisociată a moleculelor indicatorului produce o modificare progresivă a absorbției optice caracteristice soluției.

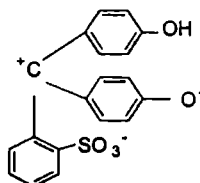
Examinarea detaliată a comportării și constituției indicatorilor arată că schimbul structural ce produce variația culorii este de cele mai multe ori complex.

Studiile efectuate cu privire la cauzele schimbării culorii indicatorilor, apelează atât la teoria cromoforă cât și la cea ionică, pentru a examina atât modificarea structurii moleculelor indicatorului cât și disocierea lui.

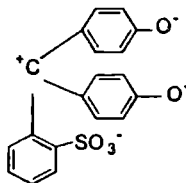
Astfel, luând ca exemplu, indicatorul acido–bazic roșu de fenol din clasa sulfonftaleinelor, moleculei sale îi pot fi atribuite structurile I, II, III prezentate mai jos.



I. forma oranj
(mediu puternic acid)



II. forma galbenă
(mediu acid)



III. forma roșie
(mediu alcalin)

Spectrul de absorbție al roșului de fenol prezintă la $\lambda = 505$ nm un maxim pentru compusul portocaliu și un alt maxim la $\lambda = 560$ nm pentru compusul roșu-violet.

Spectrele de absorbție ale roșului de fenol la diferite valori de pH sunt prezentate în figura 1.

Principiul determinării constantei de disociere (K_{ind})

În mod practic se procedează astfel: se măsoară absorbanta **A** la 560nm, în mediu alcalin când indicatorul roșu de fenol, este practic total disociat, apoi se măsoară absorbanta **A₁** la câteva valori de pH la care are loc ionizarea indicatorului.

Notând cu **H Ind** și **Ind⁻** forma neionizată a roșului de fenol și respectiv cea ionizată, se poate scrie, la echilibru:



caracterizat de constanta

$$K_{ind} = \frac{[H^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[H\text{Ind}]} \quad (2)$$

de unde prin logaritmare și schimbarea semnului se obține:

$$-\lg K_{ind} = -\lg[H^+] - \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[H\text{Ind}]} \quad (3)$$

sau

$$\boxed{pK_{ind} = pH + \lg \frac{[H\text{Ind}]}{[\text{Ind}^-]}} \quad (4)$$

Această relație permite determinarea pK_{ind} dacă se cunoaște pH-ul și raportul concentrațiilor formelor neionizate și ionizate ale indicatorului.

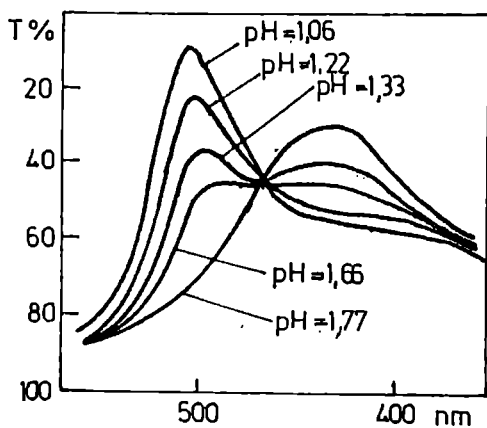
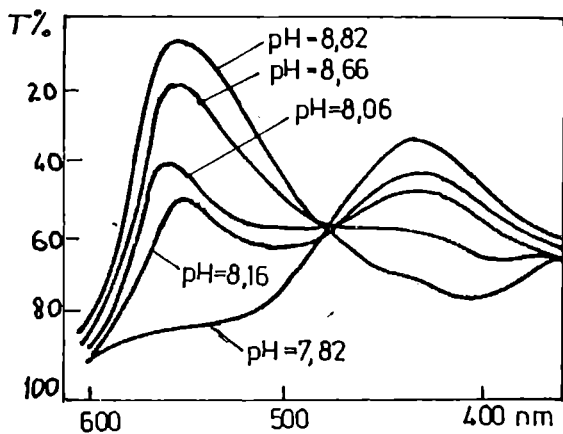


Figura 1. Spectrele de absorbție ale roșului de fenol pentru diferite valori ale pH-ului.

Modul de lucru

Soluțiile necesare sunt:

⇒ roșu de fenol 10^{-4} M

⇒ NaOH 1M

⇒ Na_2HPO_4 0,2 M

⇒ acid citric 0,1 M

Într-un balon cotate de 50 mL se pipetează 5 mL roșu de fenol 10^{-4} M și 10 mL NaOH 1 N, se aduce la semn cu apă distilată și se citește absorbanta la 560 nm în cuve de 1 cm. În continuare se prepară o serie de probe la diferite pH-uri realizate direct în balonul cotate prin măsurarea volumelor corespunzătoare indicate în tabelul 1. În acest sens, de exemplu, se pipetează într-un balon cotate de 50 mL, 5 mL soluție de roșu de fenol 10^{-4} M, 10 mL soluție tampon pH = 7. Se aduce la semn cu apă distilată și se citește absorbanta A_{560} , cu probă martor apă distilată, la 560 nm în cuve de 1 cm. Se procedează în mod asemănător și pentru celelalte probe și se citesc absorbantele corespunzătoare. Pregătirea tamponurilor de pH în domeniul 5,8 – 8,2 se realizează conform tabelului de mai jos.

Tabelul 1

Valoarea pH-ului	5,8	6,2	6,6	7	7,4	7,8	8,2
Acid citric 0,1M (mL)	5,95	3,39	2,73	1,77	0,92	0,49	0,28
Na_2HPO_4 0,2M (mL)	4,05	6,61	7,27	8,23	9,08	9,51	9,72

Prelucrarea rezultatelor

Varianta 1.

Se determină procentul de roșu de fenol disociaat la o anumită valoare a pH-ului din proporția:

100 % disociaat A

X_1 % A_1

$$X_i \% = \frac{100 \cdot A_i}{A}$$

Unde X_i % reprezintă procentul de roșu de fenol disociat la pH_i iar A este absorbanta soluției când roșul de fenol este disociat 100% în mediu puternic bazic. Înlocuind această valoare în relația de mai jos se poate determina pK_{ind} :

$$pK_{ind} = pH + \lg \frac{[HIInd]}{[Ind^-]} = pH + \lg \frac{100 - X_i}{X_i} \quad (5)$$

Se calculează în mod asemănător constantele de disociere și pentru soluțiile de roșu de fenol cu pH_2 , pH_3 cărora le corespund absorbantele A_2 , A_3 , etc. și se compară datele între ele, calculându-se o valoare medie pentru pK_{ind} .

Rezultatele se trec într-un tabel de forma celui de mai jos. și se determină prin calcul pK_{ind} .

Tabelul 2

pH	A_i (nm)	X_i	$\lg \frac{[HI]}{[I^-]}$	pK_{ind}	pK_{ind} (mediu)

Varianta 2.

Se reprezintă grafic $\lg \frac{[HIInd]}{[Ind^-]}$ în funcție de pH și se obține o dreaptă care intersectează abscisa în punctul $pH = pK_{ind}$ (vezi fig. 2). (conform relației (4) pentru $\lg \frac{[HIInd]}{[Ind^-]} = 0$ rezultă $pH = pK_{ind}$).

Varianta 3.

Dat fiind că există o proporționalitate între $\frac{[HIInd]}{[Ind^-]}$ și A se reprezintă grafic $A = f(pH)$ iar din punctul de inflexiune se determină pK_{ind} (vezi fig. 3).

Funcție de acuratețea determinărilor și a reprezentărilor grafice, valorile pK_{ind} obținute prin cele trei variante, trebuie să concorde.

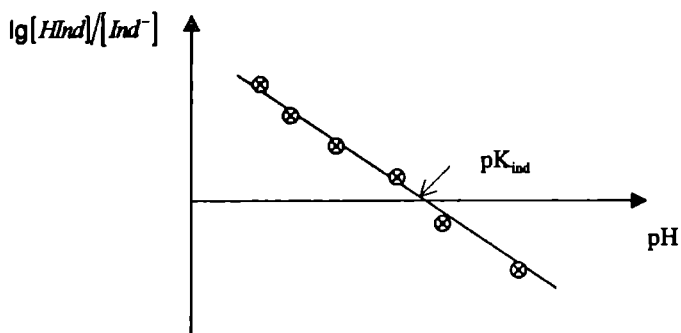


Figura 2. Reprezentarea grafică $\lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]} = f(pH)$

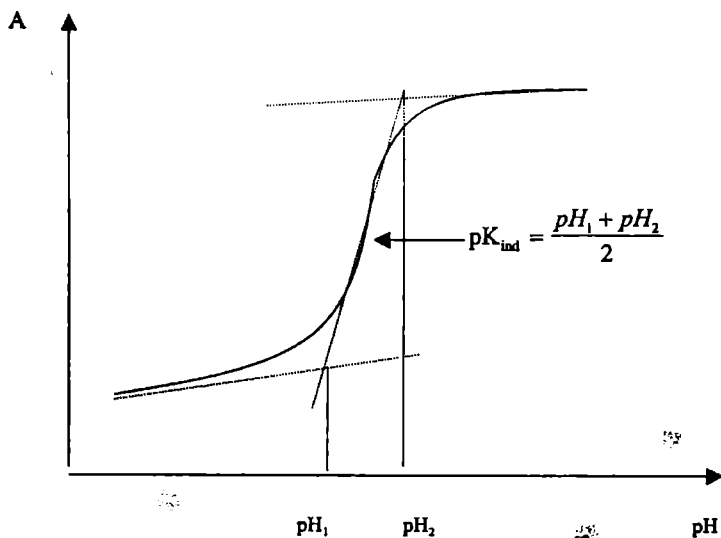


Figura 3. Reprezentarea grafică $A = f(pH)$

II.2. Determinarea spectrometrică a gradului de hidroliză și a constantei de hidroliză a acetatului de sodiu

Reacția de hidroliză reprezintă reacția dintre ionii sării dizolvate și moleculele de apă. Aceasta poate fi reprezentată prin ecuația:



În care HA este molecula acidului nedisociat, iar A^- este anionul acesteia.

Se admite că disocierea sării este totală și se notează cu "h" gradul de hidroliză (adică aceea fracțiune din sare care a suferit hidroliza $h = c_{HO^-} / c_{sare}$ în care c_{sare} reprezintă concentrația inițială a sării). Produsul $h \times c_{sare}$ este egal cu concentrația acidului format prin hidroliza sării dar și cu concentrația c_{HO^-} la echilibru.

Constanta de echilibru a reacției (6) se numește constantă de hidroliză K_h și se calculează din ecuația:

$$K_h = \frac{[HA] \cdot [HO^-]}{[A^-]} \quad (7)$$

sau ținând cont de constanta produsului ionic al apei:

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [HO^-] \quad (8)$$

constantă K_h devine:

$$K_h = \frac{[HA] \cdot K_{H_2O}}{[A^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} \quad (9)$$

Gradul de hidroliză are următoarele expresii:

$$h = \frac{[HO^-]}{c_{sare}} = \frac{[HA]}{c_{sare}} \quad (10)$$

care prin logaritmare conduce la relația

$$-\lg h = 14 - p\bar{H} + \lg c_{sare} = pOH + \lg c_{sare} \quad (11)$$

Astfel constanta de hidroliză se poate exprima în funcție de gradul de hidroliză:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} = c_{HA} \cdot \frac{c_{OH^-}}{c_A^-} = h \cdot c_{sare} \cdot \frac{h \cdot c_{sare}}{(1-h)c_{sare}} = \frac{h^2 \cdot c_{sare}}{1-h} \quad (12)$$

sau

$$\lg K_h = 2 \lg h + \lg c_{sare} - \lg(1-h) \quad (13)$$

Din relațiile (11) și (13) se poate calcula gradul de hidroliză, respectiv constanta de hidroliză

În lucrarea de față se va determina gradul de hidroliză și constanta de hidroliză pentru acetatul de sodiu la trei concentrații diferite: 0,250 M, 0,125 M și 0,0625 M.

Valoarea pH-ului soluțiilor necesar calculării lui h se determină spectrometric utilizând relația (4) din lucrarea li. 1.

$$pH = pK_{ind} - \lg \frac{[HIn]}{[Ind^-]}$$

unde pK_{ind} reprezintă constanta de disociere a roșului de fenol, egală cu 7,80, iar raportul $\frac{[HIn]}{[Ind^-]}$, se determină ca în cazul determinării constantei de disociere a roșului de fenol.

Modul de lucru

În baloane cotate de 50 mL se pregătesc soluțiile de acetat de sodiu de concentrații 0,250 M, 0,125 M, 0,0625 M și o soluție de roșu de fenol în mediu puternic bazic astfel:

Nr. probei	Concentrația soluției de CH ₃ COONa mol/L	Volumul de CH ₃ COONa 0,5M (mL)	Volumul de roșu de fenol (mL)	Absorbanta	Se aduce la semn cu apă distilată, în baloane cotate de 50mL
1	0,250	25	5	A ₁	
2	0,125	12,5	5	A ₂	
3	0,0625	6,25	5	A ₃	
10 mL NaOH 1M + 5 mL roșu de fenol				A	

Pentru fiecare din soluțiile de mai sus se determină absorbanta la 560 nm în cuve de 1 cm și se calculează raportul $\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$ astfel:

$$100 \dots \dots \dots A$$

$$X_i \dots \dots \dots A_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

unde X_i reprezintă procentul de roșu de fenol disociaat în fiecare soluție și deci:

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{100 - X_i}{X_i}$$

Se poate calcula apoi cu ajutorul relațiilor (4), (11) și (13), pH-ul, gradul de hidroliză și respectiv constanta de hidroliză.

II.3. Metoda variațiilor continue. Metoda Job

Metoda variațiilor continue este una dintre cele mai folosite metode pentru studiul formării complexilor în soluție și a fost fundamentată teoretic de P. Job.

În principiu, se amestecă un volum $1-x$ de soluție a speciei B (de concentrație G) cu un volum de soluție a speciei A (de concentrație $G' = q G$) și se măsoară proprietatea aditivă P. Se repetă măsurarea acestei proprietăți la o serie de amestecuri pentru care x variază de la 0 la 1.

Dacă B reacționează cu A conform echilibrului



formând complexul $BqAp$, valoarea proprietății aditive P va trece printr-un maxim sau minim pentru o anumită valoare a lui x .

Amestecul în volume al soluțiilor de B și A corespunzător valorii x_{max} se numește **amestec maxim** sau **compoziție maximă** și reprezintă de cele mai multe ori soluția în care s-a format cantitatea maximă de complex $BqAp$. Pentru determinarea compoziției maxime, se reprezintă grafic proprietatea aditivă P în funcție de x .

Dacă soluțiile inițiale ale lui B și A sunt izomolare ($p=1$), x_{max} nu variază cu concentrația G, iar valoarea sa corespunde raportului dintre q și p , indicând deci formula complexului format.

În cazul amestecurilor de soluții neizomolare ($p \neq 1$), poziția maximumului pe curba $P-x$ este influențată de stabilitatea complexului format, fapt care permite în anumite cazuri determinarea constantei de stabilitate $\beta_{q,p}$.

De cele mai multe ori proprietatea urmărită P este absorbția optică.

În lucrarea de față se consideră cazul în care în soluție se formează complexul BA_n și care reprezintă singura specie absorbantă din soluție. La o lungime de undă dată, corespunzătoare maximumului de absorbție al complexului BA_n , maximumul curbei $P = f(x)$ indică raportul de combinare între B și A.

De exemplu, pentru un compus în care $B:A = 1:1$, $x_{max}=0,5$; iar pentru un raport de combinare de $1:2$, $x_{max}=0,66$ etc.

Pentru serii de soluții izomolare ale lui B și A, de concentrații diferite, valoarea lui x_{max} rămâne constantă, așa cum rezultă din figura 4.

II.3.1. Determinarea raportului de combinare

Deoarece în studiul formării în soluție a unei combinații complexe este necesar să se cunoască raportul de combinare, în prima parte a acestei lucrări se vor analiza curbele Job obținute cu amestecuri de soluții izomolare.

Modul de lucru

Se va studia complexul format de Ionul Fe (III) cu un ligand formator de complecși, cum ar fi tiron sau acid sulfosalicilic în mediu acid ($pH = 1-2$).

Sunt necesare următoarele soluții:

1. Soluția de Fe (III) $4 \cdot 10^{-3}M$.
2. Soluția de reactiv (tiron sau acid sulfosalicilic) $4 \cdot 10^{-3}M$.
3. Soluția de HCl 0,2 M.
4. Soluția de KCl 0,2 M.



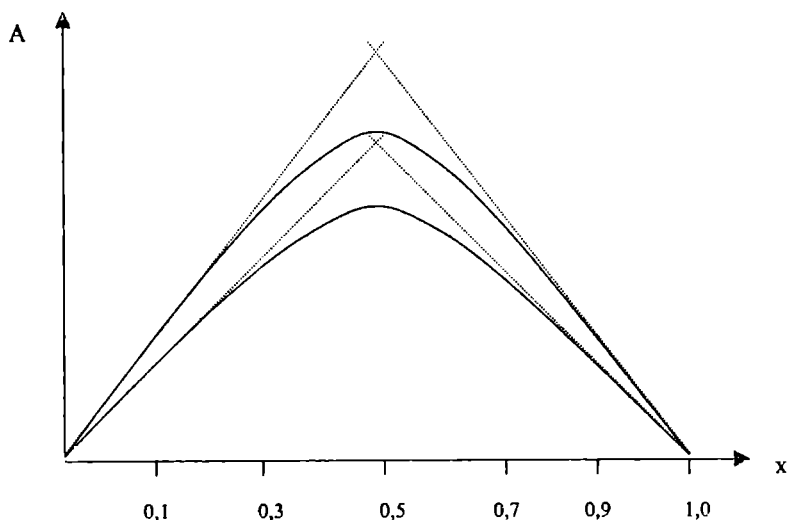


Figura 4. Curba Job pentru soluții izomolare.

Din soluțiile 3 și 4 se prepară un amestec tampon, $\text{pH} = 1,6$ (70,06 mL KCl 0,2 M + 29,94 mL HCl 0,2 M), necesar menținerii în toate probele a unui pH constant.

Din soluțiile 1 și 2 se prepară două soluții izomolare de concentrații $2 \cdot 10^{-3}$ M și $4 \cdot 10^{-3}$ M.

Cu fiecare din aceste serii de soluții se prepară amestecurile de mai jos, în care x variază între 0 și 1:

Fe ³⁺ (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ligand (mL)	9	8	7	6	5	4	3	2	1
x	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1

Volumul total din fiecare amestec este egal cu 10 mL. Pentru menținerea pH-ului la o valoare constantă (pH = 1,6) se adaugă câte 10 mL soluție tampon preparată ca mai sus.

După omogenizarea soluțiilor se determină absorbția optică la 625 nm în cazul tironului și la 495 nm în cazul acidului sulfosalicilic și se trasează curba $A=f(x)$ din care. Din intersecția tangențelor la curbă, ce pornesc din valorile $x=0$ și $x=1$, se deduce valoarea pentru x_{max} , și deci raportul de combinare q/p .

II.3.2. Determinarea constantei de instabilitate.

Pentru determinarea constantei de instabilitate a complexului se folosește curba $A=f(x)$ pentru amestecuri de soluții neizomolare ($q \neq 1$) pentru care valoarea lui x_{max} depinde de constanta de instabilitate a complexului format.

Pentru echilibrul (14), în cazul în care se formează un singur complex BA_n , se poate determina expresia constantei de instabilitate:

$$K = \frac{[B] \cdot [A]^n}{[BA_n]} \quad (15)$$

Concentrația totală a componentilor A și B este:

$$\begin{aligned} G \cdot (1 - x) &= [B] + [BA_n] \\ qG \cdot x &= [A] + n[BA_n] \end{aligned} \quad (16)$$

Deoarece valorile pentru q și G sunt cunoscute, concentrația complexului depinde numai de x .

Din relațiile (15) și (16) se obține următoarea relație pentru constanta de instabilitate a complexului atunci când $n = 1$.

$$K = \frac{G \cdot [(q + 1) \cdot x_{\max} - 1]^2}{(q - 1)(1 - 2x_{\max})} \quad (17)$$

Modul de lucru

Se prepară o serie de amestecuri de soluții neizomolare: ca în tabelul de mai jos, din soluții de Fe^{3+} $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ și acid sulfosalicilic sau tiron $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ așa cum s-a arătat la prepararea amestecurilor de soluții izomolare.

Fe^{3+} $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ligand $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (mL)	9	8	7	6	5	4	3	2	1
x	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1

Din raportul acestor concentrații:

$$q = G'/G = 1/2 = 0,5$$

Se trasează curba $A = f(x)$ și se calculează constanta de instabilitate a complexului, K cu ajutorul relației (17).

III. METODELE ELECTROMETRICE DE STUDIERE A ECHILIBRELOR CHIMICE IN SOLUTIE

III.1. Determinarea constantelor de aciditate sau bazicitate

În soluție apoasă acizii sau bazele slabe ionizează parțial. Echilibrele chimice care se stabilesc în soluțiile apoase de acizi sau baze slabe, sunt caracterizate cantitativ din punctul de vedere al tăriei prin constantele de aciditate sau bazicitate respective, care sunt corelate între ele prin intermediul produsului ionic al apei.

$$K_a \cdot K_b = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad (\text{la } 25^\circ\text{C}) \quad (18)$$

sau logaritmic

$$pK_a + pK_b = 14 \quad (19)$$

Astfel pentru un acid slab monoprotic HA:



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (21)$$

sau

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (22)$$

de unde prin logaritmare și schimbarea semnului:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (23)$$

Se observă că prin titrarea acidului cu o bază tare, la 50% titrant adăugat, jumătate din cantitatea totală de acid a fost neutralizată și trecută în baza conjugată A^- , iar cealaltă jumătate se găsește în forma neionizată HA .

Atunci:

$$[\text{A}^-] = [\text{HA}], \text{ iar } \text{pH} = \text{pK}_a$$

Determinare constantei de aciditate a acidului HA , poate fi deci, efectuată printr-o titrare pH -metrică din reprezentarea grafică a curbei de titrare a unei cantități de acid slab cu o bază tare la punctul de echivalență (figura 5).

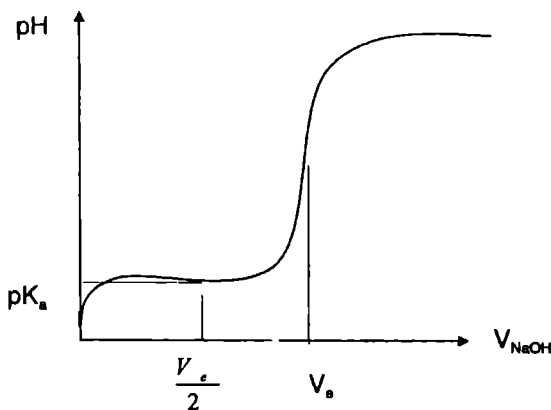


Figura 5. Curba de titrare a unui acid slab

Mod de lucru

Se pipetează într-un pahar Berzelius un volum de 5 cm³ soluție acid acetic de concentrație 0,1M care se diluează apoi cu apă distilată, astfel încât

volumul soluției rezultate să acopere în mod corespunzător electrodul de sticlă și electrodul de referință, realizându-se astfel celula de lucru. Pentru efectuarea măsurătorilor de pH se realizează în prealabil etalonarea pH-metrului.

Proba se titrează cu o soluție de bază tare de concentrație 0,1M măsurându-se pH-ul soluției după fiecare adăugare de titrant și agitarea soluției (se titrează din 0,2 în 0,2 cm³).

Se reprezintă grafic curba de titrare în coordonate pH- V_{titrant} . Din curba de titrate se determină grafic volumul de echivalență, iar cu ajutorul semivolumului de echivalență se află pH-ul corespunzător pK_a -ul acidului acetic.

În mod similar se procedează și pentru determinarea constantei de bazicitate pentru o baza slabă (de exemplu NH₃) care se titrează cu un acid tare (HCl) de aproximativ aceeași concentrație (figura 6).

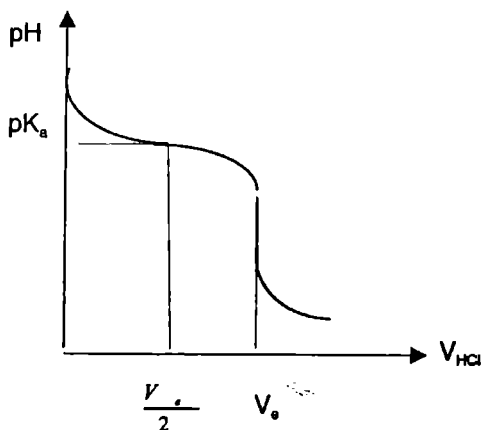


Figura 6. Curba de titrare a unei baze slabe.

Cu ajutorul semivolumului de echivalență se determină pK_a pentru acidul conjugat bazei respective, și se calculează pK_b .

$$pK_a = 14 - pK_b$$

În cazul acizilor poliprotici sau al bazelor poliprotice, la care raportul dintre două constante consecutive este mai mare de 10^4 , se pot determina în acelaș mod constantele succesive respective.

Etalonarea pH-metrului Tacussel

Pentru etalonarea pH-metrului se vor utiliza două soluții tampon standard:

S1: pH = 4,12 la 25°C

(soluție de ftalat acid de potasiu de concentrație 0,01M cu un conținut de 2,0422 g sare la 1000g de apă)

S2: pH = 9,18 la 25°C

(soluție de $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,01 M cu un conținut de 3,8220 g sare la 1000 g apă)

La determinarea pH-ului trebuie să se țină seama de următoarele considerente:

1. Ansamblul pH-metru – sistem de electrozi indică diferența dintre valoarea pH-ului soluției tampon și cea corespunzătoare soluției de măsurat; ambele soluții având aceeași temperatură.
2. Precizia cu care pH-metrul indică diferența celor două valori ale pH-ului trebuie să fie verificată prin determinarea pH-ului unei a doua soluției tampon; se recomandă ca cele două soluții tampon să fie astfel alese, încât pH-ul soluției necunoscute să fie cuprins între pH-urile acestora.
3. Tăria ionică și pH-ul soluțiilor tampon etalon utilizate să fie cât mai aproape de tăria ionică și de pH-ul soluțiilor de măsurat pentru micșorarea erorilor introduse de potențialele de difuziune care apar la joncțiunea lichid-lichid.
4. Electrocul de sticlă utilizat trebuie să fie ales în funcție de caracteristicile soluției de măsurat, evitând pe cât posibil erorile pe care le pot da acești electrozi în soluții:
 - ⇒ puternic acide
 - ⇒ puternic bazice
 - ⇒ cu tărie ionică mare.

Etalonarea pH-metrului și măsurarea corectă a pH-ului necesită următoarele operații:

1. Se conectează aparatul la rețea, verificându-se dacă tensiunea este cea corespunzătoare (220V) și dacă aparatul este legat la pământ.
2. Se montează electrozii pe stativul corespunzător, fixându-se la aceeași înălțime și se cuplează electrodul de sticlă și electrodul de calomel la bornele corespunzătoare. În cazul când se urmărește reglarea automată a temperaturii, se montează termometrul la bornele "THERMOMETER".
3. Se pune în funcțiune aparatul și se comută butonul "SELECTOR" pe poziția "STBY" timp de 30 de minute pentru a ajunge la echilibrul de temperatură dorit.
4. Se spală electrozii cu apă distilată și se usucă cu multă atenție, cu ajutorul unei hârtii de filtru. Se introduc în paharul Berzelius care conține soluția standard S1. Se trece butonul "SELECTOR" pe poziția "pH" și cu ajutorul butonului de compensare a potențialului de asimetrie se aduce valoarea afișată pe ecran la valoarea corespunzătoare pH-ului soluției tampon utilizate. Se aduce butonul "SELECTOR" pe poziția "STBY", se scot electrozii din soluție, se spală cu apă distilată și se șterg cu hârtie de filtru.

Se introduc electrozii în paharul Berzelius ce conține a doua soluție standard S2 și se aduce butonul "SELECTOR" pe poziția "pH", așteptându-se până se stabilizează valoarea pH-ului. Dacă valoarea citită este diferită de a pH-ului celei de a doua soluții etalon, aceasta se corectează la valoarea corespunzătoare cu ajutorul potențiometrului de corecție a pantei "SLOPE".

Se scot electrozii din soluție, se spală cu apă distilată, se usucă cu hârtie de filtru și se introduc din nou în soluția S1, corectându-se valoarea pH-ului dacă mai este nevoie. Se repetă aceeași operație și pentru soluția S2 până când se obțin valorile exacte pentru ambele soluții tampon.

După etalonarea corectă a pH-metrului se pot începe determinările de constante de aciditate respectiv de bazicitate.

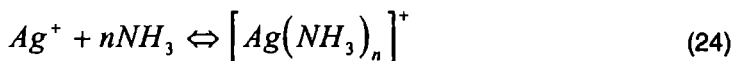
III.2. Studiul potențiomtric al echilibrelor de complexare în sistemul Ag^+-NH_3 . Metoda Olerup

În soluții, punerea în evidență a unor combinații complexe cât și determinarea stabilității acestora, poate fi efectuată prin intermediul **funcțiilor de concentrație**. Aceste funcții pot fi evaluate prin intermediul concentrațiilor la echilibru a cel puțin una din speciile chimice care participă la reacția de complexare. Unele din aceste funcții de concentrație sunt accesibile direct pe cale experimentală, ele putând fi corelate, de exemplu, cu tensiunea electromotoare a unor celule electrochimice adecvate.

III.2.1. Determinarea constantelor de stabilitate a complexilor în sistemul Ag^+-NH_3 .

III.2.1.1. Metoda extrapolărilor succesive

Se consideră echilibrul de complexare:



pentru care se poate scrie funcția de concentrație Olerup:

$$\Psi = \frac{c_{Ag^+}}{[Ag^+]} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \dots \quad (25)$$

în care β_1, β_2, \dots sunt constantele succesive de stabilitate, iar $[NH_3]$ este concentrația de amoniac, la echilibru, nelegat în complex și care este aproximativ egală cu concentrația totală de amoniac c_{NH_3} , atunci când $c_{NH_3} \gg c_{Ag^+}$.

Prin extrapolării succesive ale unor funcții de tipul:

$$\Psi_n = \frac{\Psi_{n-1} - \beta_{n-1}}{[NH_3]} \quad (26)$$

la limită:

$$\lim_{[NH_3] \rightarrow 0} \Psi_n = \beta_n$$

În cazul de față, ionii de argint formează cu amoniacul doi complecși, iar funcția Olerup are următoarea expresie:

$$\Psi = \frac{c_{Ag^+}}{[Ag^+]} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 \quad (27)$$

Lucrându-se la diferite concentrații de ligand se vor obține diferite valori ale funcțiilor Ψ care prin extrapolare la concentrații de amonic egale cu zero conduc la valoarea 1.

Se pot calcula apoi o serie de noi funcții auxiliare de tipul:

$$\Psi_1 = \frac{\Psi - 1}{[NH_3]} = \beta_1 + \beta_2 [NH_3] \quad (28)$$

care prin extrapolare la $[NH_3] = 0$ permit determinarea constantei β_1 .

Reprezentarea grafică a funcției $\Psi_1 = f([NH_3])$ conduce, conform ecuației (28), la o dreaptă. Din extrapolarea ordonatei la origină se determină β_1 , iar din panta dreptei se poate determina cea de a doua constantă, β_2 . Constanta β_2 se poate determina și prin calcularea funcției auxiliare Ψ_2 a cărei reprezentare grafică va conduce la o dreaptă paralelă cu abscisa ce va intersecta axa Oy în punctul de coordonată β_2 (figura 7).

$$\Psi_2 = \frac{\Psi_1 - \beta_1}{[NH_3]} = \beta_2 \quad (29)$$

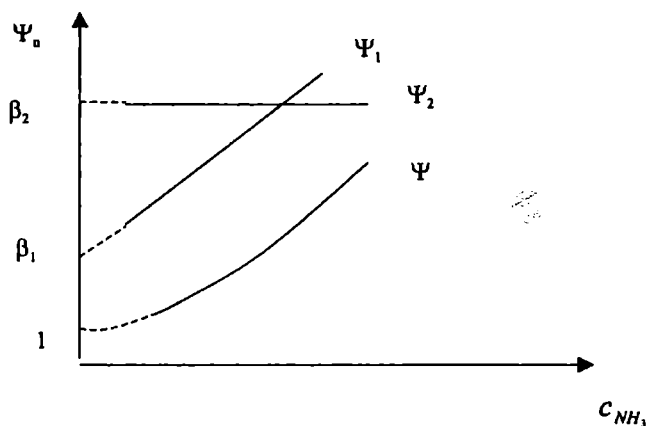


Figura 7. Reprezentarea grafică $\psi = f(NH_3)$.

III.2.1.2. Metoda familiilor de drepte

Relația (28) reprezintă ecuația unei drepte care poate fi scrisă într-o formă generală de tipul:

$$y\beta_1 + x\beta_2 + 1 \quad (30)$$

în care, $y = 1/\psi_1$ și $x = \psi_1$.

Pentru o serie de valori ale concentrației de amoniac [NH_3] se pot calcula perechi de valori x^{-1} și y^{-1} care conduc la ecuațiile unei familii de drepte ce se vor intersecta în punctul de coordonate $(\beta_1; \beta_2)$.

Reprezentarea grafică a acestor drepte se face considerând pentru fiecare dreaptă punctele de coordonate $(y^{-1}; 0)$ și $(0; x^{-1})$ (figura 8).

În cazul în care nu toate dreptele se intersectează în același punct, gradul de dispersie (încadrat într-un dreptunghi) indică implicit și eroarea cu care se determină constantele β_1 și β_2 .

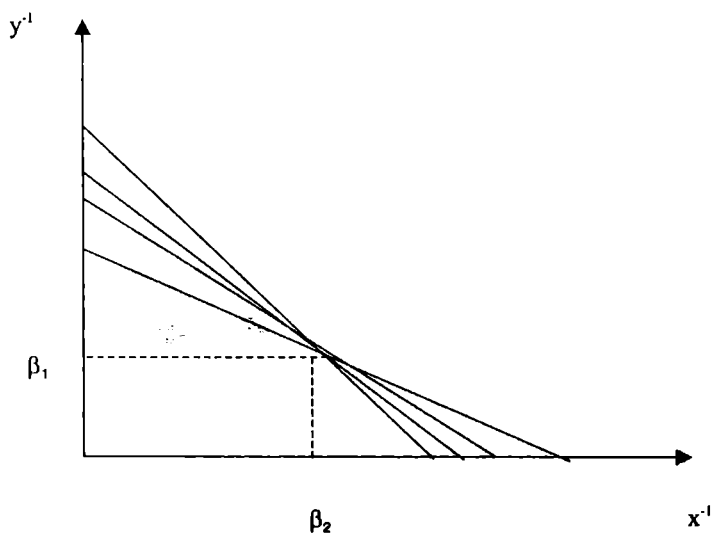


Figura 8. Reprezentarea grafică a familiilor de drepte

III.2.2. Determinarea gradului de formare al complexilor în sistemul $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$

Cunoscându-se valorile constantelor β , se poate calcula, pentru diferite concentrații de amoniac liber în soluție, gradul de formare α al unui complex oarecare, cu ajutorul următoarelor relațiilor:

$$\alpha_0 = \frac{1}{\Psi}$$
$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 [\text{NH}_3]}{\Psi}$$
$$\alpha_2 = \frac{\beta_2 [\text{NH}_3]^2}{\Psi}$$

Gradul de formare reprezintă o funcție de concentrație a cărei reprezentare grafică, în funcție de concentrația ligandului, dă o imagine clară asupra domeniului concentrației de ligand, în care se formează și predomină fiecare din complexii sistemului studiat (figura 9).

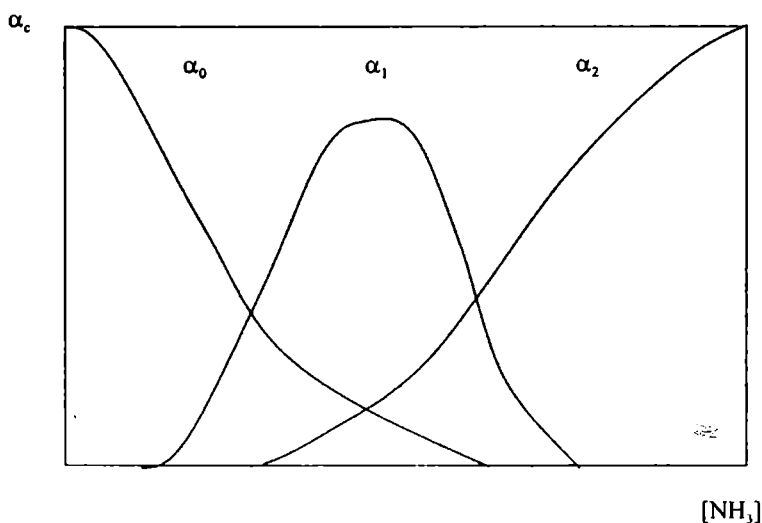


Figura 9. Curbele α - [ligand] pentru sistemul $\text{Ag} - \text{NH}_3$.

Determinarea funcției Olerup Ψ se poate realiza dacă se consideră următoarele celule electrochimice în care concentrația de ioni metalici (Ag^+) este constantă, iar concentrația de ligand (NH_3) este variabilă. Pentru a evita problemele legate de potențialul de joncțiune ε_j , ce nu poate fi evaluat, se realizează două celule electrochimice cu același ε_j , și care prin diferența tensiunilor electromotoare se anulează.

Cele două celule electrochimice sunt:



Rezultă deci relația:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_I - \varepsilon_{II} = \frac{RT}{F} \ln \Psi \quad (31)$$

sau

$$\lg \Psi = \frac{\Delta\varepsilon}{0,059} \quad (32)$$

care permite determinarea funcțiilor Ψ .

Mod de lucru

Se realizează celulele /1/ și /2/ iar pentru efectuarea măsurătorilor potențimetrice se va adopta tehnica unei titrări, astfel încât în cele două celule să se mențină aceeași concentrație totală în ioni de argint (c_{Ag^+}), pentru o concentrație variabilă de amoniac (c_{NH_3}).

Determinarea tensiunii electromotoare a celulei electrochimice se va efectua după fiecare adăugare de amoniac. Toate măsurătorile vor fi efectuate la temperatură constantă de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ și tărie ionică de asemenea constantă,

menținută cu ajutorul unui electrolit inert, în exces față de compușii care reacționează.

Soluțiile necesare sunt:

- AgNO_3 $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ sau 10^{-3}
- KNO_3 1M
- NH_3 0,5 M în KNO_3 1M

Celulele electrochimice /1/ și /2/ conțin:

Celula /1/: – 1,00 mL Ag^+ 10^{-3}M
 – 19,00 mL KNO_3 1M
 – soluție de KNO_3 1M cu care se face titrarea.

Celula /2/ – 1,00 mL Ag^+ 10^{-3}M
 – 19,00 mL KNO_3 1M
 – soluție de amoniac 0,1M cu factor cunoscut, cu care se face titrarea

Rezultatele experimentale se vor trece într-un tabel de forma:

V KNO_3/NH_3 (mL)	cōnc. NH_3 (mol/L)	E_I (V)	E_{II} (V)	$\Delta\varepsilon = E_I - E_{II}$ (V)	$\lg \Psi = \frac{\Delta\varepsilon}{0,059}$	Ψ	Ψ_1	Ψ_2
0,1								
0,2								
0,3								
.....								
2,0								
2,5								
.....								
5,0								

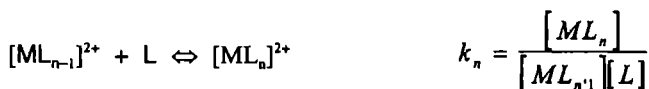
În urma reprezentării grafice a funcțiilor Ψ , Ψ_1 și Ψ_2 se vor determina constantele β_1 și β_2 corespunzătoare celor doi complecși formați de ionii de argint cu amoniacul.

III.3. Determinarea constantelor succesive de stabilitate prin metoda Bjerrum

Principiul metodei

La titrarea soluției unei sări a unui metal **Me (II)** de concentrație cunoscută, $C_{Me^{2+}}$, cu soluția unui ligand **L**, moleculă neutră, de concentrație C_L au loc următoarele echilibre succesive caracterizate prin constantele de formare parțiale, corespunzătoare:





unde "n" reprezintă gradul de coordinare.

Dacă se determină printr-o metodă oarecare concentrația la echilibru a ligandului **L** se pot determina pe cale grafică constantele succesive k_1, k_2, \dots, k_n , cu ajutorul "curbei de formare" a lui Bjerrum, ($-\log [L] = f(\bar{n})$).

Bjerrum a denumit funcția " \bar{n} ", **funcția de formare** și a definit-o astfel:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{Me^{2+}}}$$

în care:

- C_L = concentrația totală a ligandului;
- $[L]$ = concentrația la echilibru a ligandului;
- $C_{Me^{2+}}$ = concentrația totală a ionului metalic central;
- \bar{n} = numărul mediu de liganzi coordinați în jurul unui ion metalic central.

Pentru $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$ are loc egalitatea

$$[ML_n] = [ML_{n-1}]$$

care este valabilă atunci când formarea complexilor se desfășoară în trepte.

Prin urmare în acest caz

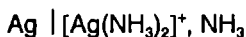
$$k_n = \frac{1}{([L])_{\bar{n}=n-1/2}^-}$$

Dacă logaritmăm și schimbăm semnul se obține:

$$pk_n = p[L]_{\bar{n}=n-1/2}^-$$

Respectiv din curba de formare Bjerrum, $\bar{n} = f(p[L])$, pentru $n = 0,5$; $n=1,5$; $n=2,5$;.... se obțin valorile: pk_1 ; pk_2 ; pk_3 , pk_n .

În lucrarea de față se vor determina constantele succesive de instabilitate ale unui complex de tipul, $[Me(NH_3)_n]^{2+}$ prin metoda grafică, folosind un electrod de tip "metal-complex":



care permite determinarea concentrației la echilibru a ligandului.

Mod de lucru

a) Pentru primul experiment se realizează o celulă electrochimică constituită din:

- *electrod indicator*: un electrod de argint metalic;
- *electrod de referință*: electrod saturat de calomel cu dublă joncțiune de KNO_3 ;
- *electrolit*: – 2,5 mL soluție 0,01 M a unei sări de Zn^{2+} sau Cd^{2+} .
– 5 mL soluție NH_4NO_3 1M

- 1 mL soluție AgNO_3 $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

- 11,5 mL apă distilată.

Soluția se termostatează la temperatura de 25°C , apoi se titrează potențiomtric cu NH_3 0,01 M. Pe parcursul titrării se măsoară tensiunea electromotoare a acestei celule:



b) Pentru cel de al doilea experiment se pregătește o celulă electrochimică constituită din:

- *electrod indicator*: electrod de argint metalic (același ca în celula /3/);
- *electrod de referință*: electrod saturat de calomel cu dublă joncțiune de KNO_3 (același ca în celula /3/);
- *electrolit*: - 5 mL soluție NH_4NO_3 1M
- 1 mL soluție AgNO_3 $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$
- 14 mL apă distilată.

Soluția se termostatează la 25°C și se titrează potențiomtric cu o soluție de NH_3 0,01M la fel ca la prima celulă. Se determină tensiunea electromotoare și a acestei celule:



Potențialele electrozilor de argint din celulele /3/ și respectiv /4/ sunt date de ecuația lui Nernst:

$$E_1 = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]_1 \quad (33)$$

$$E_2 = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]_2 \quad (34)$$

Înlocuind concentrația ionului de argint în funcție de constanta de instabilitate a complexului, se obține:

$$E_1 = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{K [Ag(\text{NH}_3)_2]_1^+}{[\text{NH}_3]_1^2} \quad (35)$$

$$E_2 = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{K [Ag(\text{NH}_3)_2]_2^+}{[\text{NH}_3]_2^2} \quad (36)$$

iar prin diferență se obține:

$$\varepsilon_{2,1} = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{[Ag(NH_3)_2]_2^+}{[NH_3]_2^2}}{\frac{[Ag(NH_3)_2]_1^+}{[NH_3]_1^2}} \quad (37)$$

Deoarece în ambele celule concentrația ionilor de argint este constantă și foarte mică iar:

$$[Ag(NH_3)_2]_1^+ = [Ag(NH_3)_2]_2^+$$

simplificând în ecuația (37) se obține:

$$\varepsilon_{2,1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[NH_3]_1^2}{[NH_3]_2^2} \quad (38)$$

Deoarece concentrația argintului în raport cu amoniacul este foarte mică, în celula /4/ se poate considera $[NH_3]_2 \approx [NH_3]_{total} = c_{NH_3}$, adăugat la titrare. Atunci din ecuația (38), prin logaritmare, se poate afla concentrația la echilibru a amoniacului din celula /3/ ce conține Me^{2+} .

Pentru orice punct al titrării la 25°C, trecând la logaritm zecimal se obține:

$$\frac{\varepsilon_{2,1}}{0,059} = 2 \lg[NH_3]_1 - 2 \lg c_{NH_3}$$

$$\lg[NH_3]_1 = \frac{(\varepsilon_{2,1} / 0,059) + 2 \lg c_{NH_3}}{2} \quad (39)$$

În relația (39) c_{NH_3} , fiind cunoscută, se poate determina concentrația la echilibru a amoniacului în prezența ionului Me^{2+} .

Se pot deci calcula funcțiile de forma:

$$\frac{c_{NH_3} - [NH_3]}{c_{Me^{2+}}} \quad (40)$$

Din reprezentarea grafică a dependenței $\bar{n} = f(p[NH_3])$ se pot determina constantele succesive de stabilitate pentru $\bar{n} = 0,5; 1,5; 2,5; \dots$ pe baza ecuației:

$$pk_n = p\left([NH_3]\right)_{\bar{n}=n-1/2}$$

Datele experimentale se trec într-un tabel de forma:

"a"	E ₁	E ₂	$\frac{\varepsilon_{2,1}}{0,059}$	c _{NH₃}	[NH ₃]	c _{Me²⁺}	\bar{n}	p[NH ₃]
NH ₃	(V)	(V)	(V)	mol/L	mol/L	mol/L		
mL								

în care "a" = mL NH₃ adăugați, de concentrație "c_L", c_{NH₃} reprezintă concentrația NH₃ în celulă după fiecare punct al titrării, iar E₁ și E₂ sunt t.e.m. determinate experimental pentru cele două celule.

c_{NH₃} se calculează ținând cont și de variația de volum din celulă:

$$c_{NH_3} = \frac{c_L \cdot a}{V_{total}}$$

iar c_{Me²⁺} se calculează similar din concentrația soluției stoc c_M, de ioni Me²⁺ adăugată într-un volum V_{Me²⁺}:

$$c_{Me^{2+}} = \frac{c_M \cdot V_{Me^{2+}}}{V_{total}}$$

\bar{n} = se calculează din relația (40)

Observație: V_{total} reprezintă volumul din celula de măsurare în fiecare moment al titrării.

III.4. Determinarea constantelor β_n utilizând metoda Froneus

Concentrația analitică a soluțiilor care conțin ionul central B și ligandul A , susceptibili da a forma o serie de complecși de tip BA_n , poate fi exprimată pentru fiecare din cei doi constituenți prin:

$$c_A = [A] + [BA] + 2[BA_2] + 3[BA_3] + \dots + N [BA_N] = [A] + [B] \sum_1^N n\beta_n [A]^n$$

și

$$c_B = [B] + [BA] + [BA_2] + [BA_3] + \dots + N [BA_N] = [B] \sum_1^N \beta_n [A]^n$$

În care $[A]$ și $[B]$ reprezintă concentrațiile la echilibru ale celor două specii reactante. Deoarece concentrațiile totale c_A și c_B sunt cunoscute, măsurarea a n perechi de concentrație la echilibru $[A]$ și $[B]$ conduce la un sistem de 2 n ecuații cu n necunoscute (β_n). O astfel de metodă este greu de realizat deoarece necesită măsurarea ambelor concentrații $[A]$ și $[B]$ la echilibru, lucru care este accesibil numai în cazuri cu totul excepționale. Din această cauză se propun funcțiile de concentrație care pot fi evaluate fie prin măsurarea concentrației $[A]$, fie prin măsurarea concentrației $[B]$.

Unele din aceste funcții sunt accesibile pe cale experimentală, ele putând fi corelate, de exemplu, cu tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice adecvate.

O astfel de funcție o reprezintă funcția Froneus:

$$\frac{-n}{[A]} = \frac{\sum_1^N n\beta_n [A]^{n-1}}{\sum_0^N \beta_n \cdot [A]^n} \quad (41)$$

Dacă o astfel de funcție este accesibilă direct din date experimentale, lucrând cu soluții în care $c_A \gg c_B$, se poate aprecia într-o primă apoximație că $[A] = c_A$. În aceste condiții, constantele β_n pot fi calculate direct din una din funcțiile de concentrație, fără să fie necesară măsurarea sau calcularea concentrațiilor ligandului la echilibru.

Deoarece funcțiile de concentrație sunt exprimate în raport cu o singură variabilă, $[A]$, o serie de corelații între aceste funcții pot fi stabilite pe cale matematică. Aceste corelații permit trecerea de la o funcție la alta, calculul constantele β_n , fiind posibil prin considerarea acelei funcții care, pentru un sistem dat, ușurează calculele finale.

Astfel, din funcția Bjerrum și funcția gradului de formare se poate deduce că:

$$\frac{d \lg \alpha_c}{d \lg [A]} = c_A - \bar{n} \quad (42)$$

iar valoarea funcției \bar{n} se determină din graficul $\lg \alpha_c - \lg [A]$. Acest procedeu grafic nu este totdeauna suficient de precis.

Relația (42) poate fi scrisă și sub forma:

$$\lg \alpha_c = \int (c - n) \lg [A] + const. \quad (43)$$

care permite calcularea funcției α_c , din funcția \bar{n} , la diferite concentrații ale ligandului, la echilibru. Constanta de integrare poate fi calculată din valorile corespunzătoare unei soluții pentru care α_c este cunoscută.

În cazul particular când $c=0$, din (43) se poate scrie:

$$- \lg \alpha_c = \lg \frac{c_B}{[B]} = \int_0^a \bar{n} d \lg [A] \quad (44)$$

Relația (44) permite calcularea funcției α_0 și deci implicit a funcției Olerup ($\psi = \alpha_0^{-1}$) printr-o integrare grafică pe curba $\bar{n} - \lg [A]$.

Astfel, din funcția Froneus și din relația (44) se deduce:

$$\frac{\bar{n}}{[A]} = \frac{d \psi}{d [A]} \quad (45)$$

sau

$$\ln \psi = \int_0^a \frac{\bar{n}}{[A]} d [A] \quad (46)$$

Funcția ψ poate fi calculată prin integrare grafică pe curba $\frac{\bar{n}}{[A]} - [A]$.

Deoarece valorile mici ale concentrației ligandului liber sunt adesea afectate de erori importante, calcularea funcției ψ se face mai precis printr-o integrare grafică având ca limită inferioară o concentrație $[A]_1$, măsurată cu suficientă precizie.

Relația (46) poate fi scrisă în acest scop:

$$\ln \frac{\psi}{\psi_1} = \int_{[A]_1}^n \frac{\bar{n}}{[A]} d[A] \quad (47)$$

În figura 10 este reprezentată curba $\frac{\bar{n}}{[A]} - [A]$ pentru un sistem a cărei constantă $\beta_1 = 3,3 \cdot 10^3$. Curba experimentală nu tinde către β_1 , deoarece concentrațiile $[A]$ apropiate de zero, determinate experimental, sunt afectate de erori. Curba experimentală și cea calculată, care tinde în mod firesc către β_1 , se suprapun începând de la $[A] = [A]_1$. Această valoare poate fi aleasă ca limită a integrării grafice conform ecuației (47).

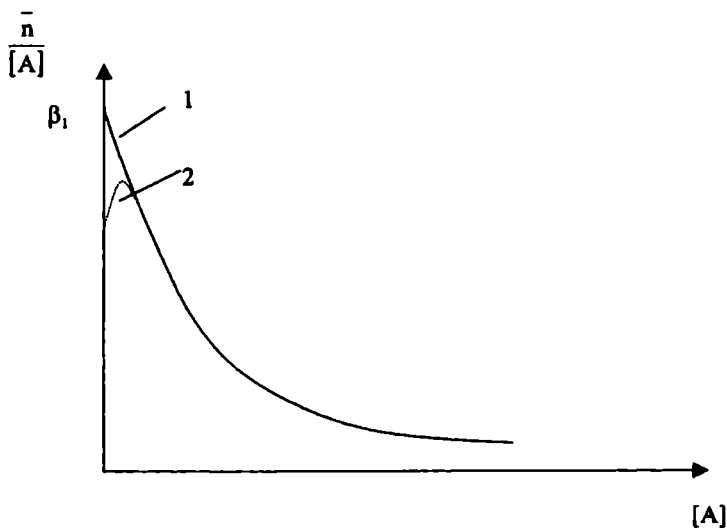


Figura 10. Funcția Froneus; reprezentare grafică.

1—curba teoretică; 2—curba experimentală.

Mod de lucru

Din datele experimentale de la metoda Bjerrum se calculează $\frac{\bar{n}}{[NH_3]_t}$.

Se reprezintă grafic $\frac{\bar{n}}{[NH_3]_t} = f([NH_3]_t)$, iar prin integrarea grafică a suprafeței de sub curbă se determină funcțiile ψ .

Ecuția (47) devine:

$$\ln \psi = \int_0^{[NH_3]_t} \frac{\bar{n}}{[NH_3]_t} d[NH_3]_t \quad (48)$$

Din reprezentarea grafică $\psi_n = f([NH_3])$ se determină prin interpolari succesive constantele β_n pentru complexul studiat.

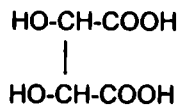
Indicatori de pH

Denumire	Domeniul de viraj	Culoare acid/bază	Solvent*
albastru de timol (<i>timolsulfoftaleină</i>)	1,2–2,8	roșu/galben	alcalin
galben de metil (<i>p-dimetil-amino-azobenzen</i>)	2,9–4,0	roșu/galben	etanol
metilorange (<i>dimetilamino-azobenzen-p-sulfonat de sodiu</i>)	3,1–4,4	roșu/galben	apă
albastru de bromfenol (<i>tetrabrom fenol sulfoftaleină</i>)	3,0–4,6	galben/albastru	alcalin
verde de bromcrezol (<i>tetrabromo m-crezol-sulfo-ftaleină</i>)	3,8–5,4	galben/albastru	alcalin
roșu de metil (<i>acid p-dimetil amino azobenzen -o-carboxilic</i>)	4,2–6,2	galben/roșu	alcalin sau etanol
roșu de clorfenol (<i>diclor-fenol-sulfoftaleină</i>)	4,8–6,4	galben/roșu	alcalin
albastru de bromtimol (<i>dibromtimol-sulfoftaleină</i>)	6,0–7,6	galben/albastru	alcalin
roșu de fenol (<i>fenol-sulfoftaleină</i>)	6,4–8,0	galben/roșu	alcalin
roșu neutral (<i>clorhidrat de amino-dimetilamino metilfenazină</i>)	6,8–8,0	roșu/galben brun	alcool 60%
roșu de crezol (<i>o-crezol-sulfoftaleină</i>)	0,2–1,8	roșu/galben	alcool 50%
	7,2–8,8	galben/roșu purpuriu	alcool 50%
albastru de timol (<i>timol-sulfoftaleină</i>)	1,2–2,8	roșu/galben	alcalin
fenolftaleină	8,0–9,6	galben/albastru	alcalin
(<i>di-p-hidroxifenil-talidă</i>)	8,0–9,9	incolor/roșu	etanol 70%
timolftaleină	9,3–10,5	incolor/albastru	etanol 90%
galben de alizarină (<i>p-nitrobenzen-azosalicilic</i>)	10,1–11,1	galben/violet	apă

*Concentrațiile soluțiilor de indicator sunt de 0,4–1 g/L.

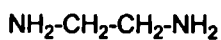
ABREVIERI UTILIZATE ÎN TABELE	FORMULE
1	2
Acid acetic (HAcO)	$\text{CH}_3\text{-COOH}$
Acid citric (H_3Cit)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{HO-C-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$
– notația Cit^{3+} desemnează ionul	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COO}^- \\ \\ \text{HO-C-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO}^- \end{array}$
– notația $\text{H}_-1\text{Cit}^{4-}$ desemnează ionul	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COO}^- \\ \\ \text{O-C-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO}^- \end{array}$
Acid etilendiaminotetraacetic (EDTA sau H_4Y)	$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH}_2 \\ \text{HOOC-CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{HOOC-CH}_2 \\ \text{HOOC-CH}_2 \end{array}} \right\} \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \left. \vphantom{\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}} \right\} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$
Acid malonic (H_2Mal)	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
Acid nitrilotriacetic (H_3Nta)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{N-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$

1

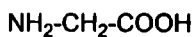
Acid tartric (H_2Tart)

2

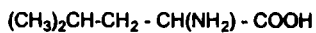
Etilendiamină (En)



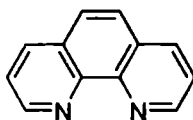
Glicină (Gly)



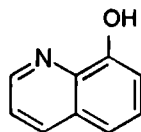
Leucină (Leu)



Ortofenantrolină (oPh)



Oxină (HOx)



Piridină



CONSTANTE DE ACIDITATE
pK_a la 25°C)

Denumire	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
acetic acid CH ₃ COOHc	4,7			
amoniac NH ₄ /NH ₃ în soluție apoasă	9,25			
anilină C ₆ H ₅ -NH ₂	4,5			
arsenios acid H ₃ AsO ₃ /H ₂ AsO ₃ ⁻	9,2			
arsenic acid H ₃ AsO ₄	2,2	7,0	11,5	
benzoic acid C ₆ H ₅ -COOH	4,2			
boric acid HBO ₂ · H ₂ O sau H ₃ BO ₃	9,25			
carbonic acid HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	6,35	10,3		
cromic acid H ₂ CrO ₄	0,8	6,5		
citric acid H ₃ Cit	3,1	4,8	6,4	16,0
cianhidric acid HCN	9,3			
dicloroacetic acid CHCl ₂ -COOH	1,3			
difosforic acid H ₄ P ₂ O ₇	1,5	1,8	6,0	8,2
etilendiaminotetraacetic acid EDTA	2,0	2,7	6,2	10,2
etilendiamină NH ₂ -(CH ₂)-NH ₂	7,35	10,6		
fluorhidric acid HF	3,2			
formic acid HCOOH	3,8			
glicină NH ₂ -CH ₂ -COOH	2,4	9,7		
hexametilentetraamină (CH ₂) ₆ N ₄	5,1			
hidroxilamină NH ₂ OH	6,1			
hipocloros acid HClO	7,5			
iodic acid HIO ₃	0,8			
leucină (CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH	2,3	9,6		
malonic acid HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	2,8	5,6		
monocloroacetic acid CH ₂ Cl-COOH	2,9			
nitrilotriacetic acid N(CH ₃ COOH) ₃	1,7	2,7	9,8	
ortofosforic acid H ₃ PO ₄	2,15	7,2	12,1	
oxalic acid H ₂ C ₂ O ₄	1,2	3,9		
oxină HOx	5,0	9,9		
o-fenantrolină	5,0			
fenol	9,8			
piridină	5,2			
sulfuric acid	tare	1,9		
sulfhidric acid	7,0	12,9		
sulfuros acid	1,9	7,2		
tartric acid	3,0	4,3		

Potențiale standard de oxido-reducere (25°C)

1	2
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag (s)}$	0,80V
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{As(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,25V
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56V
$\text{AuCl}_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4 \text{Cl}^-$	1,00V
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	1,09V
$2 \text{HBrO} + 2 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,60V
$2 \text{BrO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1,50V
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd (s)}$	-0,40V
$\text{Ce (IV)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce (III)} \text{ (HClO}_4 \text{ 1 mol/L)}$	1,70V
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	1,36V
$2 \text{HClO} + 2 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,63V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,33V
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} \text{ (HCl 1 mol/L)}$	-0,38V
$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu (s)}$	0,52V
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu (s)}$	0,34V
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe (s)}$	-0,44V
$\text{Fe}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77V
$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	0,36V
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg (l)}$	0,79V
$2 \text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0,91V
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	0,62V
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^- \text{ (H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol/L)}$	0,54V
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,99V
$2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1,19V
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn (s)}$	-1,19V
$\text{MnO}_2 \text{ (s)} + 4 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23V

$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51V
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO (g)} + \text{H}_2\text{O}$	0,99V
$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94V
$\text{S (s)} + 2 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0,14V
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17V
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn (s)}$	-0,14V
$\text{Sn (IV)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn (II)} \text{ (HCl 1 mol/L)}$	0,14V
$\text{U}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{U (s)}$	-1,80V
$\text{U}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{U}^{3+} \text{ (H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol/L)}$	-0,63V
$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,31V
$\text{Zn}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Zn (s)}$	-0,76V

ANEXA 5

Constantele de formare ale unor complecși

Ligand	Ion metalic	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
1	2	3	4	5	6	7	8
AcO ⁻	Ag ⁺		0,64				
	Cd ²⁺	1,61	2,7				
	Cu ²⁺	1,67	2,65	3,03	2,88		
	Fe ²⁺	2,3	5,3				
	Fe ³⁺	3,2	6,1	8,3			
	Pb ²⁺	2,2	3,5				
	Hg ²⁺		8,4				
NH ₃	Ag ⁺	3,4	7,2				
	Cu ²⁺	4,13	7,61	10,48	12,59		
	Hg ²⁺	8,8	17,6	18,5	19,4		
	Zn ²⁺	2,27	4,61	7,01	9,06		
Br ⁻	Ag ⁺	4,15	7,1	7,95	8,9	9,7	
	Cd ²⁺	1,56	2,1	2,16	2,53		
	Hg ²⁺	9,05	17,3	19,7	21,0		
Cl ⁻	Ag ⁺	3,40	5,30	5,48			
	Cu ²⁺	0,98	0,69	0,55			
	Hg ²⁺	6,74	13,22	14,07	15,07		
Citr ³⁻	Ba ²⁺	2,7					
	Ca ²⁺	4,4					
	Cd ²⁺	4,1					
	Co ²⁺	4,7					
	Cu ²⁺	4,6					

1	2	3	4	5	6	7	8
	Fe ²⁺	3,7					
	Fe ³⁺	11					
	Mg ²⁺	3,4					
	Mn ²⁺	3,6					
	Ni ²⁺	5,1					
	Zn ²⁺	4,8					
H ₁ Citr ³⁻	Cu ²⁺	18					
CN ⁻	Ag ⁺		21,1	21,9	20,7		
	Cd ²⁺	5,5	10,6	15,3	18,9		
	Cu ²⁺		24	28,6	30,3		
	Hg ²⁺	18	34,7	38,5	41,5		
	Zn ²⁺				16,72		
P ₂ O ₇ ⁴⁻	Mg ²⁺	5,7					
	Ca ²⁺	5,0					
	Cu ²⁺	6,7	9,0				
	Ni ²⁺	5,8	7,2				
	Co ²⁺	6,5	8,0				
	Zn ²⁺	8,7	11,0				
	Pb ²⁺		5,32				
	Fe ²⁺	5,0	7,0				
	Fe ³⁺	5,0	7,0				
EDTA	Ag ⁺	7,3					
	Al ³⁺	16,4					
	Ba ²⁺	8,2					
	Ca ²⁺	10,8					
	Cd ²⁺	16,4					

1	2	3	4	5	6	7	8
	Ce ³⁺	15,3					
	Co ²⁺	16,0					
	Cu ²⁺	18,6					
	Fe ²⁺	14,2					
	Fe ³⁺	25,5					
	Hg ²⁺	22,1					
	Mg ²⁺	8,8					
	Mn ²⁺	13,8					
	Ni ²⁺	18,7					
	Pb ²⁺	17,8					
	Zn ²⁺	16,2					
En	Ag ⁺		7,73	9,75			
	Cd ²⁺	5,5	10,9	13,9			
	Co ²⁺	5,8	10,7	13,9			
	Cu ²⁺	10,6	19,7				
	Fe ²⁺	4,3	7,6	9,6			
	Hg ²⁺		23,2				
	Ni ²⁺	7,5	13,8	18,5			
	Zn ²⁺	5,7	11,0	13,7			
F ⁻	Ce ³⁺	4,1	6,0				
	Cr ³⁺	4,4	7,7	10,2			
	Fe ³⁺	5,21	9,16	11,86			
	Al ³⁺	6,16	11,2	15,1	17,8	19,2	19,24
	Sn ²⁺	6,3	8,8	9,2			
	Mn ²⁺	5,5	9,0	11,7	13,4	14,7	15,5
Gly	Ag ⁺	3,3	8,4				
	Cd ²⁺	4,5					
	Co ²⁺	4,9	8,6	10,8			

1	2	3	4	5	6	7	8
	Cu ²⁺	8,2	15,4				
	Fe ²⁺	4,3	7,8				
	Hg ²⁺		18,4				
	Ni ²⁺	6,0	11,0	14,0			
	Zn ²⁺	5,5	9,7				
	Mg ²⁺	3,4					
	Mn ²⁺	3,4	6,2				
HO ⁻	Ag ⁺	3,5	1,9				
	Ca ²⁺	1,3					
	Ba ²⁺	0,7					
	Cd ²⁺	4,9	7,7	10,3	12		
	Ce ³⁺	9,0					
	Co ²⁺	4,2	9,2	10,5			
	Cu ⁺	6,1	13,2				
	Cu ²⁺	6,1					
	Cr ³⁺	10,0					
	Fe ²⁺	5,0					
	Fe ³⁺	11,3					
	Hg ₂ ²⁺	9,0					
	Hg ²⁺	11,5	21				
	Mg ²⁺	2,6					
	Mn ²⁺	3,4					
	Ni ²⁺	4,6					
	Pb ²⁺	6,2	10,3	13,3			
	Zn ²⁺	4,9		15,4	15,2		
I ⁻	Ag ⁺			13,85	14,28	14,15	
	Cd ²⁺	2,4	3,4	5,0	6,15		
	Cu ⁺		8,8				
	Hg ²⁺	12,87	23,80	27,60	29,80		

1	2	3	4	5	6	7	8
	Bi^{3+}				15,0	16,8	18,8
	Pb^{2+}	1,3	2,8	3,4	3,9		
Leu	Cd^{2+}	4,0	7,4				
	Co^+	4,5	8,2				
	Cu^+	7,4	15,0				
	Mn^{2+}	2,8	5,5				
	Ni^{2+}	5,6	10,0				
	Zn^{2+}	4,5	8,2				
Mal^-	Al^{3+}	4,1	15,8				
	Co^+	3,0	4,4				
	Cu^+	5,4	7,8				
	Fe^{3+}	15,7					
	Mn^{2+}	3,3					
	Pb^{2+}	3,1					
	Zn^{2+}	3,6					
Nta	Ba^{2+}	4,7					
	Ca^{2+}	6,5					
	Cd^{2+}	9,4					
	ce^{3+}	10,7	18,4				
	Cu^{2+}	13,1					
	Fe^{2+}	8,8					
	Fe^{3+}	8,3					
	Mg^{2+}	6,6	9,6				
	mn^{2+}	8,6					
	Ni^{2+}	11,5					
	Zn^{2+}	10,6					

1	2	3	4	5	6	7	8
C ₂ O ₄ ²⁻	Al ³⁺	7,3	14,3	16,4			
	Ca ²⁺	3,0					
	Cd ²⁺	3,8	5,7				
	Ce ³⁺	6,5	10,5	11,3			
	Co ²⁺	4,6	9,6	19,2			
	Cu ²⁺	6,2	9,4				
	Fe ²⁺	4,5	5,2				
	Fe ³⁺	9,4	21				
	Mg ²⁺	2,6	4,4				
	Mn ²⁺	3,9	5,6				
	Ni ²⁺	5,2	7,0				
	Zn ²⁺	4,9	7,3				
Ox ⁻	Ba ²⁺	2,1					
	Ca ²⁺	3,3					
	Cd ²⁺	7,8					
	Co ²⁺	8,9	17,2				
	Cu ²⁺	15,6					
	Fe ²⁺	8,0	15,0				
	Mg ²⁺	4,6					
	Mn ²⁺	6,8	12,6				
	Ni ²⁺	9,6	18,7				
Zn ²⁺	8,7						
orto- fenantro lină	Ag ⁺	5,0	12,1				
	Cd ²⁺	6,4	11,4	15,2			
	Co ²⁺	7,3	14,0	20,0			
	Cu ²⁺	8,2	14,4	21,0			
	Fe ²⁺	5,6	21,2				

1	2	3	4	5	6	7	8
	Fe ³⁺	14,0					
	Hg ²⁺	19,3					
	Zn ²⁺	6,3	11,8	17,0			
C ₆ O ₅ O ⁻	Fe ³⁺	8,2					
SO ₃ ⁻	Ag ⁺		8,4				
	Hg ²⁺		23,5				
SCN ⁻	Ag ⁺		8,2	9,5	10		
	Cu ⁺		11				
	Cr ³⁺	2,52	3,76	4,42		4,62	4,23
	Fe ²⁺	1,0					
	Fe ³⁺	2,3	4,2	5,6	6,4	6,4	
	Hg ²⁺		16,1	19,0	20,9		
	Ni ²⁺	1,2	1,6	1,8			
	Pb ²⁺	0,5	1,4	0,4	1,3		
S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ⁺	8,9	13,5				
	Cd ²⁺		5,8	6,4			
	Hg ²⁺		29,0				
	Fe ³⁺		5,0	6,3	6,8		
	Pb ²⁺		5,1				
Tart ²⁻	Ba ²⁺	2,0					
	Ca ²⁺	2,9					
	Cu ²⁺		5,3				
	Cd ²⁺		4,0				
	Fe ²⁺	4,9					
	Fe ³⁺	7,5					
	Pb ²⁺	3,8					

1	2	3	4	5	6	7	8
	Zn ²⁺	2,7					
Acid salicylic	Al ³⁺	14,1					
	Be ²⁺	12,37	22,0				
	Cd ²⁺	5,55					
	Co ²⁺	6,72	11,42				
	Cu ²⁺	10,6	18,45				
	Fe ²⁺	6,55	11,25				
	Fe ³⁺	16,48	28,16	36,84			
	Mn ²⁺	5,9	9,8				
	Ni ²⁺	6,95	11,75				
	Th ⁴⁺	4,25	7,55	10,0	11,55		
	TiO ²⁺	15,66	24,36				
	VO ²⁺	13,38					
	Zn ²⁺	6,85					
Acid 5-sulfo-salicylic	Al ³⁺	13,2	22,,8	28,9			
	Be ²⁺	11,7	20,8				
	Cd ²⁺	4,65					
	Ce ³⁺	6,83	12,4				
	Co ²⁺	6,13	9,82				
	Cr ³⁺	9,56					
	Cu ²⁺	9,5	16,5				
	Fe ²⁺	5,9	9,9				
	Fe ³⁺	15,0	25,8	32,6			
	Mn ²⁺	5,24	8,24				
	Ni ²⁺	6,4	10,2				
	Zn ²⁺	6,05	10,65				

ANEXA 6

Produse de solubilitate (25°C)

Formula precipitatului	pK_{ps}
1	2
Bromuri: X = Br	
CuX	8,30
AgX	12,30
Hg ₂ X ₂	22,50
TiX	5,44
Hg ₂ X	18,90
PbX ₂	5,68
Carbonat: X = CO₃²⁻	
MgX	7,46
CaX (calcit)	8,35
CaX (aragonit)	8,22
SrX	9,03
BaX	8,30
MnX	9,30
FeX	10,68
CoX	9,98
NiX	6,78
CuX	9,63
Ag ₂ X	11,09
Hg ₂ X	16,05
ZnX	10,00
CdX	13,74
PbX	13,13

1	2
Cloruri: X = Cl⁻	
CuX	6,73
AgX	9,74
Hg ₂ X ₂	17,91
TlX	3,74
PbX ₂	4,78
Cromați: X = CrO₄²⁻	
BaX	9,67
CuX	5,44
Ag ₂ X	11,92
Hg ₂ X	8,70
Tl ₂ X	12,01
Cianuri: X = CN⁻	
AgX	15,66
Hg ₂ X ₂	39,30
ZnX	15,50
Fluoruri: X = F⁻	
LiX	2,77
MgX ₂	8,18
CaX ₂	10,41
SrX ₂	8,54
BaX ₂	5,76
ThX ₂	28,30
PbX ₂	7,44
Hidroxizi: X = HO⁻	
MgX ₂	11,15
CaX ₂	5,19

1	2
$\text{BaX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,60
CeX_3	21,20
MnX_2	12,80
FeX_2	15,10
CoX_2	14,90
NiX_2	15,20
CuX_2	19,32
CrX_3	29,80
FeX_3	38,80
CoX_3	44,50
PdX_2	28,50
ZnX_2	15,52
$\text{CdX}_2 (\beta)$	14,35
$\text{HgO (rosu)} (\Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{HO}^-)$	25,44
$\text{Cu}_2\text{O} (\Leftrightarrow \text{Cu}^+ + 2\text{HO}^-)$	29,40
$\text{Ag}_2\text{O} (\Leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + 2\text{HO}^-)$	15,42
AuX_3	5,50
AlX_3	33,50
$\text{SnO} (\Leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{HO}^-)$	26,20
$\text{PbO (galben)} (\Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{HO}^-)$	15,10
$\text{PbO (rosu)} (\Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{HO}^-)$	15,30
Ioduri: X = I⁻	
CuX	12,00
AgX	16,08
Hg_2X_2	27,95
SnX_2	5,08
PbX_2	8,10
Oxalati: X = C₂O₄²⁻	
CaX	7,09
SrX	6,40

1	2
BaX	6,00
Fosfati: X = PO₄³⁻	
MgHX.3H ₂ O (⇔Mg + HX ²⁻)	5,78
CaHX.2H ₂ O (⇔Ca ²⁺ + HX ²⁻)	6,58
SrHX (⇔Sr ²⁺ + HX ²⁻)	6,92
BaHX (Ba ²⁺ + HX ²⁻)	7,40
Ag ₃ X	17,55
Pb ₃ X ₂	43,53
Sulfati: X = SO₄²⁻	
CaX	4,62
SrX	6,50
BaX	9,96
Ag ₂ X	4,83
Hg ₂ X	6,13
PbX	6,20
Sulfuri: X = S²⁻	
MnX (roz)	10,50
MnX (verde)	13,50
FeX	18,10
CoX (α)	21,30
CoX (β)	25,60
NiX (α)	19,40
NiX (β)	24,90
NiX (γ)	26,60
CuX	36,10
Cu ₂ X	48,50
Ag ₂ X	50,10
Tl ₂ X	21,20

1	2
ZnX (α)	24,70
ZnX (β)	22,50
CdX	27,00
HgX (negru)	52,70
HgX (rosu)	53,30
SnX	25,90
PbX	27,50

Sulfocianuri: X = SCN⁻

CuX	13,40
AgX	11,97
Hg ₂ X ₂	19,52
TlX	3,79
HgX ₂	19,56

1. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto–1980.
2. G. Charlot. *Les réactions chimique en solution aqueuse*, Masson, Paris–1983.
3. E. Hogfeldt, IUPAC, *Stability constants of metal–ions complexes, Part A: Inorganics ligands*, Pergamon, Oxford, 1982.
4. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, (35 volumes), Interscience Publisher Ltd, New–York–1989.
5. C. Luca, Al. Duca, I. Al. Crisan, *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Editura Didactică si Pedagogică, București–1981.
6. C. Luca, O. Enea, *Determinarea constantelor analitice – Metode electrometrice și optice*, Editura didactică și Pedagogică București–1971.
7. V. Magearu, *Controlul analitic al proceselor biotehnologice*, Editura Tehnica, București–1988.
8. D. D. Perrin, IUPAC, *Stability constants of inorganic acids and bases in aqueous solutions*, Pergamon, Oxford–1989.
9. Gr. Popa, I. A. Paralescu, *Chimie analitică*, Editura Didactică si Pedagogică, București–1977.
10. M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer, *Chimie des solutions*, Technique et documentation – Lavoisier–1990.

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 347/1998,
la Tipografia Editurii Universității din București

VERIFICAT
2007

VERIFICAT
2007

ISBN 973 – 575 – 224 – 7

Lei 4000

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>