

CONSTANTIN PĂTROESCU

ELENA DIMONIE

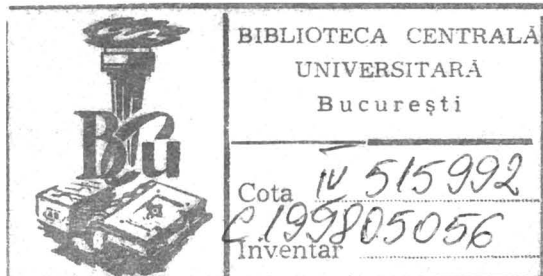
DUMITRU CRUCERU

CHIMIE ANALITICĂ

Partea I

ECHILIBRE CHIMICE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1998



CONSTANTIN PĂTROESCU

ELENA DIMONIE

DUMITRU CRUCERU

CHIMIE ANALITICĂ

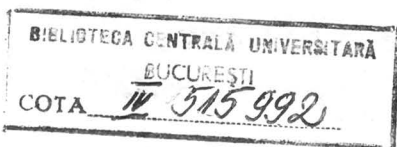
Partea I

ECHILIBRE CHIMICE

U 174 251
S 174 252

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1998

Referenți științifici: Prof. dr. VALERICĂ DUMITRESCU
Prof. dr. ION TĂNASE



574/98

B.C.U. București



C199805056

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 240 - 9

CUPRINS

1. GENERALITĂȚI

1.1. LOCUL, ROLUL ȘI OBIECTUL CHIMIEI ANALITICE.

1.2. PROCESUL ANALITIC

1.2.1. Scopul analizei.

1.2.2. Sampling

1.2.3. Trecerea analitului într-o formă măsurabilă.

1.2.4. Măsurarea componentului.

1.2.5. Calcularea rezultatelor și interpretarea lor.

2. REACȚII ȘI REACTIVI ANALITICI

2.1. SOLUȚII.

2.1.1. Formele de existență ale solutului în soluție.

2.1.2. Clasificarea substanțelor după solubilitate.

2.1.3. Electroliți și neelectroliți.

2.1.4. Concentrația soluțiilor.

2.1.5. Activitatea soluțiilor sau concentrația activă

2.2. ECHILIBRE CHIMICE.

2.2.1. Constante de echilibru.

2.2.2. Reacții chimice totale.

2.2.3. Reacții chimice parțiale.

2.2.4. Clasificarea echilibrelor chimice.

2.3. REACTIVI ANALITICI.

2.3.1. Definirea reactivilor analitici.

2.3.2. Reactivi anorganici.

2.3.3. Reactivi organici.

2.3.4. Clasificarea reactivilor organici.

2.3.4.1. Reactivi organici ce conțin numai grupări reactive acide.

2.3.4.2. Reactivi organici ce conțin numai grupări reactive bazice.

2.3.4.3. Reactivi organici ce conțin grupări reactive mixte (acide și bazice).

2.3.4.4. Reactivi organici cu caracter oxido-reducător.

2.3.4.5. Coloranți organici bazici.

2.3.4.6. Reactivi organici de sinteză.

2.3.5. Caracteristicile reactivilor analitici.

2.3.5.1. Solubilitatea reactivilor analitici.

2.3.5.2. Puritatea reactivilor analitici.

2.3.5.3. Stabilitatea reactivilor analitici.

2.3.5.4. Selectivitatea și sensibilitatea reactivilor analitici.

2.4. REACȚII ANALITICE.

2.4.1. Definirea reacțiilor analitice.

2.4.2. Clasificarea reacțiilor analitice.

2.5. SENSIBILITATEA REACȚIILOR ȘI REACTIVILOR ANALITICI.	36
2.5.1. Definierea sensibilității.	36
2.5.2. Factorii care influențează sensibilitatea reacțiilor analitice.	38
2.6. SELECTIVITATEA REACȚIILOR ȘI REACTIVILOR ANALITICI.	40
2.6.1. Definierea selectivității.	40
2.6.2. Factorii care influențează selectivitatea reacțiilor analitice.	41
3. ECHILIBRE CU SCHIMB DE PROTONI	
3.1. TEORII ASUPRA ACIZILOR ȘI BAZELOR.	45
3.1.1. Teoria Arhenius.	45
3.1.2. Teoria solventului.	45
3.1.3. Teoria Brönsted-Lowry.	46
3.1.4. Teoria Lewis.	47
3.2. PRODUSUL IONIC AL APEI.	47
3.3. REACȚII ÎNTRE ACIZI ȘI BAZE.	51
3.4. TĂRIA ACIZILOR ȘI BAZELOR ÎN SOLUȚIE APOASĂ.	53
3.5. RELAȚIA HENDERSON-HASSELBACH.	57
3.6. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE.	58
3.6.1. pH-ul soluțiilor de acizi sau baze tari.	59
3.6.1.1. Acizi moleculari monoprotici tari.	59
3.6.1.2. Baze monoprotice tari.	59
3.6.2. pH-ul soluțiilor apoase de acizi slabi.	60
3.6.3. pH-ul soluțiilor apoase de baze slabe.	62
3.6.4. pH-ul soluțiilor apoase de acizi poliprotici slabi și baze poliacide.	64
3.6.5. pH-ul soluțiilor apoase de amestecuri de acizi.	64
3.7. HIDROLIZA SĂRURILOR.	65
3.7.1. Hidroliza sărurilor formate din acizi tari și baze slabe.	67
3.7.2. Hidroliza sărurilor formate din baze tari și acizi slabi.	69
3.7.3. Hidroliza sărurilor formate din acizi slabi și baze slabe.	71
3.7.4. Hidroliza sărurilor neutre de tip Na_mA .	74
3.7.5. Hidroliza soluțiilor apoase de săruri acide.	75
3.7.6. Aplicații ale hidrolizei în analiză.	76
3.8. SOLUȚII TAMPON.	77
3.8.1. Mecanismul de funcționare al sistemelor tampon.	77
3.8.2. pH-ul soluțiilor tampon	78
3.8.3. Capacitatea tampon.	79
3.8.4. Indicele tampon.	80
3.8.5. Sisteme fiziologice.	81
3.9. DISTRIBUȚIA DIFERITELOR SPECII ACID-BAZĂ ÎN FUNCȚIE DE pH. DIAGrame DE DISTRIBUȚIE	83
3.10. PROBLEME.	87

4. ECHILIBRE CU SCHIMB DE IONI SAU MOLECULE. ECHILIBRE DE COMPLEXARE.	
4.1. DEFINIREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE.	93
4.2. FORMAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE.	94
4.3. STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE.	96
4.3.1. Influența naturii ionilor metalici și a liganzilor asupra stabilității combinațiilor complexe.	97
4.3.2. Influența mediului de reacție asupra stabilității combinațiilor complexe.	100
4.3.2.1. Influența pH-ului asupra stabilității combinațiilor complexe.	100
4.3.2.2. Influența liganzilor străini asupra stabilității combinațiilor complexe.	104
4.3.2.3. Influența simultană a mai multor factori asupra stabilității combinațiilor complexe.	107
4.4. CONCENTRAȚIA SPECIILOR COMPLEXE LA ECHILIBRU.	109
4.4.1. Gradul de formare al speciilor complexe la echilibru.	109
4.4.2. Calcularea concentrației speciilor complexe la echilibru.	113
4.5. APLICAȚIILE COMBINAȚIILOR COMPLEXE ÎN CHIMIA ANALITICĂ.	115
4.6. PROBLEME.	116
5. ECHILIBRE CU SCHIMB DE ELECTRONI	
5.1. OXIDANȚI ȘI REDUCĂTORI.	119
5.1.1. Reacții între oxidanți și reducători.	119
5.1.2. Tăria oxidanților și a reducătorilor.	120
5.2. CELULE ELECTROCHIMICE.	122
5.3. ECUAȚIA LUI NERNST.	124
5.4. POTENȚIALUL STANDARD APARENT.	129
5.5. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ POTENȚIALUL REDOX.	130
5.5.1. Influența precipitării.	130
5.5.2. Efectul complexării.	131
5.5.3. Influența pH-ului.	135
5.6. r_{H_2} -ul.	139
5.7. CONSTANTA ECHILIBRULUI REDOX.	140
5.8. AMFOLIȚI REDOX.	141
5.9. SOLUȚII TAMPON REDOX.	142
5.10. CARACTERUL OXIDANT ȘI REDUCĂTOR AL APEI.	143
5.11. APLICAȚII ANALITICE ALE REACȚIILOR REDOX.	145
5.12. PROBLEME.	148

6. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE	
6.1. SOLUBILITATEA NEELECTROLIȚILOR.	153
6.1.1. În soluții ideale.	153
6.1.2. În soluții reale.	155
6.2. SOLUBILITATEA ELECTROLIȚILOR GREU SOLUBILI.	160
6.2.1. Echilibre de precipitare-dizolvare.	160
6.2.1.1. Produsul de solubilitate.	161
6.2.1.2. Relația dintre solubilitate și produsul de solubilitate.	162
6.2.2. Factorii care afectează echilibrele de precipitare-dizolvare.	163
6.2.2.1. Factorii care acționează în fază solidă.	163
6.2.2.2. Factorii care acționează în fază lichidă.	166
6.2.2.2.1. Electrolitul inert.	166
6.2.2.2.2. Ionul comun.	167
6.2.2.2.3. Agenții complexanți.	168
6.2.2.2.4. Influența concentrației protonilor din soluție.	172
6.2.2.2.5. Influența agenților redox asupra solubilității sărurilor.	179
6.2.2.2.6. Influența solventului asupra solubilității sărurilor.	180
6.2.3. Factorii fundamentali care afectează solubilitatea compușilor ionici.	181
6.2.3.1. Energia liberă a soluției.	181
6.2.3.2. Influența parametrilor ionici asupra solubilității.	186
6.2.3.3. Solubilitatea sărurilor metalelor tranziționale.	188
6.2.3.4. Modelul electrostatic al solubilității.	189
6.2.3.5. Solubilizarea complexșilor.	190
6.2.4. Solubilizarea substanțelor anorganice greu solubile.	192
6.2.4.1. Dizolvarea pe cale umedă.	193
6.2.4.2. Dizolvarea pe cale uscată.	194
6.3. PROBLEME.	196
BIBLIOGRAFIE	205

1. GENERALITĂȚI

1.1. LOCUL, ROLUL ȘI OBIECTUL CHIMIEI ANALITICE

Obiectul de studiu al științei chimice este studiul întregii materii, atât organice (care stă la baza lumii vii, vegetale și animale) cât și anorganice, care constituie baza lumii moarte (minerale, roci).

Cercetarea, în domeniul chimiei, cuprinde două direcții principale: analiza componentelor unei substanțe, sau compus chimic (calitativă, cantitativă și structurală) și sinteza de substanțe (noi sau asemănătoare unor compuși cunoscuți, existenți în natură). Corespunzător celor două direcții s-au conturat disciplinele de chimie analitică și de sinteză chimică, organică și anorganică.

În lucrarea de față ne vom referi la chimia analitică. Se poate afirma că rolul esențial al chimiei analitice este caracterizarea, din punct de vedere chimic, a materiei. Dar, noțiunea de materie fiind foarte cuprinzătoare, chimia analitică este chemată să joace un rol important în diagnoza clinică, în controlul calității medicamentelor și al alimentelor, în agricultură, industrie, în controlul calității mediului, etc. Un exemplu de aplicare a analizei chimice în medicină este monitorizarea glucozei din sângele bolnavilor cu diabet. De asemenea, este important de cunoscut conținutul în azot al unor îngrășăminte utilizate în agricultură, de acesta depinzând eficiența lor. Controlul medicamentelor implică atât evaluarea concentrației principiilor active, cât și determinarea, ca și în cazul alimentelor, a unor substanțe toxice provenite din procesul de producție sau alte surse contaminante.

Bazându-se pe cunoștințele generale de chimie și pe interpretarea rezultatelor analizei chimice, chimia analitică contribuie la dezvoltarea teoretică și practică a științei chimice.

Chimia analitică nu poate fi confundată cu analiza chimică. Analiza chimică urmărește un scop imediat, mai limitat, adică se încadrează în tactica procesului cunoașterii. În schimb, prin faptul că studiază și elaborează principii și tehnici generale de analiză, ea urmărind un scop prospectiv de stabilire a unei imagini de ansamblu, chimia analitică se încadrează în strategia procesului cunoașterii. Am putea spune că analiza chimică îndeplinește un rol de subordonare în raport cu chimia analitică.

Materia poate fi caracterizată din punct de vedere chimic sub două aspecte: calitativ, adică *ce* elemente chimice conține, și cantitativ, adică *în ce raport* se află elementele chimice componente. Se poate, astfel, face o primă clasificare a analizei chimice în *analiză chimică calitativă* și *analiză chimică cantitativă*. În general, analiza calitativă precede analiza cantitativă. Analiza calitativă și cantitativă se aplică atât probelor de natură anorganică cât și organică.

Testele calitative se pot efectua pe cale chimică, cu ajutorul reactivilor selectivi, sau pe cale instrumentală. De exemplu, dacă la adăugarea nitratului de argint într-o soluție apare un precipitat alb, acesta indică prezența anionului clorură (Cl^-) în proba respectivă. Sau, cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu se pot evidenția diferite clase de compuși organici sau de grupări funcționale ale acestora.

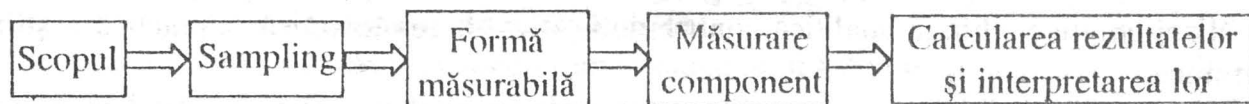
Dacă putem considera testarea calitativă ca fiind mai simplă și relativ rapidă, analiza cantitativă este mai complicată, laborioasă, și, nu de puține ori, îndelungată. Înainte de abordarea analizei trebuie cunoscut istoricul probei, adică date despre prelevarea, transportul și conservarea acesteia până în momentul analizei.

Analiza calitativă se aplică în ambele domenii, atât anorganic cât și organic.

Există tendința de a acorda o importanță mai mică analizei calitative comparativ cu cea cantitativă. Totuși există și cazuri în care aspectul calitativ devine foarte important, elucidarea lui necesitând aparatură de înaltă performanță. O astfel de situație o reprezintă testarea antidopig a sportivilor. Lista substanțelor prohibite (stimulenți, steroizi, diuretici, narcotice, analgezice, etc.) cuprinde peste cinci sute de constituenți activi care trebuie identificați rapid în probe biologice (urină, sânge) unde se găsesc în cantități foarte mici. Aceste teste presupun metode combinate de prelucrare a probei (hidroliză, extracție, derivatizare) și implică tehnici de vârf cum sunt imunoanaliza și cuplajele cromatografie de gaze sau cromatografie de lichide cu spectrometria de masă.

1.2. PROCESUL ANALITIC

Procesul analitic, atât pentru analiza calitativă cât și pentru cea cantitativă, cuprinde o serie de etape sau stadii operaționale obligatorii, și anume:



Fiecare dintre aceste stadii are importanța sa și va fi discutat în secțiunile ce urmează.

Scopul în care se efectuează analiza trebuie să fie bine stabilit, în caz contrar nu are rost declanșarea întregului proces chimico-analitic, care este de altel destul de costisitor. După definirea scopului, este necesară acumularea unei serii de informații referitoare la tipul de probă ce urmează să fie analizată, la conținutul aproximativ de analit (componentul care se analizează), la matricea probei (elemente însoțitoare ale analitului) și la precizia cerută în analiză. Și aceasta pentru că, în funcție de aceste informații furnizate de beneficiar și pe baza unei ample documentări se fixează tehnicile de recoltare a probei, de trecere în soluție, de separarea de interferențe, se selectează metoda de analiză și aparatul de măsură și se estimează costul total al procesului analitic.

Se poate afirma că etapele: scopul, interpretarea rezultatelor și corelarea lor cu scopul propus interesează în special pe beneficiarul analizei, chimistului analist revenindu-i sarcina de mare răspundere de a efectua cât mai corect stadiile intermediare:

luarea probei, dizolvarea ei, separarea și trecerea analitului într-o formă măsurabilă, măsurarea propriu-zisă, calcularea și prezentarea rezultatelor.

1.2.1. SCOPUL ANALIZEI CHIMICE

Scopurile unei analize chimice pot fi foarte diversificate, ele reflectând domeniile de aplicare ale acestora. De asemenea, ca scop poate fi definită și verificarea unei metode (tehnic) de analiză dezvoltată în condiții de laborator pe probe reale, ce implică matrici complicate.

Se poate afirma că scopul și corelarea rezultatelor cu acesta, uneori chiar și interpretarea rezultatelor, interesează pe beneficiarul analizei. Chimistului analist îi revine sarcina de a găsi metodele și tehnicile de analiză adecvate fiecărui tip de probă și respectiv analit. De altfel, scopul analizei chimice este acela care declanșază și condiționează în același timp celelalte stadii operaționale.

1.2.2. SAMPLING

Sampling—ul este un stadiu operațional care cuprinde următoarele aspecte: luarea probei reprezentative, pregătirea ei pentru analiză, aducerea în soluție (pentru probele aflate în stare solidă) și izolarea, dacă este cazul, analitului din matricea probei. Această izolare se face, de exemplu, pentru a evita interferențele date de componentele ce nu constituie scopul respectivei analize chimice.

O probă este aptă pentru a fi analizată dacă îndeplinește o serie de condiții și anume: să fie reprezentativă, să fie omogenă, să fie ferită de contaminări sau alterări și să aibă masă suficientă.

Proba reprezentativă este, în conformitate cu definiția I.U.P.A.C. (Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată) o porțiune dintr-un material prelevată în așa fel încât să reprezinte materialul. Aceasta înseamnă că proba trebuie să aibă aceeași compoziție chimică ca și întregul material analizat.

Probele se pot afla în oricare dintre cele trei stări de agregare: solidă, lichidă sau gazoasă. Starea de agregare a probei influențează metodele utilizate la prelevare. Astfel problema luării unei probe dintr-un amestec gazos sau lichid, care prezintă zone de inomogenitate datorită mobilității sale fizice, se pune în mod diferit față de prelevarea unei porțiuni dintr-un amestec solid, stabil. Este foarte dificil de luat o probă reprezentativă sau medie din aerul atmosferic unde intervin tot felul de curenți laterali, ascendenți sau descendenți și unde compoziția poate varia cu stratificarea sau/și temperatura; sau din apa râurilor, mărilor și oceanelor unde compoziția variază foarte mult cu clima, cu stratificația, cu sursele de alimentare și cu posibilitățile aleatorii de poluare. În aceste situații, în locul prelevării unei probe reprezentative sau medii se preferă efectuarea unui număr imens de analize (și aici un rol important revine

automatizării) pe probe prelevate din locuri și în condiții diferite și prezentarea rezultatelor ca valori medii ale determinărilor.

Pe de altă parte, pentru analiza unui material solid, cu compoziție stabilă, luarea unei probe reprezentative este preferabilă și obligatorie. Astfel, dintr-un material solid staționar friabil sau dur (minereu aflat, de exemplu, într-un vagon, ca haldă sau zăcământ) sau în mișcare (pe o bandă transportoare), cu o masă ce variază de la câteva tone până la milioane de tone și alcătuit din fragmente (friabile sau dure) cu dimensiuni situate între 10^{-2} mm – 1 m se poate lua o probă reprezentativă de ordinul a câtorva grame. Obținerea acestei probe este rezultatul repetării unei succesiuni de operații fizice și anume: concasare (mărunțire), omogenizare, cuartare, măcinare și poate dura chiar luni de zile.

Omogenizarea probei. Proba de analizat este omogenă dacă compoziția chimică este aceeași în toate punctele ei materiale. Omogenizarea rezultă prin fărâmițarea, măcinarea și mojararea repetată în concasoare, mori speciale sau în dispozitive de oțel sau agat. Există și situații în care omogenizarea prin mojarare nu este posibilă. Acesta este cazul probelor de nisip aurifer, unde acest tip de omogenizare nu este indicat fiindcă pepitele de aur nu se sfarmă ci se aplatizează, în același timp având loc și stratificarea lor, datorită masei specifice mari a acestora. Din această cauză, pentru analiza chimică a aurului se utilizează probe solide cu masa de 50 – 100 g cărora li se aplică tehnica clasică docimazică.

Măcinarea fină a probei. Înainte de dizolvare proba solidă trebuie mojarată foarte fin, astfel încât particulele rezultate să aibe dimensiuni care să le permită trecerea prin site de oțel cu 10^4 ochiuri pe centimetrul patrat. Această condiție este necesară pentru că facilitează un contact cât mai intim între particulele probe și agentul dizolvant care permite trecerea probei în fază lichidă. Totodată, așa cum s-a mai arătat, măcinarea fină contribuie și la omogenizarea probei.

Cunoașterea istoricului probei. Aceasta trebuie realizată înaintea începerii pregătirii probei pentru analiză și include date despre luarea probei, transportul la laborator și conservarea ei în vederea analizei. Este necesar ca proba să fie însoțită de o fișă de prelevare care să conțină: materialul, locul, data luării probei, numărul acesteia, numele operatorului și condițiile de prelevare, transport și conservare.

Cu excepția eșantioanelor solide greu solubile, în probele lichide sau gazoase este ideal ca analitul (analitii) să poată fi determinat imediat. În realitate, între prelevarea și analiza acestor probe se scurge o perioadă de timp, suficientă pentru alterarea concentrației sau naturii analitului datorită unor pierderi fizice (volatilizare, adsorpție pe pereții vasului) sau chimice (oxido – reducere). Ultimul caz face necesară stabilizarea analitului în probă cu diferiți agenți chimici. Ca exemple se pot aminti stabilizarea anionului sulfură (S^{2-}) în probe de apă prin adăugarea de acetat de zinc sau de cadmiu, a glucozei în sânge cu florură de sodiu, a dioxidului de sulf în probe de aer prin barbotarea în soluții de hidroxizi alcalini.

Dacă din această fișă de prelevare rezultă că proba nu este, dintr-un motiv sau altul, aptă pentru a fi luată în analiză se renunță la începerea procesului analitic.

Cantitatea de probă. Proba trebuie să fie în cantitate suficientă pentru a permite analiza. Masa probelor variază în funcție de felul investigației la care sunt supuse. Dacă pentru analiza chimică masa probelor solide este de ordinul gramelor, pentru testări tehnologice aceasta poate fi de ordinul kilogramelor sau al tonelor.

În afară de felul analizei, masa probei depinde și de o serie de alți factori cum sunt: dimensiunea fragmentelor componente, cantitatea procentuală de analit aflată în material, eroarea convenită admisă în analiză și masa specifică a materialului. În plus, masa probei se amplifică ținând cont și de faptul că trebuie păstrate duplicate ale probei pentru a soluționa eventuale litigii care pot apărea între părți, după analiză.

Pregătirea probei pentru măsurarea analitului. În general, pentru efectuarea analizei nu se folosește întreaga probă prelevată ci numai o parte din aceasta, măsurată cu mare precizie. Astfel, partea folosită din probele gazoase sau lichide este măsurată în unități de volum, iar din probele solide, în unități de masă. Mărimea acestei părți este condiționată de gradul de precizie și de acuratețe cu care se efectuează determinarea și, implicit, de cantitatea de analit din probe.

Să luăm exemplul determinării analiților anorganici dintr-o probă solidă. Din ea se iau în analiză părți cu masa cuprinsă între 0,5 – 1,0 g. Acestea se usucă la 105 – 110 °C pentru eliminarea umidității și, dacă este cazul, se calcinează la 400 – 700 °C pentru îndepărtarea substanțelor organice. Ultima operație se poate realiza și prin mineralizarea probei la cald, cu acizi minerali (obișnuit un amestec de acid sulfuric și acid azotic).

Cu excepția metodelor nedestructive, marea majoritate a metodelor chimice și instrumentale de analiză se aplică analitului aflat în fază lichidă și de aceea probele solide trebuie aduse în soluție, dizolvate. În funcție de natura analitului, sau probei în ansamblu, dizolvarea se poate face cu apă, soluții diluate de acizi, soluții concentrate de acizi (mai rar baze) la rece sau la cald. În unele cazuri trebuie utilizate metode mai energice cum este topirea cu fondanți bazici sau acizi, reducători sau oxidanți și sulfuranți (vezi secțiunea 6.2.4).

În multe situații este necesar ca analitul să fie separat de elemente interferente sau, mai general, de matrice. Există diferite tehnici care duc la realizarea separării cum ar fi distilarea, dializa, precipitarea sau extracția cu solvenți organici. În același scop se poate folosi și mascarea chimică a componentelor jenante.

Atât pregătirea probei cât și analiza chimică propriu-zisă necesită reactivi și solvenți cu grad înalt de puritate, soluții cu caracteristici fizico – chimice bine determinate (pH, soluții tampon, soluții etalon). De aceea alegerea și pregătirea acestora trebuie făcută cu multă grijă.

1.2.3. TRECEREA ANALITULUI ÎNTR-O FORMĂ MĂSURABILĂ

La soluția analitului, separat de interferențe, se adaugă un reactiv chimic adecvat și, în urma reacției dintre cele două specii, rezultă un compus caracterizat printr-o proprietate măsurabilă (masă, culoare, potențial, ș.a.) care este funcție de concentrația analitului:

$$P = f(C) \quad (1.1)$$

Deci, în procesul de trecere a analitului în forma măsurabilă trebuie să se acorde atenția cuvenită reactivilor și reacțiilor chimice. Pentru a fi utilizați în analiza chimică, reactivii trebuie să îndeplinească o serie de condiții, printre care amintim: să fie puri, stabili, selectivi și sensibili și să conducă la reacții practic totale din care să rezulte compuși ușor sesizabili prin culoare, solubilitate, slabă disociere (vezi capitolele 2 și 3). Ca și în cazul reactivilor chimici, reacțiile chimice utilizate în chimia analitică trebuie să îndeplinească condițiile: să fie simple, să decurgă cu viteză mare, să fie totale, să fie sensibile și selective, să aibe un mecanism cunoscut și să conducă la compuși ușor sesizabili (vezi capitolele 2 și 4). În marea lor majoritate, reacțiile chimice utilizate în chimia analitică sunt echilibre chimice ce se produc în soluții, așa cum sunt: echilibrele de oxido – reducere, echilibrele de complexare și echilibrele de precipitare (vezi secțiunea 2.2 și capitolele 4, 5 și 6).

1.2.4. MĂSURAREA COMPONENTULUI

Măsurarea componentului, sau mai precis a unei proprietăți a acestuia (masă, culoare, potențial, etc.), este mai importantă în analiza cantitativă. În cazul analizei calitative se urmărește numai efectul imediat observabil cu ochiul liber al reacției, de exemplu apariția unui precipitat, compus colorat sau degajarea de gaze.

Tabelul 1.1. Clasificarea analizelor chimice în funcție de cantitatea de probă și cea a analitului conținut în aceasta.

Tipul de analiză	Cantitatea de probă		Cantitatea de analit dozat
	g	cm ³	
Macroanaliza	$> 10^{-1}$	> 5	$> 10^{-4}$
Semimicroanaliza	$10^{-2} - 10^{-1}$	$5 \times 10^{-2} - 5$	10^{-5}
Microanaliza	$10^{-3} - 10^{-2}$	$< 5 \times 10^{-2} *$	10^{-6}
Ultramicroanaliza	$< 10^{-3}$	-	$< 10^{-6}$

* un volum de probă mai mic de 0,05 cm³ este dificil de prelevat.

Pentru determinarea cantitativă a analitului se pot utiliza metode variate (funcție de natura probei) de la cele mai simple până la cele mai complexe. În alegerea unei metode de analiză se iau în considerare o serie de factori dintre care amintim: simplitatea, sensibilitatea, selectivitatea, acuratețea și precizia, prețul de cost și rapiditatea. Alte criterii sunt și cantitatea de probă avută la dispoziție, precum și concentrația estimată de analit din probă, *majoră* ($> 1\%$), *minoră* ($0,1 - 1,0\%$) sau *în urme* ($< 0,1\%$). În funcție de aceste criterii analiza chimică se clasifică în macro-, semi-micro-, micro- și ultramicroanaliză. Această clasificare este prezentată în tabelul 1.1. Natura componentului

de determinat condiționează alegerea metodei de analiză, clasică sau instrumentală, și a instrumentului de măsură.

Metodele chimice (clasice) de analiză sunt metode relativ simple, precise și care nu necesită o aparatură sofisticată. Dezavantajul lor principal este faptul că sunt laborioase. Astfel, cea mai veche, dar și cea mai precisă metodă chimică de analiză cantitativă este **metoda gravimetrică**. Aceasta se bazează pe separarea analitului de matrice prin precipitare. Compusul greu solubil ce se formează se filtrează, se spală, se usucă, se calcinează până la masă constantă (calcinări și răciri repetate) și *se cântărește*¹. Aceste operații arată că, deși metoda gravimetrică este cea mai simplă și cea mai precisă, ea este foarte laborioasă și de lungă durată.

Din punct de vedere al preciziei, pe locul doi se clasează **metoda titrimetrică** de analiză. Titrimetria se bazează pe *măsurarea volumului de reactiv (titrant)* necesar într-o reacție stoechiometrică cu analitul.

Deși ambele au aproximativ aceeași precizie, de ordinul zecimilor de procent, totuși titrimetria este mai simplă și implică un timp de lucru mai scurt comparativ cu metoda gravimetrică. Ambele metode chimice se aplică cu rezultate bune în analiza componentilor majori, și, în unele cazuri, chiar minori.

Metodele instrumentale de analiză se bazează pe *măsurarea unei proprietăți fizice (electrice sau optice)* a analitului sau a unui compus ce conține analitul. Dintre cele mai importante metode instrumentale amintim: metodele electrometrice (potențiometrul, polarografia), spectrometria de absorbție și emisie moleculară (vizibil, ultraviolet, infraroșu, fluorescență), spectrometria de absorbție și emisie atomică, spectrometria de emisie moleculară, spectrometria de raze X și spectrometria de masă.

Tabelul 1.2. Parametrii caracteristici pentru gravimetrie, cromatografie și voltametrie.

Parametru Metoda	Sensibilitate (mol L ⁻¹)	Precizie (%)	Selectivitate	Durata analizei	Preț de cost	Domeniul principal de utilizare
Gravimetrie	10 ⁻¹ – 10 ⁻²	0,1	slab– moderată	mică	scăzut	anorganic
Cromatografie	10 ⁻³ – 10 ⁻⁹	2 – 5	bună	mică– moderată	moderat– ridicat	organic
Voltametrie	10 ⁻³ – 10 ⁻⁹	2 – 5	bună	moderată	moderat	anorganic și organic

Comparativ cu metodele gravimetrice și volumetrice (titrimetrie), metodele moderne de analiză (instrumentale) sunt mai sensibile, determină concentrații foarte mici

¹ gravimetrie: *gravis* = greutate, *metron* = măsură, gr.

I. GENERALITĂȚI

de analit, și necesită cantități mai mici de probă. Ele sunt, în general, mai rapide și mai comode (puțin laborioase) dar și mai costisitoare decât metodele clasice. Metodele instrumentale se pot aplica direct la determinarea analiților minori sau *în urme* ($< 10^{-6}$ g). În tabelul 1.2 sunt prezentați, comparativ, câțiva parametri caracteristici pentru o metodă de analiză clasică și două instrumentale, cromatografie și voltametrie.

1.2.5. CALCULAREA REZULTATELOR ȘI INTERPRETAREA LOR

După determinarea concentrației analitului, într-o fracțiune a soluției probei, aceasta se raportează la întreaga probă. Rezultatul se poate prezenta în valori absolute sau în valori relative. Frecvent se utilizează prezentarea concentrației analitului în probă, în valori relative (%) sau în părți per milion, (*ppm*). Pentru o corectitudine mai mare a rezultatului, analiza unui constituent dintr-un material se efectuează în trei sau mai multe fracțiuni din probă și rezultatul se prezintă ca valoare medie a determinărilor, calculându-se, de obicei, și abaterea standard.

S-a arătat până aici complexitatea procesului analitic, care cuprinde mai multe etape și foarte multe operații chimice. Aceasta înseamnă că, analistul trebuie să aibe o bună pregătire profesională, o experiență îndelungată în activitatea de laborator și o conștiinciozitate deosebită în efectuarea analizei chimice. Fiecare dintre etapele și operațiile procesului analitic trebuie efectuate cât mai corect astfel încât rezultatul analizei chimice să se apropie cât mai mult de valoarea reală a determinării, adică să se respecte două condiții de bază ale rezultatului analitic, acuratețea și precizia. Un rol important trebuie să se acorde concordanței dintre rezultatul obținut, în urma analizei, și scopul propus inițial.

2. REACTII ȘI REACTIVI ANALITICI

2.1. SOLUȚII

Majoritatea reacțiilor chimice folosite în chimia analitică au loc în fază lichidă (soluție). Acest fapt presupune ca atât reactivii analitici cât și probele de analizat să se găsească sub formă de soluție.

Soluțiile sunt amestecuri omogene (lichide, solide sau gazoase) formate din două sau mai multe substanțe între care nu există interacții chimice. Substanța cu pondere majoritară poartă numele de solvent sau dizolvant, iar cea minoritară (cele minoritare) de solut sau dizolvat. În cadrul chimiei analitice, cele mai importante sunt soluțiile lichide obținute prin dizolvarea substanțelor în apă sau într-un solvent organic polar (alcool, acetonă) sau nepolar (hexan, benzen).

2.1.1. FORMELE DE EXISTENȚĂ ALE SOLUTULUI ÎN SOLUȚIE

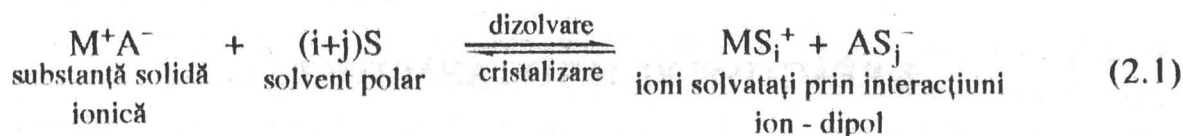
Dizolvarea unei substanțe într-un solvent pur este, în general, un fenomen fizic de trecere a solutului, la nivel molecular sau ionic, în masa solventului. Acest proces urmează unor interacții de natură electrostatică (ion-dipol, dipol-dipol, legături de hidrogen, legături de tip van der Waals, etc.) între particulele de solut și cele ale solventului. Substanța dizolvată în solventul pur nu își modifică natura chimică. După îndepărtarea solventului se obține substanța inițială.

Dizolvarea substanțelor (solide sau lichide), într-un solvent pur, este efectul a cel puțin două procese fizice. Unul de disociere a solutului și a solventului în ioni sau molecule libere, iar altul de solvatare (de hidratare atunci când solventul este apă) a ionilor și moleculelor solutului cu moleculele solventului. Ambele procese decurg simultan și se influențează reciproc. Primul proces este endoterm, iar cel de-al doilea exoterm. Pentru ca o substanță să se dizolve într-un anumit solvent trebuie ca energia de solvatare să fie mai mare decât energia de disociere a solutului în ioni sau molecule libere.

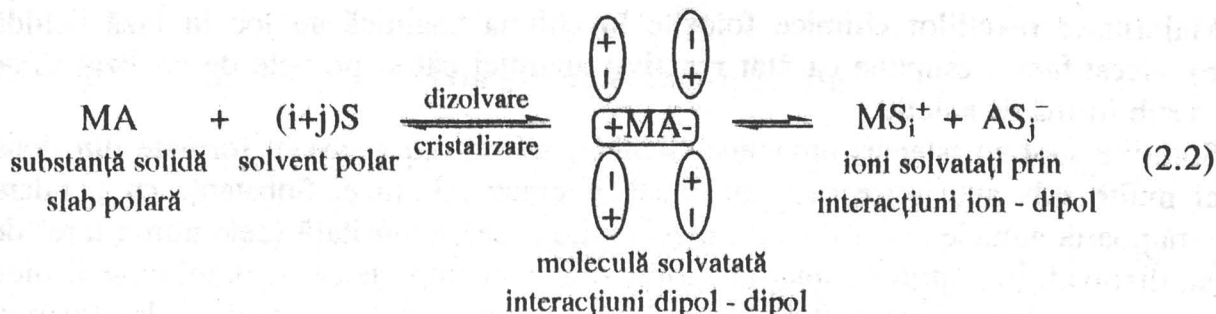
Solvatarea particulelor solutului de către moleculele solventului este procesul cel mai important al dizolvării. Ea este dependentă atât de natura substanței care se dizolvă (structură, raze ionice, sarcină electrică, etc.) cât și de natura solventului. Natura solutului și a solventului determină nu numai intensitatea, dar și tipul interacțiilor între particulele solutului și moleculele solventului.

Astfel, între dizolvații ionici sau moleculari (mai mult sau mai puțin polari, hidrofilii) și solvenții polari (apă, alcooli) au loc, în procesul dizolvării, interacțiuni de tip ion-dipol, dipol-dipol sau formarea de legături de hidrogen rezultând ioni sau molecule solvate (hidratate).

Ecilibrul de dizolvare-cristalizare pentru substanțele solide ionice (anorganice și organice) se poate scrie sub forma generală:



iar pentru cele moleculare (cu caracter slab polar) astfel:



O parte din moleculele solvate interacționează, în continuare, cu solventul polar disociind în ioni solvatați (hidratați).

Dizolvarea substanțelor organice este foarte variată datorită complexității structurii și a compoziției moleculelor. Moleculele substanțelor organice sunt formate, în general, dintr-o parte hidrofobă (scheletul organic hidrocarbonat) și o parte hidrofilă (funcțiuni organice polare). Ca urmare substanțele organice se găsesc sub formă de molecule asociate atât prin forțe van der Waals (între părțile hidrofobe) cât și prin legături de hidrogen sau alte forțe electrostatice (între părțile hidrofile). Pentru dizolvarea lor, solventul trebuie să fie capabil să desfacă această asociere și să solvateze moleculele eliberate. Cum forțele de solvatare, determinante pentru solubilitate, se stabilesc preferențial între grupe de atomi cu structură asemănătoare din moleculele solutului și solventului, rezultă că solubilitatea substanțelor organice este determinată de caracterul predominant hidrofil sau hidrofob al solutului și al solventului (vezi secțiunea 2.3.5.1).

Astfel, substanțele organice nepolare (cu molecule mari și caracter hidrofob) se vor dizolva numai în solvenți nepolari (hexan, heptan, benzen, CCl_4 , CS_2) datorită solvării lor prin forțe van der Waals. În schimb, alcooli inferiori se dizolvă ușor în apă (datorită posibilității formării legăturilor de hidrogen).

Solubilizarea substanțelor în solventul pur este însoțită într-un grad variabil și de procese chimice. Acestea sunt efectul caracterului slab acido - bazic manifestat de solut și solvent (vezi secțiunea 3.7).

Apa este un solvent polar și are, din punct de vedere acido-bazic, caracter amfoter. Așa cum s-a arătat și conform echilibrelor (2.1) și (2.2), apa formează cu particulele solutului, în procesul dizolvării, ioni (molecule) hidratați. Ea însă, într-o măsură dependentă de caracterul acido-bazic al solutului, interacționează cu ionii substanței conform echilibrului (2.3):



și soluția rezultată prezintă, în unele cazuri, un caracter slab acid sau bazic. De exemplu, soluțiile apoase de NH_4Cl și CH_3COONa au un caracter slab acid, respectiv slab bazic.

În afară de natura solutului și a solventului, dizolvarea substanțelor depinde de o serie de factori fizici (cum ar fi temperatura sau mărimea cristalelor solutului) și chimici care pot conduce la transformarea solutului inițial într-o specie mai ușor solubilă (pH-ul solventului, procese redox, complexare, etc., vezi secțiunile 6.2.2 și 6.2.3).

2.1.2. CLASIFICAREA SUBSTANȚELOR ÎN FUNCȚIE DE SOLUBILITATE

Solubilitatea unei substanțe într-un solvent este definită de cantitatea maximă de substanță care se dizolvă într-un anumit volum de solvent, la o temperatură dată. Ea reprezintă, practic, concentrația soluției saturate și se exprimă, de regulă, în moli de solut dizolvat într-un litru soluție.

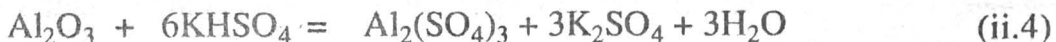
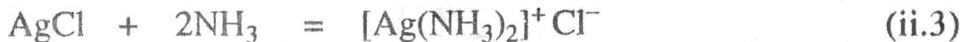
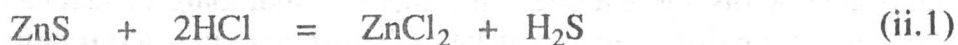
În funcție de solubilitate, în solventul pur și la o anumită temperatură, substanțele se clasifică în:

- **substanțe ușor solubile**, cu o solubilitate mai mare de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Toate sărurile metalelor alcaline și ale amoniacului, precum și azotații tuturor metalelor sunt ușor solubile în apă. Sărurile din această clasă sunt folosite, în majoritatea cazurilor, ca reactivi analitici numai dacă îndeplinesc și celelalte condiții cerute de un reactiv analitic. Aceste săruri sunt, însă, puțin solubile în solvenți organici.

- **substanțe de solubilitate medie**, cu o solubilitate cuprinsă între 10^{-4} – $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Dintre aceste substanțe amintim: CaSO_4 , PbSO_4 , SrCrO_4 și AgNO_2 .

- **substanțe greu solubile**, cu o solubilitate mai mică de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Din această clasă amintim: BaSO_4 , ZnS , Fe(OH)_3 , BaCO_3 , complecși interni ai ionilor metalici cu reactivi organici, etc.

Deoarece solubilitatea depinde și de natura solventului, aceeași substanță poate fi greu solubilă într-un solvent, dar ușor solubilă în altul. De exemplu, dimetilglioxima, oxina, acidul rubeanic sunt greu solubile în apă, dar pot fi bine dizolvate în alcool etilic. La fel, se poate spune că o substanță este greu solubilă în apă dar solubilă în soluția apoasă a unui agent chimic. Dizolvarea are loc, în acest caz, în urma unor reacții chimice. Un exemplu îl constituie aducerea în soluție apoasă a substanțelor anorganice greu solubile prin transformarea lor chimică în alte specii ușor solubile. Se pot utiliza în acest scop soluții de acizi, de baze, agenți complexanți sau dezagregarea termică (topire, vezi secțiunea 6.2.4). Astfel, ZnS , BaCO_3 , AgCl și Al_2O_3 , greu solubile în apă, se dizolvă ușor în soluții acide, bazice sau prin topire, când rezultă specii solubile, conform reacțiilor:



2.1.3. ELECTROLIȚI ȘI NEELECTROLIȚI

Disocierea electrolică este procesul de punere în libertate, de către anumite substanțe, a ionilor într-un mediu ionizant (în soluție sau topitură). Aceasta are loc în timpul dizolvării substanțelor în solvenți polari, ionii rezultați fiind solvatați (hidratați):



Disocierea electrolică depinde de natura solutului precum și de caracterul ionizant al solventului. Punerea în evidență a disocierii electrolitice se face cu ajutorul curentului electric, deoarece în soluție, sau în topitură, acesta este transportat de ioni. Conductibilitatea electrică a soluțiilor depinde de concentrația și de formele de existență ale solutului în soluție.

Substanțele care conduc curentul electric în soluție sau în topitură se numesc **electroliti**. Electroliti se găsesc în soluție sub formă de ioni a căror concentrație depinde de natura lor și a solventului. Cantitativ, prezența ionilor în soluțiile de electroliti este exprimată prin **gradul de disociere** (α) al electrolitului sau prin **constanta de disociere** (K_d).

Gradul de disociere este definit prin raportul dintre numărul de molecule disociate (N') și numărul total de molecule dizolvate (N) sau prin raportul dintre concentrația substanței disociate (c') și concentrația inițială de substanță dizolvată (c):

$$\alpha = \frac{N'}{N} = \frac{c'}{c}, \text{ unde } 0 < \alpha \leq 1 \quad (2.5)$$

sau, exprimat în procente:

$$\alpha\% = \frac{N'}{N} \times 100 = \frac{c'}{c} \times 100, \text{ unde } 0 < \alpha\% \leq 100\% \quad (2.6)$$

Echilibrul de disociere (2.4) este caracterizat de constanta de disociere, K_d :

$$K_d = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} \quad (2.7)$$

Cu cât constanta de disociere a unei substanțe este mai mare cu atât ea este mai disociată.

Între gradul de disociere și constanta de disociere există o relație simplă:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (2.8)$$

cum $c = \frac{1}{V}$, relația devine:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{1}{V} \quad (2.8')$$

numită *legea diluției lui Ostwald*.

În funcție de gradul de disociere și de constanta de disociere, electroliții se clasifică în:

- **electroliți tari**, pentru care $\alpha > 0,3$ sau $K_d > 1$. Din această categorie fac parte acizii tari (HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , HNO_3), bazele tari (KOH , NaOH) și sărurile solubile, cu excepția HgCl_2 și $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.
- **electroliți de tărie medie**, pentru care $0,05 < \alpha < 0,3$ sau $10^{-3} < K_d < 1$. Din această categorie fac parte acizii, bazele și complexii de tărie medie, cu solubilități sau stabilități medii (H_3PO_4 , H_3AsO_4 , FeSCN^{2+}).
- **electroliți slabi**, pentru care $\alpha < 0,05$ sau $K_d < 10^{-3}$. De exemplu acizii slabi (CH_3COOH , H_2S), bazele slabe (NH_3 , amine), ionii complecși ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$) și majoritatea solventilor (H_2O , alcooli, etc.).

Substanțele care nu conduc curentul electric în soluție sau în topitură se numesc **neelectroliți**. Ele se găsesc în soluție sub formă de molecule mai mult sau mai puțin solvate, în funcție de natura și caracterul hidrofil sau hidrofob al lor și al solventului utilizat la dizolvare.

2.1.4. CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR

Soluțiile, în funcție de conținutul de substanță dizolvată, pot fi: soluții saturate, nesaturate, concentrate sau diluate. Soluțiile saturate sunt acele soluții în care s-a dizolvat cantitatea maximă de solut, la o anumită temperatură și care sunt în contact cu substanța nedizolvată. Concentrația lor este egală cu solubilitatea solutului în solventul respectiv, pentru temperatura dată.

În chimia analitică concentrația soluțiilor se exprimă în procente, normalitate sau molaritate.

- **Soluțiile procentuale (p %)** sunt soluțiile care conțin p grame de solut în **100 g** soluție. Dacă se cunoaște masa de substanță dizolvată (m_d) și masa de solvent (m_s), concentrația procentuală se calculează cu ajutorul formulei:

$$p \% = \frac{m_d}{m_d + m_s} \times 100 \quad (2.9)$$

Soluțiile *procentuale* sunt caracterizate atât prin concentrația cât și prin densitatea soluției.

• *Soluțiile molare și normale* sunt soluțiile ce conțin un anumit număr de moli, respectiv echivalenți-gram, de solut într-un litru de soluție. Molaritatea, respectiv normalitatea, unei soluții se calculează cu ajutorul relațiilor (2.10) și (2.11):

$$m = \frac{G}{E} \quad \text{sau} \quad n = \frac{G}{E} \quad (2.10)$$

$$m = \frac{m_d}{M \times V} \quad \text{sau} \quad n = \frac{m_d}{E \times V} \quad (2.11)$$

unde: m este molaritatea și n normalitatea soluției;

M, E reprezintă masa moleculară, respectiv echivalentul-gram al solutului;

m_d este masa de substanță (g) dizolvată în volumul de soluție V (în litri);

G reprezintă masa de substanță (g) dizolvată într-un litru de soluție.

• *Concentrația formulară sau formularitatea* reprezintă numărul de mase formulare de substanță dizolvată într-un litru de soluție. S-a introdus noțiunea de *formular* pentru a evita existența unor inadvertențe la utilizarea concentrației molare, în special pentru electroliții tari, care, în soluție, sunt disociați în ioni. De exemplu, se spune că la dizolvarea unui mol de NaCl într-un litru de soluție se obține o soluție de concentrație 1 molar. În realitate, clorura de sodiu există în soluție ca ioni de Na^+ și Cl^- hidratați și nu de molecule. Din acest motiv se consideră că este mai corect să se folosească termenul de *concentrație formulară* în locul celei molare.

2.1.5 ACTIVITATEA SOLUȚIILOR SAU CONCENTRAȚIA ACTIVĂ

Soluțiile concentrate de electroliți tari (conțin un număr mare de ioni în unitatea de volum) prezintă o serie de abateri de la legile soluțiilor foarte diluate (ideale), iar vitezele de reacție dintre electroliți nu sunt direct proporționale cu concentrația lor. Toate aceste anomalii se datorează, în special interacțiilor puternice de natură electrostatică între ionii rezultați din disocierea tuturor substanțelor dizolvate în solventul respectiv. În aceste soluții distanța dintre ioni este mică și ei se influențează reciproc mult mai puternic decât în cele foarte diluate. Din cauza atracției electrostatice fiecare ion se înconjoară cu ioni de semn contrar formând așa-numitele *agregate ionice* (*nori ionici*). Să luăm exemplul unui electrolit tare MA. În soluție apoasă concentrată, ionii M^+ și A^- vor forma, prin înconjurarea lor de către ionii de semn contrar, agregate ionice de tipul:



Agregatele ionice au masă și volum mai mare decât ionii simpli hidratați. Ele se deplasează mai lent în soluție decât ionii liberi și vitezele reacțiilor în care sunt implicați vor fi, de asemenea, mai mici. Comportamentul electrolitelor din aceste soluții indică o concentrație mai mică decât cea reală. Astfel, concentrația Cl^- și H^+ într-o soluție de HCl 0,1 M este de 0,1 ioni-g L^{-1} . Însă ionii de Cl^- și H^+ participă la reacții chimice ca și cum concentrația lor ar fi de fapt 0,08 ioni-g L^{-1} . Concentrația cu care ionii participă efectiv la reacții chimice se numește **activitate** sau **concentrație activă**. Ea se exprimă în ioni-g L^{-1} , iar ecuația (2.12) exprimă relația existentă între activitate și concentrația reală:

$$a = f \times c \quad (2.12)$$

unde: a reprezintă activitatea soluției (mol L^{-1});

c este concentrația analitică (mol L^{-1});

f este *factorul de activitate*.

Factorul de activitate este o mărime subunitară ($0 < f \leq 1$) și reprezintă starea termodinamică a substanței dizolvate în soluție sau, mai simplu spus, abaterea comportării soluției reale de la idealitate (legile soluțiilor ideale). Valoarea lui depinde de tăria ionică a soluției, μ :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i Z_i^2 \quad (2.13)$$

unde c_i și Z_i reprezintă concentrația și sarcina unui ion i .

Tăria ionică reprezintă suma tuturor interacțiilor de natură electrostatică a tuturor ionilor din soluție. Ea este legată de factorul de activitate prin relațiile **Debye-Hückel** pentru electroliti binari:

$$-\lg f_i = 0,505 Z_i^2 \sqrt{\mu} ; \quad \mu < 0,005 \quad (2.14)$$

$$-\lg f_i = 0,505 Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} ; \quad 0,005 < \mu < 0,02 \quad (2.15)$$

$$-\lg f_i = 0,505 Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} ; \quad 0,02 < \mu < 0,25 \quad (2.16)$$

unde: f_i , c_i și Z_i reprezintă factorul de activitate, concentrația și sarcina unui ion i ;

d reprezintă distanța dintre ionii din soluție (Å);

$B = \frac{50,3}{(\epsilon T)^{1/2}} = 0,33$, în care ϵ —constanta dielectrică și T —temperatura (K).

Din relația (2.14), care mai poate fi scrisă și sub forma:

$$f_i = 10^{-0,505 Z_i^2 \sqrt{\mu}} \quad (2.14')$$

se observă că în cazul soluțiilor concentrate, unde tăria ionică este mare factorul de activitate va fi mic. În soluțiile diluate când tăria ionică tinde spre zero ($\mu \rightarrow 0$), factorul de activitate tinde către unitate și deci, activitatea va fi egală cu concentrația reală a soluției. Această situație se referă la soluțiile de electroliți slabi precum și la soluțiile foarte diluate de electroliți tari.

Factorul de activitate al unui singur ion nu se poate determina experimental deoarece, în soluția de electrolit, există și ionul de semn contrar. Din acest motiv în calcule se folosesc coeficienții medii de activitate:

$$-\lg f_{(\pm)} = 0,505 Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{\mu} \quad (2.17)$$

$$-\lg f_{(\pm)} = \frac{0,505 Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (2.18)$$

unde $Z_{(+)}$ și $Z_{(-)}$ sunt sarcinile cationului și anionului.

În soluțiile ce au aceeași tărie ionică, μ , ionii substanțelor au factori de activitate diferiți, în funcție de sarcina lor. Acest fapt rezultă și din ecuația (2.19):

$$-\lg f_{M^{Z_i}} = 0,505 Z_i^2 \sqrt{\mu} = \text{const } Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (2.19)$$

În tabelul 2.1 sunt date valorile factorilor de activitate pentru ioni aflați în diferite stări de oxidare în funcție de tăria ionică a soluțiilor. Se observă că factorii de activitate variază invers proporțional cu starea de oxidare, la o tărie ionică constantă.

Tabelul 2.1. Valorile factorilor de activitate ale cationilor în funcție de tăria ionică a soluțiilor.

Tăria ionică a soluției (μ)	Ion monovalent M^+	Ion divalent M^{2+}	Ion trivalent M^{3+}	Ion tetravalent M^{4+}
0	1,000	1,000	1,000	1,000
10^{-3}	0,950	0,860	0,710	0,540
10^{-2}	0,880	0,640	0,370	0,170
10^{-1}	0,740	0,310	0,060	0,008

Tăria ionică influențează mult desfășurarea reacțiilor analitice care decurg între electroliți tari la concentrații relativ ridicate. Pentru diminuarea acestor efecte se re-

comandă ca determinările să se facă la tărie ionică constantă. Aceasta se realizează prin adăugarea în mediul de reacție a unei cantități mari (de 10–100 ori mai mare decât concentrația reactanților) de electrolit *indiferent* (el nu interferează în reacția analitică studiată).

Exemplu de calcul: O soluție ce conține un amestec de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ și KNO_3 de concentrație 10^{-3} M, are tăria ionică:

$$\mu = \mu_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} + \mu_{\text{KNO}_3}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\left(c_{\text{Al}^{3+}} \times 3^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \times 2^2 \right) + \left(c_{\text{K}^+} \times 1^2 + c_{\text{NO}_3^-} \times 1^2 \right) \right]$$

$$\mu = \frac{1}{2} \left(2 \times 10^{-3} \times 3^2 + 3 \times 10^{-3} \times 2^2 + 10^{-3} \times 1^2 + 10^{-3} \times 1^2 \right) = 3,2 \times 10^{-2}$$

iar factorii de activitate ai ionilor din soluție vor fi:

$$-\lg f_{\text{Al}^{3+}} = 0,505 \times 3^2 \sqrt{\mu} = 0,491; \quad f_{\text{Al}^{3+}} = 0,318; \quad a_{\text{Al}^{3+}} = f_{\text{Al}^{3+}} c_{\text{Al}^{3+}}$$

$$-\lg f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,505 \times 2^2 \sqrt{\mu} = 0,218; \quad f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,620; \quad a_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

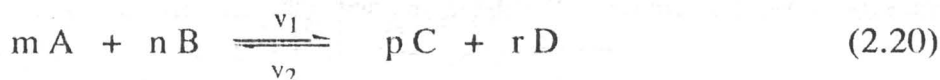
$$-\lg f_{\text{K}^+} = 0,505 \times 1^2 \sqrt{\mu} = 0,055; \quad f_{\text{K}^+} = 0,902; \quad a_{\text{K}^+} = f_{\text{K}^+} c_{\text{K}^+}$$

$$-\lg f_{\text{NO}_3^-} = 0,505 \times 1^2 \sqrt{\mu} = 0,055; \quad f_{\text{NO}_3^-} = 0,902; \quad a_{\text{NO}_3^-} = f_{\text{NO}_3^-} c_{\text{NO}_3^-}$$

2.2 ECHILIBRE CHIMICE

2.2.1. CONSTANTE DE ECHILIBRU

Între reactanții și produșii unei reacții chimice se stabilește un echilibru dinamic și, în general reversibil, de tipul:



Mărimea ce caracterizează starea de echilibru poartă numele de **constantă de echilibru**. Expresia matematică a constantei de echilibru se determină termodinamic sau cinetic. Cinetic, constanta de echilibru se determină din vitezele celor două reacții opuse (v_1 și v_2) ale căror valori depind de concentrațiile (activitățile) substanțelor ce reacționează:

$$v_1 = k_1 [A]^m [B]^n \quad (2.21)$$

$$v_2 = k_2 [C]^p [D]^r \quad (2.22)$$

La timpul $t = 0$, viteza reacției dintre componentii A și B (v_1), este maximă, iar cea a reacției inverse, dintre componentii C și D (v_2), este zero. În continuare cele două viteze variază până când ele devin egale, atingând valoarea de echilibru v_e la timpul t_e . În figura 2.1 se prezintă variația vitezelor de reacție în funcție de timp.

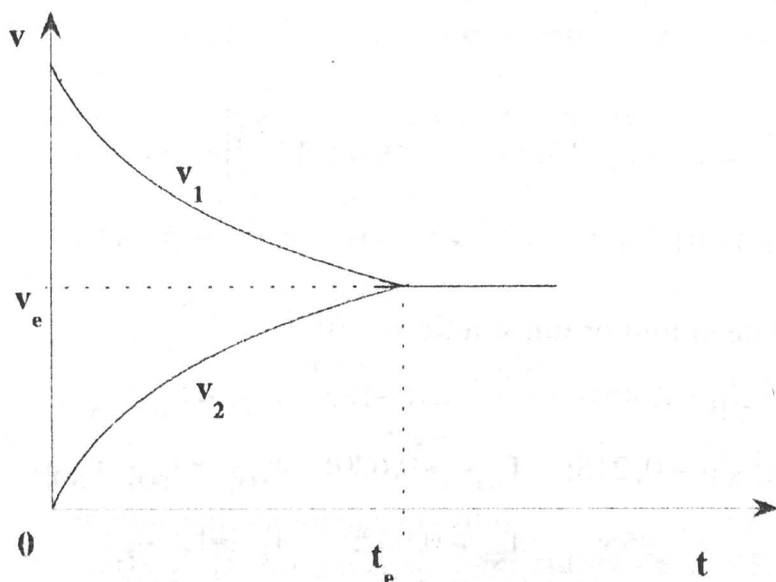


Fig. 2.1. Variația vitezelor de reacție în funcție de timp.

Din egalarea ecuațiilor (2.21) și (2.22) se determină constanta de echilibru, K_e , în funcție de concentrațiile de echilibru ale reactanților și produșilor:

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^p [D]^r \quad (2.23)$$

$$K_e = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^r}{[A]^m [B]^n} \quad (2.24)$$

Expresia constantei de echilibru mai poartă numele de *legea acțiunii maselor* sau *legea lui Guldberg și Waage*. Aceasta este importantă nu numai pentru caracterizarea stării de echilibru a unei reacții chimice ci și pentru înțelegerea fenomenului de *deplasare a echilibrului chimic* ca efect al modificării unor parametrii chimico-fizici ai sistemului (*principiul lui Le Chatelier*). Echilibrul chimic este dependent, în general, de temperatură, presiune și de concentrația speciilor participante. Echilibrele care au loc în soluții lichide (fază lichidă omogenă) nu sunt sensibil influențate de presiune. Dacă se menține temperatura constantă, echilibrul devine dependent numai de concentrație. În

cazul reacțiilor ce decurg în soluții concentrate și, în special, între electroliții tari, expresia constantei de echilibru trebuie scrisă ca funcție de activitățile substanțelor ce reacționează. Ea poartă denumirea de *constantă termodinamică de echilibru* (K_T) și depinde numai de temperatură, prin intermediul factorilor de activitate (vezi relația 2.16):

$$K_T = \frac{a_C^p a_D^r}{a_A^m a_B^n} = \frac{f_C^p f_D^r}{f_A^m f_B^n} \frac{[C]^p [D]^r}{[A]^m [B]^n} \quad (2.25)$$

Se observă că între constantele de echilibru descrise de expresiile (2.24) și (2.25), la o temperatură dată, există relația:

$$K_T = \frac{f_C^p f_D^r}{f_A^m f_B^n} K_c \quad (2.26)$$

În cazul în care reacțiile au loc în soluții diluate, tăria ionică a soluției tinde către zero, iar factorii de activitate către unitate și deci K_T va fi egală cu K_c .

Pentru ca un echilibru să fie deplasat spre dreapta (favorizarea reacției directe și a formării produșilor C și D), valoare constantei de echilibru trebuie să fie mare. Teoretic, se poate considera că o transformare cantitativă are loc atunci când reactanții (care inițial se găsesc în cantități stoechiometrice) se transformă în proporție de 99 % în conjugatii lor.

2.2.2. REACȚII CHIMICE TOTALE

Reacțiile ireversibile sunt reacțiile care decurg practic într-un singur sens. Este posibil ca și ele să fie reacții de echilibru, dar acesta este deplasat atât de mult în sensul produșilor de reacție, încât concentrația reactanților la momentul t_e se află sub limita de detecție a mijloacele analitice actuale. Pentru chimia analitică prezintă o importanță deosebită reacțiile ale căror echilibre sunt mult deplasate în sensul obținerii unor compuși cu proprietăți fizico-chimice caracteristice și ușor perceptibile.

Reacțiile chimice ale căror echilibre sunt deplasate într-un anumit sens mai mult de 98 – 99 % sau au constante de echilibru mai mari de 10^4 sunt considerate *reacții totale*.

Practic, reacțiile totale sunt reacții de echilibru în care unul din produși este *eliminat* din sistem sub formă de gaz, precipitat sau compus nedisociat. Astfel, reacțiile:





sunt considerate totale deoarece CO_2 este gazos la temperatura camerei, BaSO_4 este insolubil, iar produșii $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ și H_2O sunt electroliți slabi, nedisociați.

2.2.3. REACȚII CHIMICE PARȚIALE

Reacțiile chimice ce au constante de echilibru mai mici de 10^4 se consideră **reacții parțiale**. Utilizarea lor în chimia analitică este condiționată de ușurința cu care echilibrul lor chimic poate fi deplasat în sensul dorit prin modificarea unor parametri de reacție (temperatură, concentrația reactivilor, pH-ul și constanta dielectrică a mediului de reacție). De exemplu la determinarea ionului de Pb^{2+} și de Co^{2+} cu H_2SO_4 și respectiv KSCN , reacțiile devin *cantitative* (sinonim cu totale) în prezența unui exces de reactiv și prin adăugarea de alcool sau acetonă:



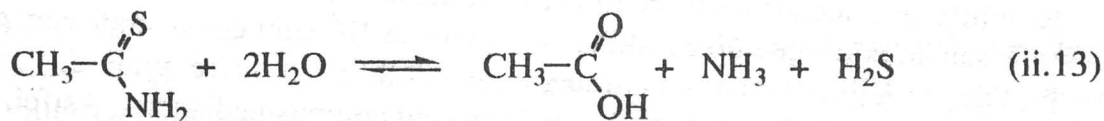
O altă cale de deplasare a echilibrelor chimice este aceea de participare a produșilor reacțiilor parțiale la reacții secundare totale. Astfel, echilibrul:



se poate deplasa cantitativ spre dreapta atât prin adăugarea de exces de dicromat de potasiu, cât și prin conversia acidului clorhidric într-un acid mai slab, de exemplu acid acetic:



În cazul reacției parțiale de obținere a H_2S din tioacetamidă:



echilibrul se poate deplasa spre dreapta dacă NH_3 sau H_2S participă la reacții secundare (de exemplu, cu ionii de Zn^{2+} și de Al^{3+} , când se obțin ZnS și $\text{Al}(\text{OH})_3$, precipitate greu solubile).

Aceste tehnici de deplasare a echilibrelor într-un anumit sens sunt utilizate mult în chimia analitică pentru mărirea selectivității și sensibilității reacțiilor analitice (vezi secțiunile 2.5.2 și 2.6.2).

2.2.4. CLASIFICAREA ECHILIBRELOR CHIMICE

Echilibrele chimice pot avea loc în fază omogenă (într-o singură fază: solidă, lichidă sau gazoasă) sau în fază eterogenă (la interfața a cel puțin două faze distincte: solid-lichid, solid-gaz, lichid-gaz sau lichid-lichid, atunci când cele două lichide au naturi diferite și nu sunt miscibile).

În funcție de tipul reacțiilor pe care le caracterizează, echilibrele chimice se clasifică în:

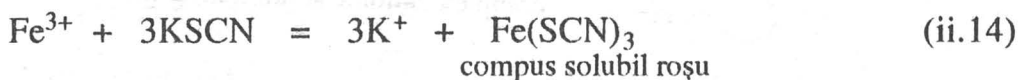
- echilibre cu schimb de protoni (*acido-bazice*);
- echilibre cu schimb de electroni (*redox*);
- echilibre cu schimb de ioni sau molecule (*complexare*);
- echilibre de *dizolvare-precipitare*;
- echilibre de *reparație* sau *distribuire*.

Studiul analitic al fiecărui echilibru, individual sau în prezența celorlalte, are ca scop esențial îmbunătățirea caracteristicilor reactivilor și reacțiilor analitice, în special a *selectivității* și *sensibilității* metodelor de analiză chimică.

2.3. REACTIVI ANALITICI

2.3.1. DEFINIREA REACTIVILOR ANALITICI

Substanțele anorganice și organice cunoscute care formează cu componenții necunoscuți, din proba de analizat, compuși stabili, cu proprietăți fizico-chimice caracteristice și ușor de sesizat (măsurat), poartă numele de *reactivi analitici*. De exemplu, dacă la adăugarea de KSCN unei soluții oarecare aceasta se colorează în roșu, se poate presupune că soluția conține ioni de fier, Fe^{3+} , iar KSCN este un *reactiv analitic*. Reacția ce are loc este:



Compușii anorganici și organici utilizați în scopul realizării condițiilor optime de desfășurare a reacțiilor chimice (separarea unor substanțe, complexarea sau mascarea unor ioni, dizolvarea selectivă, menținerea pH-ului la o valoare dată) pot fi considerați, de asemenea, ca fiind reactivi analitici, deși aceștia nu participă direct la reacția de determinare a analitului. În multe cazuri însă, același reactiv este utilizat atât la determinarea analitică cât și pentru realizarea mediului optim de reacție. Astfel,

2. REACȚII ȘI REACTIVI ANALITICI

amoniacul poate fi folosit pentru identificarea ionului de Cu^{2+} , sub forma de tetraamina de cupru, de culoare albastră. În același timp NH_3 ajută la separarea ionilor de Fe^{3+} , Al^{3+} , care precipită sub formă de hidroxizi greu solubili, de ioni Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} cu care formează amine solubile de tipul $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Un alt exemplu îl constituie acidul oxalic folosit atât la determinarea ionului Ca^{2+} (sub formă de oxalat greu solubil), cât și ca agent de mascare (complexare) a ionului Fe^{3+} .

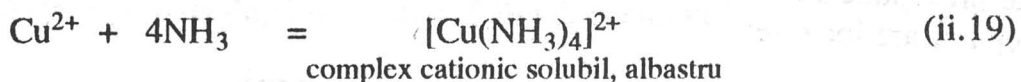
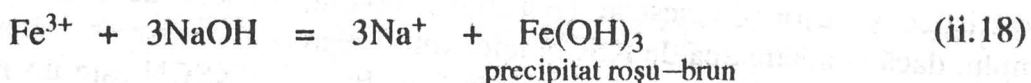
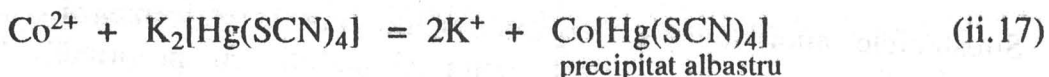
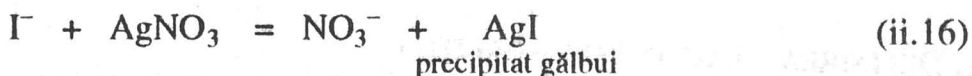
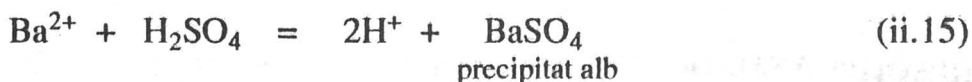
Din aceste motive, se consideră, în general, ca fiind reactivi analitici toate substanțele anorganice și organice folosite în chimia analitică.

2.3.2. REACTIVI ANORGANICI

Substanțele anorganice, acizii, bazele și sărurile simple sau complexe (în special cele ale metalelor alcaline și de amoniu), ușor solubile în apă și care sunt folosite în scopuri analitice sunt considerate *reactivi anorganici*.

Reactivii anorganici se găsesc, în soluții apoase, în cele mai multe cazuri sub formă de ioni hidratați. Reacțiile analitice dintre aceștia și substanțele de determinat decurg cu viteză mai mare decât cele cu reactivi organici. Producții de reacție sunt săruri simple sau complexe, solubile sau greu solubile, colorate sau incolore.

De exemplu, la determinarea ionilor de Ba^{2+} , I^- , Co^{2+} , Fe^{3+} și Cu^{2+} se folosesc ca reactivi anorganici H_2SO_4 , AgNO_3 , $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, NaOH și respectiv NH_3 . Reacțiile ce au loc și producții acestora sunt:



2.3.3. REACTIVI ORGANICI

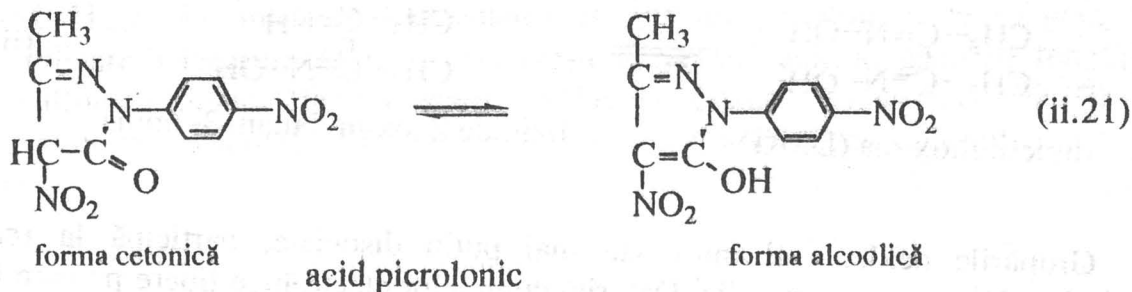
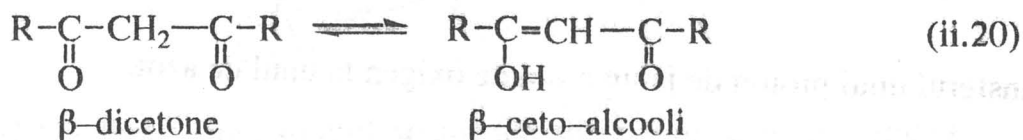
Reactivii organici sunt substanțe organice ce conțin grefate pe molecula lor una sau mai multe grupări funcționale capabile să reacționeze cu ioni metalici. Grupările funcționale pot avea caracter acid ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$ etc.) și/sau caracter bazic (donoare de electroni cum sunt: $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{N}-$ în

heterocicluri). Aceste grupe sunt legate de un radical hidrocarbonat, în general aromat. Grupările funcționale singulare sau asociate (aflate în poziții apropiate) care reacționează cu ioni metalici se numesc **grupări analitice reactive**.

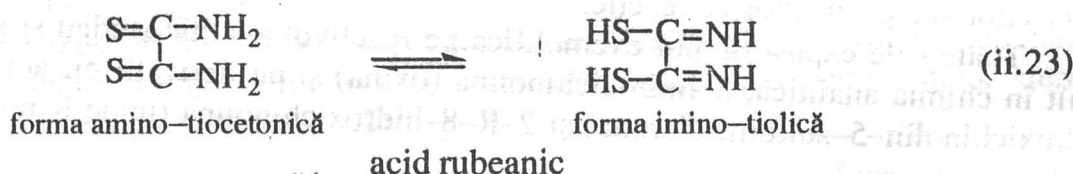
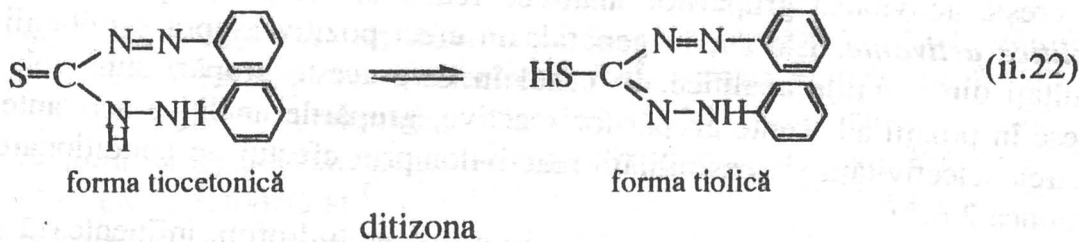
Unele grupări cu caracter acid pot apărea ca urmare a rearanjării *tautomere* a moleculei reactivului organic, ce au loc în urma dizolvării. *Tautomeria* este o formă de izomerie și anume tranziția intramoleculară a unui proton (H^+) între doi homoatomi (de exemplu $C \rightarrow C$) sau heteroatomi (de exemplu $N \rightarrow S$) cu deplasarea concomitentă a unei duble legături. Cele două forme tautomere se găsesc în echilibru dinamic, de regulă numai una dintre acestea reacționând mai ușor, sau specific, cu ioni de analizat.

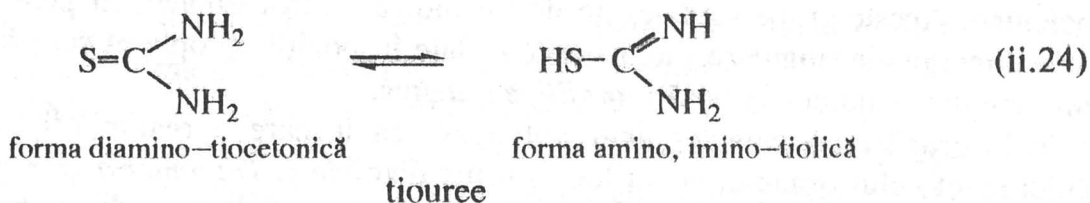
Exemplele următoare arată câteva moduri de apariție a grupărilor funcționale acide datorită tautomeriei:

– transferul unui proton de la un atom de carbon la unul de oxigen cu obținerea unui echilibru *ceto-enolic*:

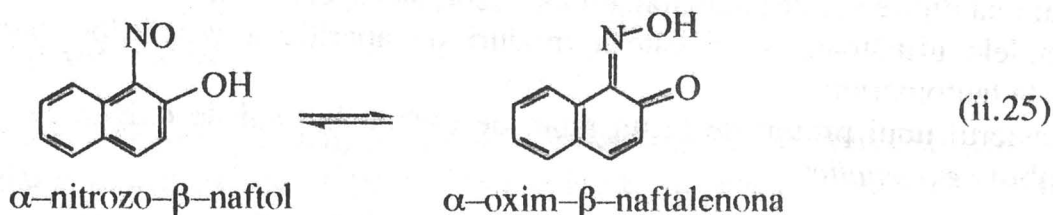


– transferul unui proton de la atomul de azot la cel de sulf cu apariția unei grupări *tiolice* ($-SH$):

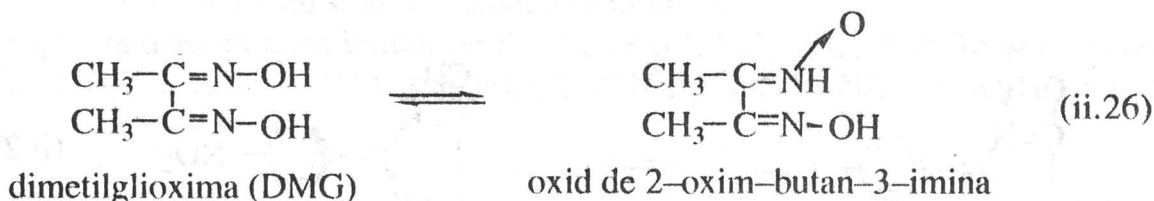




– transferul unui proton între doi atomi de oxigen cu apariția echilibrului *alcool-cetonă*:



– transferul unui proton de la un atom de oxigen la unul de azot:

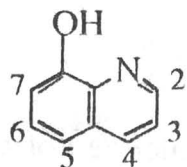


Grupările acide, mai mult sau mai puțin disociate, participă la reacții prin substituirea H^+ cu un ion metalic. Datorită dubletelor electronice libere pe care le posedă, grupările bazice formează legături covalent coordinative cu ionul analizat.

Reactivii organici mai pot avea grefate pe scheletul hidrocarbonat și alte funcțiuni (organice sau anorganice) care nu au caracter analitic reactiv, dar prin efecte inductive atrăgătoare ($-\text{NO}_2$, $-\text{X}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) sau respingătoare de electroni ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$) pot crește activitatea grupărilor analitice reactive. Aceste grupări se numesc **grupări analitice activante**. Ele au, în general, un efect pozitiv asupra stabilității complexilor rezultați din reacțiile analitice. În cazul în care aceste grupări sunt voluminoase și se găsesc în poziții adiacente grupărilor reactive, grupările analitice activante contribuie la mărirea selectivității și sensibilității reactivilor prin efectul de condiționare sterică (vezi secțiunea 2.6.2).

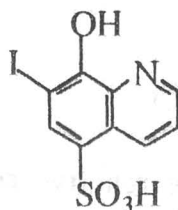
Grupările activante, prin caracterul lor hidrofil sau hidrofob, influențează și solubilitatea reactivilor și a produșilor de reacție.

Toate cele expuse se pot exemplifica pe reactivul analitic studiat și aplicat cel mai mult în chimia analitică, 8-hidroxichinolina (oxina) și pe derivații ei, acidul 7-iodo-8-hidroxichinolîn-5-sulfonic (ferona) și 2-R-8-hidroxichinolina (unde R poate fi $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, etc.).

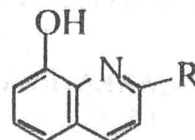


oxina

(8-hidroxi chinolina)



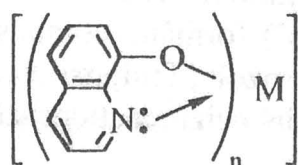
ferona

(acidul 7-iodo-8-hidroxichinolin-
-5-sulfonic)

2-R-oxina

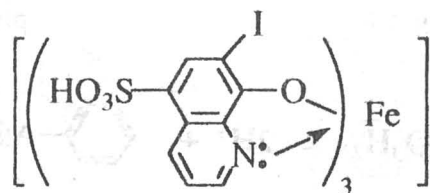
(2-R-8-hidroxi chinolina)

Gruparea analitică reactivă, formată din funcțiunea acidă ($-\text{OH}$) și din atomul de N chinolinic (caracter bazic), reacționează cu ionii metalici, M^{n+} , formând complecși interni de tipul:



neutrii, de culoare slab galbenă, greu solubili în apă dar solubili în solvenți organici.

Substituția hidrogenului din pozițiile 5 și 7 cu grupări activante atrăgătoare de electroni ($-\text{SO}_3\text{H}$ și $-\text{I}$), micșorând densitatea electronică pe atomul de oxigen, va produce o labilizare a legăturii $\text{O}-\text{H}$ și deci crește caracterul acid al grupării fenolice. Funcțiunea sulfonică poate, de asemenea, influența pozitiv caracterul hidrofil al reactivului. Astfel, în cazul reacției feronei cu Fe^{3+} atât reactivul cât și produsul de reacție sunt solubile:



complex intern solubil, verde

Substituentul $-\text{R}$, situat în imediata vecinătate a azotului, fiind un rest hidrocarbonat are caracter respingător de electroni. Prin aceasta el mărește densitatea electronică pe atomul de N chinolinic, crescând astfel bazicitatea acestuia și disponibilitatea de a forma legături covalent coordinative cu ionii metalici. Prezența unui rest alchil sau aril va crește totodată și hidrofobicitatea reactivului, astfel încât atât acesta cât și produșii săi de reacție vor deveni mai puțin solubili în apă decât oxina și complecșii ei cu cationi metalici.

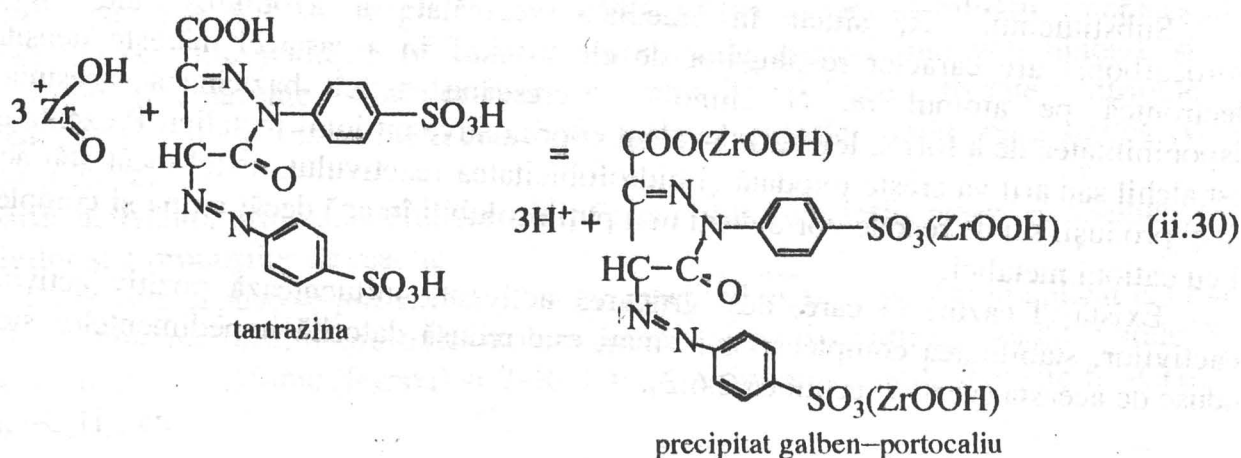
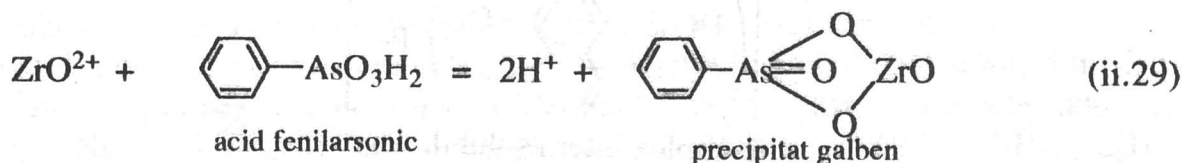
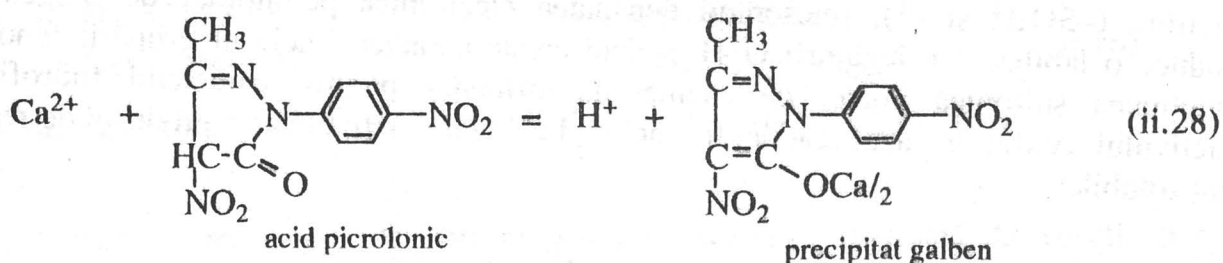
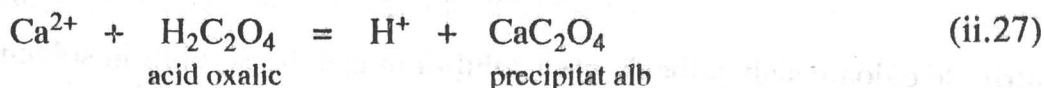
Există și cazuri în care, deși gruparea activantă influențează pozitiv activitatea reactivilor, stabilitatea complecșilor formați este redusă datorită impedimentelor sterice induse de aceasta (vezi și secțiunea 2.6.2).

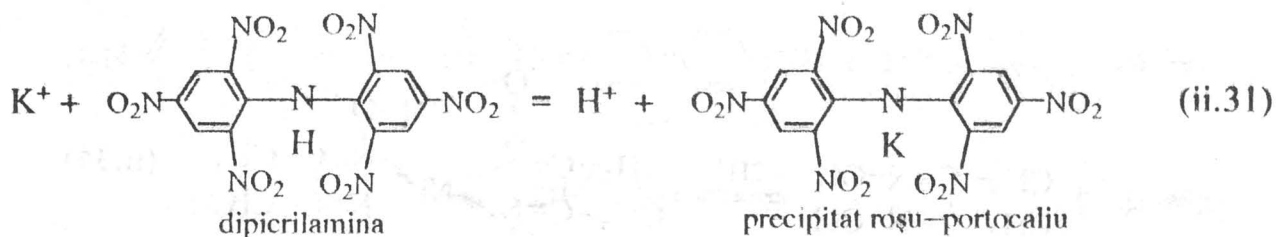
2.3.4. CLASIFICAREA REACTIVILOR ORGANICI

În funcție de natura grupărilor analitice reactive reactivii organici se pot clasifica în: reactivi cu grupări acide, bazice sau mixte, coloranți organici bazici, reactivi cu caracter redox și reactivi de sinteză.

2.3.4.1. Reactivi organici ce conțin numai grupări reactive acide

Ei pot fi reprezentați generic $R-AH$, unde $-AH$ reprezintă o grupare acidă cum ar fi: $-COOH$, $-SO_3H$, $-AsO_3H_2$, $-OH$, $-SH$. Acești reactivi, în formă acidă sau de sare (cu ioni ai metalelor alcaline) hidrosolubilă, reacționează cu ionii metalelor grele prin substituirea H^+ (sau, de exemplu, Na^+) formând compuși greu solubili în apă. Astfel de exemple sunt acizii oxalic, tartric, benzoic, fenilarsonic, picrolonic, tartrazina, flavazina L sau dipicril amina. Reactivii organici acizi reacționează conform reacțiilor:



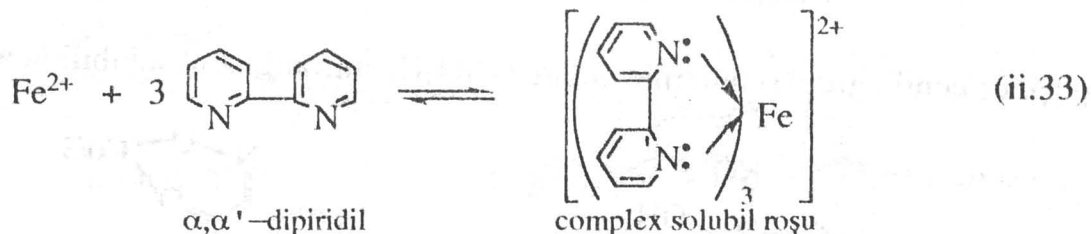
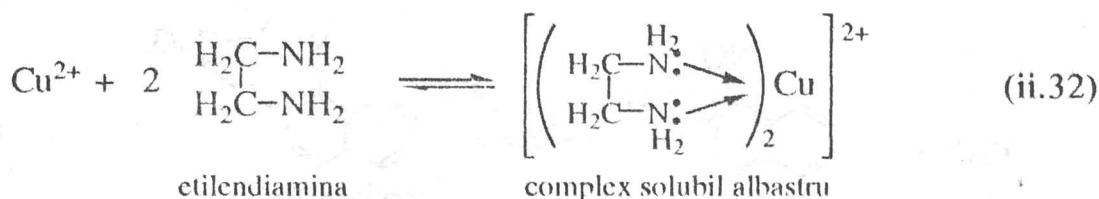


Protonul (H^+) din molecula dipicrilaminei poate fi ușor substituit de ionii K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , și aceasta datorită efectului inductiv atrăgător de electroni al grupărilor nitro de pe cele două nuclee aromatice.

2.3.4.2. Reactivi organici ce conțin numai grupări reactive bazice

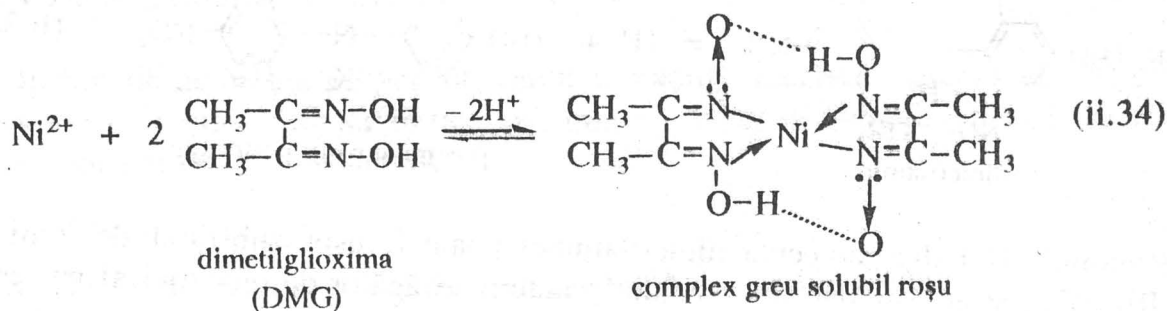
Acești reactivi formează cu ionii metalici combinații complexe chelate, cationice, prin legături covalent coordinative. Combinațiile obținute sunt solubile în apă, majoritatea fiind intens colorate.

Ionii de Cu^{2+} și Fe^{2+} reacționează cu etilendiamina, α, α' -dipiridilul sau o-fenantrolina formând combinații de tipul:



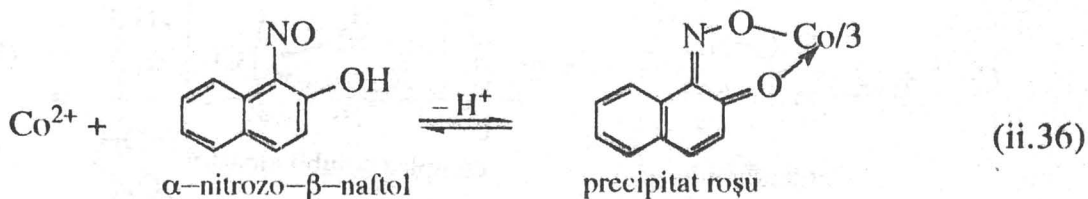
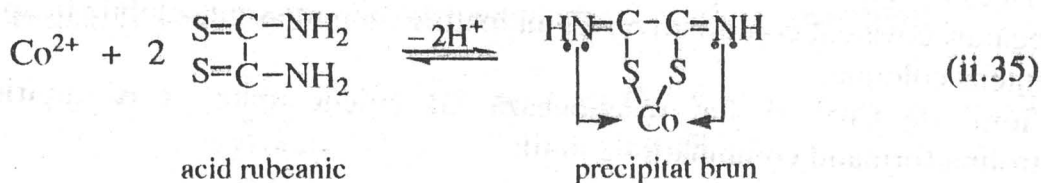
2.3.4.3. Reactivi organici ce conțin grupări reactive mixte (acide și bazice)

Reactivii de acest tip formează combinații complexe interne cu cationii analizați prin legături covalent coordinative și ionice. Acestea sunt neutre, intens colorate, greu solubile în apă dar solubile în solvenți organici. Din această clasă fac parte reactivii cei mai frecvent utilizați în chimia analitică cum sunt oxina, α -nitrozo- β -naftolul, acidul rubeanic, ditizona, dimetil-glioxima. Tot aici întâlnim coloranții organici azoici ($-\text{N}=\text{N}-$) ce conțin grupări acide ($-\text{OH}$) ca magnezonii, piridil-azo-rezorcina (PAR) și alții. În soluție acești reactivi suferă un proces de tautomerizare (vezi secțiunea 2.3.3), în general numai una dintre formele tautomere prezentând importanță analitică:

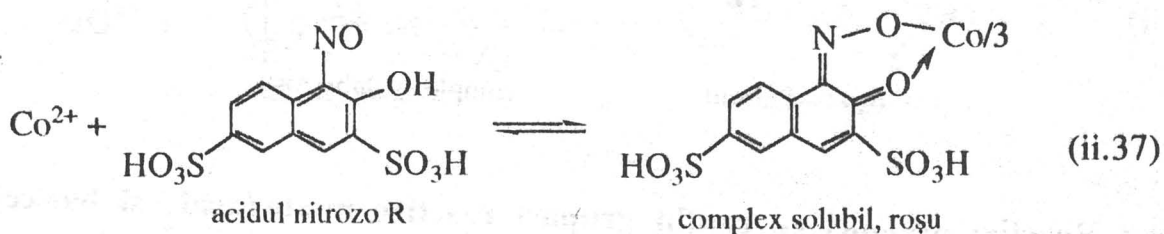


Stabilitatea mare a complexului $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ se datorează și legăturilor intramoleculare de hidrogen formate.

Alte exemple sunt reacțiile acidului rubenic și a α -nitrozo- β -naftolului cu ionul de Co^{2+} :

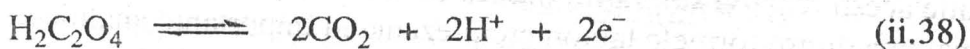


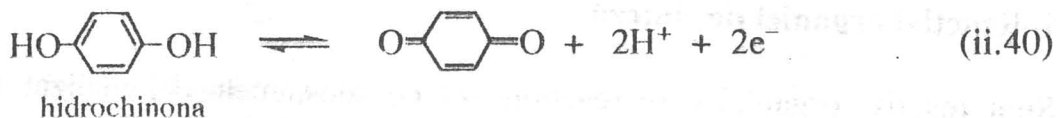
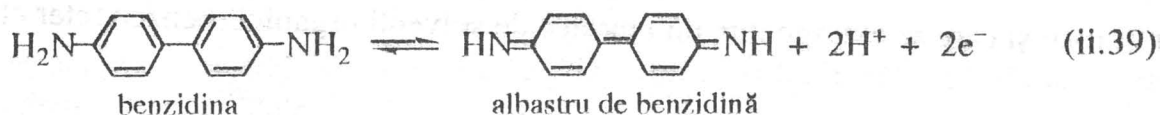
Compușii ce conțin grupări puternic polare ($-\text{SO}_3\text{H}$, sulfonil) sunt solubili în apă:



2.3.4.4. Reactivi organici cu caracter oxido-reducător

Din această clasă fac parte: acidul oxalic, acidul ascorbic, hidrochinona, benzidina, difenilamina și alte substanțe organice cu caracter oxidant sau reducător. Echilibrele redox ce au loc sunt influențate de pH-ul mediului de reacție:

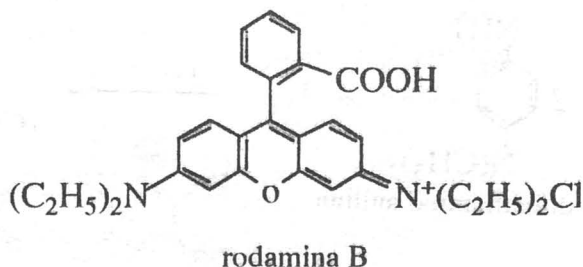
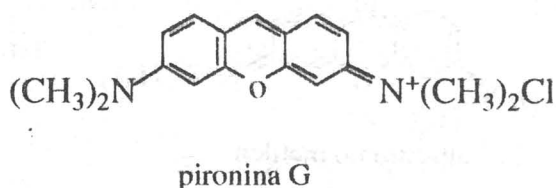
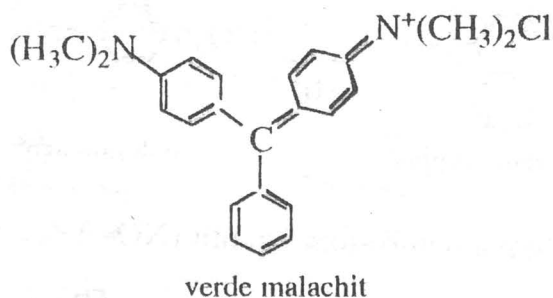




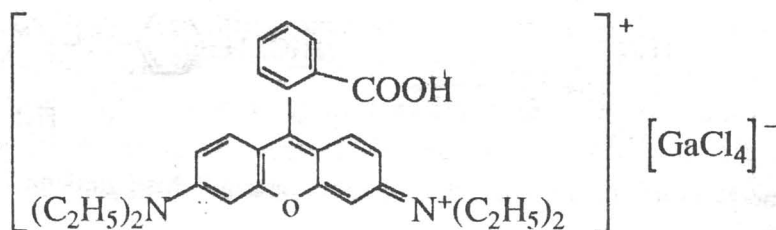
și sunt folosite la determinarea componentelor cu caracter redox.

2.3.4.5. Coloranți organici bazici

Coloranții organici bazici sunt baze organice colorate, ușor solubile în apă, ce conțin în moleculă atomi de azot, sulf sau oxigen. Ei formează compuși de asociere ionică cu anionii cu volum mare, compuși ce se pot extrage în solvenți organici. Dintre coloranții organici bazici amintim verdele Malachit, pironina G și rodamina B:



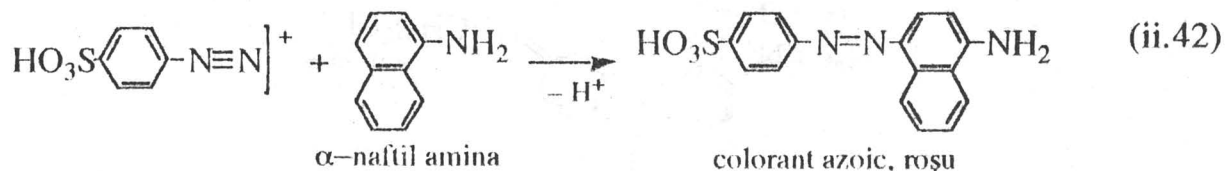
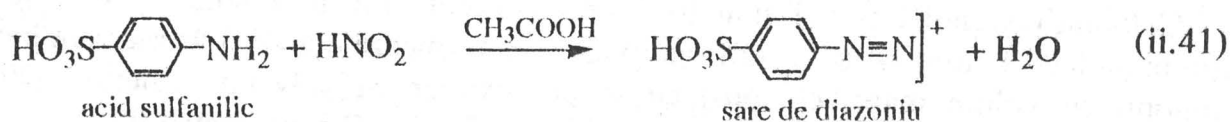
Anionii voluminoși ce se pot asocia cu coloranții bazici sunt de tipul $[\text{MX}_{n+1}]^-$, unde X este un halogen iar M un cation metalic (Au^{3+} , Sb^{5+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Tl^{3+} , etc.) sau pot fi anioni obișnuiți (MnO_4^- , ClO_4^-). Un exemplu este complexul de asociere ionică format de rodamina B cu anionul $[\text{GaCl}_4]^-$ sau $[\text{SbCl}_6]^-$:



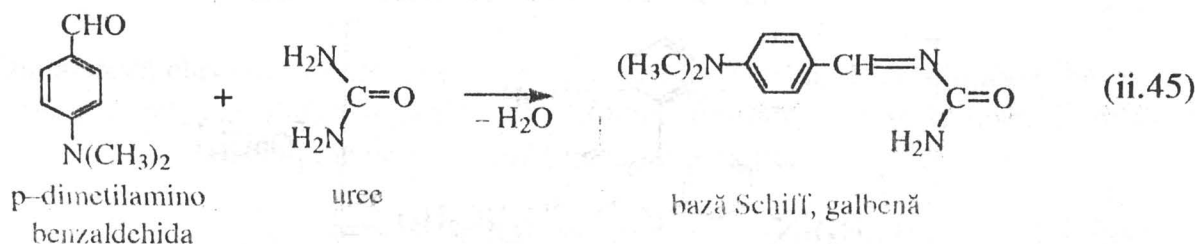
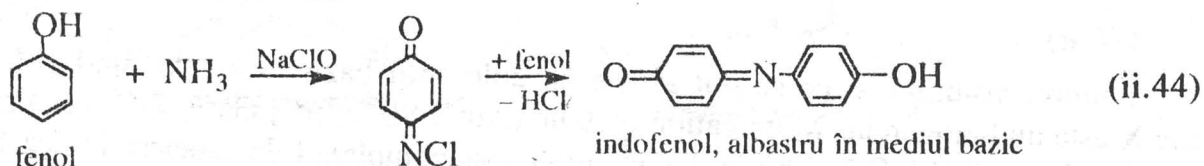
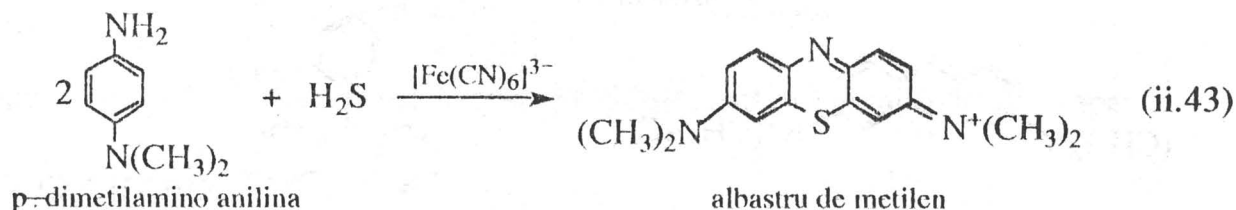
colorat în roșu și care se extrage într-un amestec de solvenți organici (benzen+eter etilic).

2.3.4.6. Reactivi organici de sinteză

Sunt reactivi organici care reacționează cu substanțele de analizat (NO_2^- , H_2S , NH_3) obținându-se produși de sinteză ce sunt folosiți la determinarea calitativă și cantitativă a analiților respectivi. Astfel, acidul sulfanilic și α -naftilamina formează cu ionul NO_2^- un colorant azoic (roșu); p-dimetilanilina formează cu H_2S albastru de metilen; fenolul în mediu bazic, în prezența NaClO , formează cu NH_3 indofenol; p-dimetil-aminobenzaldehida formează cu ureea un compus de tip bază Schiff:



Reacția este sensibilă și selectivă pentru ionul azotit (NO_2^-).



2.3.5. CARACTERISTICILE REACTIVILOR ANALITICI

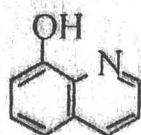
Reactivii analitici se pot caracteriza prin solubilitate, puritate, stabilitate, selectivitate și sensibilitate.

2.3.5.1. Solubilitatea reactivilor analitici

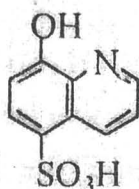
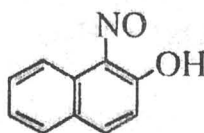
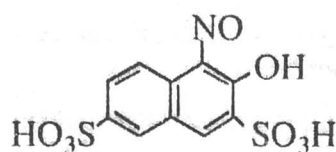
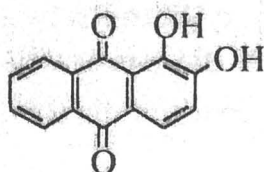
Reactivii analitici se folosesc, în majoritatea cazurilor, sub formă de soluții. Din această cauză ei trebuie să prezinte o solubilitate bună în apă sau în alt solvent, solubilitate ce trebuie menținută și în mediul de reacție.

Toate sărurile metalelor alcaline și de amoniu sunt solubile în apă și pot fi utilizate drept reactivi analitici dacă îndeplinesc și celelalte condiții.

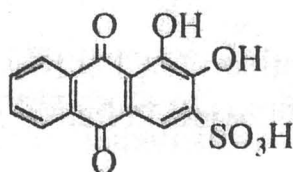
Solubilitatea reactivilor (a substanțelor, în general) depinde de natura lor și de aceea a solventului (vezi secțiunile 2.1.1 și 6.2.2). În cazul reactivilor organici mărimea restului hidrocarbonat determină caracterul hidrofob, iar natura și numărul grupărilor funcționale condiționează tăria caracterului hidrofil. În funcție de caracterul predominant reactivul este mai solubil în apă sau într-un solvent organic. Astfel, solubilitatea oxinei, a α -nitrozo- β -naftolului și a alizarinei, în apă, este mai mică decât a derivaților lor sulfonați:



oxina

acidul 8-hidroxi-
-chinolin-5-sulfonic α -nitrozo- β -naftolacidul 1-nitrozo-
-2-hidroxi-naftalen-
-3,6-disulfonic

alizarina



alizarina S

În schimb, hidrosolubilitatea reactivului 2-R-oxină (R fiind un rest alchil) este mai mică decât a oxinei.

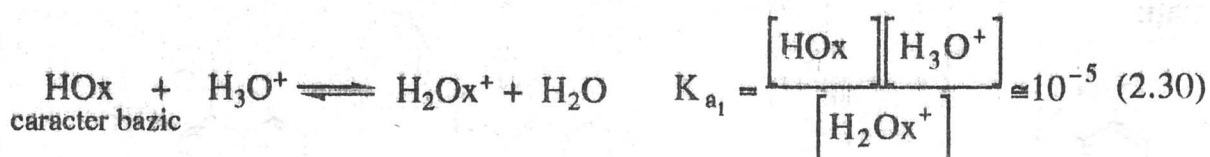
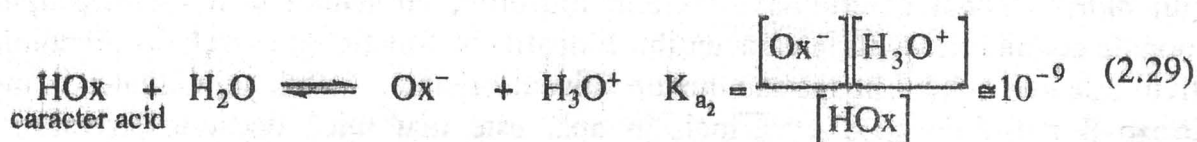
Solubilitatea unei substanțe într-un solvent depinde de capacitatea solventului de a desface legăturile electrostatice dintre particulele solutului și de a forma ioni sau molecule solvate. S-a constatat, practic, că substanțele se dizolvă în solvenți ce au o natură asemănătoare cu a lor. Apa, de exemplu, fiind polară și având caracter amfoter acido-bazic, dizolvă mai bine compușii ionici. Solvenții organici nepolari dizolvă substanțe hidrofobe, cu masă moleculară mare și structură bazată pe legături covalente.

Substanțele organice ionice, în special sărurile acizilor carboxilici cu metale alcaline sunt mai solubile în apă decât acizii înșiși. Un exemplu îl constituie acizii stearic și palmitic care sunt puțin solubili în apă pe când sărurile lor de sodiu (disociate practic total) trec ușor în soluție sub formă de ioni hidratați prin legături de tip ion-dipol.

Se poate modifica solubilitatea acizilor și bazelor organice, cu caracter hidrofob accentuat, prin transformarea lor în produși ionici, ușor solvatabili, conform echilibrelor acido-bazice:



Reactivii organici cu caracter amfoter, de exemplu oxina (notată HOx) insolubilă în apă devine solubilă în mediu bazic și/sau acid:



Solubilitatea oxinei (S) este dată de suma concentrațiilor formelor acido-bazice în care se găsește ea în soluție:

$$S = [\text{HOx}] + [\text{Ox}^-] + [\text{H}_2\text{Ox}^+]$$

După substituția concentrațiilor $[\text{Ox}^-]$ și $[\text{H}_2\text{Ox}^+]$ din constantele de aciditate K_{a_1} și K_{a_2} se obține relația solubilității oxinei în funcție de concentrația ionilor de hidrogen:

$$S = S_0 \left(1 + \frac{K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1}} \right) \quad (2.31)$$

sau în funcție de pH:

$$S = S_0 \left(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_2}} + 10^{\text{p}K_{a_1} - \text{pH}} \right) \quad (2.32)$$

unde: $S_0 = [\text{HOx}]$ este solubilitatea în apă a oxinei iar, $\text{p}K_{a_1} = -\lg K_{a_1}$, $\text{p}K_{a_2} = -\lg K_{a_2}$.

În figura 2.2 este prezentată variația solubilității reactivilor organici în funcție de

pH-ul mediului apos.

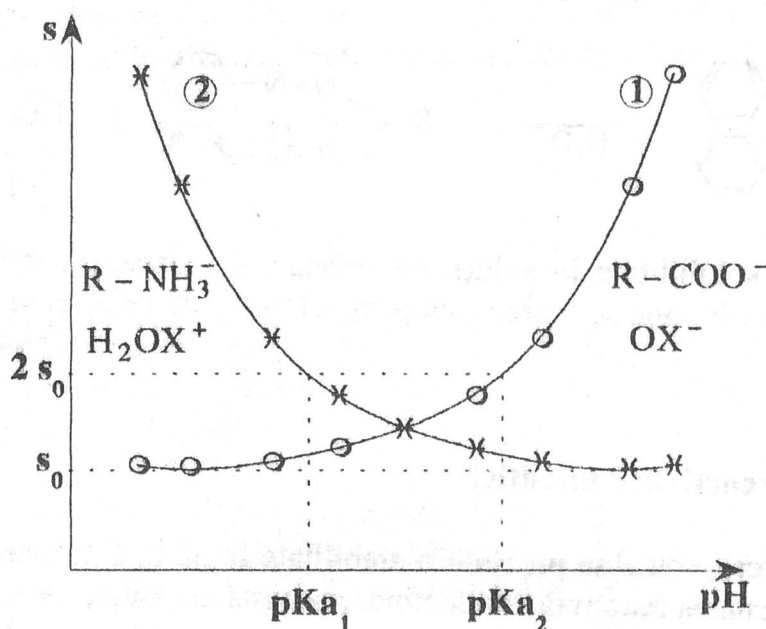


Fig. 2.2. Variația solubilității reactivilor organici în funcție de pH-ul soluției apoase.

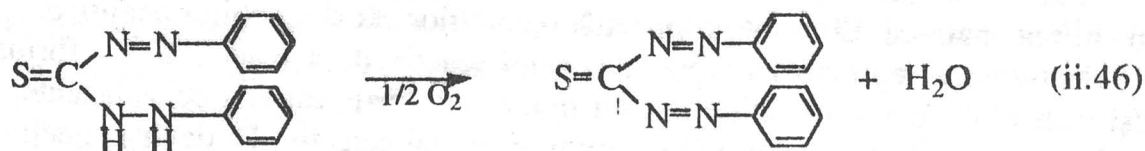
1: reactivi cu caracter acid; 1-2: reactivi cu caracter amfoter; 2: reactivi cu caracter bazic.

Se observă că solubilitatea reactivilor organici depinde semnificativ de pH-ul mediului de reacție. Din acest motiv, este absolut necesară verificarea solubilității reactivului la valoarea pH-ului la care se dorește desfășurarea determinărilor analitice.

2.3.5.2. Puritatea reactivilor analitici

Reactivi analitici trebuie să fie de puritate ridicată (> 99,9 %) pentru a preveni reacțiile secundare ce ar putea avea loc între impurități și analit sau componente ai matricei.

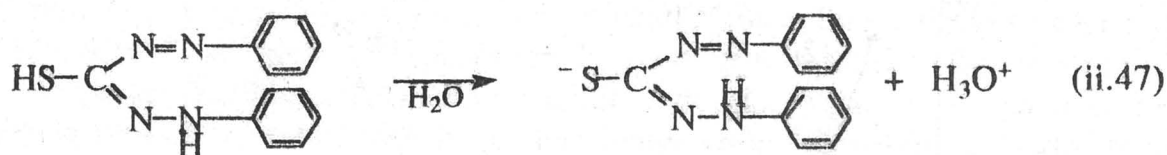
Impuritățile existente în reactivii chimici pot proveni din sinteză, din solvenții utilizați sau pot fi produse în urma degradării, în timp sub influența luminii, temperaturii sau a altor factori, a reactivului însuși. De exemplu, ditizona se oxidează în timp:



Produsul de oxidare nu este solubil în apă și în soluție amoniacală, dar este solubil în solvenți organici nepolari (CCl_4 , CHCl_3 , etc.). Ditizona este insolubilă în apă dar solubilă

2. REACȚII ȘI REACTIVI ANALITICI

În solvenți organici nepolari și în soluții apoase amoniacale, datorită formei sale tautomere tiolice care prezintă caracter slab acid:

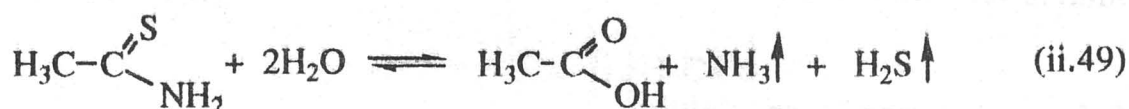


Pe diferența de solubilitate în soluții amoniacale se bazează purificarea ditizonei. Din soluție amoniacală ditizona se reprecipită prin adăugare de HCl, și se extrage în CCl₄ sau CHCl₃.

2.3.5.3. Stabilitatea reactivilor analitici

Reactivii analitici trebuie să prezinte o stabilitate bună în timp, atât în stare solidă cât și în soluție. Majoritatea reactivilor îndeplinesc această condiție, dar există și excepții, reactivi care se oxidează, hidrolizează sau se descompun ușor. De exemplu, ionii metalici în stări de oxidare mari (Fe³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺) hidrolizează în soluții apoase și precipită în timp sub formă de hidroxizi, iar cei în stare de oxidare inferioară (Fe²⁺, Sn²⁺, etc.) se oxidează.

Carbonatul de amoniu și tioacetamida în soluție se descompun, în timp, prin eliminare de NH₃ și H₂S:



Dezavantajul instabilității reactivilor în soluție este eliminat prin folosirea de soluții proaspăt preparate și prin verificarea calității lor înainte de utilizare.

2.3.5.4. Selectivitatea și sensibilitatea reactivilor analitici

Aceste două caracteristici ale reactivilor analitici sunt de o importanță deosebită pentru chimia analitică. Ele sunt proprii atât reactivilor cât și reacțiilor analitice.

Selectivitatea reprezintă proprietatea unui reactiv de a reacționa, cu formarea de produși utilizabili în scop analitic, cu un număr cât mai restrâns de substanțe. Cu cât numărul acesta este mai mic, cu atât reactivul este mai selectiv. El devine specific atunci când reacționează cu un singur ion. Un astfel de exemplu este *reactivul Nessler* utilizat pentru identificarea și determinarea ionului de amoniu.

Sensibilitatea reprezintă proprietatea reactivilor de a reacționa cu cantități cât mai mici din substanța de analizat.

Atât selectivitatea cât și sensibilitatea depind de natura reactivilor și a substanței de analizat, precum și de condițiile de reacție (vezi secțiunile 2.5 și 2.6).

2.4. REACȚII ANALITICE

2.4.1. DEFINIREA REACȚIILOR ANALITICE

Reacțiile analitice sunt reacții chimice ce au loc între substanța de analizat și reactivii analitici. Pentru ca o reacție chimică să fie utilizată în scop analitic, ea trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie **totală**, adică valoarea constantei sale de echilibru să fie mare ($K > 10^4$) sau echilibrul să poată fi ușor deplasat, la modificarea condițiilor de reacție, în sensul dorit;
- proprietățile fizico-chimice ale produșilor de reacție să fie caracteristice, bine definite și ușor de sesizat;
- să decurgă cu viteză mare și să fie ușor de realizat,
- să fie **sensibilă și selectivă**.

2.4.2. CLASIFICAREA REACȚIILOR ANALITICE

În funcție de modul de efectuare, reacțiile analitice se clasifică în **reacții în soluție (pe cale umedă)** și **reacții pe cale uscată**.

- **Reacții efectuate în soluție.** În acest caz, atât reactivii analitici, cât și probele de analizat se găsesc sub formă de soluție. În categoria reacțiilor în soluție se încadrează cele mai multe și mai importante reacții analitice. Studiul lor constituie unul din obiectivele de bază ale chimiei analitice.

În funcție de tipul echilibrelor ce le caracterizează și de natura produșilor de reacție rezultați, se întâlnesc reacții analitice de *precipitare-dizolvare*, de *complexare*, *redox*, *acido-bazice* și *catalitice*.

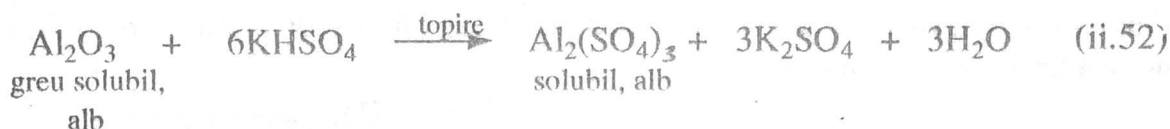
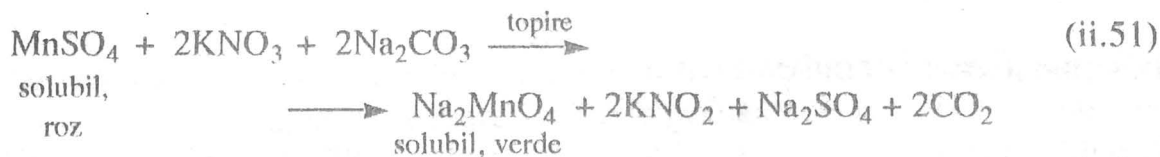
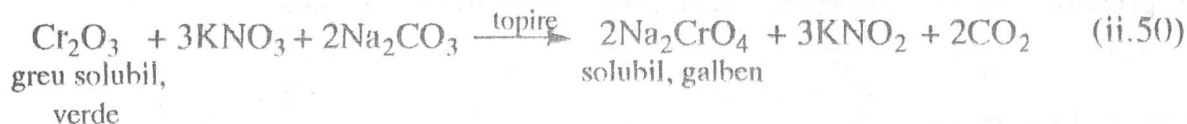
- **Reacții efectuate pe cale uscată.** Reactanții utilizați în efectuarea acestora se găsesc în stare solidă. Aceste reacții au loc la temperaturi ridicate (400–800°C) și sunt folosite atât pentru determinarea analiților cât și pentru transformarea unor substanțe greu solubile în forme ușor dizolvabile.

Drept exemple de utilizare a acestor reacții se pot aminti: probele preliminare de calcinare a substanței de analizat, obținerea unor amestecuri de oxizi cu colorație specifică ($\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ = *albastrul lui Thénard*, pentru identificarea Al^{3+} sau $\text{Co}(\text{ZnO}_2)$ = *verdele Riemman*, pentru identificarea Zn^{2+}), reacția heparului (pentru identificarea sulfului), precum și reacțiile de excitare în flacără a cationilor alcalini și alcalino-pământoși.

Unele determinări se efectuează prin topirea probelor cu fondanți bazici (Na_2CO_3 ,

2. REACȚII ȘI REACTIVI ANALITICI

NaKCO₃, KOH) sau acizi (KHSO₄, K₂S₂O₇) în prezența sau absența substanțelor oxidante. Următoarele exemple arată atât utilizarea acestor reacții în scopul identificării cât și a solubilizării analiților:



Topirea cu borax sau cu fosfat a unor săruri anorganice în urma căreia se obțin perle cu colorații specifice cationilor analizați se încadrează, de asemenea, în clasa determinărilor pe cale uscată.

În ultimul timp, datorită dezvoltării unor metode mai rapide și mai puțin laborioase de identificare și aducere în soluție a compușilor greu solubili (metode fizico-chimice nedestructive, dizolvarea sub presiune, etc.) reacțiile pe cale uscată sunt din ce în ce mai puțin folosite.

2.5. SENSIBILITATEA REACȚIILOR ȘI REACTIVILOR ANALITICI

2.5.1. DEFINIREA SENSIBILITĂȚII

Sensibilitatea unui reactiv analitic este definită de cantitatea minimă de substanță exprimată în $\mu\text{g cm}^{-3}$ de soluție ($1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$) ce se poate determina (identifica) sigur cu acesta. Sensibilitatea se mai poate defini și prin intermediul *limitei de recunoaștere* (identificare, determinare) și *limitei de diluție*.

- **Limita de recunoaștere** reprezintă cantitatea minimă de substanță (m), exprimată în μg , care se poate identifica sigur cu un reactiv, indiferent de volumul de soluție în care se găsește analitul.
- **Limita de diluție** se notează cu D și este definită fie prin volumul maxim de soluție (v, cm^3) în care se găsește cantitatea de substanță determinată, egală cu *limita de recunoaștere* (m), fie prin concentrația minimă a analitului în soluție care mai permite identificarea sa pozitivă cu reactivul analitic.

Pentru compararea sensibilității reacțiilor analitice se consideră volumul V al soluției, în cm^3 , corespunzător unui gram de substanță de analizat, volum calculat din limita de determinare m și limita de diluție v:

$$V = \frac{10^6 (\mu\text{g}) \times v (\text{cm}^3)}{m (\mu\text{g})} \quad (2.33)$$

În aceste condiții, limita de diluție se poate defini prin relația:

$$D = \frac{m}{v} = \frac{10^6 (\mu\text{g})}{V} = \frac{1(\text{g})}{V} = 1:V \quad (2.34)$$

și reprezintă volumul maxim de soluție în care se găsește un gram de analit, care mai poate fi, la această valoare a concentrației, determinat sigur cu reactivul respectiv.

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (I.U.P.A.C.) recomandă ca sensibilitatea reacțiilor analitice să se exprime printr-un singur parametru și anume prin *exponentul de diluție, pD*:

$$pD = -\lg D = \lg V \quad (2.35)$$

Sensibilitatea este cu atât mai mare (se pot determina cantități mai mici de substanță) cu cât valoarea exponentului de diluție, pD, este mai mare.

Exemplu de calcul:

a) Ionii de Cl^- și Pb^{2+} se pot determina utilizând reactivii AgNO_3 și, respectiv, K_2CrO_4 , sub formă de AgCl și PbCrO_4 . Limitele de recunoaștere sunt $m = 0,06 \mu\text{g Cl}^-$ și $m = 0,15 \mu\text{g Pb}^{2+}$. Limita de diluție exprimată în unități de volum este, în ambele cazuri $0,03 \text{ cm}^3$.

Limita de diluție exprimată în unități de concentrație se calculează din:

$$D = \frac{m}{v}, \text{ obținându-se valorile } \begin{array}{l} \text{pentru } \text{Cl}^- : D = 2 \mu\text{g cm}^{-3} \\ \text{pentru } \text{Pb}^{2+} : D = 5 \mu\text{g cm}^{-3} \end{array}$$

Din relația (2.33) se calculează V și, conform relațiilor (2.34) și (2.35), limitele de diluție se pot scrie:

$$D = \frac{1}{5 \times 10^5} = 1:(5 \times 10^5) \quad \text{sau} \quad pD = 5,7 \text{ (pentru anionul } \text{Cl}^- \text{)}$$

$$D = \frac{1}{2 \times 10^5} = 1:(2 \times 10^5) \quad \text{sau} \quad pD = 5,3 \text{ (pentru cationul } \text{Pb}^{2+} \text{)}$$

Interpretarea acestui rezultat este: AgNO_3 poate identifica prezența unui gram de

clorură în 500 L soluție, pe când un gram de Pb^{2+} poate fi identificat cu K_2CrO_4 în 200 L soluție sau la concentrația minimă de $2 \mu\text{g Cl}^- \text{cm}^{-3}$, respectiv $5 \mu\text{g Pb}^{2+} \text{cm}^{-3}$.

b) Pentru identificarea ionului NH_4^+ cu reactivul Nessler limita de diluție este $D = 1 : 10^6$, deci un gram de amoniu se mai poate identifica în 10^3 L soluție sau la o concentrație minimă de $1 \mu\text{g cm}^{-3}$.

2.5.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ SENSIBILITATEA REACȚIILOR ANALITICE

Sensibilitatea reacțiilor analitice depinde de o serie de factori, cum sunt natura reactanților, condițiile experimentale, intensitatea proprietății produsului rezultat, tehnica de efectuare practică a reacției, și alții. Toți factorii ce provoacă deplasarea echilibrelor reacțiilor chimice (pH, concentrație, etc.) contribuie și la modificarea sensibilității reacțiilor analitice.

- **Natura reactanților** determină afinitatea acestora și influențează poziția echilibrului chimic al reacției analitice.

De exemplu, pentru determinarea ionului Ag^+ se pot folosi reactivii KCl , KI și K_2CrO_4 . Dintre aceștia cel mai sensibil este KI , deoarece I^- are o afinitate mai mare pentru Ag^+ . Acest fapt este susținut de valorile exponenților de diluție:

$$pD_{\text{KI}} = 6,20 > pD_{\text{KCl}} = 5,70 > pD_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 5,30$$

- **Influența pH-ului.** Scăderea pH-ului soluției determină, în general, creșterea solubilității compușilor greu solubili și micșorarea stabilității combinațiilor complexe, deci un efect negativ asupra sensibilității reacțiilor analitice (vezi secțiunile 4.3.2 și 6.2.2.2.4).

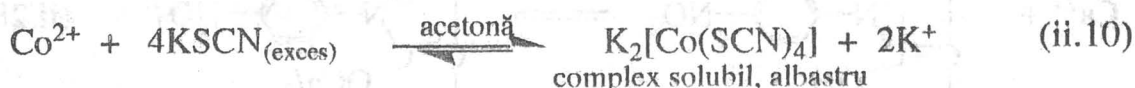
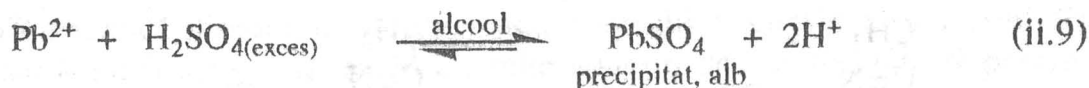
Astfel, identificarea ionilor Ba^{2+} și K^+ cu ajutorul reacțiilor:



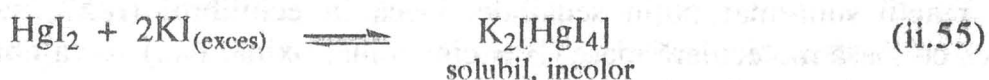
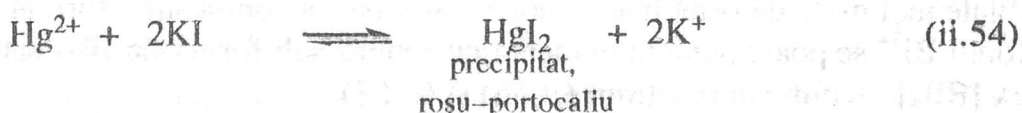
este influențată de concentrația acidului clorhidric. Dacă se neutralizează acidul clorhidric, prima reacție devine mai sensibilă în detrimentul selectivității, iar în cea de-a doua se formează tartratul neutru de potasiu ($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), solubil. Valoarea optimă a pH-ului pentru ca cele două reacții să atingă o sensibilitate maximă se situează în domeniul 4–5.

- **Influența excesului de reactiv.** Excesul de reactiv deplasează echilibrul chimic spre dreapta și, în general crește sensibilitatea reacției analitice.

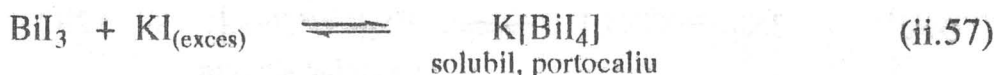
Un exemplu îl constituie influența pozitivă a excesului de reactiv asupra identificării ionilor Pb^{2+} și Co^{2+} cu H_2SO_4 , respectiv cu KSCN :



În unele situații, chiar dacă excesul de reactiv deplasează echilibrul spre dreapta, sensibilitatea reacției analitice scade. Este cazul ionului comun complexant:



Același efect se constată și în cazul reacțiilor:



- **Modificarea constantei dielectrice a mediului de reacție.** La adăugarea în mediul de reacție a unui solvent, miscibil cu apa și cu o constantă dielectrică mai mică, constanta dielectrică a mediului se va micșora. Conform cu relația ce descrie forța de atracție între particule încărcate electric:

$$F = - \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}$$

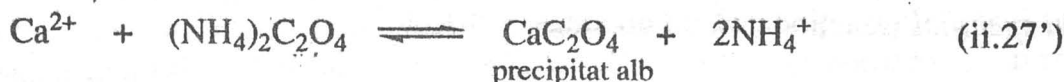
atracția între ionii ce formează compusul crește, acesta devine mai stabil, iar echilibrul este deplasat spre dreapta.

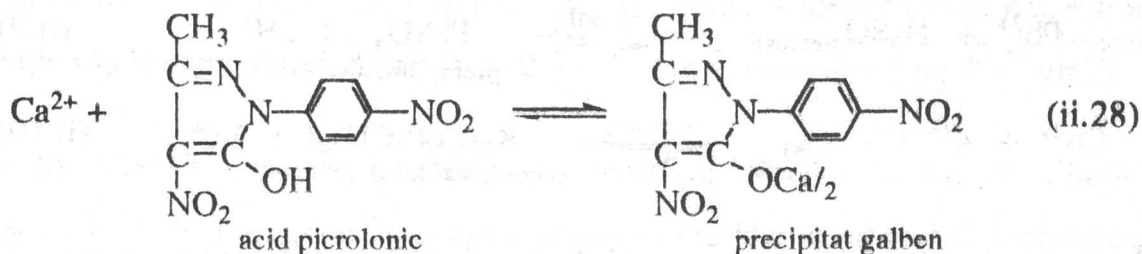
Reacțiile de identificare ale ionilor Pb^{2+} și Co^{2+} cu H_2SO_4 și KSCN , (ii.9) și (ii.10), devin și mai sensibile dacă în mediul de reacție se adaugă alcool și, respectiv, acetona.

- **Intensitatea proprietății compusului rezultat din reacția analitică.** Acesta este un factor important în determinarea sensibilității reacțiilor analitice.

De exemplu, ionul Cu^{2+} formează un complex stabil cu amoniacul, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, intens colorat în albastru, spre deosebire de complexul $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, care este slab colorat în albastru. Deci amoniacul este un reactiv mai sensibil pentru ionul Cu^{2+} decât pentru ionul Ni^{2+} .

Ionul Ca^{2+} se poate determina prin precipitare cu oxalat de amoniu sau cu acid picrolonic:





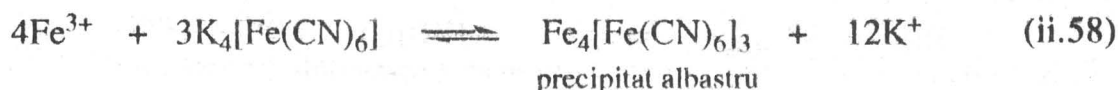
Ambii produși sunt greu solubili, dar reacția ionului de Ca^{2+} cu acidul picrolonic are o sensibilitate mai mare datorită masei moleculare mari a compusului format.

Ionul Bi^{3+} se poate pune în evidență cu iodură sub formă de BiI_3 sau sub formă de complex $[\text{BiI}_4]^-$, conform reacțiilor (ii.56) și (ii.57).

Aceste reacții sunt mai puțin sensibile. Dacă în echilibrul (ii.57) se adaugă o bază organică cu masă moleculară mare (B = cinconină, oxină, etc.) se va obține un precipitat voluminos, de tipul $[\text{BiI}_4]^- \text{B}^+$, și sensibilitatea reacției crește.

- **Tehnica de efectuare a reacției analitice** influențează sensibilitatea în special atunci când proprietatea măsurabilă a compusului rezultat este determinată instrumental.

Un exemplu este cazul determinării ionului Fe^{3+} cu ferocianură de potasiu:



Exponenții de diluție ai reacției efectuate pe hârtia de filtru, în eprubetă și pe lamela de microscop cresc în această ordine: $\text{pD}_{\text{hr}} = 5,6 < \text{pD}_{\text{ep}} = 6,0 < \text{pD}_{\text{lm}} = 6,7$.

- **Concentrarea soluțiilor.** În cazul soluțiilor foarte diluate, cantitatea de analit fiind atât de mică încât nu poate fi pusă în evidență cu nici un reactiv, se recomandă concentrarea soluției de analizat prin diferite metode ca: evaporare, coprecipitare, extracție cu solvenți, schimb ionic, etc.

2.6. SELECTIVITATEA REACȚIILOR ȘI REACTIVILOR ANALITICI

2.6.1 DEFINIREA SELECTIVITĂȚII

Selectivitatea este una dintre cele mai importante caracteristici ale reactivilor și reacțiilor analitice. Ea reprezintă capacitatea unui reactiv de a reacționa cu un număr restrâns de substanțe aflate într-un amestec multicomponent. Selectivitatea este cu atât mai mare cu cât numărul de analiți puși în evidență cu acel reactiv (reacție) este mai mic și devine maximă atunci când reactivul reacționează cu un singur analit. Pe baza selectivității lor, reactivii analitici au fost clasificați în **reactivi de grupă** (reacționează cu o grupă mare de ioni), **reactivi selectivi** (reacționează cu un număr restrâns de ioni) și **reactivi specifici** (reacționează cu un singur ion).

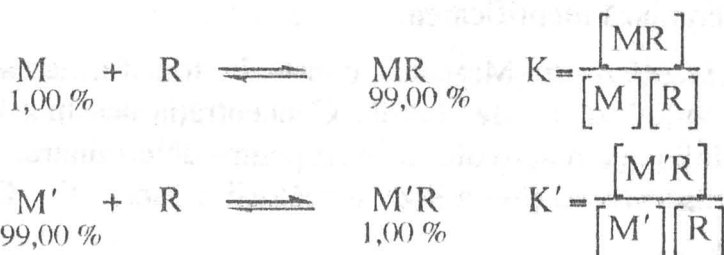
Chimia analitică dispune de puțini reactivi specifici, cum este reactivul Nessler, utilizat pentru identificarea NH_4^+ și, în anumite condiții de reacție, KSCN pentru ionul Fe^{3+} , dimetilgloxima pentru ionul Ni^{2+} .

2.6.2. FACTORII CE INFLUENȚEAZĂ SELECTIVITATEA REACȚIILOR ANALITICE

Factorii mai importanți care pot influența selectivitatea reactivilor (reacțiilor) analitici sunt: afinitatea chimică a reactivului, intensitatea proprietății produsului rezultat, condițiile de lucru și tehnica experimentală utilizată.

- **Afinitatea chimică a reactivului** este un factor primar ce influențează selectivitatea unui reactiv. Ea trebuie să fie mare pentru anumiți ioni și redusă pentru alții, sau constantele de echilibru ale reacțiilor cu componenții probei trebuie să fie diferite.

Exemplu de calcul: O substanță M se poate determina, în prezența altei substanțe M', cu reactivul R numai dacă raportul constantelor de echilibru ale reacțiilor:



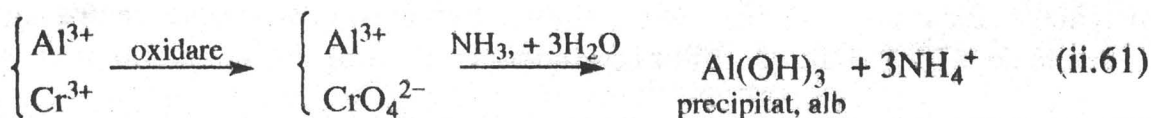
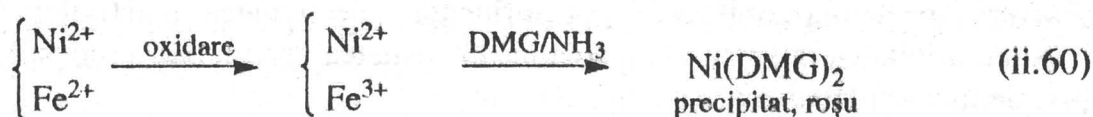
este: $\frac{K}{K'} = \frac{[\text{MR}][\text{M}']}{[\text{M}'\text{R}][\text{M}]} \geq 10^4$ la o conversie a substanței M în produsul MR de 99,00 %, iar a substanței M' în M'R de numai 1,00 %.

- **Intensitatea proprietății detectabile a produșilor de reacție** este, ca importanță, al doilea factor ce condiționează selectivitatea. Dacă un reactiv, ca în exemplul de calcul anterior, reacționează cu doi compuși M și M', proprietățile produșilor MR și M'R trebuie să difere foarte mult.

De exemplu ionul Fe^{3+} se poate identifica în prezența ionului Hg^{2+} cu KSCN, deși ambii ioni reacționează cu acest reactiv, formând complecși stabili. Complexul $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ este colorat în roșu, în timp ce $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ este incolor. De asemenea, ionul Cu^{2+} se poate determina cu NH_3 în prezența ionilor Cd^{2+} și Zn^{2+} , cu toate că toți trei formează aminer solubile (amoniacați) stabili. Spre deosebire de amoniacații de cadmiu și zinc, cel de cupru este intens colorat în albastru.

- **Starea de oxidare a ionilor interferenți.** Punerea în evidență a ionului Co^{2+} în prezența ionului Fe^{3+} cu KSCN, a ionului Ni^{2+} în prezența ionului Fe^{2+} cu dimetilgloximă (DMG) sau a ionului Al^{3+} în prezența ionului Cr^{3+} cu NH_3 , se realizează numai după

reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} , oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} și, respectiv, oxidarea Cr^{3+} la CrO_4^{2-} , conform reacțiilor:

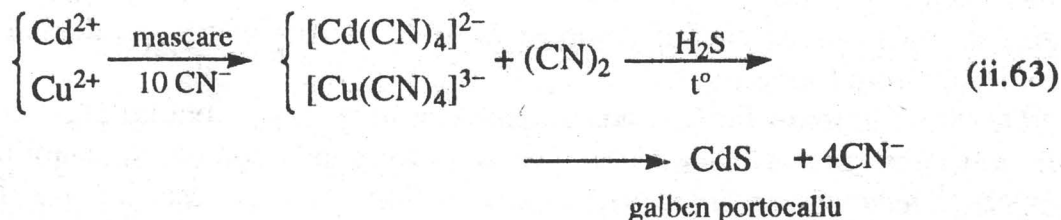


Ionii de Fe^{2+} , Fe^{3+} și CrO_4^{2-} rezultați nu reacționează cu KSCN, DMG și respectiv cu NH_3 și deci nu mai deranjează identificarea.

- **Mascarea ionilor interferenți.** Mascarea constă în transformarea ionului interferent într-o combinație complexă foarte stabilă. Concentrația acestuia, devine foarte mică, sub limita de sensibilitate a reactivului utilizat pentru determinare.

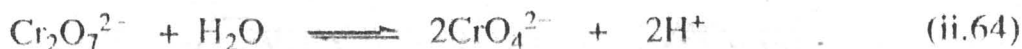
Ca agenți de mascare se pot utiliza următorii liganzi: F^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, EDTA, etc.

Mascarea se utilizează, de exemplu, la determinarea ionului Co^{2+} în prezența ionului Fe^{3+} cu KSCN sau a ionului Cd^{2+} în prezența ionului Cu^{2+} cu H_2S . În aceste situații ionul Fe^{3+} se maschează cu F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sau EDTA, iar Cu^{2+} cu KCN:



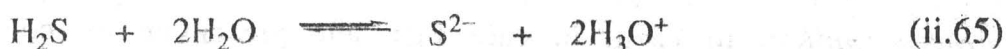
- **Modificarea pH-ului mediului de reacție.** Concentrația protonilor, H^+ , influențează considerabil echilibrele chimice, solubilitatea compușilor greu solubili sau stabilitatea combinațiilor complexe. Toate acestea se reflectă asupra selectivității reactivilor și reacțiilor analitice.

Echilibrul:



este utilizat la determinarea ionului Ba^{2+} în prezența ionilor Sr^{2+} și Ca^{2+} numai în mediu acid (soluție tampon $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$), când echilibrul este deplasat puțin spre dreapta. În aceste condiții concentrația ionilor CrO_4^{2-} este suficientă pentru precipitarea bariului sub formă de BaCrO_4 , dar insuficientă pentru precipitarea cromatului de stronțiu. La un $\text{pH} > 6$, echilibrul se va deplasa mai mult spre dreapta, crescând astfel concentrația anionilor cromat, condițiile de reacție devenind favorabile și pentru precipitarea Sr^{2+} sub formă de SrCrO_4 .

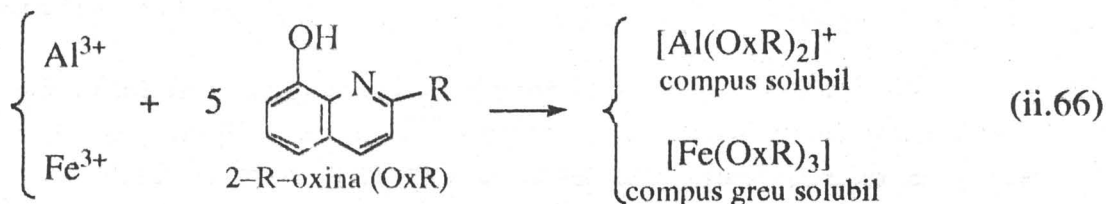
De asemenea, echilibrul:



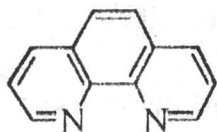
folosit pentru determinarea ionilor sub formă de sulfuri, devine mai selectiv dacă se lucrează la anumite valori ale pH -ului. Astfel, la $\text{pH} < 1$, echilibrul de disociere a H_2S este deplasat mult spre stânga, concentrația ionilor S^{2-} din soluție fiind suficientă numai pentru precipitarea cationilor din grupa a-IV-a analitică și insuficientă pentru precipitarea cationilor din grupa a-III-a analitică.

- **Împiedicarea sterică** este o altă posibilitate de mărire a selectivității unor reactivi. Ionii metalici formează combinații complexe cu numere de coordinație ce depind de concentrația de ligand, dar și de raportul razelor ion metalic-ligand. Împiedicarea sterică este legată, în special, de mărimea moleculelor reactivilor organici și de raza ionului metalic.

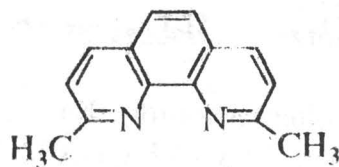
Un exemplu în acest sens îl constituie reacțiile ionilor Al^{3+} și Fe^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}} < r_{\text{Fe}^{3+}}$) cu oxina (Ox) în care se formează combinații complexe interne de tipul $[\text{M}(\text{Ox})_3]$, care sunt precipitate greu solubile în apă. Creșterea selectivității reactivului se poate realiza prin substituirea protonului din poziția 2 (adiacentă grupării reactive) cu radicalul metil sau fenil (grupări analitice activante). Ionul Al^{3+} , având raza ionică mai mică, poate accepta în sfera de coordinare numai două molecule de reactiv cu care formează complexul solubil $[\text{Al}(\text{OxR})_2]^+$. Ionul Fe^{3+} coordonează, însă, trei molecule de reactiv, în urma reacției rezultând un compus greu solubil.



Un efect asemănător are loc și în cazul punerii în evidență a ionilor Fe^{2+} și Cu^{2+} cu o-fenantrolină și cu neocuproină (2,9-dimetil-o-fenantrolina):



o-fenantrolina



neocuproina

Ionul Fe^{2+} reacționează cu o-fenantrolina, formând un compus colorat în roșu, de tipul $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$, iar cu derivatul metilat al o-fenantrolinei (neocuproina) obținându-se un compus incolor, $[\text{Fe}(\text{neocup})_2]^{2+}$. În schimb, ionul Cu^{2+} formează cu neocuprina, în prezența reducătorilor, un complex, $[\text{Cu}(\text{neocup})_2]^+$ colorat în galben. Se poate astfel identifica Cu^{2+} în prezența ionilor de Fe^{2+} .

- **Separarea ionilor.** În cazul în care metodele prezentate nu conduc la rezultate satisfăcătoare, se recurge la separarea ionilor din matricea probei până la faza în care ei se pot determina. Separarea se poate face prin diferite procedee ca precipitare-dizolvare selectivă (vezi schemele de separare ale ionilor pe grupe și în cadrul grupelor analitice), extracție cu solvenți, schimb ionic și tehnici cromatografice clasice sau speciale.

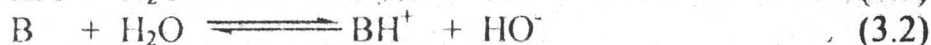
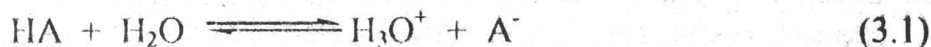
3. ECHILIBRE CU SCHIMB DE PROTONI

3.1. TEORII ASUPRA ACIZILOR ȘI BAZELOR

Unul din caracterele analitice ale substanțelor folosit atât la identificarea cât și la dozarea lor îl constituie caracterul acido-bazic. Acest caracter a fost interpretat în decursul dezvoltării chimiei în acord cu evoluția noțiunilor de acid și bază.

3.1.1. TEORIA ARRHENIUS

Cea mai importantă contribuție la elaborarea teoriei acid-bază a fost adusă de către Arrhenius în 1887 care a formulat **teoria ionică** a acizilor și bazelor. Acestea sunt substanțe ionizabile, acizii eliberând în soluții apoase ioni de hidrogen și anioni, iar bazele anioni hidroxil și cationi:



totodată se definește și procesul de neutralizare ca fiind reacția de combinare a ionilor H^+ ai unui acid cu ionii HO^- ai unei baze cu formarea de molecule nedisociate de apă, rămânând în soluție ionii unei sări.

Această teorie este restrictivă, ea se referă numai la solventul-apă.

În conceptul teoriei ionice, acizii și bazele au fost clasificate după următoarele criterii:

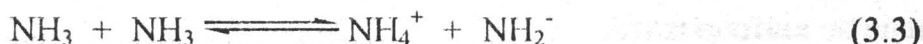
- după gradul de disociere în: acizi tari, slabi și de tărie mijlocie;
- după numărul de ioni de hidrogen (respectiv OH) ionizabili în: acizi (baze) monobazici (monoacide), dibazici (diacide) și polibazici (poliacide);
- după compoziție în: hidracizi și oxoacizi.

3.1.2. TEORIA SOLVENTULUI

În 1905, Franklin a încercat să includă solventul în teoria acid-bază.

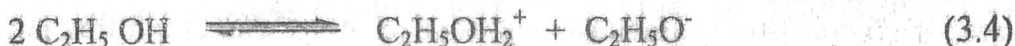
În definiția propusă de el, un acid este un solut care eliberează un cation caracteristic solventului, iar o bază este un solut care eliberează un anion caracteristic solventului.

Ideea de bază o reprezintă autoionizarea solventului. Ilustrând acest fapt, amoniacul lichid ionizează conform reacției:



Așadar, NH_4Cl și NaNH_2 sunt săruri acide și respectiv bazice în amoniac lichid, deoarece furnizează speciile NH_4^+ și NH_2^- . NH_4Cl este un acid tare în amoniac lichid (similar HCl în apă: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), iar NaNH_2 este o bază tare în amoniac. Ambii compuși ionizează și dau cationul respectiv anionul solventului.

Etanolul ionizează conform echilibrului:



Astfel, NaOC_2H_5 este o bază tare în acest solvent.

3.1.3. TEORIA BRÖNSTED-LOWRY

În 1923 Brönsted și Lowry în noua teorie nu țin seama de solvent și nici de sarcina compusului.

În această teorie, cunoscută sub numele de **teoria protonică sau protolitică**, acizii sunt definiți ca substanțe susceptibile de a elibera unul sau mai mulți protoni, iar bazele ca substanțe care pot juca rolul de acceptori de protoni.



Acidul și baza între care se stabilește o astfel de legătură se numesc conjugate, iar sistemul se numește **sistem simplu conjugat acid-bază**. Dacă acidul este destul de puternic pentru ca disocierea protonică să fie accentuată, baza conjugată este slabă, deoarece ea nu captează protoni decât în proporție mică.

Astfel, apa în echilibrul

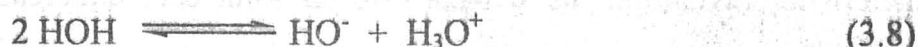


joacă rolul de acid, iar molecula de apă prin acceptarea protonului



joacă rolul de bază.

Ținând seama de caracterul dublu de acid și de bază al apei, echilibrele de mai sus pot fi însumate:

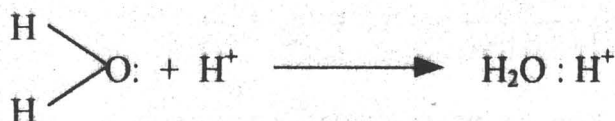
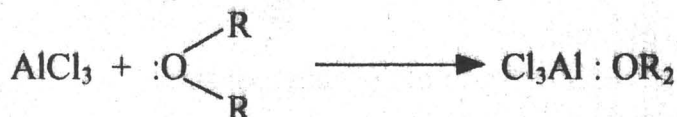
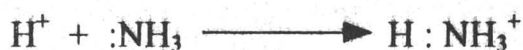


Reacția globală (3.8.) de la stânga la dreapta poartă numele de reacție de **dismutație acid-bază sau autoprotoliză**. Reacția inversă, adică de la dreapta la stânga se numește reacție de **amfoterizare**.

3.1.4. TEORIA LEWIS

Teoria electronică elaborată în 1923 de G.N. Lewis consideră acidul o substanță capabilă să accepte o pereche de electroni, iar o bază este aceea care poate să cedeze o pereche de electroni.

Exemple de reacții acid-bază conform teoriei lui Lewis:



Clorura de aluminiu este un acid, iar eterul o bază.

Importanța acestei teorii constă în faptul că teoria acid-bază poate fi extinsă în cazul multor reacții organice și anorganice, în care nu este implicat nici un proton.

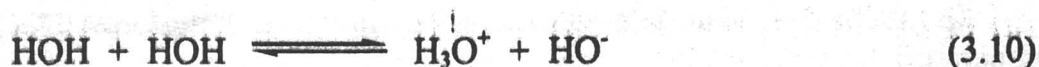
Deoarece în continuare ne vom referi la soluții apoase și acizi și baze de natură anorganică, conceptele elaborate de Arrhenius și Brønsted-Lowry sunt cele mai utile.

3.2. PRODUSUL IONIC AL APEI

Datorită structurii moleculare și asocierii moleculare, apa este un electrolit foarte slab, care disociază într-o proporție foarte redusă în ioni responsabili de conductibilitatea ei.



care sunt hidratați, îndeosebi ionii de hidrogen. din acest motiv, este mai corect să scriem echilibrul de ionizare sub forma:



Constanta echilibrului de disociere este dată de expresia:

$$K_w^0 = \frac{a_{H_3O^+} + a_{HO^-}}{a_{H_2O}^2} \quad (3.11)$$

unde K_w^0 este constanta termodinamică de autoprotoliză. Întrucât gradul de disociere al apei este foarte mic (la 25°C $\alpha = 1,24 \cdot 10^{-9}$), în apa pură sau în soluție diluată activitățile se pot substitui prin concentrațiile molare, obținându-se:

$$K = \frac{[H^+][H_3O^+]}{[H_2O]^2} \quad (3.12)$$

unde K este constanta de ionizare a apei.

Concentrația apei $[H_2O]$ poate fi considerată practic constantă și este egală cu:

$$\frac{1000 \text{ d}}{18,0154} = \frac{1000 \text{ g/l}}{18,0154} = 55,5 \text{ moli l}^{-1}$$

(fără a greși se poate considera că volumul de 1000 ml de apă cântărește la temperatura de 22°C, 1000 g)

Deoarece concentrația moleculelor de apă nedisociate practic nu se modifică, concentrația ei se consideră constantă, ceea ce permite să se scrie:

$$K_{H_2O}^0 \cdot a_{H_2O}^2 = K_{H_2O} [H_2O]^2 = [H_3O^+][HO^-] \quad (3.13)$$

$$K_{H_2O} \cdot [H_2O]^2 = K_w \quad (3.14)$$

$$\boxed{K_w = [H_3O^+] \cdot [HO^-]} \quad (3.15)$$

Produsul $[HO^-][H_3O^+]$ este constant la o temperatură dată. Acest produs, notat cu K_w se numește produs ionic al apei (constantă de autoprotoliză) și este produsul activităților (concentrațiilor) ionilor de hidrogen și hidroxil în apă pură pentru o temperatură care este constantă.

La temperatura de 22°C valoarea produsului ionic al apei este:

$$K_w = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad (3.16)$$

Întrucât reacția de disociere a apei este endotermă, prin creșterea temperaturii echilibrul de disociere al apei este deplasat spre dreapta, crescând concentrația în cei doi ioni.

În tabelul 3.1. sunt date valorile constantei de autoprotoliză (K_w) a apei la diferite temperaturi.

Tabelul 3.1. Valorile constantei de autoprotoliză K_w a apei la diferite temperaturi.

$t^{\circ}\text{C}$	K_w
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$
20	$0,86 \cdot 10^{-14}$
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$
30	$1,89 \cdot 10^{-14}$
40	$3,80 \cdot 10^{-14}$
50	$6,30 \cdot 10^{-14}$
60	$12,60 \cdot 10^{-14}$
70	$21,10 \cdot 10^{-14}$
80	$34,00 \cdot 10^{-14}$
90	$52,00 \cdot 10^{-14}$
100	$74,00 \cdot 10^{-14}$

Din reacția de disociere (3.9) se vede că apa, lipsită de substanțe străine dă un număr egal de ioni de hidrogen și ioni hidroxil, adică:

$$[\text{H}^+] = [\text{HO}^-] \quad (3.17)$$

De unde:

$$[\text{H}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (3.18)$$

Soluțiile care cuprind în concentrații egale ionii de hidrogen și ionii hidroxil, se numesc **neutre**.

Produsul ionic al apei permite să se găsească pentru o soluție apoasă oarecare, concentrația în ioni de hidrogen, cunoscând concentrația în ioni de hidroxil, sau invers:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} \quad [\text{HO}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (3.19)$$

Dacă în soluția neutră se adaugă acid, ionii de hidrogen ai acidului se combină cu ionii de hidroxil ai apei, formând molecule de apă puțin disociate. În felul acesta $[\text{H}^+]$ crește și $[\text{HO}^-]$ scade.

Adăugarea alcaliilor într-un lichid neutru face ca ionii de HO^- ai bazei să se combine cu ionii de H^+ ai apei și să formeze molecule puțin disociabile de apă. În felul acesta scade $[\text{H}_3\text{O}^+]$ și crește $[\text{HO}^-]$.

Funcție de valorile $[H_3O^+]$ și $[HO^-]$ se poate exprima reacția unei soluții apoase. Dacă $[H_3O^+] > [HO^-]$ soluția este acidă, dacă $[H_3O^+] < [HO^-]$ soluția este bazică și cu atât mai bazică cu cât $[H_3O^+]$ este mai mică decât 10^{-7} ioni g/l.

Exprimarea reacției soluțiilor prin concentrațiile ionilor H_3O^+ și HO^- nu este practică, mai ales când se urmărește reprezentarea grafică. De aceea S. Sørensen (1909) a propus pentru aprecierea reacției soluțiilor să se înlocuiască concentrația acestor ioni prin logaritmul zecimal cu semn schimbat. Astfel:

$$pH = -\lg[H_3O^+] = \lg \frac{1}{[H_3O^+]} \quad (3.20)$$

Deci, pH-ul (indice de hidrogen) reprezintă logaritmul zecimal cu semn schimbat (cologaritmul) al concentrației ionilor de hidrogen.

Definirea pH se face funcție de activitatea ionilor de hidrogen. Pentru a se face distincția dintre două feluri de exprimări, pH funcție de activitate se notează cu p_aH :

$$p_aH = -\lg a_{H_3O^+} = -\lg[H_3O^+] \cdot f_{H_3O^+} = pH - \lg f_{H_3O^+} \quad (3.21)$$

Se constată că pH-ul exprimat prin activitatea ionilor H_3O^+ este mai mare decât cel exprimat prin concentrația ionilor H_3O^+ și cu atât mai ridicat cu cât tăria ionică a soluției este mai mare.

În mod asemănător pentru exprimarea bazicității unei soluții se folosește logaritmul zecimal cu semn schimbat al ionilor HO^- sau al activității ionilor HO^- , indice de hidroxil sau pOH:

$$pOH = -\lg[HO^-]$$

și

$$p_aOH = -\lg a_{HO^-} = -\lg[HO^-] \cdot f_{HO^-} = pOH - \lg f_{HO^-} \quad (3.22)$$

Corelarea pH cu pOH se face pornind de la relația produsului ionic al apei, din care prin logaritmare și schimbarea semnului se obține:

$$pK_w = pH + pOH \quad (3.23)$$

la 25°C

$$14 = pH + pOH \quad (3.24)$$

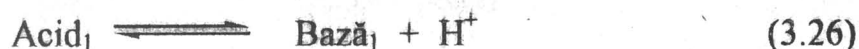
Atunci când se cunoaște valoarea pH-ului se poate determina concentrația ionilor de hidrogen:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (3.25)$$

3.3. REACȚII ÎNTRE ACIZI ȘI BAZE

Protonii liberi nu pot exista în soluție. pentru ca un acid să poată ceda unul sau mai mulți protoni, va trebui să existe o substanță cu proprietăți bazice capabilă să-i fixeze.

Se admite că acidul Acid_1 va disocia în baza Bază_1 și H^+ conform echilibrului:



Și deci protonul H^+ va fi fixat de o bază, Bază_2 după reacția:

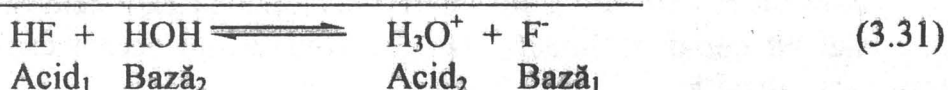
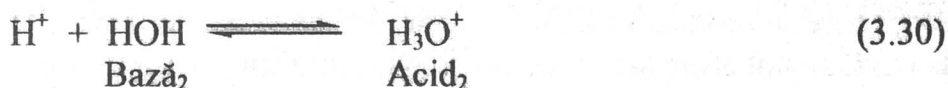
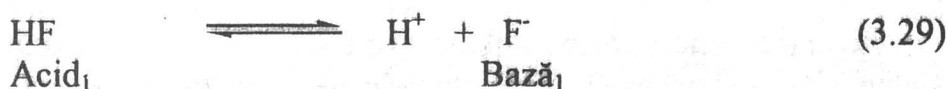


Ținând seama că echilibrele de mai sus nu pot avea loc independent, se poate scrie și echilibrul global la care participă cele două sisteme:

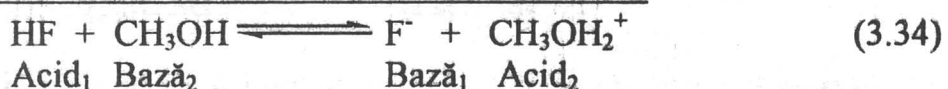
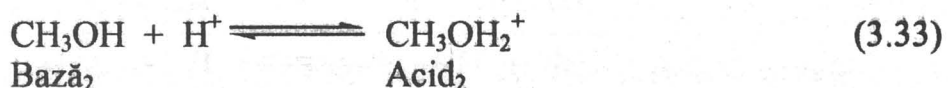
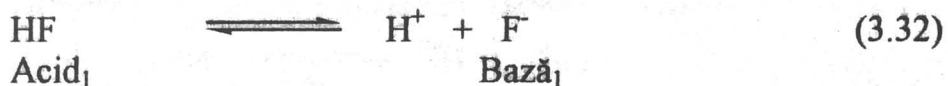


Rolul Bazei₂ poate fi jucat în unele echilibre de dizolvantului propriu-zis.

Presupunându-se dizolvarea acidului fluorhidric în apă, echilibrele care se stabilesc între moleculele de apă și cele de acid se pot scrie:

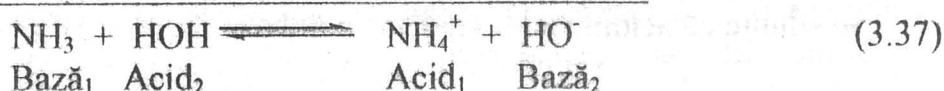
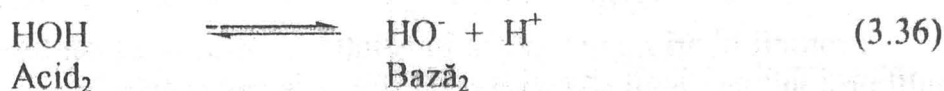
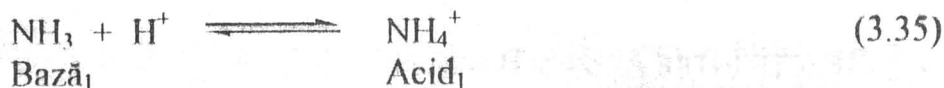


Dacă în locul apei se folosește ca dizolvant alcoolul metilic, echilibrele acido-bazice în acest caz se pot scrie:



Echilibrele acido-bazice se pot produce în mod asemănător și între o bază și moleculele apei.

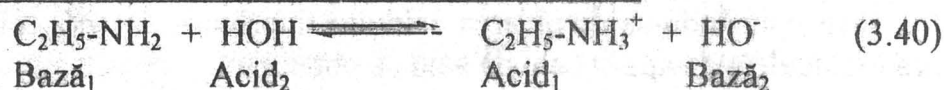
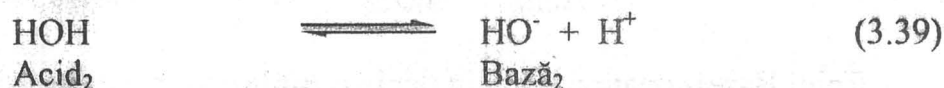
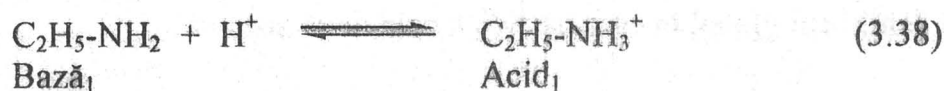
Astfel, la dizolvarea amoniacului în apă se produc echilibrele:



Soluția de amoniac astfel obținută va avea un caracter bazic, deoarece la concentrația de $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ ioni HO^- , rezultată la disocierea apei pure se mai adaugă o anumită cantitate de ioni HO^- formați conform echilibrului global (3.37).

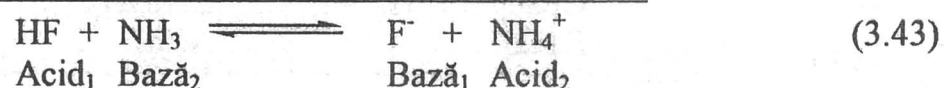
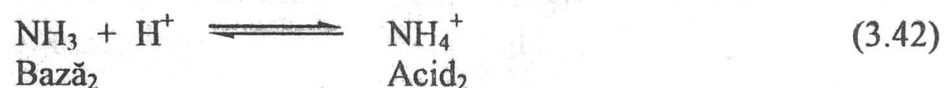
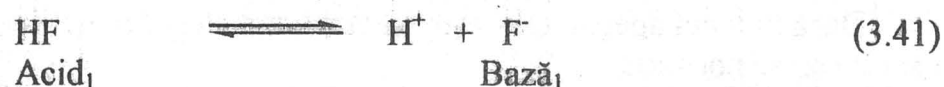
Între moleculele aminelor și moleculele de apă se produc echilibre asemănătoare:

De exemplu, procesul de dizolvare al etilaminei are loc conform echilibrelor:



Reacțiile acido-bazice trebuie să fie înțelese deci ca reacții ce se produc între două sisteme simple acid-bază. În exemplele pe care le-am prezentat au fost considerate ca reacții care se produc între un cuplu acid-bază și un cuplu acid-bază al solventului propriu-zis (apă, alcool etilic sau orice dizolvant protolitic).

În cazul în care se va considera interacțiunea unui acid al unui cuplu acid-bază₁ și baza unui alt cuplu acid-bază₂, fără ca vreunul din aceste cupluri să fie al solventului propriu-zis, rezultă:



Această reacție de schimbare a protonului între un acid și o bază este o reacție de neutralizare.

3.4. TĂRIA ACIZILOR ȘI BAZELOR ÎN SOLUȚIE APOASĂ

În conformitate cu conceptul Brönsted-Lowry, tăria unui acid sau a unei baze este determinată de capacitatea de a dona, respectiv de a primi un proton.

Se va considera echilibrul acid-bază între un cuplu acid-bază₁ și un alt cuplu acid-bază₂:



Este cunoscut faptul că un acid puternic are o bază conjugată mai slabă și invers, baza puternică are un acid conjugat mai slab.

Admițând că echilibrul de mai sus se realizează între un Acid₁ și apă, în urma dizolvării se poate scrie:



Aplicând legea acțiunii maselor echilibrului (3.45) se obține expresia:

$$K = \frac{[\text{Bază}_1] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acid}_1] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.46)$$

în care K este constanta de echilibru. Deoarece concentrația apei este în mare exces față de concentrația celorlalte specii [H₂O] poate fi considerată constantă și în aceste condiții se poate scrie:

$$K_a = \frac{[\text{Bază}_1] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acid}]} \quad (3.47)$$

în care K_a se numește **constantă de aciditate** a cuplului acid-bază considerat.

În mod asemănător, la dizolvarea în apă a bazei se stabilește echilibrul:



Dacă se aplică și acestui echilibru legea acțiunii maselor se definește **constantă de bazicitate** K_b a cuplului acid-bază:

$$K_b = \frac{[\text{Acid}_1] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{Bază}_1]} \quad (3.49)$$

Dacă în relația constantei de bazicitate se înlocuiește concentrația ionului de hidroxil în funcție de produsul ionic al apei se obține:

$$K_b = \frac{[\text{Acid}] \cdot K_w}{[\text{Baza}_1] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3.50)$$

Dacă se ține seama de valoarea constantei de aciditate observăm că relația (3.50) devine:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad (3.51)$$

sau

$$\boxed{K_a \cdot K_b = K_w} \quad (3.52)$$

Relația (3.52) arată dependența dintre constanta de aciditate și constanta de bazicitate a unui cuplu acid-bază. La temperatura de 25°C se poate scrie:

$$\boxed{K_a \cdot K_b = 10^{-14}} \quad (3.53)$$

ceea ce înseamnă că produsul dintre constanta de bazicitate și constanta de aciditate are o valoare constantă care corespunde produsului ionic al apei.

În cazul în care exprimăm constantele prin cologaritmii lor: $pK_a = -\lg K_a$ și $pK_b = -\lg K_b$ se obține:

$$pK_a + pK_b = 14 \quad (3.54)$$

Conform acestei relații, dacă este dată una din constante, implicit se cunoaște și cealaltă constantă a acestui cuplu.

Exemplu de calcul. Constanta de aciditate a acidului acetic este $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ la 25°C, iar K_b pentru ionul acetat este:

$$K_b = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ sau } pK_a = 4,8 \text{ și } pK_b = 9,2.$$

Pentru acidul diprotic H_2A se obțin corelații asemănătoare pentru acizii și bazele conjugate:

$$K_{a_1} \cdot K_{b_2} = K_w \quad (3.55)$$

$$K_{a_2} \cdot K_{b_1} = K_w \quad (3.56)$$

Iar în cazul acizilor triprotici:

$$K_{a_1} \cdot K_{b_3} = K_w \quad (3.57)$$

$$K_{a_2} \cdot K_{b_2} = K_w \quad (3.58)$$

$$K_{a_3} \cdot K_{b_1} = K_w \quad (3.59)$$

Pe baza constantelor de aciditate sau de bazicitate se poate aprecia tăria acizilor și a bazelor. Astfel, un acid este cu atât mai tare cu cât echilibrul este deplasat spre dreapta, ceea ce corespunde unei valori mari a lui K_a , respectiv unei valori mai mici a lui pK_a .

O bază este cu atât mai tare cu cât va fixa mai ușor protonul; aceasta înseamnă că va avea o constantă de bazicitate K_b mare sau pK_b mic.

Tăria unui acid, respectiv a unei baze constă în cantitatea de ioni H_3O^+ sau HO^- care se formează la dizolvarea acidului sau bazei considerate.

În tabelul 3.2. sunt redată constantele de aciditate și respectiv pK_a ale câtorva cupluri acid-bază, în ordinea crescătoare a acidității.

Tabelul 3.2. Constantele de aciditate, respectiv pK_a -urile pentru câteva cupluri - acid-bază la 25°C.

Formula acidului	Formula bazei conjugate	K_a	pK_a	pK_b
H_2O	HO^-	10^{-14}	14	0
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$6,31 \cdot 10^{-11}$	10,2	3,8
NH_4^+	NH_3	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	4,8
HCN	CN^-	$7,95 \cdot 10^{-10}$	9,1	4,9
H_2S	HS^-	$7,95 \cdot 10^{-8}$	7,1	6,9
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,59 \cdot 10^{-5}$	4,8	9,2
$HCOOH$	$HCOO^-$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	3,7	10,3
HNO_2	NO_2^-	$3,98 \cdot 10^{-4}$	3,4	10,6
HF	F^-	$6,31 \cdot 10^{-4}$	3,2	10,8
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,26 \cdot 10^{-2}$	1,2	12,8
H_3O^+	H_2O	1	0	14

Un acid din tabelul 3.2. reacționează asupra oricărei baze situate deasupra lui. De exemplu, acidul fluorhidric reacționează asupra amoniacului și formează acidul conjugat al acestuia, care este ionul NH_4^+ :



Echilibrul este puternic deplasat spre dreapta, deoarece HF este un acid mai tare ($pK_a=3,2$) decât acidul NH_4^+ ($pK_a=9,2$).

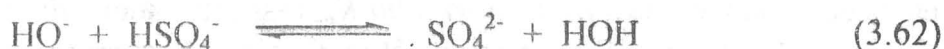
O bază poate reacționa asupra tuturor acizilor situați în tabel dedesubtul ei. De exemplu, anionul HS^- reacționează asupra acidului HNO_2 formând acidul H_2S și anionul NO_2^- , care este o bază:



Echilibrul este deplasat spre dreapta, deoarece baza HS^- este mai tare decât baza NO_2^- .

Din tabelul 5 se observă că apa este un acid foarte slab, $K_a=10^{-14}$, baza sa conjugată HO^- fiind foarte tare ($K_b=1$, $\text{p}K_b=0$).

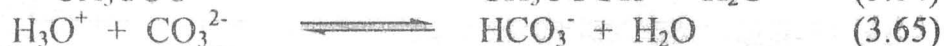
Baza HO^- reacționează cu toți acizii situați dedesubtul ei, formând bazele conjugate, spre exemplu:



Apa are caracter amfoter; poate juca rol și de bază conform echilibrului:



Acidul conjugat H_3O^+ este un acid tare ($K_a=1$, $\text{p}K_a=0$). Acidul H_3O^+ reacționează cu toate bazele din tabelul 5 punând în libertate acizii lor conjugăți, conform echilibrelor:



Practic, există acizi mai tari decât H_3O^+ , care cedează cantitativ protonii lor moleculelor de apă, pentru a forma ionul H_3O^+ . Acizi mai tari decât H_3O^+ nu pot exista în soluție apoasă și se transformă în baza lor conjugată conform echilibrului:

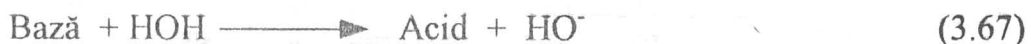


care este deplasat spre dreapta.

Acizii mai tari decât H_3O^+ se numesc **acizi tari**; dintre aceștia exemplificăm: HClO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 .

Bazele conjugate: Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- sunt foarte slabe, fiind considerate neutre din punct de vedere al acidității și bazicității.

În mod similar există baze mai tari decât HO^- ; acestea fixează cantitativ protonul de la apă, care joacă rolul unui acid:



Echilibrul de mai sus este complet deplasat spre dreapta.

Bazele care nu pot exista în soluție apoasă, deoarece se transformă cantitativ în acizii conjugăți se numesc **baze tari**. Astfel de baze sunt: NaOH , KOH care în contact cu apa conduc la echilibre de tipul:



Ionii Na^+ , K^+ hidratați sunt neutri din punct de vedere al acidității. Concentrațiile ionilor H_3O^+ și HO^- rezultați în urma echilibrelor de dizolvare a acizilor și bazelor tari sunt egale cu concentrația inițială a acidului, respectiv a bazei tari dizolvate.

3.5. RELAȚIA LUI HENDERSON - HASSELBACH

Se consideră un cuplu acid-bază oarecare:



pentru care se scrie constanta de aciditate corespunzătoare:

$$K_a = \frac{[\text{Baza}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acid}]} \quad (3.70)$$

prin cologaritmare devine:

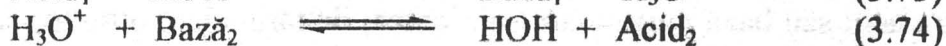
$$\text{p}K_a = \text{pH} - \lg \frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]} \quad (3.71)$$

sau

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]} \quad (3.72)$$

Relația (3.72) reprezintă relația lui Henderson-Hasselbach și stabilește o corelație directă între pH-ul unei soluții de acid, constanta sa de aciditate și raportul dintre concentrația bazei sale conjugate în condiții de echilibru.

Dacă într-o soluție apoasă sunt prezente două cupluri acid-bază, între acestea se vor produce următoarele echilibre:



Pentru echilibrele (3.73) și (3.74) se poate scrie:

$$\text{pH}_1 = \text{p}K_{a_1} + \lg \frac{[\text{Baza}_1]}{[\text{Acid}_1]} \quad (3.76)$$

și

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_{a_2} + \lg \frac{[\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_2]} \quad (3.77)$$

Atunci când echilibrele (3.73) și (3.74) se petrec în același sistem, la echilibru, avem: $\text{pH}_1 = \text{pH}_2 = \text{pH}$ -ul soluției rezultate din dizolvarea a două cupluri acid-bază diferite. Deci:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_1} + \lg \frac{[\text{Baza}_1]}{[\text{Acid}_1]} = \text{pK}_{a_2} + \lg \frac{[\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_2]} \quad (3.78)$$

sau

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2}}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{Baza}_1] \cdot [\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_1] \cdot [\text{Acid}_2]} \quad (3.79)$$

Conform echilibrului (3.75) concentrațiile $[\text{Acid}_2]$ și $[\text{Bază}_1]$ sunt egale și în consecință relația (3.79) ca deveni:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2}}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_1]} \quad (3.80)$$

Această relație generală se poate aplica cu unele aproximări la determinarea pH-ului la diverse soluții de electroliți.

3.6. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE

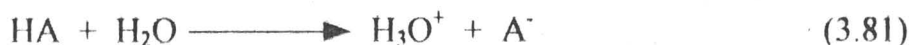
În practica analizei calitative și cantitative este necesar să se considere condițiile de mediu în executarea unei reacții de identificare, separare sau dozare. Printre aceste condiții, aproape în mod permanent se cere să se precizeze pH-ul la care are loc un proces chimic, influența pH-ului asupra solubilității unui precipitat, asupra stabilității unui complex, asupra unui fenomen redox, etc.

Calcularea pH-ului se face în funcție de substanța dizolvată, de natura ei, dacă este un acid sau bază moleculară sau ionică, de tăria electrolitului, dacă este un amestec sau o substanță unitară.

3.6.1. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE DE ACIZI SAU BAZE TARI

3.6.1.1. Acizi moleculari monoprotici tari

Acizii tari sunt caracterizați prin ionizare completă, în soluție apoasă existând o singură specie acidă, ionul pozitiv al solventului (ionul hidroniu). Soluția conține o singură aciditate, reală, dată de concentrația ionilor H_3O^+ din soluție, care este egală cu concentrația inițială C a acidului care a fost dizolvat:



$$\text{În acest caz} \quad [H_3O^+] = C \quad (3.82)$$

$$\text{sau} \quad pH = -\lg C \quad (3.83)$$

Întrucât în soluții de electroliți tari forțele electrostatice create fac ca întreaga cantitate de ioni să participe la determinarea reacției și, adeseori acidul tare se găsește în prezența altor substanțe care creează o țârie ionică ce nu poate fi neglijată, se recomandă să se folosească p_aH în care se ia în considerație activitatea ionilor H_3O^+ .

$$p_aH = -\lg a_{H_3O^+} = -\lg [H_3O^+] \cdot f_{H_3O^+} = pH - \lg f_{H_3O^+} \quad (3.84)$$

Valoarea lui $f_{H_3O^+}$ se găsește în tabele, sau se calculează cu ajutorul relației:

$$-\lg f_{H_3O^+} = \frac{0,505 \cdot \mu^2}{1 + \mu^2} \quad (3.85)$$

În soluții mai diluate ($C < 10^{-2}$ M) nu se observă deosebiri semnificative între p_aH și pH ; pentru valori de concentrații mai mari p_aH și pH diferă.

În soluții foarte diluate de acizi ($C < 10^{-5}$ M) se ține seama de concentrația ionilor H_3O^+ rezultată din disocierea apei:

$$[H_3O^+]_t = C + 10^{-7} \quad pH = -\lg [H_3O^+]_t$$

3.6.1.2. Baze monoprotice tari

În soluțiile apoase ale acestor baze există concentrația ionilor oxidril și este egală cu concentrația inițială a bazei, ca urmare a echilibrului:



care este deplasat practic total spre dreapta.

Deci se poate scrie:

$$[\text{HO}^-] = C \quad (3.87)$$

C fiind concentrația totală a bazei dizolvate.

$$\text{pOH} = -\lg[\text{HO}^-] \quad (3.88)$$

Exprimând bazicitatea soluției prin $[\text{H}_3\text{O}^+]$ se obține:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{C} \quad (3.89)$$

pentru soluții cu $C > 10^{-5} \text{ M}$

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg C \quad (3.90)$$

În cazul soluțiilor mai concentrate de 10^{-3} M se ține seama de activitatea soluției și:

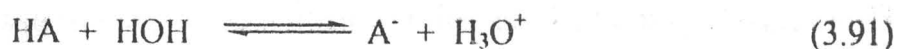
$$\text{p}_a\text{H} = \text{p}K_w + \lg C \cdot f_{\text{HO}^-} = \text{p}K_w - \text{pOH} + \lg f_{\text{HO}^-} \quad (3.91)$$

p_aH al bazelor tari monoprotonice este mai mic decât pH și cu atât mai mic cu cât tăria ionică a soluției este mai mare.

În cazul soluțiilor diluate de acizi și baze tari activitatea ionilor prezenți în soluție se confundă cu activitatea soluțiilor respective.

3.6.2. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE DE ACIZI SLABI

În soluția unui acid slab de tipul HA există echilibrul:



caracterizat de constanta de aciditate:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad (3.92)$$

Concentrația inițială a acidului este notată cu C . Concentrația ionilor H_3O^+ este egală cu concentrația moleculelor disociate de HA , iar $[A^-] = [H_3O^+]$, constanta de aciditate devine:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]} \quad (3.93)$$

sau

$$[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot K_a - K_a \cdot C = 0 \quad (3.94)$$

de unde

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C}}{2} \quad (3.95)$$

Pentru cazul acizilor slabi se neglijează termenul K_a^2 , iar pentru cei foarte slabi a căror constantă de disociere este mai mică decât 10^{-5} se neglijează și termenul $-K_a$.

Luând în seamă aceste considerații, concentrația ionilor $[H_3O^+]$ devine:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \quad (3.96)$$

Cologaritmând relația de mai sus se obține:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C \quad (3.97)$$

relație cu care se poate calcula pH-ul unei soluții de acid slab.

Exemplu de calcul. Se va calcula concentrația ionilor H_3O^+ ai unei soluții de acid acetic de concentrație 10^{-3} M. În acest scop se va folosi formula simplificată:

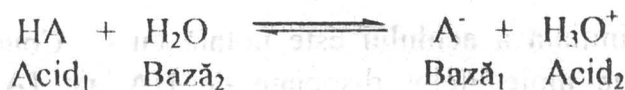
$$[H_3O^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 1,32 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = 3,88$$

Se poate calcula valoarea pH-ului și cu relația lui Henderson (3.80):

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[Baza_2]}{[Acid_1]}$$

În acest caz avem echilibrul acid₁-bază₁ din care face parte acidul slab, iar cel de-al doilea cuplu este cel de referință:



Deoarece acidul considerat este un acid slab, deci puțin disociat, concentrația sa la echilibru $[\text{Acid}_1]$ se identifică practic cu concentrația totală a acidului dizolvat, notat cu C , $\text{pK}_{a_2} = 0$, deoarece K_{a_2} este constanta cuplului de referință $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ egală prin convenție cu 1, iar $[\text{Bază}_2] = 1$, fiind vorba de apă (solvent) în mare exces. Cu aceste considerații, relația (3.80) devine:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{1}{C} \quad (3.99)$$

sau

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a}{2} - \frac{1}{2} \lg C \quad (3.100)$$

în care K_a este constanta de aciditate a cuplului (1) din care face parte acidul slab.

Exemplu de calcul. Considerând exemplul de mai sus, valoarea pH-ului unei soluții de acid acetic 10^{-3} M obținută cu relația lui Henderson este:

$$\text{pH} = \frac{4,8}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-3} = 3,9$$

3.6.3. pH-ul SOLUȚIILOR DE BAZE SLABE

La dizolvarea în apă a unei baze slabe, concentrația HO^- rezultată în urma disocierii este egală cu concentrația moleculelor de bază rezultate, și printr-un raționament asemănător celui făcut la calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluție de acizi slabi, se obține relația:

$$[\text{HO}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot C}}{2} \quad (3.101)$$

în care K_b este constanta de bazicitate, iar C concentrația inițială de bază în soluție. Neglijând termenii K_b^2 și $-K_b$ rezultă:

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{K_b \cdot C} \quad (3.102)$$

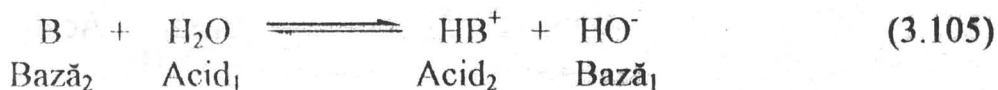
Exprimând concentrația ionilor $[\text{HO}^-]$ în funcție de produsul ionic al apei, obținem:

$$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = \sqrt{K_b \cdot C} \quad (3.103)$$

Cologaritmăm expresia de mai sus și obținem:

$$pH = pK_w - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C \quad (3.104)$$

Dacă folosim relația lui Henderson în acest caz, în echilibrul:



2 indică cuplul din care face parte baza considerată dizolvată în soluție, iar 1 indică cuplul HOH/HO⁻, adică cuplul acid-bază al apei (solvent) în care apa joacă rol de acid. Acest cuplu este la rândul său raportat la cuplul H₂O/HO⁻ și deci constanta $K_{a_1} = K_w = 10^{-14}$.

Baza dizolvată fiind o bază slabă, concentrația la echilibru [Bază₂] se identifică cu concentrația C a bazei dizolvate. [Acid₁] = 1 deoarece reprezintă solventul în mare exces.

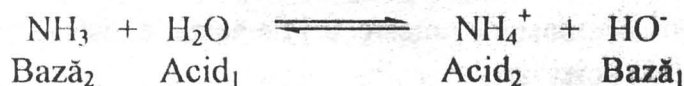
Relația Henderson devine:

$$pH = \frac{pK_w}{2} + \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2}\lg C \quad (3.106)$$

$$pH = 7 + \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2}\lg C \quad (3.107)$$

în care K_a reprezintă constanta de aciditate a cuplului din care face parte baza slabă dizolvată.

Exemplu de calcul. Se va calcula pH-ul unei soluții apoase de amoniac de concentrație 10⁻³ mol/l:

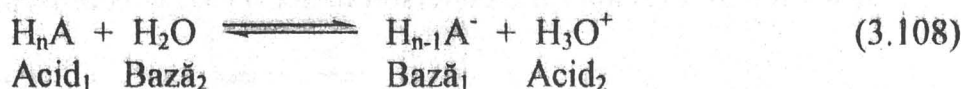


pK_a pentru cuplul NH₄⁺/NH₃ este 9,2.

$$pH = 7 + \frac{9,2}{2} - 1,5 = 10,1$$

3.6.4. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE DE ACIZI POLIPROTICI SLABI ȘI BAZE POLIACIDE

Acizi poliprotici ionizează în trepte, fiecare treaptă fiind caracterizată printr-o constantă de aciditate. Pentru calculul pH-ului se va ține seama de aciditatea corespunzătoare fiecărei trepte de ionizare, adică de valorile constantelor de disociere parțială. Atunci când $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ (raportul celor două constante este $\gg 10^4$), pentru calculul pH-ului se va considera că aciditatea soluției este determinată numai de prima ionizare:



Atunci când acidul este slab chiar la prima ionizare, se poate considera $[H_nA] = C$, iar:

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= \sqrt{K_{a_1} \cdot C} \\ pH &= \frac{1}{2} pK_{a_1} - \frac{1}{2} \lg C \end{aligned} \quad (3.108a)$$

În mod asemănător acizilor poliprotici se calculează pOH respectiv pH în soluții apoase de baze poliacide.

În majoritatea cazurilor nu există o diferență suficientă între constantele de ionizare parțiale și pH-ul se calculează cu ajutorul relației:

$$pH = pK_w - \frac{1}{2} pK_{b_1} + \frac{1}{2} \lg C_b \quad (3.109)$$

3.6.5. pH-ul SOLUȚIILOR APOASE DE AMESTECURI DE ACIZI

În cazul soluțiilor apoase de amestecuri de acizi se disting mai multe cazuri:

- amestecuri de acizi tari;
- amestecuri de acizi tari și slabi;
- amestecuri de acizi slabi.

Pentru amestecul de doi acizi tari:

$$[H_3O^+] = C_{a_1} + C_{a_2} = \sum C_a \quad (3.110)$$

$$pH = -\lg \sum C_a \quad (3.111)$$

adică aciditatea soluției este determinată de aciditatea totală dată de ambii acizi, fiind funcție de concentrația lor.

În cazul amestecului de acid tare și acid slab, acidul tare, HX, retrogradează puternic ionizarea acidului slab HA prin efectul ionului comun, încât se poate considera că aciditatea soluției este determinată numai de acidul tare, neglijându-se astfel concentrația ionilor $[H_3O^+]$ proveniți prin disocierea acidului slab.

pH-ul soluției în acest caz se calculează utilizând formula simplificată:

$$pH = -\lg C_{a(HX)} \quad (3.112)$$

Dacă acidul slab are $K_a > 10^{-5}$, adică acidul tare nu retrogradează complet ionizarea acidului slab, se folosește relația:

$$[H_3O^+] = C_{a(HX)} + \sqrt{C_a \cdot K_{HA}} \quad (3.113)$$

Atunci când se dizolvă unul sau mai mulți acizi slabi în apă, pH-ul va fi determinat de toți acizii, în general, fiecare acid participând la reacția soluției funcție de constanta de aciditate și de concentrație.

De exemplu, pentru un amestec de acizi slabi HA_1 și HA_2 :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{HA_1} \cdot [HA_1] + K_{HA_2} \cdot [HA_2]} = \sqrt{K_{HA_1} \cdot C_{a_1} + K_{HA_1} \cdot C_{a_1}} \quad (3.114)$$

sau

$$pH = -\lg \sqrt{\sum K_{HA} \cdot C_a} \quad (3.115)$$

3.7. HIDROLIZA SĂRURILOR

Unele săruri manifestă în soluții apoase o reacție acidă, altele o reacție bazică. Aceasta se poate explica dacă se admite că ionii sării intră în reacție cu solventul apă, producând un dezechilibru între concentrațiile celor doi ioni ai apei, atrăgând astfel apariția caracterului acid sau bazic al soluției. Reacția care se produce între ionii rezultați prin disocierea apei, H_3O^+ , HO^- și ionii sării se numește **hidroliză**.

În urma reacției de hidroliză se refac cele două cupluri acid-bază prin neutralizarea cărora s-a obținut sarea care hidrolizează, adică hidroliza este o reacție inversă neutralizării.

Pentru ca procesul de hidroliză să aibă loc, sunt necesare două condiții:

- solventul să autodisocieze (să fie amfoteric sau uneori să prezinte funcție acidă sau bazică)
- sarea să conțină cel puțin un ion cu funcție acidă sau bazică, respectiv sarea să provină de la un acid slab și o bază tare (CH_3COONa , KCN , etc.), un acid slab și o bază slabă ($(NH_4^+)_2S$, CH_3COONH_4 , etc.).

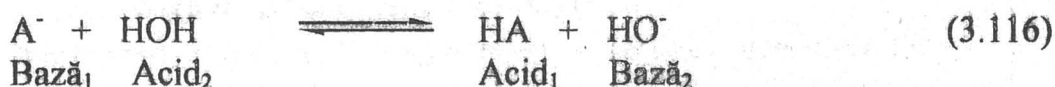
Sărurile care provin de la acizi tari și baze tari nu hidrolizează. Aceste săruri conțin ioni fără funcții acide sau bazice (NaCl , KNO_3 , NaClO_4 , etc.).

Hidroliza este de cele mai multe ori un proces reversibil; se cunosc însă și reacții de hidroliză totale sau foarte mult deplasate spre dreapta.

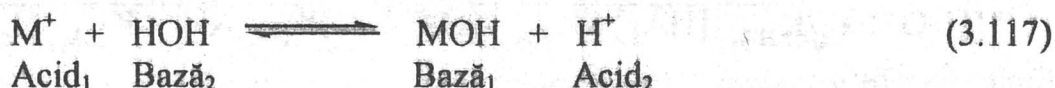
Reacția de hidroliză, fiind un proces reversibil, poate fi deplasată într-un sens sau altul, funcție de scopul urmărit. Deplasarea echilibrului de hidroliză se poate face și prin scoaterea din sistem a unui produs de reacție, fie prin precipitare, fie prin volatilizare, fie prin neutralizare sau legarea sub forma unui compus foarte puțin disociat.

Considerăm sarea binară MA , prin dizolvarea căreia rezultă anionul A^- al acidului HA slab disociat și cationul M^+ .

Între anionii A^- și ionii apei are loc reacția:



Dacă prin dizolvarea unei sări de același tip MA rezultă cationul M^+ al unei baze MOH , slab disociate și anionul A^- , între cationul M^+ și ionii rezultați din disocierea apei, are loc reacția:



Admițând că atât cationul M^+ , cât și anionul A^- provin de la o bază slab disociată, respectiv de la un acid slab disociat, între acești ioni și ionii apei are loc reacția:



Hidroliza va fi cu atât mai puternică cu cât produșii care rezultă vor fi mai volatili, mai puțin disociați sau mai greu solubili, respectiv cu cât gradul de hidroliză va fi mai mare.

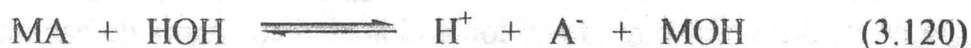
Gradul de hidroliză, notat cu h , se definește ca raportul dintre concentrația sării care hidrolizează și concentrația sării inițială din soluție, deci:

$$h = \frac{\text{Numarul de molecule hidrolizate}}{\text{Numarul total de molecule dizolvate}} \quad (3.119)$$

Aprecierea cantitativă a hidrolizei se poate face prin gradul de hidroliză, constanta de hidroliză și pH-ul soluției sării respective.

3.7.1. HIDROLIZA SĂRURILOR FORMATE DIN ACIZI TARI ȘI BAZE SLABE

Constanta de hidroliză. Considerând o sare din această categorie, reacția de hidroliză care are loc:



În echilibrul de mai sus, acidul HA este complet disociat, în timp ce hidroxidul MOH este parțial disociat, fiind un electrolit slab.

Aplicând legea acțiunii maselor la acest echilibru, se obține:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot [\text{MOH}]}{[\text{MA}] \cdot [\text{HOH}]} \quad (3.121)$$

Concentrația apei fiind foarte mare și puțin modificată în timpul reacției, se consideră constantă și se include în constanta de echilibru și reprezintă constanta de hidroliză K_h .

Deoarece HA este un acid tare rezultă că:

$$[\text{HA}] = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] \quad (3.122)$$

iar MA este o sare, total disociată:

$$[\text{MA}] = [\text{M}^+] = [\text{A}^-] \quad (3.123)$$

În acest caz constanta de hidroliză se poate scrie:

$$K_h = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{MOH}]}{[\text{M}^+]} \quad (3.124)$$

Deoarece baza MOH este parțial disociată, concentrația la echilibru poate fi evaluată cu ajutorul constantei de bazicitate:

$$[\text{MOH}] = \frac{[\text{M}^+] \cdot [\text{HO}^-]}{K_b} \quad (3.125)$$

Înlocuind această valoare în relația constantei de hidroliză și ținând seama că $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{HO}^-]}$ se obține:

$$K_h = \frac{K_w \cdot [M^+] \cdot [HO^-]}{K_b \cdot [HO^-] \cdot [M^+]} \quad K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (3.126)$$

Deci constanta de hidroliză a unei sări formate dintr-un acid tare și o bază slabă este dată de raportul dintre produsul ionic al apei și constanta de bazicitate a bazei slabe.

Calculul pH-ului. Admițând că reacția de hidroliză nu este avansată, se poate considera că $[MA]$ nu diferă cu mult de concentrația inițială C_s a sării.

Astfel, constanta de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{C_s} \quad (3.127)$$

sau:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_b}} \quad (3.128)$$

Cologaritmând această expresie se obține:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg C_s \quad (3.129)$$

Aplicând relația Hendersson echilibrului de hidroliză:



și

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_1} + \frac{1}{2} \lg \frac{1}{C_s} \quad (3.129a)$$

unde:

$$pK_{a_1} = 14 + pK_b$$

Gradul de hidroliză. Dizolvând C molecule gram de sare și înlocuind valorile corespunzătoare, se obține:

$$h = \frac{[H^+]}{C} = \frac{[MOH]}{C} \quad (3.130)$$

de unde:

$$h \cdot C = [H^+] = [MOH] \quad (3.131)$$

Deci:

$$[M^+] = C - h \cdot C = C \cdot (1 - h) \quad (3.132)$$

Înlocuind aceste valori în constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{h \cdot C \cdot h \cdot C}{C(1-h)} = \frac{h^2 \cdot C}{1-h} = \frac{K_w}{K_b} \quad (3.133)$$

Dacă $1-h \approx 1$, rezultă:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \quad (3.134)$$

Gradul de hidroliză h al unei sări provenite dintr-o bază slabă și un acid tare, variază direct proporțional cu rădăcina pătrată a produsului ionic al apei și cum valoarea K_w crește cu temperatura și gradul de hidroliză crește cu temperatura. h variază invers proporțional cu rădăcina pătrată din constanta de bazicitate, cu cât baza este mai slabă, cu atât hidroliza este mai accentuată. h variază de asemenea invers proporțional cu rădăcina pătrată din concentrația sării; în soluții mai diluate hidroliza este mai accentuată.

3.7.2. HIDROLIZA SĂRURILOR FORMATE DIN BAZE TARI ȘI ACIZI SLABI

Constanta de hidroliză. Reacția de hidroliză a unei sări binare MA (de tip CH_3COONa) poate fi reprezentată:



Hidroxidul MOH este practic complet disociat, fiind o bază tare, iar acidul HA este parțial disociat, caracterul soluției va fi alcalin.

Aplicând și în cazul echilibrelor de mai sus legea acțiunii maselor:

$$K = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{M}^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{MA}] \cdot [\text{HOH}]} \quad (3.136)$$

Deoarece MOH este o bază tare:

$$[\text{MOH}] = [\text{M}^+] = [\text{HO}^-] \quad (3.137)$$

iar sarea MA este total disociată.

În acest caz, constanta de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{[HA] \cdot [HO^-]}{[A^-]} \quad (3.138)$$

Concentrația acidului $[HA]$ slab disociat se va exprima în funcție de constanta de aciditate:

$$[HA] = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{K_a} \quad (3.139)$$

Constanta de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{[H^+] \cdot [A^-] \cdot K_w}{K_a \cdot [H^+] \cdot [A^-]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (3.140)$$

Constanta de hidroliză este deci dată de raportul dintre produsul ionic al apei și constanta de aciditate al acidului slab.

Calculul pH-ului. Concentrația sării MA este aproximativ egală cu concentrația inițială a sării.

Valoarea constantei de hidroliză:

$$K_h = \frac{[HO^-]^2}{C} \quad (3.141)$$

Înlocuind valoarea constantei de hidroliză, obținem:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[HO^-]^2}{C} \quad (3.142)$$

Exprimând concentrația ionilor HO^- în funcție de K_w :

$$\frac{K_w^2}{[H^+]^2 \cdot C} = \frac{K_w}{K_a} \quad (3.143)$$

Deci:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{C}} \quad (3.144)$$

Cologaritmând expresia de mai sus, rezultă:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg C_s \quad (3.145)$$

Cu relația Henderson se obține:



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{a_2} + \frac{1}{2} \lg C_s$$

Gradul de hidroliză. Asemănător cazului precedent, în cazul hidrolizei unei sări care provine de la o bază tare și un acid slab, avem:

$$[\text{HA}] = [\text{HO}^-] = h \cdot C \quad (3.146)$$

și

$$[\text{A}^-] = C - h \cdot C = C(1 - h) \quad (3.147)$$

Constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{h^2 \cdot C^2}{C(1 - h)} = \frac{h^2 \cdot C}{1 - h} \quad (3.148)$$

Înlocuind valoarea constantei de hidroliză $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ și dacă $h \ll 1$, înseamnă că:

$$1 - h \approx 1 \quad (3.149)$$

de unde rezultă:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C_s}} \quad (3.150)$$

Și în acest caz, gradul de hidroliză depinde de temperatură prin intermediul K_w , de tăria acidului slab (K_a) și de concentrația sării.

3.7.3. HIDROLIZA SĂRURILOR FORMATE DIN ACIZI SLABI ȘI BAZE SLABE

Constanta de hidroliză. Reacția de hidroliză în cazul unei astfel de sări (de tip KCN) este:



Constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[HA] \cdot [MOH]}{[M^+] \cdot [A^-]} \quad (3.152)$$

Înlocuind și în acest caz concentrațiile $[HA]$ și $[MOH]$ în funcție de constanta de aciditate și constanta de bazicitate:

$$[HA] = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{K_a} \quad (3.153)$$

$$[MOH] = \frac{[M^+] \cdot [HO^-]}{K_b} \quad (3.154)$$

$$K_h = \frac{[A^-] \cdot [M^+] \cdot [HO^-] \cdot [H^+]}{K_a \cdot K_b \cdot [M^+] \cdot [A^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (3.155)$$

Deci constanta de hidroliză a unei sări rezultate dintr-un acid slab și o bază slabă este egală cu raportul dintre produsul ionic al apei și produsul constantelor de aciditate și respectiv bazicitate.

Calculul pH-ului. Din reacția de hidroliză a unei sări care provine dintr-o bază slabă și un acid slab, rezultă concentrații egale de acid slab HA , cât și de bază slabă MOH .

De asemenea se consideră că după reacția de hidroliză concentrația sării MA nu este diferită de concentrația inițială.

$$[MA] = C_s = [M^+] = [A^-] \quad (3.156)$$

În aceste condiții, constanta de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{[HA]^2}{C^2} = \frac{[MOH]^2}{C^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (3.157)$$

Din expresia constantei de aciditate a acidului HA se poate deduce concentrația ionilor de hidrogen:

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot [HA]}{[A^-]} \quad (3.158)$$

Înlocuind această valoare în relația constantei de hidroliză

$$K_h = \frac{[H]^2 \cdot [A^-]^2}{K_a^2 \cdot C^2} \quad (3.159)$$

Înlocuind $[A^-]$ cu valoarea concentrației de sare:

$$\frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{[H^+]^2}{K_a^2} \quad (3.160)$$

De unde concentrația ionilor de hidrogen:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \quad (3.161)$$

Cologaritmând relația:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg K_b \quad (3.162)$$

Concentrația ionilor de hidrogen în cazul hidrolizei unei sări provenite de la un acid slab și o bază slabă este independentă de concentrația sării dizolvate și depinde de valoarea constantelor de aciditate, respectiv de bazicitate a electroliților slabi.

Gradul de hidroliză. Pentru calcularea gradului de hidroliză al reacției dintre sarea ce provine de la o bază slabă și un acid slab și apă, se ține seama de faptul:

$$[HA] = [MOH] = h \cdot C \quad (3.163)$$

iar

$$[M^+] = [A^-] = C - h \cdot C \quad (3.164)$$

Înlocuind în relația constantei de hidroliză rezultă:

$$K_h = \frac{h^2 \cdot C^2}{C^2 \cdot (1-h)^2} = \frac{h^2}{(1-h)^2} \quad (3.165)$$

Hidroliza acestor săruri este mai puternică și nu se mai poate aproxima $1-h \approx 1$.

Valoarea gradului de hidroliză devine:

$$h = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}} \quad (3.166)$$

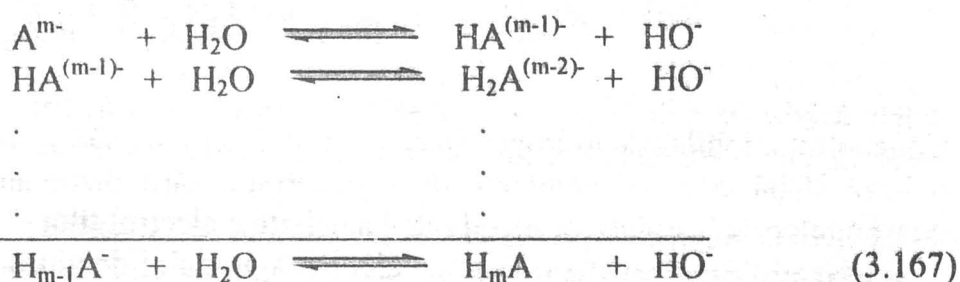
Cum $K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$, rezultă că gradul de hidroliză nu depinde de concentrația sării.

3.7.4. HIDROLIZA SĂRURILOR NEUTRE DE TIP Na_mA

Din această categorie de săruri amintim Na_2CO_3 și Na_3PO_4 . În soluție apoasă sărurile sunt total disociate în ioni:



iar anionul A^{m-} hidrolizează în trepte:



Fiecare echilibru este caracterizat prin constantele de hidroliză $K_{h_1}, K_{h_2}, \dots, K_{h_m}$. Hidroliza cea mai puternică este în prima treaptă. Constantele de hidroliză, gradul de hidroliză și pH-ul se calculează asemănător ca în cazul hidrolizei sărurilor de tip NaA și au următoarele relații:

$$\begin{aligned} K_{h_1} &= \frac{K_m}{K_{a_m}} \\ \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a_m} + \frac{1}{2} \lg C \\ h &= \sqrt{\frac{K_{h_1}}{C}} \end{aligned} \quad (3.168)$$

Relațiile sunt mai puțin exacte datorită hidrolizei mai puternice (deci $1 - h \neq 1$).

3.7.5. HIDROLIZA SOLUȚIILOR APOASE DE SĂRURI ACIDE

Sărurile, electroliți tari, în soluții apoase ionizează total conform echilibrului:



ionul HA^- funcționând ca un acid slab:



Acest ion manifestă însă și caracter bazic, acceptând un proton pentru a trece în acidul H_2A :



Concentrația ionului A^{2-} este dată de:

$$[\text{A}^{2-}] = [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] \quad (3.172)$$

sau:

$$[\text{A}^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{A}] \quad (3.173)$$

Înlocuind în relația (3.173) valorile $[\text{A}^{2-}]$ și $[\text{H}_2\text{A}]$ cu valorile calculate din constantele parțiale K_{a_1} și K_{a_2} se obține:

$$\frac{K_{a_2} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{K_{a_1}} \quad (3.174)$$

sau:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot (K_{a_1} + [\text{HA}^-]) = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [\text{HA}^-] \quad (3.175)$$

Sarea fiind complet ionizată și aciditatea HA^- slabă, se poate considera $[\text{HA}^-] = C_s$ și înlocuind în relația (3.175) se obține:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot (K_{a_1} + C_s) = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot C_s \quad (3.176)$$

de unde:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot C_s}{K_{a_1} + C_s}} \quad (3.177)$$

Dacă valoarea lui K_{a_1} este mică față de concentrația sării, valoarea $(K_{a_1} + C_s)$ se poate considera sensibil egală cu C_s și:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad (3.178)$$

sau:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2} \quad (3.179)$$

Valoarea pH-ului depinde de mărimea celor două constante de aciditate K_{a_1} și K_{a_2} .

Cu relația Henderson aplicată echilibrului:



pH-ul soluției sărurilor acide se calculează după relația:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a_1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{a_2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_1]}$$

Ținând seama de constantele de aciditate ale acidului H_2A și că $[\text{Baza}_2] = [\text{Acid}_1]$, rezultă:

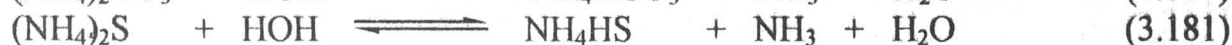
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2 \quad (3.179a)$$

3.7.6. APLICAȚII ALE HIDROLIZEI ÎN ANALIZĂ

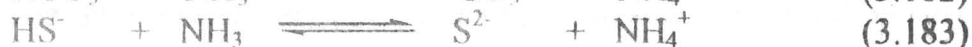
Fenomenul de hidroliză este întâlnit în analiză, uneori fiind dorit, alteori stânjenind operațiile analitice.

Astfel, la precipitarea cationilor din grupa a II-a analitică reactivul de grupă, carbonatul de amoniu, la concentrație $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ atinge un grad de hidroliză 0,74, iar sulfura de amoniu pentru grupa a III-a pentru aceeași concentrație, de ≈ 1 .

Reacțiile de hidroliză care se produc pentru cei doi reactivi în prima treaptă, sunt:



Deoarece carbonații acizi și sulfurile acide ale ionilor metalelor grele sunt compuși ușor solubili, trebuie prevenită reacția de hidroliză și precipitarea ionilor grupei a II-a și a III-a se realizează în soluții amoniacale, când rezultă:



când se pot precipita carbonații neutri și sulfurile neutre. Pentru unii ioni (de exemplu: Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}) reacțiile de hidroliză servesc drept reacții de identificare, deoarece sărurile acestor ioni în reacție cu apa conduc la compuși greu solubili:



Compușii rezultați BiOCl și SbOCl sunt greu solubili.

Hidroliza este folosită pentru obținerea unor reactivi, în mediu de reacție, utilizați la precipitarea unor cationi:



3.8. SOLUȚII TAMPON

În multe soluții, când se adaugă un acid sau o bază tare, pH-ul se schimbă foarte puțin. Aceste soluții care au tendința să reziste la schimbarea pH-ului, sunt numite **soluții tampon**.

Soluțiile tampon au o mare importanță. Astfel pentru a decurge în mod adecvat, multe procese fiziologice necesită un pH fix, adeseori, domeniul în care poate varia pH-ul este foarte strâmt. Pentru a se menține acest pH, natura a introdus în sistem substanțe tampon. În mod frecvent componente ale acestora sunt utilizate de către chimiști și biochimiști în laborator. În cadrul chimiei experimentale este esențial să se păstreze controlul pH-ului.

Este necesar să fie înțelese condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o soluție tampon.

3.8.1. MECANISMUL DE FUNCȚIONARE AL SISTEMELOR TAMPON

Cel mai important tip de soluție tampon este realizat prin dizolvarea în apă a unui acid slab și a uneia dintre sărurile sale sau prin dizolvarea în apă a unei baze slabe și a

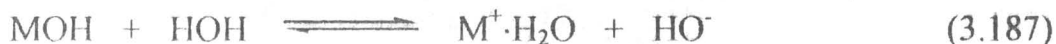
unea dintre sărurile sale. De exemplu, să considerăm întâi cazul în care ionizarea are loc conform ecuației:



Dacă se adaugă sarea acidului slab, NaA, atunci concentrația ionilor H_3O^+ va scădea, conform principiului lui Le Chatelier, aceasta înseamnă că echilibrul se deplasează spre stânga.

Dacă în soluție se adaugă un acid tare, atunci are loc asocierea cu anionul A^- , existând o mare rezervă de anionul A^- , se observă numai o mică schimbare a pH-ului. Atunci când în soluție se adaugă o bază tare, are loc neutralizarea ionului hidroniu din echilibrul (3.186).

Un tampon realizat dintr-o bază slabă MOH și sarea bazei slabe cu un acid tare (MCl) poate fi scris în mod analog:



Pe măsură ce se adaugă ioni hidroniu, ei sunt neutralizați de ionii HO^- , dacă se adaugă o bază tare aceștia sunt consumați și prin reacția cu M^+ se va forma o bază slab nedisociată.

Astfel, prin adăugarea unui electrolit tare (acid sau bază) sistemul tampon acționează printr-o componentă, neutralizând ionii H_3O^+ sau HO^- cu transformarea în componenta conjugată.

Considerăm un amestec tampon format din $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ la care se adaugă HCl, acesta va reacționa cu baza din sistem, ionul acetat, formând acid acetic, care se adaugă la concentrația inițială:



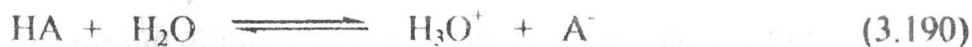
Atunci când se adaugă un hidroxid alcalin, acesta va intra în reacție cu acidul acetic, când se formează acetat alcalin care se adaugă cantității inițiale, neutralizându-se bazicitatea electrolitului tare:



Ionii Cl^- și Na^+ fiind neutri nu influențează reacția.

3.8.2. pH-ul SOLUȚIILOR TAMPON

Se consideră cazul general al unui amestec tampon format dintr-un acid slab și sarea sa. Acidul slab, ionizează, disocierea fiind influențată de prezența sării, care prin ionul comun o retrogradează:



echilibru caracterizat de constanta de aciditate:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.191)$$

Din expresia constantei de aciditate rezultă concentrația ionilor de hidrogen, respectiv pH-ul:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

și

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.191)$$

sau:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Baza conjugată}]}{[\text{Acid}]} \quad (3.192)$$

Relația de mai sus este frecvent utilizată, dar este limitată la acizi slabi și sarea lor să fie complet ionizată.

pH-ul soluției tampon depinde de raportul concentrațiilor celor două componente. Temperatura nu influențează pH-ul sistemelor formate din acizi slabi și sărurile lor; în schimb, în cazul soluțiilor formate dintr-o bază slabă și sarea corespunzătoare, pH-ul este influențat de temperatură, deoarece în formula de calcul intervine K_w , care este dependent de temperatură. Astfel, pentru tamponul $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ valoarea pH-ului este dată de relația:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]} \quad (3.193)$$

sau:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]}$$

deoarece

$$\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b$$

3.8.3. CAPACITATEA TAMPON

Puterea de rezistență a unui amestec tampon la adăugarea de acizi sau baze tari, menținând pH-ul aproape constant, constituie **capacitatea tampon**.

Cea mai bună capacitate tampon o au soluțiile în care cele două componente sunt de concentrații egale, adică raportul concentrațiilor este egal cu unitatea.

În aceste cazuri:

$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

pentru amestecuri HA/NaA, și

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b = \text{pK}_a$$

pentru amestecuri bază slabă - sarea bazei slabe. O bună capacitate de tamponare o prezintă și tampoanele ale căror raport între concentrațiile componentelor este cuprinsă între 10^{-2} și 10^2 .

Pentru aceste limite:

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 2$$

pentru tampoane acizi slabi și sărurile lor și

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b \pm 2 = \text{pK}_a \pm 2$$

pentru tampoanele baze slabe și sărurile bazelor slabe.

În afara acestor limite capacitatea tampon este foarte slabă.

3.8.4. INDICELE DE TAMPONARE

O măsură a capacității de tamponare este cantitatea de acid sau bază tare necesară pentru a schimba valoarea pH-ului cu anumite mărimi. Cu cât această cantitate este mai mare cu atât tamponul este mai bun, are o capacitate de tamponare mai ridicată.

Van Slyke a introdus noțiunea de indice de tamponare, care reprezintă variația pH-ului la adăugarea unei cantități de acid sau bază tare:

$$\beta = \frac{dm}{dpH} \quad (3.194)$$

unde: dm este numărul de echivalenți de acid tare sau bază tare adăugat,
dpH variația de pH la adăugare de acid sau bază tare.

În figura 3.1. se reprezintă variația indicelui de tamponare cu pH-ul pentru sistemul tampon format din $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1 M.

Indicele de tamponare minim este când tamponul este format dintr-un singur component, acid acetic ($\text{pH}=2,87$) sau acetat de sodiu ($\text{pH}=8,87$).

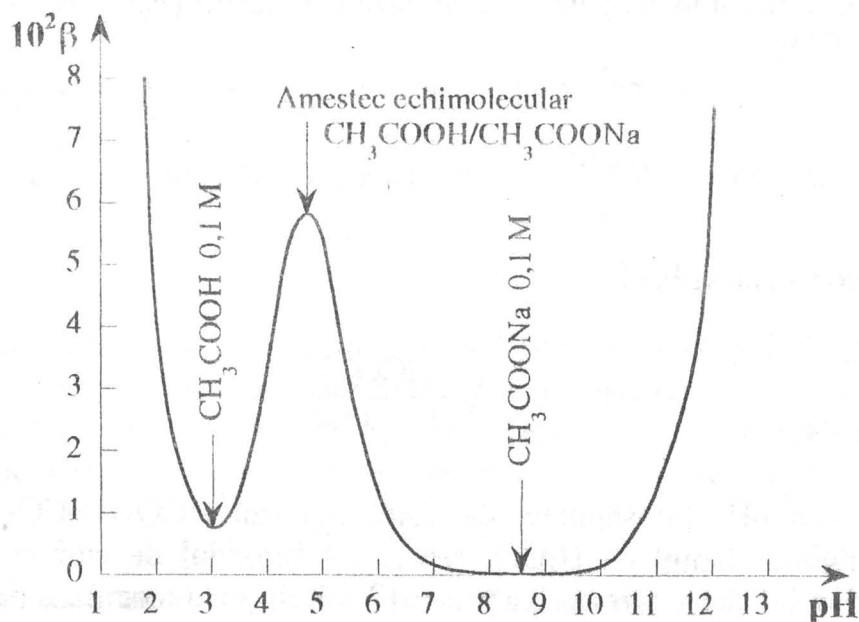


Fig. 3.1. Indicele tampon pentru un sistem CH₃COOH / CH₃COONa 0,1 M funcție de pH.

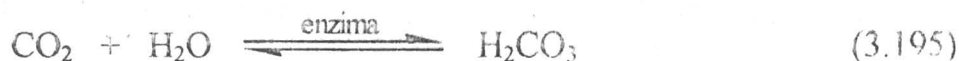
Acest tampon are un indice de tamponare maxim, când cele două componente sunt în concentrații echimolare adică $\text{pH} = \text{pK}_a$. O soluție formată numai din acid acetic are indicele de tamponare $8,30 \cdot 10^{-3}$, pe când o soluție tampon formată numai din acetat de sodiu are $\beta = 3,5 \cdot 10^{-5}$.

3.8.5. Sisteme fiziologice

Cele mai importante sisteme fiziologice tampon se găsesc în organismele vii. Astfel, în mod normal la om pH-ul sângelui se menține aproximativ constant la valoarea $\text{pH} = 7,40 \pm 0,05$.

Sistemele tampon la nivelul sângelui sunt: H₂CO₃ - NaHCO₃; NaHPO₄ - Na₂PO₄; hemoglobină acidă (HbH) - hemoglobinat de K (HbK); proteină acidă - proteinat de sodiu. Cele mai importante sisteme tampon sunt carbonații și fosfații. Din punct de vedere fiziologic, sistemul tampon HCO₃⁻/H₂CO₃ prezintă o deosebită importanță deoarece prin intermediul lui se efectuează transportul de CO₂ în sânge.

În cursul unor procese metabolice normale glucidele și grăsimile se oxidează practic complet la bioxid de carbon și apă constituind astfel sursa majoră de energie a organismului. Bioxidul de carbon format se dizolvă în apă și apoi difuzează prin plasmă în eritrocite unde cu apa în prezența unei enzime (anhidraza carbonică) trece practic total în H₂CO₃ a cărei constantă în prima treaptă de ionizare este $\text{pK}_{a_1} = 6,1$.



Determinarea clinică a pH-ului sângelui se limitează la raportul $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ rezultat din prima ionizare a H_2CO_3 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a_1} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3.196)$$

din relația Henderson - Hasselbach:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (3.197)$$

Pentru valoarea pH-ului sângelui de 7,40, raportul $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ este de circa 11,20. Trebuie subliniat faptul că H_2CO_3 reprezintă bioxidul de carbon dizolvat și că volumul total de gaz în sânge este direct proporțional cu presiunea parțială a gazului din sânge, precum și cu coeficientul său de solubilitate.

Coeficientul de solubilitate al CO_2 în plasma sanguină la 38°C și la o presiune de 760 mm Hg este de 0,51 ml CO_2 .

Luând în considerare proprietățile gazelor la 38°C valoarea pH-ului este:

$$\text{pH} = 6,10 + \lg \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{0,03 \cdot P_{\text{CO}_2}} \quad (3.198)$$

unde:

$C_{\text{HCO}_3^-}$ este concentrația milimolară

P_{CO_2} este presiunea parțială a CO_2 în sânge.

În condiții normale, când pH-ul sângelui este 7,40, $p\text{CO}_2$ este 40 mmHg.

În eritrocite se găsesc două sisteme acido-bazice: oxihemoglobina (HHem O_2) și hemoglobina (HHem).



Dintre acestea în special Hem^- exercită o acțiune de tamponare asupra acidului carbonic:



Astfel, cantitatea de CO_2 produsă de țesuturi este transformată la nivelul eritrocitelor în HCO_3^- .

Ionii HCO_3^- transportați de sânge ajung în plămâni unde hemoglobina este oxigenată la oxihemoglobină:



iar ionii de hidrogen proveniți din ionizarea oxihemoglobinei protonează HCO_3^- :



Acidul carbonic format se descompune sub acțiunea enzimei anhidrază carbonică în CO_2 și apă care se elimină prin plămâni în procesul respirației.

În procesele metabolice orice dereglare a acestor mecanisme are ca efect o dereglare a diferitelor procese biochimice cu consecințe uneori vitale asupra vieții organismelor vii.

3.9. DISTRIBUȚIA DIFERITELOR SPECII ÎN FUNCȚIE DE PH. DIAGrame DE DISTRIBUȚIE.

Echilibrul acid - bază conjugată în cazul electroliților slabi este influențat de valoarea pH-ului mediului, încât concentrația fiecărei forme moleculare, ionizate, depinde de reacția mediului.

Se consideră un acid monoprotic slab, care în soluție apoasă ionizează după reacția:



caracterizat de constanta de aciditate K_a :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

notând cu C_a concentrația totală (analitică) a acidului HA se poate scrie:

$$C_a = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (3.202)$$

relația este valabilă, oricare ar fi pH-ul soluției.

Ținând seama de expresia constantei de aciditate K_a relația (3.202) devine:

$$C_a = [\text{A}^-] + \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$$

$$C_a = [\text{HA}] + \frac{K_a \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Concentrațiile la echilibru ale bazei $[A^-]$ și acidului $[HA]$ nedisociat sunt:

$$[A^-] = C_a \cdot \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \quad (3.203)$$

și

$$[HA] = C_a \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \quad (3.204)$$

Gradul de formare α (fracția) în soluție a uneia din speciile chimice care rezultă la dizolvarea acidului este raportul dintre concentrația speciei la echilibru și suma concentrațiilor la echilibru ale speciilor care apar la dizolvarea acidului (concentrația totală).

Gradul de formare pentru acidul monoprotic sunt α_1 și α_0 :

$$\alpha_1 = \frac{[HA]}{C_a} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \quad (3.205)$$

și

$$\alpha_0 = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \quad (3.206)$$

Asemănător pot fi calculate concentrațiile la echilibru ale poliacizilor.

În cazul acidului fosforic echilibrele de ionizare sunt:



Concentrația totală a acidului fosforic este:

$$C_{H_3PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad (3.207)$$

Concentrațiile speciilor prezente în soluție sunt:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a_3} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_{a_2} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Concentrațiile speciilor $[\text{PO}_4^{3-}]$ și $[\text{HPO}_4^{2-}]$ în funcție de H_3PO_4 vor fi:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}$$

Astfel determinarea speciei H_3PO_4 din soluție se obține:

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + \frac{K_{a_1} [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}$$

și concentrația speciei $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ este:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}$$

iar gradul de formare α_3 este:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \quad (3.208)$$

Similar se calculează concentrațiile celorlalte specii și gradele de formare corespunzătoare:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \frac{K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{K_{a_1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (3.209)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \frac{K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (3.210)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (3.211)$$

Suma gradelor de formare este:

$$\alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0 = 1$$

Prin reprezentarea grafică a gradelor de formare în funcție de pH se obțin diagramele α_{H} -pH pentru acidul fosforic din figura 3.2.

Din diagramă se desprinde prezența a patru specii în funcție de pH.

O astfel de diagramă permite stabilirea domeniilor în care sunt prezente diferitele specii în funcție de pH și alegerea cea mai bună pentru prepararea soluțiilor tampon. Astfel, la $\text{pH}=2\pm 1$ se pot prepara soluții tampon în care sunt speciile H_3PO_4 și H_2PO_4^- amestecul H_2PO_4^- și HPO_4^{2-} la $\text{pH}=7,1\pm 1$ și amestecul HPO_4^{2-} și PO_4^{3-} la un $\text{pH}=12,3\pm 1$.

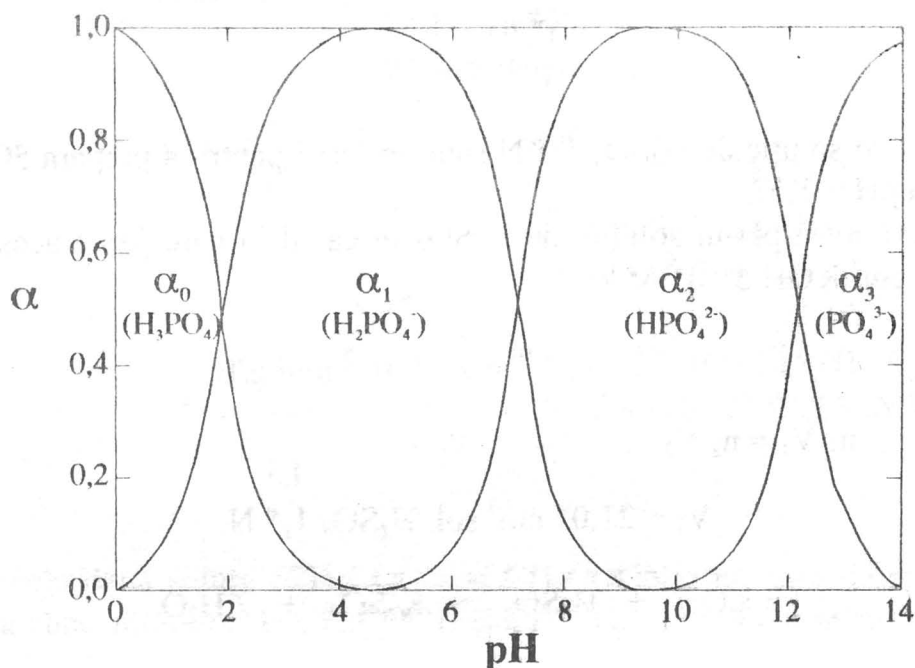


Fig. 3.2. Speciile fracțiilor H_3PO_4 funcție de pH. Diagramele α_H -pH pentru H_3PO_4 .

3.10 PROBLEME

1. Să se afle pH-ul unei soluții de $NaOH$ 10^{-4} M și al unei soluții de $NaOH$ 10^{-8} M.

Rezolvare:

- $pOH = -\lg 10^{-4}$ $pOH = 4,00$ $pH = 14 - pOH = 10,00$
- În cazul soluției de $NaOH$ 10^{-8} M trebuie să se țină seama de $[HO^-]$ rezultată prin disocierea apei:

$$\begin{aligned}
 [HO^-]_{\text{total}} &= [HO^-]_{NaOH} + [HO^-]_{H_2O} \\
 [HO^-]_{\text{total}} &= 10^{-8} + 10^{-7} = 10^{-7}(10^{-1} + 1) = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \\
 pOH &= 7 - \lg 1,1 & pOH &= 6,96 \\
 pH &= 7,04
 \end{aligned}$$

2. Care este pH-ul unei soluții de NH_3 25% ($\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$)?

Se dă $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{NH_3} = 17$.

Rezolvare:

$$m_s = 0,8 \cdot 1000 = 800 \text{ g soluție } NH_3$$

$$m_d = \frac{25 \cdot 800}{100} = 200 \text{ g } NH_3$$

$$[NH_3] = \frac{200}{17} = 11,76 \text{ mol / L}$$

Concentrația ionilor oxidril:

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 11,76} = 1,53 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = 1,82$$

$$\text{pH} = 12,18$$

3. Câți cm^3 dintr-o soluție de H_2SO_4 1,5 N sunt necesari pentru a prepara 500 cm^3 soluție de H_2SO_4 cu $\text{pH} = 1,5$?

Ce valoare va avea pH-ul soluției de H_2SO_4 în cazul în care peste această soluție se adaugă 500 cm^3 $\text{KOH } 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$?

Rezolvare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,50} = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ ioni g/L}$$

$$n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2 \quad V_1 = \frac{500 \cdot 3,16 \cdot 10^{-2}}{1,5}$$

$$V_1 = 21,07 \text{ cm}^3 \text{ sol. } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1,5 N}$$



Concentrația ionilor HO^- rămasă nereacționată cu H_2SO_4 este:

$$[\text{HO}^-] = \frac{500 \cdot 5 \cdot 10^{-2} - 500 \cdot 3,16 \cdot 10^{-2}}{500 + 500} = \frac{500}{1000} \cdot 10^{-2} \cdot (5 - 3,16) = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 2,04 ;$$

$$\text{pH} = 11,96$$

4. Se dizolvă 0,8500 g NH_3 în 1000 cm^3 soluție. Se cere:

a) pH-ul soluției

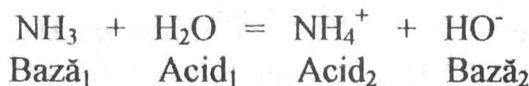
b) Câte grame de NH_4Cl trebuie să se adauge soluției pentru ca pH-ul să devină egal cu 9,00 ?

Se dau: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{\text{NH}_3} = 17$; $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,5$.

Rezolvare:

$$\text{a) } [\text{NH}_3] = \frac{0,8500}{17 \cdot 0,1} \quad [\text{NH}_3] = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Considerăm echilibrul:



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{NH}_4^+} + \frac{1}{2} \lg[\text{NH}_3] \quad \text{pK}_b = 4,70$$

$$\text{pK}_a = 14 - 4,70 = 9,30$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 9,3 + \frac{1}{2} \cdot \lg 5 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,65 - 0,15 = 11,50$$

- b) Cantitatea de NH_4Cl se determină ținând seama că amestecul este o soluție tampon al cărui pH este dat de relația:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid conjugat}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$9,00 = 9,3 + \lg \frac{0,5}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$0,30 - 0,30 = -\lg[\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$g_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,5 \cdot 0,1 = 5,35$$

5. Ce pH are o soluție obținută prin amestecarea a 10 ml soluție CH_3COOH 10^{-1} M cu 20 ml soluție CH_3COONa 10^{-1} M ?

Se dă : $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

Deoarece cele două soluții (CH_3COOH și CH_3COONa) nu sunt de volume egale, pentru calcularea concentrațiilor de CH_3COOH și CH_3COONa trebuie să se țină seama de volumul total.

Astfel, pentru CH_3COOH :

$$n_i v_i = n_f v_f \quad n_f = \frac{10^{-1} \cdot 10}{30} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol / L}$$

pentru CH_3COONa :

$$n_f = \frac{10 \cdot 20}{30} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol / L}$$

Valoarea de pH este dată de relația:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{6,6 \cdot 10^{-2}}{3,3 \cdot 10^{-2}}$$

$$\text{pH} = 5,06$$

6. Câte grame de CH_3COONa trebuie să se adauge la 200 ml soluție de CH_3COOH 10^{-1} M , pentru ca pH-ul soluției să fie 4,70 ?

Se dau: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 82$.

Rezolvare:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$4,7 = 4,7 + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 10^{-1} \text{ M}$$

$$g_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 10^{-1} \cdot 82 \cdot 0,2 = 1,64$$

7. Ce cantitate de NaH_2PO_4 și de Na_2HPO_4 trebuie să se amestece pentru a prepara 1 l de soluție tampon cu $\text{pH} = 7,45$, dacă tăria ionică este 0,10 ?

Se dă: $K_{a_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1,78 \cdot 10^{-12}$;

$$M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 142; M_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 120.$$

Rezolvare:

Notăm: $x = [\text{Na}_2\text{HPO}_4]$

$y = [\text{NaH}_2\text{PO}_4]$

Pentru amestecul $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, tăria ionică va fi:

$$\mu = \frac{1}{2} (2 \cdot 1^2 \cdot x + 2^2 \cdot x + 1^2 \cdot y + 1^2 \cdot y) = 0,100$$

$$\mu = 3x + y = 0,100$$

Din relația lui Henderson:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{pK}_{a_2} = 7,21$$

$$7,45 = 7,21 + \lg \frac{x}{y}$$

$$\frac{x}{y} = 10^{0,24}$$

$$x = 1,74y$$

Obținem sistemul de ecuații:

$$3x + y = 0,100$$

$$x = 0,0280 \text{ M}$$

$$x = 1,74y$$

$$y = 0,0161 \text{ M}$$

$$g_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,0280 \cdot 142 = 3,9760 \text{ g}$$

$$g_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0,0161 \cdot 120 = 1,9320 \text{ g}$$

8. Să se arate cum se modifică pH-ul următoarelor soluții la adăugarea a 0,1 moli HCl sau 0,1 moli NaOH:

a) 1l apă distilată;

b) 1l soluție CH_3COOH 1 M;

c) 1l soluție CH_3COONa 1 M.

Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

a) pH-ul inițial este 7,00.

În cazul în care se adaugă 0,1 moli HCl, pH-ul soluției devine:

$$\text{pH} = 1,00$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli NaOH, pH-ul soluției devine:

$$\text{pOH} = 1 \quad \text{pH} = 13$$

b) Inițial în soluție avem CH_3COOH , pH-ul este dat de relația:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,47 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH} = 2,35$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli HCl, putem neglija concentrația H_3O^+ proveniți din CH_3COOH , atunci:

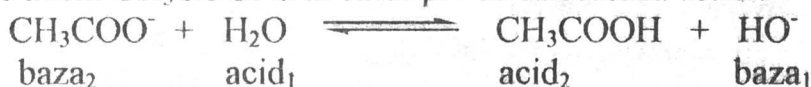
$$\text{pH} = 1,00$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli NaOH, avem o soluție tampon:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nereactionat}}}$$

$$\text{pH} = 4,70 + \lg \frac{0,1}{0,9} \quad \text{pH} = 3,75$$

c) Inițial în soluție avem CH_3COONa al cărui pH se calculează astfel:



$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2}}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{baza}_2]}{[\text{acid}_1]}$$

$$\text{pH} = 7 + 2,35 = 9,35$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli HCl, obținem o soluție tampon $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{baza}]_{\text{nereactionata}}}{[\text{acid}]}$$

$$\text{pH} = 4,7 + \lg \frac{0,9}{0,1} \quad \text{pH} = 5,65$$

În cazul în care se adaugă 0,1 moli NaOH

$$[\text{HO}^-] = 10^{-1} \quad \text{pOH} = 1,00 \quad \text{pH} = 13$$

9. Concentrația totală de fosfat dintr-o probă de sânge este de $3,0 \cdot 10^{-3}$ M. Dacă pH-ul probei de sânge este 7,45, care sunt concentrațiile de H_2PO_4^- și de HPO_4^{2-} din sânge ?

Se da: $K_{a_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1,78 \cdot 10^{-12}$.

Rezolvare:

Notăm:

$$x = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$y = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$x + y = 3,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$7,45 = 7,21 + \lg \frac{x}{y} \quad 1,74 = \frac{y}{x} \quad y = 1,74x$$

Sistemul care îl avem acum:

$$x + y = 0,0003$$

$$y = 1,74x$$

$$x = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$y = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

10. Se amestecă 20 cm³ dintr-o soluție de H₂SO₄ 2·10⁻¹ N cu 12 cm³ dintr-o soluție de NaOH 5·10⁻¹ N, la care se adaugă și 0,8560g NH₄Cl. Ce pH are soluția obținută?

Se dă: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,5$.

Rezolvare:

Se calculează [NaOH] în exces, care reacționează cu NH₄Cl.

$$[\text{NaOH}]_{\text{exces}} = \frac{12 \cdot 5 \cdot 10^{-1} - 20 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{20 + 12} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{0,8560}{53,5 \cdot 32 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$



$$[\text{NH}_3]_{\text{obținut}} = [\text{NaOH}]_{\text{exces}} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

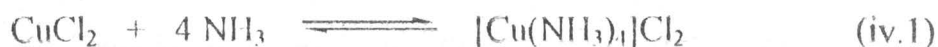
$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 5 \cdot 10^{-1} - 6,25 \cdot 10^{-2} = 4,375 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]} = 9,3 + \lg \frac{6,25 \cdot 10^{-2}}{4,375 \cdot 10^{-1}} \quad \text{pH} = 8,45$$

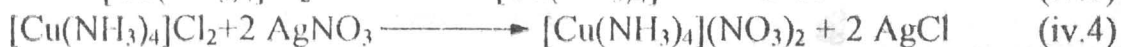
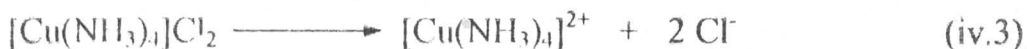
4. ECHILIBRE CU SCHIMB DE IONI SAU DE MOLECULE.
ECHILIBRE DE COMPLEXARE

4.1. DEFINIREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

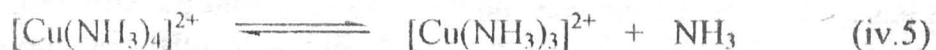
Conform teoriei coordinative elaborată de Alfred Werner în 1893, combinațiile complexe sunt compuși chimici de ordin superior, obținuți prin combinarea a două substanțe chimice simple. Ele conțin un ion metalic central în jurul căruia sunt grupate (coordonate) molecule neutre sau anioni care formează așa-numita sferă de coordinație. Combinațiile complexe se formează prin legături principale și secundare. Werner considera valențe principale acele afinități ce conduc la formarea combinațiilor simple (de ordinul întâi), iar valențele secundare, acele afinități sau forțe (dirijate în spațiu), realizate între substanțele simple, care participă la formarea combinațiilor de ordin superior (complexe). Astfel, moleculele de amoniac se unesc (se combină), prin valențele secundare, cu moleculele de clorură de cupru, de azotat de argint, etc. formând combinații de ordin superior conform echilibrelor:



Werner a evidențiat sfera de coordonare a combinațiilor complexe indicând între paranteze mari, unitatea structurală ce funcționează ca un complex. Astfel, într-o combinație complexă se distinge o sferă de coordonare, formată din ionul metalic central și anionii sau moleculele neutre legate direct de ionul metalic și o sferă de ionizare, care conține ionii mai slab legați. Combinațiile complexe își mențin în soluție într-o măsură mai mare sau mai mică sfera de coordinație (funcționează ca electrolit slab). Ionii ce se găsesc în afara sferei de coordinație, în soluție apoasă, sunt disociați și pot fi ușor substituiți cu alți ioni spre deosebire de cei din sfera de coordonare:



Ionii complecși (sfera de coordonare) disociază, conform teoriei electrolitilor slabi, foarte puțin și în trepte:

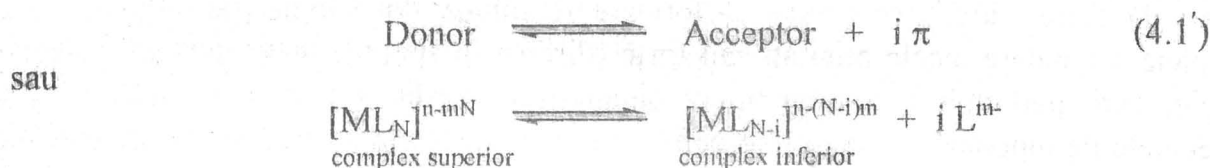


4. ECHILIBRE CU SCHIMB DE IONI SAU MOLECULE ECHILIBRE DE COMPLEXARE

Combinățiile complexe pot fi considerate și ca “produse de neutralizare” ale acizilor și bazelor de tip Lewis, unde acizii sunt ionii metalici ce conțin orbitali liberi, iar bazele sunt anionii sau moleculele neutre care conțin dublete de electroni capabile să participe la formarea legăturilor covalent-coordinative cu ionul metalic:



Conform acestor echilibre, combinațiile complexe sunt considerate substanțe donoare de ioni sau molecule (această teorie este importantă din punct de vedere analitic) și ele pot fi reprezentate prin echilibrul general:



unde: **Donorul** este, într-un echilibru de complexare, combinația complexă de ordin superior;

Acceptorul este combinația complexă de ordin inferior inclusiv ionul metalic (complex de ordinul zero);

π este ligandul (molecule cu caracter bazic sau anioni);

i reprezintă numărul de liganzi cedați sau acceptați de combinația complexă;

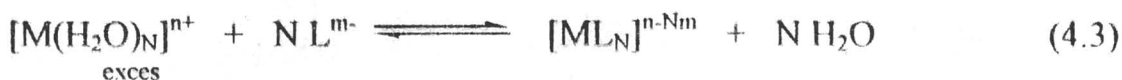
N este numărul de coordinație maxim (numărul maxim de liganzi monodentați coordinați de ionul metalic). El depinde de raza ionului metalic și a ligandului (în cazul excesului de ligand).

Această definiție a combinațiilor complexe consideră sărurile simple complecși inferiori sau cazuri particulare ale combinațiilor complexe. Astfel, sărurile: $AgCN$; $AgCl$, $Fe(SCN)_3$, $Fe(CN)_3$ sunt complecși inferiori ai combinațiilor complexe: $[Ag(CN)_2]^-$, $[AgCl_2]^-$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, respectiv $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

4.2. FORMAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

În soluții apoase ionii metalici se găsesc sub formă hidratată sau sub formă de aquo-complecși, $[M(H_2O)_N]^{n+}$, care sunt puțin stabili. În prezența unor liganzi, ce au capacitate mai mare de a forma complecși, aquo-complecșii sunt transformați, prin substituirea parțială sau totală a moleculelor de apă, în complecși mai stabili, de compoziție variabilă, în funcție de concentrația de ligand adăugată, conform echilibrelor:





Deoarece aquo-complecșii ionilor metalici sunt puțin stabili, de obicei, moleculele de apă nu se indică la scrierea echilibrelor de formare a combinațiilor complexe, exceptând cazurile când ele au o semnificație deosebită. Astfel, echilibrul de complexare se poate reda simplificat prin ecuația:



Scrierea echilibrului de formare a combinațiilor complexe se poate simplifica, în continuare, dacă se renunță și la indicarea sarcinilor electrice ale ionilor metalici și ale liganzilor:



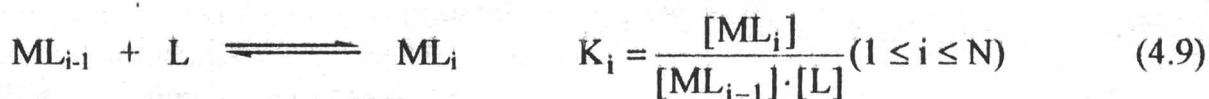
unde i , indicele de coordinație al ionului metalic poate avea o valoare $0 \leq i \leq N$ în funcție de concentrația ligandului. Complecșii ce au $i < N$ sunt considerați complecși inferiori și sunt nesaturați coordinativ, iar complecșii cu $1 \leq i < N$ au caracter amfoter, deoarece ei pot funcționa atât ca acceptori, cât și ca donori de ioni sau molecule.

Practic, combinațiile complexe se formează în trepte (succesiv) în funcție de cantitatea de ligand adăugată. Echilibrele de formare se pot reprezenta în două moduri și sunt caracterizate prin:

a) constantele succesive de formare (K_1, K_2, \dots, K_N):

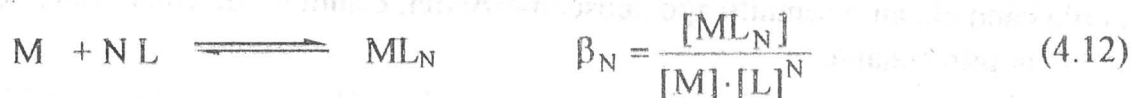
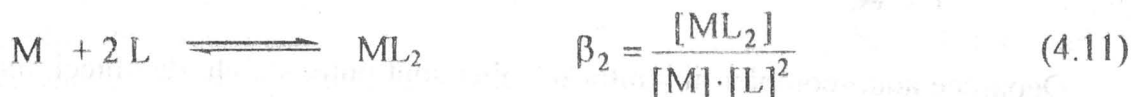
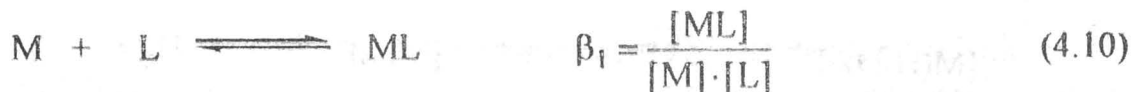


sau sub formă generală:

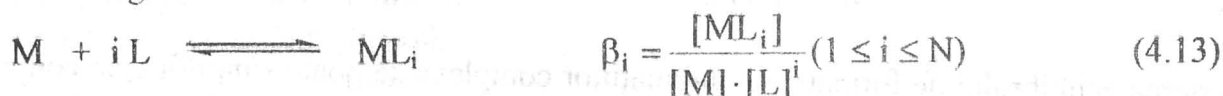


b) constantele totale de formare ($\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$):

4. ECHILIBRE CU SCHIMB DE IONI SAU MOLECULE ECHILIBRE DE COMPLEXARE



sau sub formă generală:



Între constantele de formare totale și cele succesive există următoarele relații:

$$\beta_1 = K_1 \quad (4.14)$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \quad (4.15)$$

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad (4.16)$$

Constantele de formare reprezintă o măsură a stabilității combinațiilor complexe. Cu cât ele sunt mai mari, cu atât complexii sunt mai stabili. Stabilitatea combinațiilor complexe se poate aprecia și prin valoarea constantelor de instabilitate sau de disociere. Ele sunt inversul constantelor de formare și sunt exprimate prin relațiile (4.17 și 4.18) pentru cazul complexului ML_i :

$$\beta'_i = \frac{1}{\beta_i} = \frac{[M] \cdot [L]^i}{[ML_i]} \quad (4.17)$$

$$K'_i = \frac{1}{K_i} = \frac{[ML_{i-1}] \cdot [L]}{[ML_i]} \quad (4.18)$$

unde: β'_i reprezintă constanta totală de instabilitate, iar

K'_i constanta succesivă de instabilitate a complexului ML_i .

4.3. STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Stabilitatea unei combinații este reprezentată cantitativ, așa cum s-a arătat, prin constanta de stabilitate. Cu cât constanta de stabilitate a combinației complexe este mai mare, cu atât va fi mai mare concentrația acesteia, față de concentrațiile componentilor din care se formează, deoarece echilibrul de formare al complexului ML_n :



caracterizat prin constanta de stabilitate totală (4.12) este deplasat cantitativ spre dreapta. Constanta de stabilitate este legată de mărimile termodinamice prin relația (4.19):

$$-RT \ln \beta_n = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (4.19)$$

și este o măsură a căldurii eliberate în reacția de formare a combinației complexe. Cu cât cantitatea de căldură dezvoltată într-o reacție este mai mare, cu atât produșii rezultați sunt mai stabili. Dar, pentru aprecierea stabilității combinațiilor complexe, din punct de vedere termodinamic, trebuie să se țină seama nu numai de variația entalpiei (căldurii degajate în reacția de formare a combinației complexe), ΔH , ci și de variația entropiei reacției respective (a gradului de dezordine al sistemului), ΔS , precum și de alți factori. În general, interpretarea datelor referitoare la stabilitatea combinațiilor complexe are la bază o serie de caracteristici ale ionului metalic central și ale liganzilor, precum și factori legați de mediul de reacție.

4.3.1. INFLUENȚA NATURII IONILOR METALICI ȘI A LIGANZILOR ASUPRA STABILITĂȚII COMBINAȚIILOR COMPLEXE

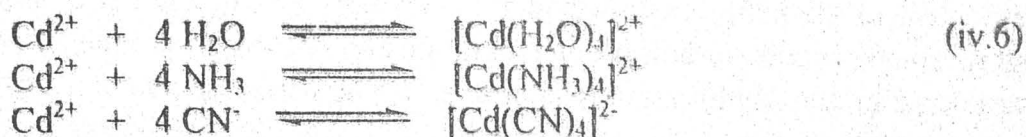
Factorii mai importanți luați în considerare la elaborarea teoriilor clasice (teoria coordinației a lui Werner, teoria electrostatică precuantică, etc.) și a teoriilor moderne sau cuantice (teoria legăturii de valență, teoria câmpului cristalin și a liganzilor) pentru explicarea tipurilor de legături chimice în combinațiile complexe (în special a legăturii covalent-coordinative), a formării și a stabilității combinațiilor complexe sunt cei legați de natura ionilor metalici și a liganzilor.

Natura ionilor metalici. Printre factorii legați de natura ionilor metalici amintim: configurația electronică, raza și sarcina ionilor, acțiunea polarizantă și polarizabilitatea ionilor.

Stabilitatea unei combinații complexe crește, în general, cu creșterea afinității pentru electroni a ionului metalic și cu bazicitatea ligandului. Un ion metalic pentru a fi un bun generator de combinații complexe trebuie să fie polarizant puternic și în același timp să fie ușor polarizabil, să conțină orbitali electronici liberi sau să poată deveni liberi, capabili să accepte ușor dubletele de electroni ale liganzilor pentru a forma legăturile secundare (covalent-coordinative). Ionii metalici cu configurația electronică de 2 și 8 electroni (Li^+ , Be^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , etc.) au o capacitate redusă de a forma combinații complexe față de ionii cu structură electronică de 8-18 electroni (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , etc.) și în special în comparație cu ionii cu o configurație electronică de 18 (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , etc.) și de (18+2) electroni (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+}) care

sunt polarizanti puternici și ușor polarizabili. În general, ionii metalelor tranzitionale sunt generatori tipici de combinații complexe în special cu liganzii ce conțin oxigen, azot sau sulf în moleculă.

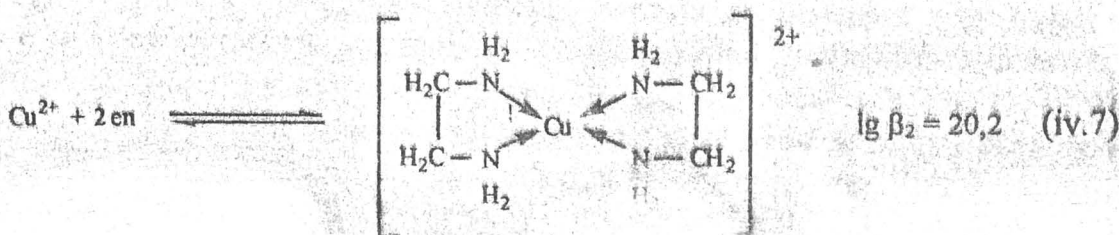
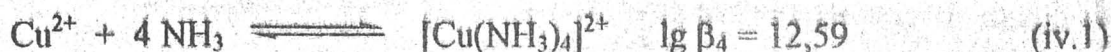
Natura liganzilor. Un alt factor important al stabilității combinațiilor complexe îl reprezintă *natura ligandului*. Ligandul, notat cu L, poate fi un anion (X^- , CN^- , $C_2O_4^{2-}$, SCN^- , etc.), o moleculă neutră, dar cu caracter bazic (NH_3 , etilendiamină, dipiridil, etc.) sau substanțe organice ce conțin în moleculă grupări cu caracter acid și bazic (oxină, acid rubeanic, ditizonă, etc.) (v. 2.3.2 și 2.3.3). Liganzii, pentru a fi buni formatori de combinații complexe, trebuie să conțină dublete de electroni libere pentru a forma legături covalent-coordinative cu ionii metalici, să fie ușor polarizabili și să aibă caracter bazic. Stabilitatea combinațiilor complexe crește cu bazicitatea liganzilor, dar nu este în mod riguros liniară. Astfel, ionul de cadmiu formează combinații complexe cu liganzii: H_2O , NH_3 , CN^- a căror stabilitate crește odată cu bazicitatea ligandului ($H_2O < NH_3 < CN^-$):

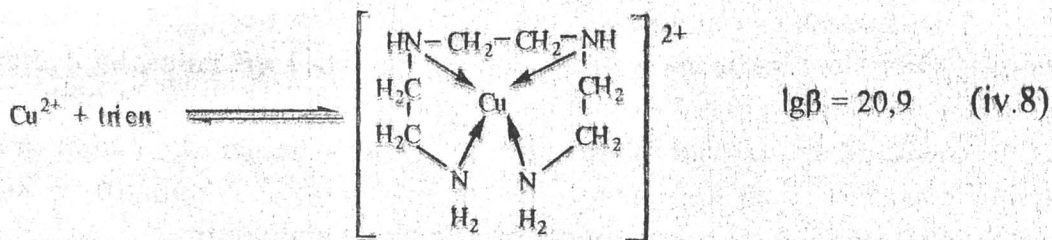


Cei mai importanți liganzi sunt cei care conțin în moleculă atomi donori de azot, oxigen și sulf. Aceștia formează, în funcție de natura ionului metalic, combinații complexe foarte stabile.

Liganzii care conțin în moleculă mai mulți atomi donori de electroni sau mai multe grupe reactive mixte, pot ocupa două sau mai multe puncte coordinative în sfera de coordinație a ionului metalic formând *combinații complexe chelate* (v.2.3.4.2) sau *complecși interni* (v. 2.3.4.3) a căror stabilitate este determinată nu numai de bazicitatea liganzilor, ci și de factori ce apar drept consecințe ale efectului de formare de cicluri: *efectul de chelatizare*, *mărimea și numărul ciclurilor*, *efectul substituției în molecula ligandului*, etc. (v. 2.3.3 și 2.6.2).

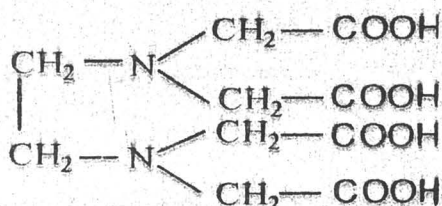
Efectul formării ciclurilor și a numărului lor asupra stabilității combinațiilor complexe se poate observa din diferența dintre valorile constantelor de stabilitate ale complecșilor ionului de Cu^{2+} cu amoniac, etilendiamină (en) și trietilentetraamină (trien):





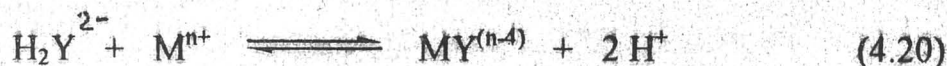
Semnificativ de mare ($\beta = 10^9 - 10^{26}$) este stabilitatea complexelor ionilor metalici cu acizii aminopolicarboxilici, în special cu acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA) sau cu sarea lui disodică (Complexon III) când chiar ioni foarte slab formatori de complecși (de exemplu: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , etc.) formează combinații complexe interne foarte stabile ($\beta \approx 10^9$).

Acidul etilendiaminotetraacetic are următoarea formulă structurală:

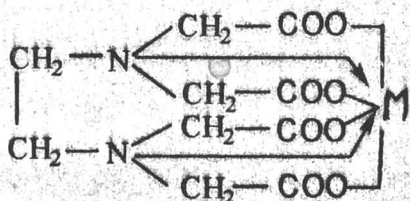
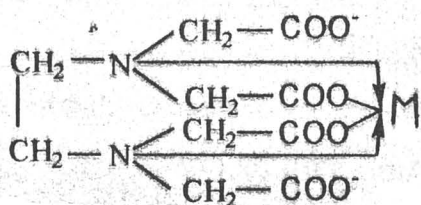


și se scrie prescurtat H_4Y .

El este un ligand ce conține atât grupări acide ($-\text{COOH}$) cât și grupări cu caracter bazic (azotul aminic $-\text{N} <$). Disociază în trepte ($K_{a1}=10^{-2}$, $K_{a2}=10^{-3}$, $K_{a3}=10^{-6}$ și $K_{a4}=10^{-10}$) și este puțin solubil în apă, spre deosebire de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (sarea disodică). Complexonul III reacționează cu ionii metalici, M^{n+} , într-un raport de combinare de 1:1, ducând la formarea unor complecși interni foarte stabili. Acesta poate ocupa până la șase puncte coordinative în sfera de coordinație a ionului metalic. Formarea complexelor are loc conform echilibrului:



iar structurile complexelor formați de ionii M^{2+} și M^{4+} cu ligandul Complexon III sunt următoarele:



Din structura complexelor, se observă că se formează un număr de două până la patru cicluri (în funcție de sarcina ionului metalic) de câte cinci atomi, fapt ce explică stabilitatea ridicată a complexonărilor ionilor metalici.

Constantele de stabilitate care țin seama numai de natura ionilor metalici și a liganzilor și care sunt determinate în anumite condiții (standard) se numesc constante de stabilitate termodinamice sau simplu constante de stabilitate.

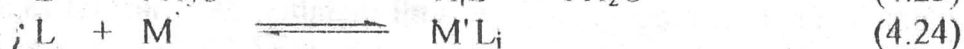
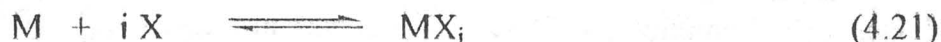
4.3.2. INFLUENȚA MEDIULUI DE REACȚIE

Schimbarea mediului de reacție (tărie ionică, constanta dielectrică a soluției, pH-ul, prezența altor compuși ce pot reacționa mai mult sau mai puțin cu particulele componente ale complexului ML_N , etc.) duce la modificarea echilibrului de disociere-formare a complexului:



și deci la modificarea stabilității lui.

Ionul metalic și ligandul rezultați din disocierea complexului, pot participa la o serie de reacții secundare (competitive) cu alți compuși prezenți sau adăugați în mediul de reacție:



unde: X și M' reprezintă liganzii și ionii metalici străini prezenți în mediul de reacție;

MX_i , $M(OH)_i$, $M' L_i$ și $H_i L$ sunt specii simple sau complexe, solubile sau greu solubile, formate de ionul metalic M și de ligandul L cu compușii străini prezenți sau adăugați în mediul de reacție.

Constanta de stabilitate determinată în condițiile de lucru poartă denumirea de *constantă aparentă sau reală de stabilitate*.

În continuare se vor prezenta factorii legați de mediul de reacție, factori ce pot fi aleși și modificați după necesitate. Ei au efect asupra stabilității combinațiilor complexe și indirect asupra selectivității și sensibilității reacțiilor analitice.

4.3.2.1. INFLUENȚA pH-ului ASUPRA STABILITĂȚII COMBINAȚIILOR COMPLEXE

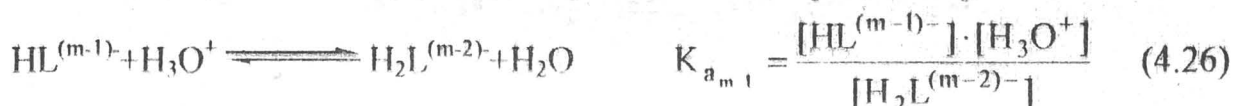
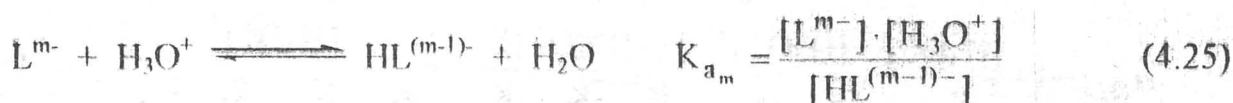
Se consideră echilibrul de disociere-formare al combinației complexe ML_N :



caracterizat de constanta totală de formare (4.12):

$$\beta_N = \frac{[ML_N]}{[M] \cdot [L]^N}$$

De asemenea, se consideră că ligandul este un anion de tipul L^{m-} și are caracter bazic. El reacționează simultan cu ionul metalic M pentru a forma complexul ML_N , dar și cu ioni de hidrogen prezenți în mediul de reacție. Protonarea ligandului în prezența ionilor de hidrogen decurge conform echilibrelor:



Fiecare echilibru acido-bazic este caracterizat de constanta de aciditate corespunzătoare.

Se notează cu $[L']$ suma concentrațiilor formelor protonate și neprotonate ale ligandului din soluție:

$$[L'] = [L^{m-}] + [HL^{(m-1)-}] + [H_2L^{(m-2)-}] + \dots + [H_{m-1}L^-] + [H_mL] \quad (4.28)$$

Prin substituirea concentrațiilor formelor protonate ale ligandului cu valorile lor din constantele de aciditate se obține, după efectuarea calculelor relația (4.29):

$$[L'] = [L^{m-}] \cdot \left\{ 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_m}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_m} \cdot K_{a_{m-1}}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^m}{K_{a_m} \cdot K_{a_{m-1}} \cdot \dots \cdot K_{a_1}} \right\} \quad (4.29)$$

Raportul $[L']/[L^{m-}]$ se numește coeficient de reacție competitivă sau coeficient Schwarzenbach, se notează cu $\alpha_{(H)}$ și se exprimă prin relația (4.30):

$$\alpha_{(H)} = \frac{[L']}{[L^{m-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_m}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_m} \cdot K_{a_{m-1}}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^m}{K_{a_m} \cdot K_{a_{m-1}} \cdot \dots \cdot K_{a_1}} \quad (4.30)$$

Expresia matematică a coeficientului de reacție competitivă, $\alpha_{(H)}$ devine în cazul complexilor MI_N , pentru liganzi de tipul :

$$CN^-, NH_3 \quad \alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \quad (4.30a)$$

$$C_2O_4^{2-} \quad \alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \quad (4.30b)$$

$$PO_4^{3-} \quad \alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_3} \cdot K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \quad (4.30c)$$

$$Y^{4-} \quad \alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_4} \cdot K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \quad (4.30d)$$

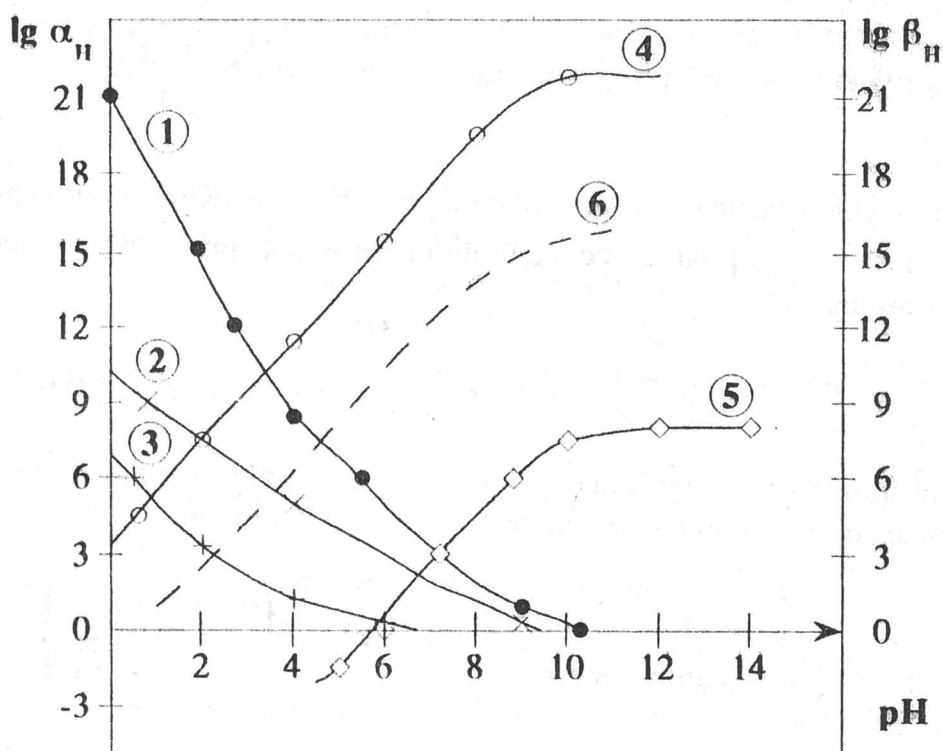


Fig. 4.1. Variația coeficientului $\alpha_{(H)}$ în funcție de pH pentru următorii liganzi: (1)-EDTA; (2)- NH_3 și CN^- ; (3)- $C_2O_4^{2-}$ și variația $\beta_{2(H)}$ pentru complexii: (4)- $[Ag(CN)_2]^-$; (5)- $[Ag(NH_3)_2]^+$ și (6)- ZnY^{2-} .

Din aceste relații matematice, cât și din reprezentarea grafică $\lg \alpha_{(H)} = f(\text{pH})$ (figura 4.1.) se observă că valoarea coeficientului $\alpha_{(H)}$ este supraunitară și depinde de pH-ul soluției și de bazicitatea ligandului.

Constanta de stabilitate a complexului ML_N , în aceste condiții, poartă numele de constantă de stabilitate condițională sau reală și este exprimată prin relația (4.31):

$$\beta_{N(H)} = \frac{[ML_N]}{[M] \cdot [L']^N} \quad (4.31)$$

Dacă se substituie concentrația totală a ligandului $[L']$ cu valoarea ei din relația (4.30) se obține valoarea constantei condiționale sau reale de stabilitate:

$$\beta_{N(H)} = \frac{[ML_N]}{[M] \cdot [L]^N \cdot \alpha_{(H)}^N} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(H)}^N} \quad (4.32)$$

Exemplu de calcul. Să se calculeze constantele condiționale de stabilitate ale complexelor $[Ag(CN)_2]^-$ și FeY^- (complexon de fier) la $\text{pH} = 1$ și $\text{pH} = 12$, cunoscând $\beta_2 = 10^{21}$, $\beta_{FeY} = 10^{26}$ și constantele de aciditate $K_{a_{HCN}} = 10^{-9}$; respectiv pentru EDTA, $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$.

Coeficienții de reacție competitivă $\alpha_{(H)}$ sunt calculați cu ajutorul relațiilor (4.30a și 4.30d). La $\text{pH} = 1$, valoarea lor este de aproximativ 10^8 și respectiv 10^{17} . Constantele condiționale de stabilitate devin în aceste condiții:

$$\beta_{2(H)} = \frac{\beta_2}{\alpha_{(H)}^2} = \frac{10^{21}}{10^{16}} = 10^5$$

și respectiv

$$\beta_{(H)} = \frac{\beta}{\alpha_{(H)}} = \frac{10^{26}}{10^{17}} = 10^9$$

În mediu bazic, la $\text{pH} = 12$, coeficienții de reacție competitivă, $\alpha_{(H)}$ sunt aproximativ egali cu unu pentru ambele cazuri. Constantele condiționale, $\beta_{(H)}$ devin egale cu constantele de stabilitate termodinamice:

$$\beta_{2(H)} = \beta_2 \quad \text{și respectiv} \quad \beta_{(H)} = \beta_{FeY^-}$$

4. ECHILIBRE CU SCHIMB DE IONI SAU MOLECULE ECHILIBRE DE COMPLEXARE

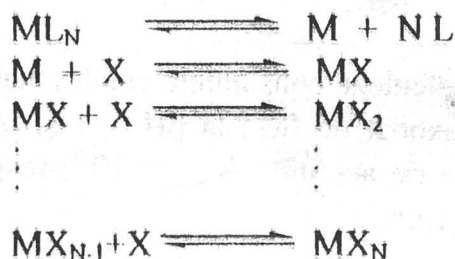
Trebuie avut în vedere că ligandul, rezultat din disocierea complexului ML_N , poate participa și la alte echilibre cu alți compuși prezenți în mediul de reacție, de exemplu, cu alți ioni metalici (M') și să formeze o serie de complecși conform echilibrului:



care influențează de asemenea stabilitatea complexului ML_N .

4.3.2.2. Influența liganzilor străini asupra stabilității combinațiilor complexe

Stabilitatea combinației complexe ML_N , caracterizată de constanta de stabilitate β_N , este influențată de prezența altor liganzi în mediul de reacție. Influența se datorează interacțiilor ionului metalic, rezultat din disocierea combinației complexe ML_N , cu liganzii străini prezenți, conform echilibrelor:



unde: X reprezintă liganzii străini (orice ligand, mai puțin ligandul L din complexul ML_N): Cl^- , NO_3^- , HO^- , SO_4^{2-} , NH_3 , etc., iar

MX , MX_2 , ..., MX_N – sunt complecșii ionului metalic cu liganzii prezenți în mediul de reacție.

Suma concentrațiilor complecșilor formați de ionul metalic cu ligandul X se notează cu $[M']$ și este egală cu:

$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_{N-1}] + [MX_N] \quad (4.33)$$

Prin substituirea concentrațiilor speciilor complexe cu valorile lor din constantele de stabilitate $\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M] \cdot [X]^i}$ ($1 \leq i \leq N$), se obține, după efectuarea calculelor, relația (4.34):

$$\alpha_{(X)} = \frac{[M']}{[M]} = 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \dots + \beta_{N-1}[X]^{N-1} + \beta_N[X]^N \quad (4.34)$$

unde $\alpha_{(X)}$ se numește coeficient de reacție competitivă. El depinde atât de concentrația ligandului, cât și de constantele de stabilitate ale complexilor formați de ionul metalic cu liganzii străini, fapt ce se observă din relația (4.34) și din figura 4.2..

Constanta condițională de stabilitate a complexului ML_N devine în aceste condiții:

$$\beta_{N(X)} = \frac{[ML_N]}{[M'] \cdot [L]^N} = \frac{[ML_N]}{\alpha_{(X)} \cdot [M] \cdot [L]^N} \quad (4.35)$$

$$\beta_{N(X)} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(X)}} \quad (4.36)$$

Deoarece $\alpha_{(X)}$ este mai mare sau egal cu 1 ($\alpha_{(X)} \geq 1$), constanta condițională de stabilitate, $\beta_{N(X)}$ este mai mică sau egală cu β_N .

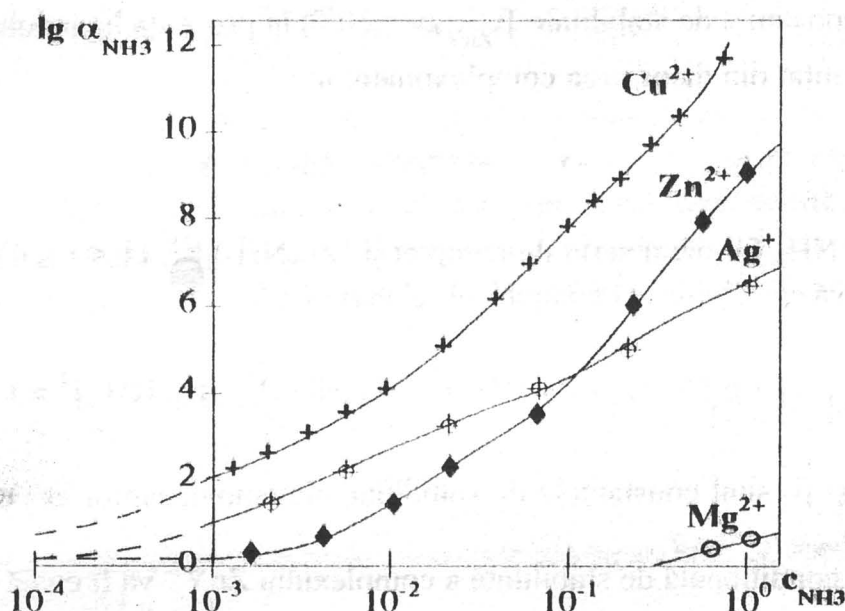
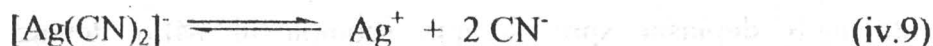


Fig. 4.2. Variația coeficientului $\alpha_{(NH_3)}$ cu concentrația de NH_3 pentru amoniacații unor ioni metalici.

Exemplu de calcul. Complexul $[Ag(CN)_2]^-$ cu constanta de stabilitate $\beta_2 = 10^{21}$, în prezența ligandului NH_3 0,1 M are o constantă de stabilitate $\beta_{2(X)}$ mai mică, deoarece ionii de Ag^+ rezultați din echilibrul:



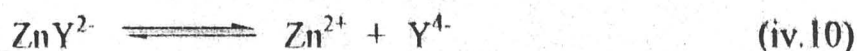
reacționează cu NH_3 formând complexii $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ și $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Coeficientul de reacție competitivă se calculează cu ajutorul relației (4.34):

$$\alpha_{(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 \cong 10^5$$

unde $\beta_1 = 10^4$, iar $\beta_2 = 10^7$ sunt constantele de formare ale amoniacaților, iar constanta condițională de stabilitate a complexului $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ devine:

$$\beta_{2(\text{NH}_3)} = \frac{\beta_2}{\alpha_{(\text{NH}_3)}} = \frac{10^{21}}{10^5} = 10^{16}$$

Analog, se poate calcula constanta condițională de stabilitate a complexonatului de zinc, ZnY^{2-} (cu constanta de stabilitate $\beta_{\text{ZnY}^{2-}} = 10^{16}$) în prezența ligandului NH_3 0,1 M. Ionul de Zn^{2+} rezultat din disocierea complexonatului:



Reacționează cu NH_3 formând seria de complecși $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$, ($1 \leq i \leq 4$). Coeficientul de reacție competitivă se calculează cu ajutorul relației (4.34):

$$\alpha_{(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 \approx 1,1 \cdot 10^4$$

unde: $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ și β_4 sunt constantele de stabilitate ale amoniacaților egale cu $10^2, 10^4, 10^6$ și respectiv 10^8 .

Constanta condițională de stabilitate a complexului ZnY^{2-} va fi egală cu:

$$\beta_{\text{ZnY}^{2-}(\text{X})} = \frac{\beta_{\text{ZnY}^{2-}}}{\alpha_{(\text{X})}} = \frac{10^{16}}{10^4} = 10^{12}$$

Dacă în soluția unui complex ML_N se adaugă un ligand X care are o capacitate mai mare de a forma combinații complexe cu ionul metalic decât ligandul L, echilibrul de disociere:



este mult deplasat spre dreapta (complexul ML_N devine instabil) datorită reacției competitive de formare a complexului MX , mai stabil, conform echilibrului:



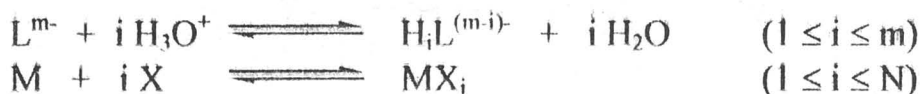
De exemplu, dacă soluțiilor colorate de $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ și de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ li se adaugă ligandul F^- , respectiv ligandul CN^- , soluțiile se vor decolora datorită formării complexilor de $[FeF_6]^{3-}$ și de $[Cu(CN)_4]^{3-}$ mai stabili. Astfel de reacții sunt utilizate pentru mărirea selectivității reacțiilor analitice prin tehnica mascării unor interferenți (v 2.6.2).

4.3.2.3. Influența simultană a mai multor factori asupra stabilității combinațiilor complexe

În funcție de compoziția mediului de reacție, echilibrul de formare-disociere al combinației complexe de tip ML_N :



poate fi influențat simultan de o serie de reacții competitive, cum ar fi: protonarea ligandului, complexarea ionului metalic cu liganzi străini, reacții de precipitare, redox, etc. Descrierea cantitativă a echilibrului general este, în acest caz, foarte complicată. Din această cauză se va considera doar efectul simultan al pH-ului și al liganzilor străini asupra stabilității combinațiilor complexe. Astfel, ionul metalic și ligandul complexului ML_N participă la reacțiile secundare:



unde: $H_i L^{(m-i)-}$ și MX_i reprezintă formele protonate ale ligandului și speciile complexe ale ionului metalic cu ligandul străin X.

Pentru fiecare caz se calculează coeficienții de reacție competitivă, $\alpha_{(H)}$ și $\alpha_{(X)}$ (v.4.3.2.1 și 4.3.2.2). Constanta condițională de stabilitate a complexului ML_N devine în aceste condiții:

$$\beta_{N(H,X)} = \frac{\beta_N}{[M'] \cdot [L']^N} \quad (4.37)$$

iar după substituția concentrațiilor $[M']$ și $[L']$ cu valorile lor din relațiile (4.30) și (4.34) se obține:

$$\beta_{N(H,X)} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(X)} \cdot \alpha_{(H)}^N} \quad (4.37a)$$

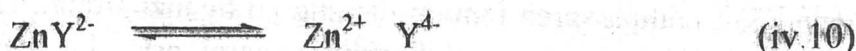
Exemplu de calcul. Să se calculeze constanta condițională de stabilitate $\beta_{(H,X)}$ a complexonatului de zinc, în funcție de pH și de ligandul străin NH_3 , într-o soluție ce conține, în cantități egale, NH_3 și NH_4Cl (10^{-1} moli/L).

Se dau: $\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$, constantele de aciditate ale EDTA -ului: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$ și constantele succesive de formare ale amoniacaților de zinc: $K_1 \approx K_2 \approx K_3 \approx K_4 = 10^2$.

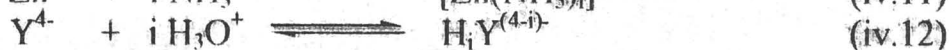
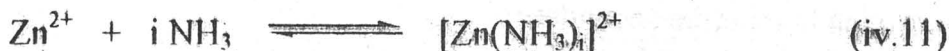
pH-ul soluției de NH_3-NH_4Cl (soluție tampon) se calculează după relația:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[Baza]}{[Acid]} = 9$$

Complexonatul de zinc ZnY^{2-} disociază:



Ionii de Zn^{2+} și de ligand Y^{4-} participă la reacțiile competitive:



unde $0 \leq i \leq 4$.

Coeficienții de reacție competitivă se calculează cu ajutorul relațiilor (4.30d) și (4.34). Ei sunt egali cu $\alpha_{(H)} \approx 11$ și $\alpha_{(NH_3)} \approx 10^4$, iar constanta condițională de stabilitate devine:

$$\beta_{(H,NH_3)} = \frac{\beta}{\alpha_{(H)} \cdot \alpha_{(NH_3)}} = \frac{10^{16}}{11 \cdot 10^4} \approx 10^{11}$$

4.4. CONCENTRAȚIA SPECIILOR COMPLEXE LA ECHILIBRU

4.4.1. GRADUL DE FORMARE AL SPECIILOR COMPLEXE LA ECHILIBRU

Complexarea unui ion metalic se realizează succesiv (în trepte). La o anumită concentrație de ion metalic C_M și de ligand C_L , în soluție vor exista, în concentrații diferite, toate speciile complexe ale ionului metalic cu ligandul L : M , ML , ML_2 , ..., ML_c , ..., ML_{N-1} , ML_N .

Gradul de formare al unei specii complexe de tip ML_c este definit ca raportul dintre concentrația speciei complexe formate $[ML_c]$ și concentrația inițială a ionului metalic C_M :

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{C_M} \quad (4.38)$$

Concentrația inițială a ionului metalic este egală cu suma concentrațiilor tuturor speciilor complexe ale ionului metalic cu ligandul L :

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_c] + \dots + [ML_{N-1}] + [ML_N] \quad (4.39)$$

Dacă se substituie concentrațiile speciilor complexe cu valorile lor din constantele de stabilitate se obține relația (4.40), respectiv (4.41):

$$C_M = [M] \{ 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_c [L]^c + \dots + \beta_N [L]^N \} \quad (4.40)$$

$$C_M = [M] \cdot \sum_0^N \beta_i [L]^i, \quad \text{unde } \beta_0 = 1 \quad (4.41)$$

Prin substituirea concentrației inițiale a ionului metalic C_M și a concentrației complexului ML_c în relația gradului de formare (4.38), se obține expresia gradului de formare în funcție de constantele de formare ale complexelor și de concentrația ligandului.

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{C_M} = \frac{\beta_c \cdot [L]^c}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i} \quad (4.42)$$

Un complex de tipul ML_N va avea, în soluție, $N+1$ specii complexe de echilibru și tot atâtea grade de formare:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i} \quad (4.43)$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1 \cdot [L]}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i} \quad (4.44)$$

$$\alpha_N = \frac{[ML_N]}{C_M} = \frac{\beta_N \cdot [L]^N}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i} \quad (4.45)$$

Suma gradelor de formare este egală cu 1.

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \dots + \alpha_N = 1 \quad (4.46)$$

sau

$$\sum_0^N \alpha_i = 1$$

Valoarea gradelor de formare ale combinațiilor complexe este dependentă de concentrația de ligand. Astfel, inițial când concentrația de ligand este zero, α_0 are valoarea unu ($\alpha_0 = 1$), iar celelalte grade de formare au valoarea zero. Odată cu creșterea concentrației de ligand, α_0 scade și tinde către zero, gradele de formare $\alpha_1 - \alpha_{N-1}$ vor trece printr-o valoare maximă, iar gradul de formare α_N crește de la zero la unu (la exces mare de ligand).

În cazul unui complex de tipul ML_2 (de exemplu, $[Ag(CN)_2]^-$ sau $[Ag(NH_3)_2]^+$) se vor obține trei grade de formare, deoarece în soluție există speciile complexe de echilibru : M , ML , ML_2 .

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \\ \alpha_1 &= \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1 \cdot [L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \\ \alpha_2 &= \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{\beta_2 \cdot [L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \end{aligned}$$

Variația gradelor de formare în funcție de concentrația de ligand și de constantele de formare este prezentată în figura 4.3.

Pentru reprezentarea grafică corectă a gradelor de formare este necesar să se cunoască concentrațiile de ligand la intersecția curbelor și la valoarea maximă a gradului de formare α_1 .

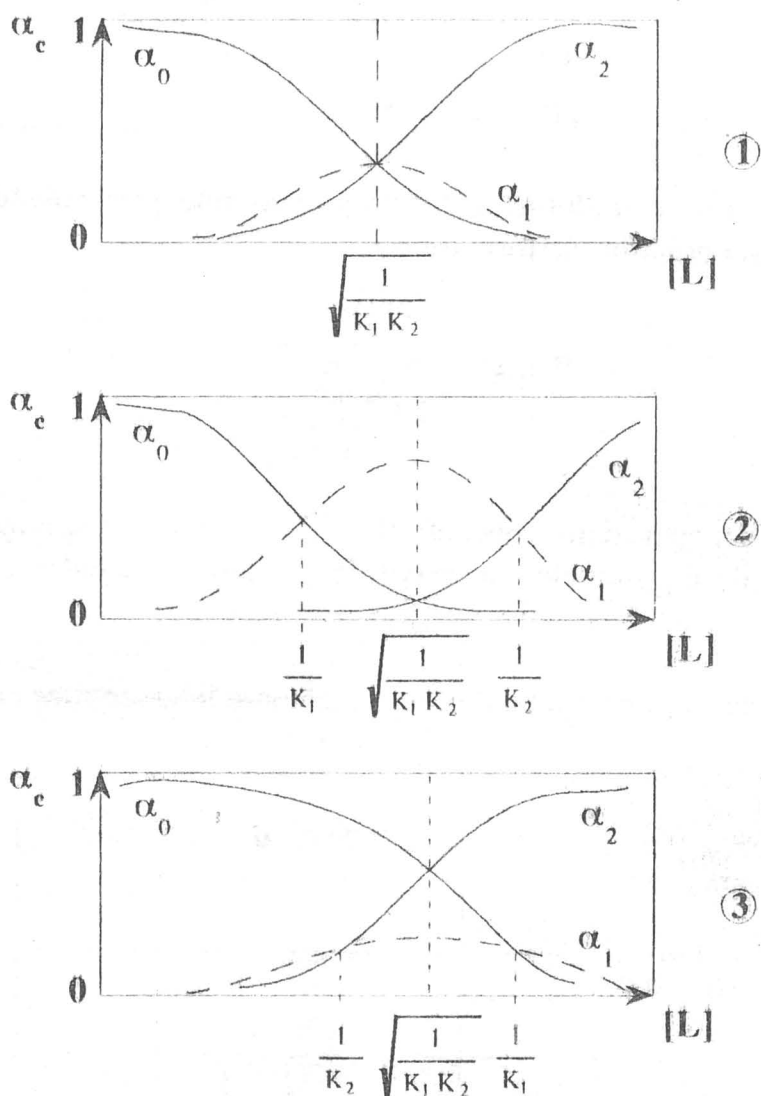


Fig. 4.3. Variația gradelor de formare α_c în funcție de concentrația ligandului și de constantele de formare K_1 și K_2 pentru un complex de tipul ML_2 .

(1) $K_1 = K_2$; (2) $K_1 > K_2$; (3) $K_1 < K_2$.

Acestea se calculează din egalarea gradelor de formare $\alpha_0 = \alpha_1$, $\alpha_1 = \alpha_2$ și $\alpha_0 = \alpha_2$, iar concentrația de ligand pentru maximumul curbei α_1 se calculează din derivata $\frac{d\alpha_1}{d[L]}$ care se egalează cu zero:

$$\frac{d\alpha_1}{d[L]} = \frac{\beta_1 - \beta_1\beta_2[L]^2}{(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2)^2} = 0 \quad (4.47)$$

de unde se obține:

$$[L] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} = \sqrt{\frac{1}{K_1 \cdot K_2}} \quad (4.48)$$

Valoarea maximă a gradului de formare se obține prin substituirea concentrației ligandului, în expresia gradului de formare α_1 :

$$\alpha_{1(\max)} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}} \quad (4.49)$$

În tabelul 4.1. sunt date concentrațiile de ligand corespunzătoare intersecțiilor curbelor în funcție de constantele succesive de formare a speciilor complexe, pentru un complex cu $N = 2$.

Tabelul 4.1. Concentrațiile de ligand corespunzătoare intersecțiilor curbelor gradelor de formare.

Intersecția curbelor	Concentrația ligandului
$\alpha_0 = \alpha_1$	$\frac{1}{K_1}$
$\alpha_1 = \alpha_2$	$\frac{1}{K_2}$
$\alpha_0 = \alpha_2$	$\sqrt{\frac{1}{K_1 \cdot K_2}}$
pentru maximul curbei α_1	$\sqrt{\frac{1}{K_1 \cdot K_2}} = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}}$

Din relația (4.49) se observă că mărimea, forma și poziția curbelor de formare α_0 , α_1 și α_2 depind și de valoarea constantelor succesive de formare a speciilor complexe, K_1 și K_2 . Astfel, se pot întâlni trei cazuri, și anume: $K_1 = K_2$, $K_1 > K_2$, $K_1 < K_2$. În figura 4.3 sunt prezentate formele curbelor de formare în cele trei cazuri.

Pentru combinațiile complexe, la care nu intervin factori deosebiți în coordinația liganzilor, relația $\frac{\lg K_n}{\lg K_{n+1}}$ are o valoare pozitivă și în general ≈ 1 . Exemplele 1-5 prezentate în tabelul 4.2. confirmă această regulă.

O diferență mare între raporturile constantelor succesive de stabilitate (diferențe mari între constantele succesive) indică o schimbare în stereochemia complexului (exemplul 6), o transformare în structura electronică (exemplul 7), efecte de împiedicare

stereică (exemplul 8), formarea legăturilor de hidrogen între liganzii din complex (exemplul 9), etc.

Tabelul 4.2. Valorile constantelor succesive de formare ale unor combinații complexe

Nr	Complexul	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄	lg β ₂	Observații
1	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	3,20	3,80	-	-		Constantele succesive ≈ egale
2	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	4,13	3,48	2,83	2,11		
3	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	2,27	2,34	2,40	2,05		
4	[Mn(HDMG) ₂]	8,60	8,60	-	-	17,2	
5	[Co(HDMG) ₂]	8,35	8,63	-	-	16,98	
6	HgCl ₂	6,74	6,48	-	-		Structură liniară
	[HgCl ₄] ²⁻	6,74	6,48	0,95	1,05		→ tetraedrică
7	[Fe(o-phen) ₂] ²⁺	K ₁ ≈ K ₂				spin înalt	paramagnetic (4e ⁻)
	[Fe(o-phen) ₃] ²⁺	K ₁ K ₂ << K ₃				spin jos	→ diamagnetic
8	[Fe(neocup) ₂] ²⁺	K ₁ K ₂ >> K ₃					împiedicare sterică
9	[Ni(HDMG) ₂]	K ₁ << K ₂				17,24	legături de hidrogen

HDMG - dimetilgloximă

o-phen - o-fenatrolină

neocup - neocuproină (2,9-dimetil-o-fenatrolină)

Din figura 4.3. se observă că la concentrații mari de ligand predomină specia complexă cu număr maxim de coordinare.

4.4.2. CALCULAREA CONCENTRAȚIEI SPECIILOR COMPLEXE DE ECHILIBRU

Concentrațiile speciilor de echilibru se pot calcula din valoarea gradelor de formare dacă se cunosc: concentrația ionului metalic, concentrația ligandului de echilibru și constantele succesive de formare. Astfel, din relația gradului de formare al speciilor:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} \quad (4.50)$$

se calculează concentrația speciilor complexe:

$$[ML_i] = \alpha_i \cdot C_M, \text{ unde } 0 \leq i \leq N \quad (4.51)$$

La concentrații mari de ligand față de concentrația ionului metalic, $C_L \gg C_M$, se formează în cantitate mare specia complexă cu numărul de coordinație maxim (ML_N):



În acest caz, concentrația speciei complexe cu numărul de coordinație maxim se poate considera egală cu concentrația inițială a ionului metalic, ($C_M = ML_N$) iar concentrația de echilibru a ligandului egală cu concentrația inițială:

$$[L] = C_L - N \cdot C_M \approx C_L \quad (4.52)$$

Din constanta de stabilitate a complexului ML_N se poate calcula concentrația de echilibru a complexului de ordinul zero (a ionului metalic necomplexat):

$$\beta_N = \frac{[ML_N]}{[M] \cdot [L]^N} = \frac{C_M}{[M] \cdot C_L^N} \quad (4.53)$$

$$[M] = \frac{C_M}{\beta_N \cdot C_L^N} \quad (4.54)$$

Exemplu de calcul. Să se calculeze gradele de formare și concentrațiile speciilor de echilibru pentru o soluție obținută prin dizolvarea a 10^{-2} moli de $AgNO_3$ și 10^{-1} moli de NH_3 într-un litru de soluție.

Se dau: constantele de formare ale amoniacaților de argint $K_1=10^4$ și $K_2=10^3$.

În reacția dintre ionul de Ag^+ și NH_3 se formează seria de complecși $[Ag(NH_3)_i]^+$, unde $i = 0, 1, 2$.

Gradele de formare se calculează cu ajutorul relației (4.42):

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{C_M} = \frac{\beta_c \cdot [L]^c}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2}$$

$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{1}{1,01 \cdot 10^5} \approx 0,99 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{10^4 \cdot 10^{-1}}{1,01 \cdot 10^5} \approx 0,99 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{10^7 \cdot 10^{-2}}{1,01 \cdot 10^5} \approx 0,99$$

iar concentrația speciilor de echilibru cu ajutorul relației (4.51):

$$[ML_i] = \alpha_i \cdot C_M$$

$$[Ag^+] = \alpha_0 \cdot C_{Ag} \approx 10^{-7} \text{ ioni g / L}$$

$$[Ag(NH_3)^+] = \alpha_1 \cdot C_{Ag} \approx 10^{-4} \text{ ioni g / L}$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = \alpha_2 \cdot C_{Ag} \approx 10^{-2} \text{ ioni g / L}$$

Concentrația la echilibru a ionului Ag^+ din soluția amoniacală se poate calcula și din constanta de stabilitate β_2 a complexului cu număr de coordinație maxim $[Ag(NH_3)_2]^+$, deoarece $C_{NH_3} > C_{Ag^+}$.

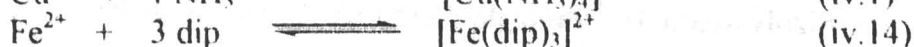
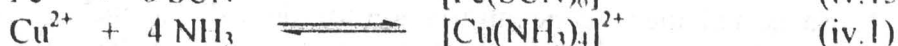
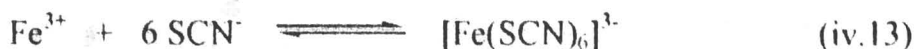
$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag}}{\beta_2 \cdot C_L^2} = \frac{10^{-2}}{10^7 \cdot 10^{-2}} \approx 10^{-7} \text{ ioni g / L}$$

4.5. APLICAȚIILE COMBINAȚIILOR COMPLEXE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

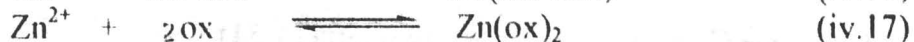
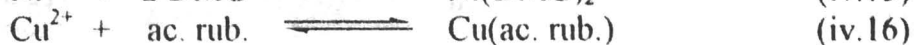
Combinațiile complexe au aplicații în majoritatea domeniilor chimiei analitice, și anume: în analiza calitativă și cantitativă, la separarea și mascarea ionilor, etc.

În determinările calitative și cantitative ale ionilor se folosesc reactivi analitici care formează:

(a) Ioni complecși stabili și colorați.

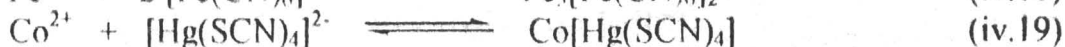
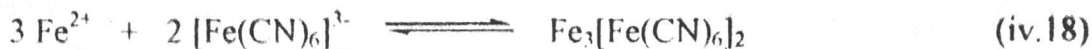


(b) Combinații complexe interne greu solubile în apă, dar solubile în solvenți organici. Acești complecși sunt, de obicei, și intens colorați.



unde: dip, DMG, ac. rub. și ox. reprezintă: α, α' - dipiridil, dimetilgloxima, acidul rubeanic și 8-hidroxichinolina (v. 2.3.3.).

Anionii complecși se pot folosi la determinarea unor ioni metalici cu care formează compuși greu solubili:



Combinățiile complexe au un rol important în mărirea selectivității și sensibilității reacțiilor analitice prin modificarea stabilității acestora în funcție de anumiți parametri. Tehnica cel mai frecvent utilizată pentru determinarea unui ion dintr-o soluție multicomponentă este tehnica mascării ionilor interferenți. Mascarea reprezintă proprietatea unor ioni metalici de a forma cu unii liganzi (CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , tartrat, EDTA, etc.) combinații complexe foarte stabile, solubile și incolore spre deosebire de alți ioni metalici care fie că nu formează combinații complexe cu ligandul mascant sau chiar dacă formează stabilitatea lor este mică. În aceste condiții ionul mascat nu mai reacționează cu reactivul analitic folosit pentru identificare.

De exemplu, ionul Co^{2+} poate fi identificat cu KSCN în prezența ionului de Fe^{3+} doar dacă se utilizează pentru mascarea Fe^{3+} , unul din următorii liganzi: F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, EDTA, obținându-se complexii $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ sau FeY^- foarte stabili. Ionul de Cd^{2+} se identifică cu H_2S în prezența ionului de Cu^{2+} , în mediu de KCN (KCN maschează ionul de Cu^{2+} sub forma complexului $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$).

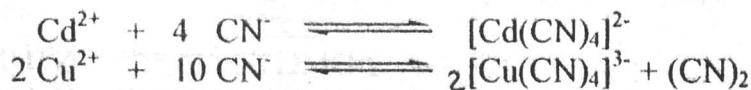
O altă aplicație a combinațiilor complexe o reprezintă utilizarea lor la separarea ionilor bazată pe dizolvarea-precipitarea selectivă. De exemplu, la adăugare de cantități mici de NH_3 la o soluție ce conține Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} toți ionii precipită sub formă de hidroxizi, însă în cazul în care avem exces de NH_3 ionii de Cu^{2+} și de Zn^{2+} trec sub formă de amoniacați complecși solubili de forma $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ionul de Al^{3+} rămânând sub formă de $\text{Al}(\text{OH})_3$ greu solubil.

4.6. PROBLEME

1. Să se calculeze concentrația ionilor de Cd^{2+} și de Cu^{+} dintr-o soluție obținută prin dizolvarea a 10^{-3} moli de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, a 10^{-3} moli de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ și a 10^{-1} moli de KCN într-un litru de soluție.

Se dau: $\beta_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = 10^{17}$; $\beta_{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}} = 10^{29}$.

Rezolvare:



Deoarece $C_L \gg C_M$, se folosește relația (4.54):

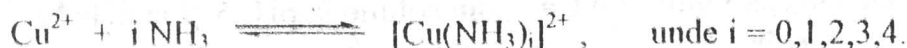
$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{C_L^4 \cdot \beta_4} = \frac{10^{-3}}{10^{-4} \cdot 10^{17}} = 10^{-16} \text{ ioni g / L}$$

$$[\text{Cu}^{+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}{C_L^4 \cdot \beta_4} = \frac{10^{-3}}{10^{-4} \cdot 10^{29}} = 10^{-28} \text{ ioni g/L}$$

2. Să se calculeze concentrația speciilor de echilibru dintr-o soluție cupru-amoniacală.

Se dau: $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-2}$ ioni g/L, $C_{\text{NH}_3} = 10^{-3}$ moli/L și constantele de formare ale amoniacaților de cupru $K_1 = 10^1$, $K_2 = 10^4$, $K_3 = 10^3$, $K_4 = 10^2$.

Rezolvare:



Se folosesc relațiile (4.42 și 4.51):

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{1}{221} = 4,5 \cdot 10^{-3} \quad [\text{Cu}^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ ioni g/L}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{10^4 \cdot 10^{-3}}{221} = 4,5 \cdot 10^{-2} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ ioni g/L}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{10^8 \cdot 10^{-6}}{221} = 4,5 \cdot 10^{-1} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ ioni g/L}$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{10^{11} \cdot 10^{-9}}{221} = 4,5 \cdot 10^{-1} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ ioni g/L}$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{10^{13} \cdot 10^{-12}}{221} = 4,5 \cdot 10^{-2} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ ioni g/L}$$

3. Să se calculeze constanta condițională de stabilitate pentru următorii complecși:

a) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_1 = 10^1$, $K_2 = 10^3$ și $K_b = 10^{-5}$)

b) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ($\beta_2 = 10^{21}$ și $K_a = 10^{-9}$)

c) FeY^- ($\beta = 10^{26}$ și $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$,
 $K_{a_4} = 10^{-10}$)

în mediu de:

A) CH_3COOH 10^{-1} M ($K_a = 10^{-5}$);

B) NH_4NO_3 10^{-1} M ($K_b = 10^{-5}$);

C) NaHCO_3 10^{-1} M ($K_{a_1} = 10^{-6}$, $K_{a_2} = 10^{-10}$).

Răspuns:

A) a) $\beta_{2(\text{II})} = 10^{-5}$; b) $\beta_{2(\text{II})} = 10^9$; c) $\beta_{(\text{II})} = 5 \cdot 10^{15}$.

B) a) $\beta_{2(\text{II})} = 10^{-1}$; b) $\beta_{2(\text{II})} = 10^{13}$; c) $\beta_{(\text{II})} = 9 \cdot 10^{19}$.

C) a) $\beta_{2(\text{II})} = 10^5$; b) $\beta_{2(\text{II})} = 10^{19}$; c) $\beta_{(\text{II})} = 10^{24}$.

4. Să se calculeze concentrația ionului Fe^{3+} dintr-o soluție de complexonată de fier (FeY^-), de concentrație 10^{-1} M cu pH=1.

Se dau: $\beta_{\text{FeY}^-} = 10^{26}$, constantele de aciditate ale EDTA -ului: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$,
 $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$.

Răspuns: 10^{-5} ioni g/L

5. Se consideră complexonatul de calciu, CaY^{2-} de concentrație 10^{-2} moli/L. Să se calculeze concentrația ionilor de Ca^{2+} , din soluție la pH=5 și la pH=12.

Se dau: $\beta_{\text{CaY}^{2-}} = 10^{10}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$.

Răspuns: 10^{-3} ioni g/L ; 10^{-6} ioni g/L

6. Se consideră 90 mL soluție complexonată de cadmiu, CdY^{2-} . De câte ori scade stabilitatea complexonatului dacă se adaugă:

a. 10 mL soluție de HCl 10^{-1} M

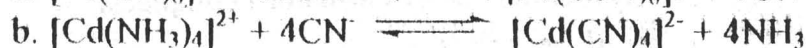
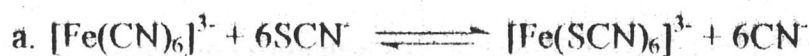
b. 10 mL soluție de NH_3 1M

Se dă: $\beta_{\text{CdY}^{2-}} = 10^{16}$, $\beta_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 10^8$, $K_{b_{\text{NH}_3}} = 10^{-5}$ și constantele de aciditate ale EDTA-ului ($K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$).

Răspuns: a. \approx de $3 \cdot 10^{13}$ ori

b. \approx de 10^3 ori

7. În ce sens sunt deplasate echilibrele:



Se dau: $\beta_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 10^{31}$, $\beta_{[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}} = 10^7$, $\beta_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 10^8$, $\beta_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = 10^{17}$

Răspuns: a. la stânga

b. la dreapta

8. Care sunt reacțiile ce au loc la adăugarea treptată a unei soluții diluate de HgCl_2 la o soluție concentrată de KI ?

Se dau: $K_1 = 10^{13}$, $K_2 = 10^{11}$, $K_3 = 4$, $K_4 = 2$.

5. ECHILIBRE CU SCHIMB DE ELECTRONI

5.1. OXIDANȚI ȘI REDUCĂTORI

Reacțiile cu schimb de electroni se petrec între atomi diferiți sau de același fel, între ioni diferiți sau de același fel, între atomi și ioni sau ioni și molecule, fiind însoțite de un transfer de electroni de la reducător la oxidant.

Se consideră echilibrul:



în care rolul particulei π este jucat de unul sau mai mulți electroni.

În cazul acestor echilibre, acceptorul de electroni poartă numele de **oxidant**, iar donorul se numește **reducător**. Oxidantul se va nota cu **Ox**, iar reducătorul se va nota cu **Red**.

Ținând seama de aceste considerente, echilibrul de mai sus se poate scrie:

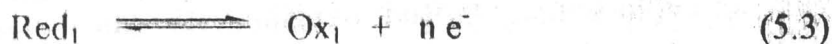


Echilibrul (5.2) definește un cuplu oxidant-reducător (cuplu redox).

5.1.1. REACȚII ÎNTRE OXIDANȚI ȘI REDUCĂTORI

Electronii, ca și protonii, nu pot exista liberi în soluție. Pentru ca o specie să poată ceda electroni este necesar ca în soluție să existe o specie chimică capabilă să accepte acești electroni.

Pentru înțelegerea acestor procese se va considera cuplul oxido-reducător Ox_1/Red_1 în care Red_1 cedează $n e^-$ electroni, conform echilibrului:

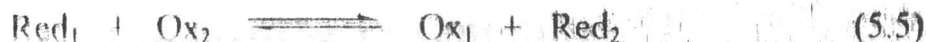


Deoarece cei n electroni nu pot exista liberi în soluție va trebui să existe în soluție un alt oxidant Ox_2 al cuplului Ox_2/Red_2 , care să fixeze acești electroni:



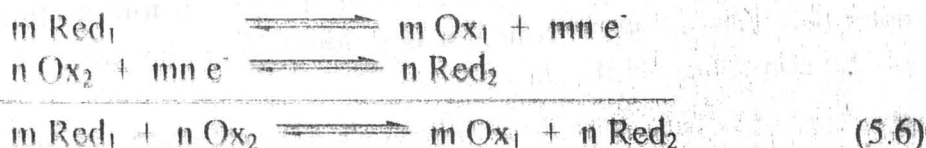
Echilibrele (5.3) și (5.4) nu au semnificație fizică, decât dacă sunt considerate împreună.

Adunând cele două echilibre, operație justificată de inexistența electronilor liberi în soluție, se obține:

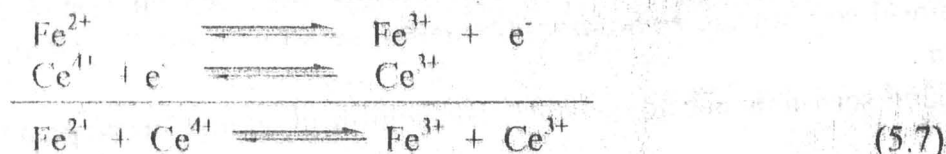


Deci, o reacție de oxidare nu se poate produce separat de o reacție de reducere, precum și reciproc, o reacție de reducere nu se poate produce separat de o reacție de oxidare, deci reacțiile cu schimb de electroni se numesc reacții de **oxido-reducere**.

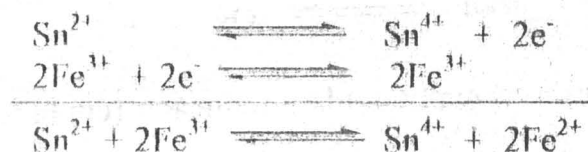
Echilibrul (5.5) se poate scrie generalizat astfel:



Pentru exemplificarea echilibrelor de mai sus se vor considera reacțiile între ioni Fe^{2+} și Ce^{4+} , sau Sn^{2+} și Fe^{3+} :



sau:

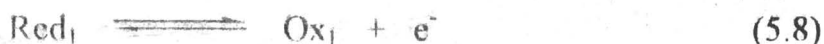


5.1.2 TĂRIA OXIDANȚILOR ȘI A REDUCĂTORILOR

Capacitatea oxidanților de a fixa electroni variază în funcție de natura și structura electronică a acestora. Aceleași considerații se pot face asupra capacității reducătorilor de a ceda electroni.

Un oxidant care are capacitate mare de a fixa electroni este un agent oxidant puternic, la fel un reducător care cedează cu ușurință electroni, este un reducător puternic. Dacă într-un cuplu redox, Ox/Red , oxidantul Ox este puternic, reducătorul său conjugat este slab.

Pentru a caracteriza tăria oxidanților și reducătorilor se va folosi constanta de echilibru a reacției cu schimb de electroni:



$$K_1 = \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [e^-]}{[\text{Red}_1]} \quad (5.9)$$

Constanta K_1 definită de relația (5.9) are doar un caracter absolut, deoarece în soluție nu există electroni în stare liberă; constanta K nu se poate determina experimental.

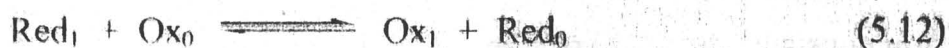
De aceea se vor folosi constantele relative de echilibru. În acest scop se va alege un cuplu redox de referință Red_0/Ox_0 :



caracterizat de constanta de echilibru:

$$K_0 = \frac{[\text{Ox}_0] \cdot [e^-]}{[\text{Red}_0]} \quad (5.11)$$

Considerând reacția dintre cuplul redox de referință Red_0/Ox_0 și cuplul redox Red_1/Ox_1 se poate scrie:



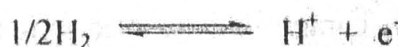
a cărei constantă de echilibru este:

$$K = \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{Red}_0]}{[\text{Red}_1] \cdot [\text{Ox}_0]} = \frac{K_1}{K_0} \quad (5.13)$$

deci constanta echilibrului (5.12) este egală cu raportul constantelor echilibrelor parțiale (5.8) și (5.10). Cologaritmand relația (5.13) se obține:

$$\text{p}K = \text{p}K_1 - \text{p}K_0 \quad (5.14)$$

Se consideră cuplul de referință:

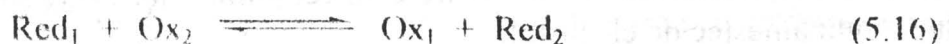


cu constanta de echilibru redox:

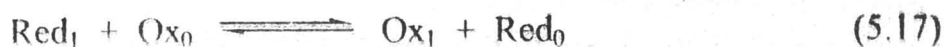
$$K_0 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [e^-]}{[\text{H}_2]^{1/2}} \quad (5.15)$$

K_0 a cuplului de referință (5.15) este considerată, convențional, egală cu unitatea, pentru orice temperatură și orice mediu.

În mod asemănător se poate considera o reacție cu schimb de electroni între două cupluri oxido-reducătoare diferite Red_1/Ox_1 și Red_2/Ox_2 .



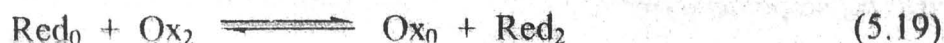
Acest echilibru poate fi descompus în două reacții redox raportate fiecare în parte la cuplul oxido-reducător de referință Red_0/Ox_0 .



caracterizat prin constanta K de echilibru:

$$K = \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{Red}_0]}{[\text{Red}_1] \cdot [\text{Ox}_0]} = \frac{K_1}{1} = K_1 \quad (5.18)$$

iar al doilea cuplu redox se scrie astfel:



a cărei constantă de echilibru este:

$$K = \frac{[\text{Ox}_0] \cdot [\text{Red}_2]}{[\text{Red}_0] \cdot [\text{Ox}_2]} = \frac{1}{K_2} \quad (5.20)$$

în acest caz, constanta echilibrului (5.16) va fi:

$$K = \frac{K_1}{K_2} \quad (5.21)$$

sau

$$\text{p}K = \text{p}K_1 - \text{p}K_2 \quad (5.22)$$

Constanta K caracterizează interacția dintre cele două cupluri oxido-reducătoare Red_1/Ox_1 și Red_2/Ox_2 , iar K_1 și K_2 caracterizează tăria oxidanților respectiva reducătorilor din cele două cupluri redox, care sunt implicate în echilibrul (5.16).

Cu cât constanta K este mai mică, cu atât $K_1 < K_2$ și echilibrul este mai deplasat spre stânga și cu cât constanta K este mai mare, deci $K_1 > K_2$, cu atât echilibrul va fi deplasat spre dreapta.

5.2. CELULE ELECTROCHIMICE

În reacțiile de oxido-reducere au intrat în joc electronii; acești electroni pot fi puși în evidență prin mijloace fizice, cu ajutorul celulelor electrochimice.

O celulă electrochimică este constituită dintr-o succesiune de faze conductoare aflate în contact două câte două, dintre care cel puțin o fază este soluția unui electrolit sau soluția unui amestec de electroliti.

Se consideră o celulă electrochimică, alcătuită din două semicelule: semicelula I și semicelula II, legate printr-o punte electrolitică, care permite trecerea curentului electric, dar împiedică amestecarea soluțiilor conținute în aceste semicelule.

Dacă semicelula I este formată dintr-un electrod de zinc metalic introdus într-o soluție de ioni de Zn^{2+} , iar semicelula II dintr-un electrod de Cu metalic introdus într-o soluție de Cu^{2+} , celula electrochimică astfel obținută este reprezentată astfel:



se numește pila Daniell (fig. 5.1).

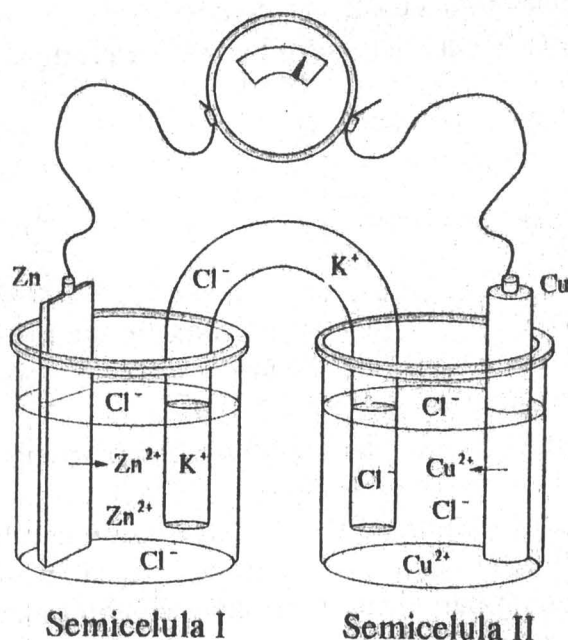


Fig. 5.1. Celula electrochimică Daniell.

Între electrodul de zinc metalic și ionii Zn^{2+} din semicelula I se stabilește un echilibru cu schimb de electroni:



Dacă se aplică celulei electrochimice (5.23) o tensiune electrică externă astfel încât electrodului de zinc i se creează un deficit de electroni, consecința va fi trecerea unor atomi de zinc în soluție, cedând câte doi electroni electrodului metalic și obținându-se ioni de Zn^{2+} . Deci echilibrul (5.24) se va produce de la dreapta la stânga.

Cealaltă situație, în care celulei electrochimice i se aplică o tensiune electrică astfel încât electrodului de zinc i se creează un exces de electroni, echilibrul (5.24) se va deplasa spre dreapta.

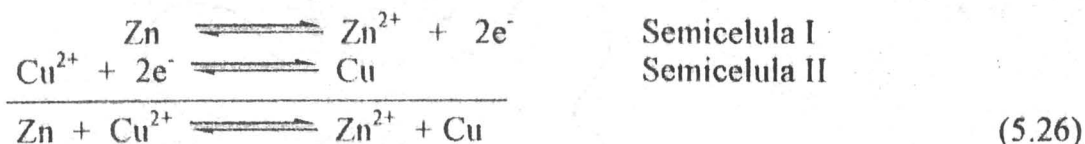
Ionii de zinc astfel reduși conduc la obținerea atomilor de zinc care se depun pe electrodul de zinc.

În cazul electrodului de cupru și soluția ionilor de Cu^{2+} se stabilește un echilibru asemănător:



La aplicare unor tensiuni electrice electrodului de cupru se vor produce procese asemănătoare ca în cazul electrodului de zinc.

Dacă semicelulele I și II se unesc între ele, în exterior, printr-un fir conductor și celulei (5.23) i se aplică o tensiune electrică, astfel încât electrodului de zinc să-i corespundă un deficit de electroni, iar electrodul de Cu un surplus de electroni, la acești electrozi și în soluțiile în care sunt introduși se vor produce următoarele echilibre:



Reacția (5.26) reprezintă reacția globală care are loc în celula electrochimică (5.23), când se aplică acestuia o tensiune electrică, astfel ca electrodul de zinc să funcționeze drept anod, iar electrodul de cupru drept catod.

În aceste condiții, celula electrochimică va fi străbătută de un curent electric de la electrodul de zinc spre electrodul de cupru.

Dacă celulei electrochimice i se aplică o tensiune electrică de polaritate inversă și suficient de mare, funcția celor doi electrozi va fi și ea inversată, electrodul de zinc va funcționa drept catod, iar cel de cupru ca anod, curentul electric va circula de la electrodul de cupru spre cel de zinc.

5.3. ECUAȚIA LUI NERNST

Reacțiile (5.24) și (5.25) care au loc la electrozi, se pot produce și spontan, fără ca celulei electrochimice să i se aplice o tensiune electrică din afară. Între cei doi electrozi ai semicelulelor I și II ia naștere o diferență de potențial, numită tensiune electromotoare.

Astfel, pe baza măsurării tensiunii electromotoare a celulelor electrochimice pot fi puse în evidență reacțiile cu schimb de electroni, care se produc la interfețele electrod metalic / soluție.

Reacțiile redox care se produc între un electrod metalic și ionii dintr-o soluție se numesc **reacții electrochimice**.

Dacă se consideră un sistem redox:



și se introduce în soluția sa un electrod confecționat dintr-un metal inert (Pt, Au, etc) între electrod și soluție ia naștere o diferență de potențial datorată schimbului continuu de electroni între reducător și oxidant. Această diferență de potențial se poate exprima prin ecuația lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.27)$$

în care:

E^0 este potențialul normal redox care caracterizează sistemul oxido-reducător (acesta este constant pentru fiecare sistem redox în anumite condiții);

R - constanta generală a gazelor ($8,133 \cdot 10^7$ erg/grad sau 8,313 J)

T - temperatura absolută (în grade Kelvin);

n - numărul de electroni ce se schimbă între reducător și oxidant;

F - reprezintă un Faraday (96496 coulombi);

[Ox] ; [Red] - concentrațiile molare ale oxidantului și reducătorului.

Dacă în relația (5.27) se înlocuiesc valorile R,T,F se obține:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.28)$$

Se exemplu, în cazul sistemului redox:



ionii de Fe^{2+} tind să se oxideze la Fe^{3+} prin cedarea unui electron, iar ionii Fe^{3+} tind să se reducă la Fe^{2+} prin acceptarea unui electron.

Aceste două tendințe sunt diferite și anume: tendința fierului divalent de a se oxida fiind mai mare decât tendința fierului trivalent de a se reduce.

De aceea, dacă se introduce în soluția sistemului redox Fe (III) / Fe (II) un electrod de platină (sau din alt metal inert față de soluție) între electrod și soluție ia naștere o diferență de potențial.

Potențialul redox al acestui sistem este dat de expresia:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.29)$$

În cazul sistemelor redox practic ireversibile, când numai oxidantul sau reductorul participă la reacție cu viteză suficient de mare, potențialul redox se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Ox}] \quad (5.30)$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg[\text{Red}] \quad (5.31)$$

În vederea determinării potențialului standard E^0 , al unui cuplu redox oarecare, conform relației (5.28) se va măsura potențialul unui electrod pentru cazul în care $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$, deoarece în aceste condiții $E = E^0$.

Practic nu se poate determina potențialul unui electrod și astfel se apelează la măsurarea unei diferențe de potențial (la măsurarea unei tensiuni electromotoare) între doi electrozi care fac parte dintr-o celulă electrochimică.

Determinările de potențial se fac cu ajutorul unor celule electrochimice de forma:



Semicelula I

Semicelula II

Reacția redox care se produce în semicelula I este următoarea:



a cărui potențial redox este :

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (5.34)$$

P_{H_2} reprezintă presiunea parțială a hidrogenului gazos din celulă.

În condițiile menționate:

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^0 = 0 \quad (5.35)$$

deoarece $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, $[\text{H}^+] = 1 \text{ ion g/L}$

Semicelula I este electrodul de hidrogen folosit ca electrod de referință, care este confecționat dintr-o plăcuță de platină, pe care s-a depus electrochimic un strat fin de platină fin divizată. Electrocul astfel obținut se imersează într-o soluție de concentrație în

ioni H_3O^+ egală cu 1 mol/L prin care se barbotează hidrogen gazos foarte pur, la o presiune de 1 atmosferă (fig.5.2.). În aceste condiții, electrodul de hidrogen este electrodul standard de hidrogen, care are potențialul egal cu zero prin convenție.

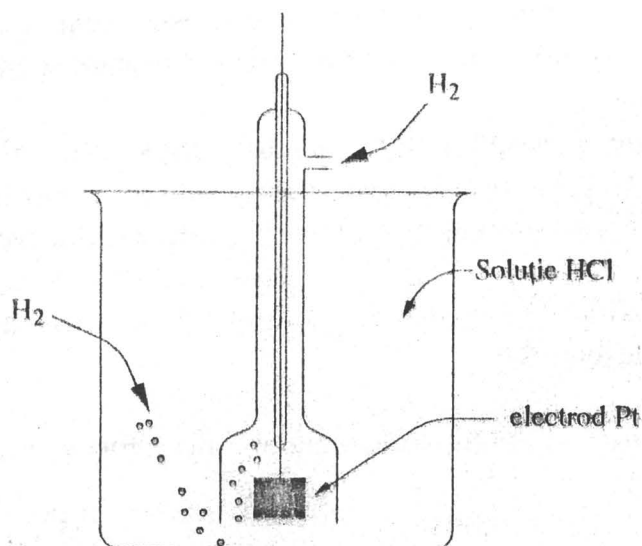


Fig. 5.2. Electrod de hidrogen.

În cazul semicelulei II, se poate scrie valoarea potențialului electrodului de platină introdus în soluția cuplurilor redox.

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.36)$$

Tensiunea electromotoare a celulei (5.32) se poate exprima ca o diferență a tensiunilor celor doi electrozi ai celulei.

$$E = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{H}_2} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - E_{\text{H}_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.37)$$

sau

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.38)$$

Deci potențialul cuplului redox considerat se obține prin măsurarea diferenței de potențial dintre un electrod inert introdus într-o soluție care conține cuplul oxido-reducător și un electrod de hidrogen în condițiile standard.

Dacă în soluția unui sistem redox concentrațiile oxidantului și reducătorului sunt egale, raportul $[Ox]/[Red] = 1$, iar expresia potențialului redox devine:

$$E = E_{Ox/Red}^0, \quad E_{Ox/Red}^0 \text{ fiind potențialul standard redox} \quad (5.39)$$

Prin urmare, potențialul standard redox este egal cu potențialul electrodului indicator introdus în soluția unui sistem redox, în care concentrațiile oxidantului și reducătorului sunt egale.

Această definiție a potențialelor standard redox este valabilă numai în soluții cu forța ionică nulă ($\mu = 0$, și factorii de activitate $f_{ox} = f_{red} = 1$, caz în care $a = c$)

Potențialele standard ale cuplurilor redox permit ordonarea acestora într-o anumită succesiune.

În tabelul 8, oxidanții considerați se succed în ordinea crescătoare a tăriei, iar reducătorii în ordine descrescătoare.

Tabelul 5.1. Potențialele standard ale câtorva cupluri redox

Cuplul redox	E^0 (V) (25°C)
K^+/K	-2,92
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,41
V^{3+}/V^{2+}	-0,23
H^+/H_2	0,00 (la $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$)
Cu^{2+}/Cu^+	+0,16
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
MnO_4^-/MnO_4^{2-}	0,54
I_2/I^-	0,62
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,78
Ag^+/Ag	0,80
Hg_2^{2+}/Hg_2^{2+}	0,91
Br_2/Br^-	1,09
O_2/O^{2-}	1,23
Cl_2/Cl^-	1,41
Ce^{4+}/Ce^{3+}	1,68
Pb^{4+}/Pb^{2+}	1,75
Ag^{2+}/Ag	1,98
F_2/F^{2+}	2,87

Cu cât un cuplu are un potențial standard mai mare (în sensul pozitiv), cu atât oxidantul acestui cuplu este mai tare, iar reducătorul conjugat mai slab.

Un oxidant oarecare din tabelul 5.1., va putea principial să reacționeze cu toți reducătorii din tabel care sunt situați deasupra sa.

Acțiunea unui oxidant asupra unui reducător al altui cuplu este cu atât mai energică cu cât diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri este mai mare.

Un reducător oarecare poate reacționa, în principiu cu toți oxidanții altor cupluri situați în tabelul 8 sub el, reducându-i.

5.4. POTENȚIALUL STANDARD APARENT

Având în vedere că oxidanții și reducătorii sunt de obicei electroliți tari și că reacțiile redox se desfășoară în anumite condiții experimentale (pH, concentrație, electroliți străini, forță ionică, etc.) echilibrele sistemelor oxido-reducătoare nu sunt determinate de concentrațiile molare ale oxidantului și reducătorului, ci de activitățile lor.

Prin urmare, expresia corectă a potențialului redox este:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot f_{\text{ox}}}{[\text{Red}] \cdot f_{\text{red}}} \quad (5.40)$$

f_{ox} și f_{red} fiind coeficienții de activitate ai oxidantului și reducătorului.

În analiza chimică se urmărește determinarea concentrațiilor reale; pentru aceasta este necesar ca echilibrul oxido-reducător să se producă într-o soluție în care se găsește un electrolit suport în mare exces față de concentrația speciilor Ox și Red și care este inert față de echilibrul:



În aceste condiții, tăria ionică a soluției este constantă și astfel coeficienții de activitate f_{ox} și f_{red} vor fi și ei constanți și independenți de raportul $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ și relația (5.40) devine:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{ox}}}{f_{\text{red}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.42)$$

sau:

$$E = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.43)$$

în care:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{ox}}}{f_{\text{red}}} \quad (5.44)$$

iar $E^{0'}$ se numește *potențial standard aparent*.

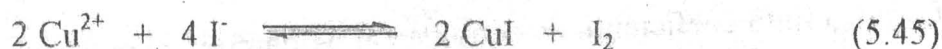
Relația (5.43) este deci valabilă la o tărie ionică dată. Dacă tăria ionică sau pH-ul soluției în care se produce echilibrul (5.41) se modifică, se va modifica și potențialul standard aparent al cuplului redox considerat.

5.5. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ POTENȚIALUL REDOX

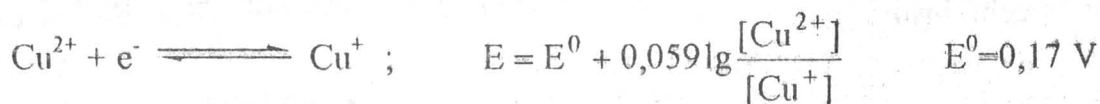
Potențialul redox al unui sistem redox este influențat de mai mulți factori printre care: precipitarea, complexarea oxidantului sau a reducătorului, pH-ul, etc.

5.5.1. INFLUENȚA PRECIPITĂRII

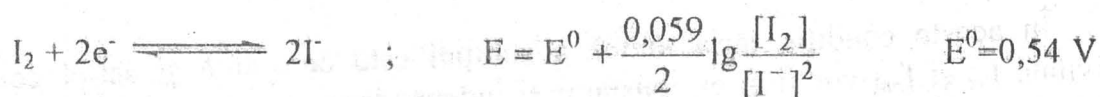
Precipitarea oxidantului scade valoarea raportului $[Ox]/[Red]$ și deci și valoarea potențialului redox. Dacă se precipită reducătorul, scade concentrația acestuia și crește valoarea raportului $[Ox]/[Red]$, deci și potențialul redox. Pentru exemplificare se consideră reacția:



care implică două sisteme redox și anume:



și



Având în vedere că potențialul normal redox al sistemului $\text{I}_2/2\text{I}^-$ este mai mare decât potențialul redox al sistemului $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, reacția de oxidare a iodurii cu ioni de cupru, nu ar trebui să aibă loc. Cum însă Cu(I) precipită cu excesul de iodură sub formă de CuI , greu solubilă, valoarea raportului $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$, crește considerabil și odată cu acesta crește și valoarea potențialului redox al sistemului $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, astfel încât oxidarea iodurii este posibilă. Considerând că se lucrează cu o soluție de Cu(II) de concentrație 10^{-2} ioni g/L, iar soluția de iodură are concentrația de 10^{-1} ioni g/L și cunoscând produsul de solubilitate al CuI , se poate calcula concentrația ionilor Cu^+ și apoi valoarea potențialului redox:

$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{I}^-]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}} = 1,1 \cdot 10^{-11} \quad (5.46)$$

și

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,17 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-2}}{1,1 \cdot 10^{-11}} = 0,67 \text{ V} \quad (5.47)$$

Reacția de precipitare a ionului Cu^+ a dus la mărirea potențialului și a făcut posibilă oxidarea iodurii.

5.5.2. EFECTUL COMPLEXĂRII

Complexarea influențează potențialul redox în același mod, ca reacția de precipitare.

Astfel, prin complexarea oxidantului, potențialul redox scade, iar prin complexarea reducătorului potențialul crește. În acest caz variația potențialului redox depinde și de stabilitatea complexelor ce se formează și anume cu cât stabilitatea complexelor este mai mare, cu atât variația potențialului redox este mai mare.

De exemplu, în cazul sistemului redox:



oxidantul participă la echilibrul de complexare



care este caracterizat de constanta de stabilitate:

$$\beta_6 = \frac{[\text{FeF}_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^6} \quad (5.50)$$

În acest caz potențialul redox al sistemului (5.48) este :

$$E = 0,771 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.51)$$

va scădea deoarece raportul $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ scade. Pentru evaluarea cantitativă a modificărilor proprietăților oxido-reducătoare ale soluției se va calcula concentrația $[\text{Fe}^{3+}]$, ținând seama de constanta de formare β_6 :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeF}_6]^{3-}}{\beta_6 \cdot [\text{F}^-]^6}$$

care substituită în relația (5.51) rezultă:

$$E = 0,771 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{\beta_6 \cdot [\text{F}^-]^6 \cdot [\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.52)$$

sau

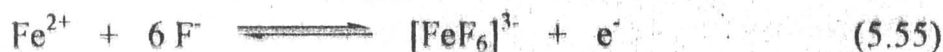
$$E = 0,771 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{\beta_6} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{F}^-]^6 \cdot [\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.53)$$

E_0

Din relația (5.53) se observă că se poate defini un nou potențial standard:

$$E^0' = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{\beta_6} \quad (5.54)$$

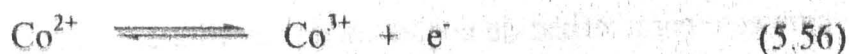
acest potențial standard aparent E^0' caracterizează noul echilibru:



care se produce cu schimb de electroni și ioni.

Sunt cazuri în care atât oxidantul cât și reducătorul participă la o reacție de complexare.

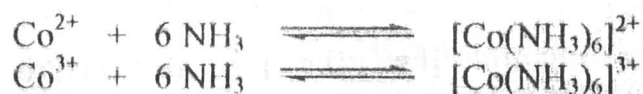
Se consideră sistemul oxido-reducător:



al cărui potențial redox are expresia:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \quad (5.57)$$

În prezență de amoniac, în cantitate mare, ionii Co^{3+} și Co^{2+} vor fi angajați în reacții de complexare de tipul:



caracterizate de constantele totale de stabilitate:

$$\beta_6 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6} \quad \beta_6' = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^6} \quad (5.58)$$

Din valorile constantelor de formare se calculează concentrațiile $[\text{Co}^{2+}]$ și $[\text{Co}^{3+}]$:

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{\beta_6 \cdot [\text{NH}_3]^6}$$

$$[\text{Co}^{3+}] = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{\beta_6' \cdot [\text{NH}_3]^6}$$

În acest caz valoarea potențialului redox devine:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{\beta_6' \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{\beta_6 \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \quad (5.59)$$

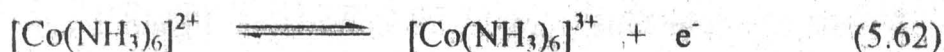
sau

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{\beta_6'}{\beta_6} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \quad (5.60)$$

Valoarea potențialului standard aparent $E^{0'}$ este:

$$E^{0'} = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{\beta_6'}{\beta_6} \quad (5.61)$$

și caracterizează noul sistem redox:



Cunoscând valorile potențialului standard $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,84 \text{ V}$ și valorile constantelor de formare: $\beta_6 = 10^6$ și $\beta_6' = 10^{36}$ se obține:

$$E = 1,84 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^6}{10^{36}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$$

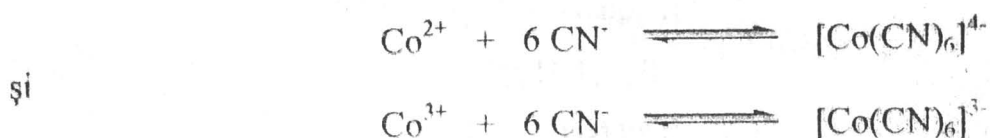
sau

$$E = 0,010 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \quad (5.63)$$

Valoarea potențialului standard aparent al sistemului redox (5.62) este de numai 0,010 V față de 1,84 V al sistemului $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

Noul sistem redox este reducător în raport cu sistemul (5.56), aceasta se datorește micșorării concentrației celor două specii Co^{3+} și Co^{2+} și respectiv raportului $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$.

Influența complexării este și mai pronunțată pentru același sistem redox, dar în prezență de ioni de CN^- , în cantitate suficientă când se formează complexii:



caracterizați de constantele de stabilitate $\beta_6 = 10^{22}$ și $\beta_6' = 10^{66}$.

Asemănător cuplului precedent se determină concentrațiile $[\text{Co}^{3+}]$ și $[\text{Co}^{2+}]$ din valorile constantelor de stabilitate iar valoarea potențialului redox devine:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{22}}{10^{66}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}} \quad (5.64)$$

în prezența ionilor CN^- , noul sistem redox este:



al cărui potențial standard aparent $E^{0'}$ devine:

$$E^{0'} = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{22}}{10^{66}} = -0,76 \text{ V} \quad (5.66)$$

Valoarea $E^{0'}$ arată că noul sistem este reducător.

În exemplele pe care le-am considerat, ligandul care a participat la reacția de complexare a fost în exces.

Dacă însă concentrația ligandului este mai mică și echilibrele de complexare nu sunt deplasate complet către dreapta, potențialul standard aparent $E^{0'}$ va depinde și de concentrația ligandului în sistem. Se va arăta acest lucru, considerând sistemul redox (5.48), dar generalizăm raționamentul și notăm ligandul cu A, când se formează mai mulți complecși succesivi atât cu Fe^{3+} cât și cu Fe^{2+} . În acest caz concentrațiile totale ale ionilor Fe^{3+} și Fe^{2+} se pot scrie:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot (1 + \beta_1[\text{A}] + \beta_2[\text{A}]^2 + \dots + \beta_N[\text{A}]^N) \quad (5.67)$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot (1 + \beta_1'[\text{A}] + \beta_2'[\text{A}]^2 + \dots + \beta_{N'}[\text{A}]^{N'}) \quad (5.68)$$

în care β_N și $\beta_{N'}$ sunt constantele totale de stabilitate ale complecșilor formați de A cu ioni de Fe^{3+} , respectiv Fe^{2+} , iar prin N și N' gradul maxim de complecși în aceste două serii de compuși succesivi. Cunoșcând valorile constantelor succesive și concentrația ligandului se pot calcula gradele de formare ale speciilor complexe (v. cap.4.4):

$$\alpha_{0_{Fe^{3+}}} = \frac{[Fe^{3+}]}{C_{Fe^{3+}}} \quad \alpha_{0_{Fe^{2+}}} = \frac{[Fe^{2+}]}{C_{Fe^{2+}}} \quad (5.69)$$

În acest context expresia potențialului (5.51) devine:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{\alpha_{0_{Fe^{3+}}}}{\alpha_{0_{Fe^{2+}}}} + 0,059 \cdot \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} \quad (5.70)$$

sau

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} \quad (5.71)$$

Potențialul standard aparent, E^0 depinde în acest caz atât de constantele de stabilitate ale complexilor formați în sistem cât și de concentrația ligandului. Caracterul reducător sau oxidant al unei specii chimice simple poate fi deci influențat prin reacții competitive de complexare, care vor schimba valoarea potențialului standard. Această schimbare depinde atât de tăria complexilor formați (constantele β_N și β_N) cât și de concentrația agentului de complexare.

5.5.3. INFLUENȚA pH-ului

Influența pH-ului asupra potențialului redox al sistemelor oxido-reducătoare se constată atunci când speciile participante la echilibrul cu transfer de electroni, conține în moleculă și oxigen.

În cazul echilibrului redox:



caracterizat de potențialul redox:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox] \cdot [H^+]^q}{[Red]} \quad (5.73)$$

sau

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} q \cdot pH + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (5.74)$$

care odată cu scăderea pH-ului potențialul va crește și invers, cu creșterea pH-ului potențialul va scădea.

Astfel vom considera sistemul redox:



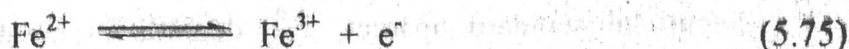
al cărui potențial redox este :

$$E = E^0 - \frac{0,059}{5} 8 \cdot \text{pH} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Astfel, într-o soluție de H_2SO_4 1N ($\text{pH} = 0$) $E^0 = 1,54 \text{ V}$, iar la $\text{pH} = 5$ $E^0 = 1,23 \text{ V}$.

Influența ionilor de hidrogen este percepută și în cazul sistemelor redox în care unul din componenți participă la un echilibru cu schimb de protoni.

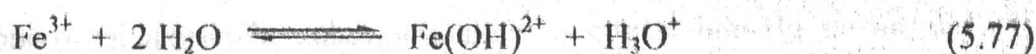
Astfel, se va considera sistemul redox:



al cărui potențial este :

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.76)$$

Ionul de Fe^{3+} poate participa și la un echilibru cu schimb de protoni (reacție de hidroliză) :



a cărui constantă de echilibru este:

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 10^{-2,43} \quad (5.78)$$

În cazul în care echilibrul (5.77) se produce simultan cu echilibrul redox (5.75), potențialul de electrod la 25°C este:

$$E = 0,771 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot K_1} \quad (5.79)$$

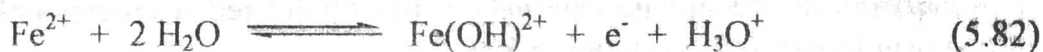
sau:

$$E = 0,771 - 0,059 \cdot \lg K_1 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (5.80)$$

Din relația (5.80) se observă că potențialul redox este funcție de pH, iar dacă ținem seama de valoarea constantei $K_1 = 10^{-2,43}$, valoarea potențialului va fi:

$$E = 0,914 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (5.81)$$

potențialul care caracterizează echilibrul:



echilibru cu schimb de protoni și electroni.

Domeniul de pH în care are loc influența acestuia asupra potențialului redox este dat de valoarea constantei K_1 a echilibrului (5.77).

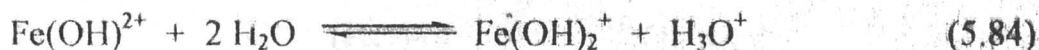
Dacă logaritmăm această expresie se obține:

$$\lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = -2,43 + \text{pH} \quad (5.83)$$

sau pentru $\text{pH} = 2,43$:

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

adică jumătate din concentrația inițială de ioni ferici din soluție s-a transformat în $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Ionul $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, poate reacționa în continuare, cu apa conform echilibrului:



a cărui constantă de echilibru este:

$$K_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]} = 10^{-4,69} \quad (5.85)$$

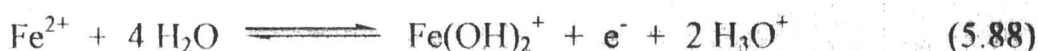
Expresia potențialului redox devine:

$$E = 0,914 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{K_2} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0,118 \cdot \text{pH} \quad (5.86)$$

Înlocuind valoarea constantei K_2 se obține:

$$E = 1,191 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0,118 \cdot \text{pH} \quad (5.87)$$

Potențialul redox astfel obținut reprezintă cuplul $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, corespunzător echilibrului:



Domeniul de pH în care este valabil potențialul redox corespunzător relației (5.86) se obține prin logaritizarea relației (5.85):

$$\lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]} = -4,69 + \text{pH}$$

Astfel, la $\text{pH} = 4,69$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ adică jumătate din concentrația ionilor $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ este transformată în $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Dacă pH-ul soluției crește se poate forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$ greu solubil.

În figura 5.3. s-a reprezentat diagrama potențial-pH pentru sistemul Fe - HOH, considerând echilibrele (5.75), (5.77) și (5.88).

Acest tip de diagramă permite să delimiteze formele de predominare ale speciilor cuplului redox. Pe diagramă au fost trasate și verticalele care delimitează formele de predominare ale speciilor cuplului acid-bază implicat în zona respectivă de pH.

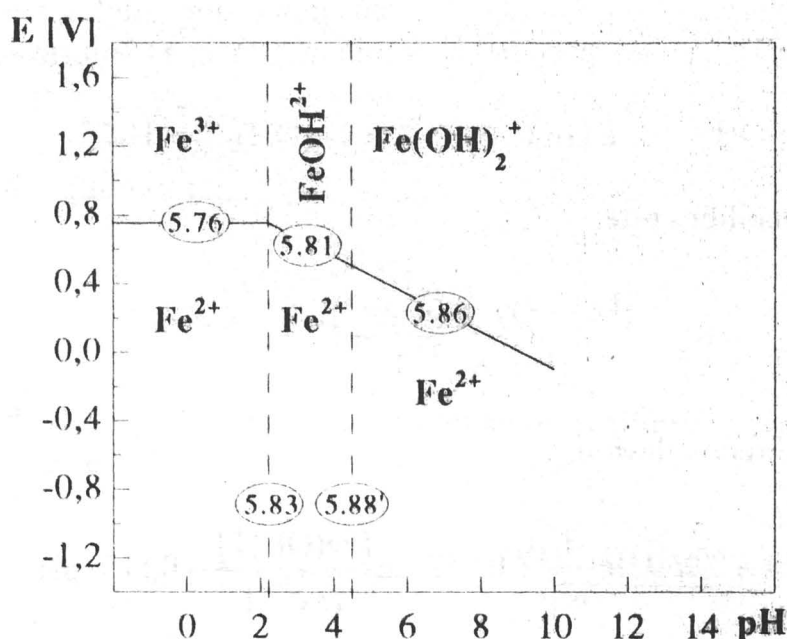


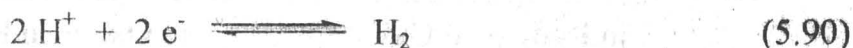
Fig. 5.3. Diagrama potențial – pH pentru sistemul Fe-HOH, la 25° C.

5.6. r_{H_2} -ul

În afara potențialului redox E , pentru caracterizarea unui sistem oxido-reducător, se mai poate utiliza și o altă mărime, notată r_{H_2} (sau rH), prin analogie cu noțiunea de pH . r_{H_2} -ul reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentrației de hidrogen molecular sau presiunii parțiale a acestuia, în soluție:

$$r_{H_2} = -\lg [H_2] = -\lg p_{H_2} \quad (5.89)$$

Pentru obținerea acestei mărimi se consideră echilibrul redox:



care se stabilește la suprafața unui electrod de hidrogen.

Potențialul redox al electrodului de hidrogen, este dat de ecuația lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (5.91)$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad (5.92)$$

iar prin convenție, potențialul standard al electrodului de hidrogen este zero, $E^0 = 0$. Ținând seama de definiția r_{H_2} -ului și trecând la logaritm zecimal, pentru $25^\circ C$ ecuația (5.92) devine:

$$E = 0,029 \cdot r_{H_2} - 0,059 \cdot pH \quad (5.93)$$

de unde:

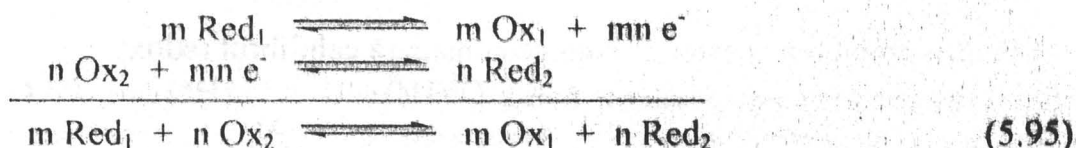
$$r_{H_2} = \frac{E}{0,029} + 2 \cdot pH \quad (5.94)$$

Din relația (5.94) se observă că r_{H_2} -ul unei soluții depinde de pH -ul acesteia. În cazul sistemelor al. căror potențial redox E este independent de pH , valoarea r_{H_2} reprezintă o mărime caracteristică pentru sistemul redox respectiv. În marea majoritatea cazurilor însă, potențialul redox este influențat de pH -ul soluției. În cazul sistemelor redox influențate de pH , r_{H_2} -ul poate servi la aprecierea cantitativă a sistemului redox.

Noțiunea de r_{H_2} are o importanță deosebită pentru procesele redox biologice, știut fiind faptul că celulele aerobe trăiesc numai la r_{H_2} -uri mai mari decât 14, în timp ce celulele anaerobe trăiesc la r_{H_2} -uri mai mici decât 13.

5.7. CONSTANTA ECHILIBRULUI REDOX

Se consideră următoarea reacție redox:



Reacția totală (5.95) este caracterizată de constanta de echilibru K:

$$K = \frac{[\text{Ox}_1]^m \cdot [\text{Red}_2]^n}{[\text{Red}_1]^m \cdot [\text{Ox}_2]^n} \quad (5.96)$$

În momentul în care puterea reducătoare a lui Red_1 va fi egală cu puterea oxidantă a lui Ox_2 se poate scrie:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + \frac{0,059}{mn} \lg \frac{[\text{Ox}_1]^m}{[\text{Red}_1]^m} \\ E_2 &= E_2^0 + \frac{0,059}{mn} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^n}{[\text{Red}_2]^n} \end{aligned}$$

La echilibru

$$E_1 = E_2 \quad (5.97)$$

Se ordonează termenii și se obține:

$$\frac{0,059}{mn} \lg \frac{[\text{Ox}_1]^m \cdot [\text{Red}_2]^n}{[\text{Red}_1]^m \cdot [\text{Ox}_2]^n} = E_2^0 - E_1^0 \quad (5.98)$$

sau:

$$\frac{0,059}{mn} \lg K = E_2^0 - E_1^0 \quad (5.99)$$

de unde:

$$K = 10^{\frac{m \cdot n \cdot (E_2^0 - E_1^0)}{0,059}} \quad (5.100)$$

Din valoarea constantei se observă că echilibrul redox (5.95) este cu atât mai deplasat spre dreapta, cu cât diferența dintre potențialele standard va fi mai mare și cu cât numărul de electroni schimbați în reacție va fi mai mare.

Exemplu de calcul. Reacția de oxidare a fierului bivalent cu ceriu tetravalent:



pentru care:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V și } E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,680 \text{ V}$$

Constanta de echilibru are valoarea:

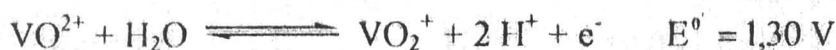
$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}]} = 10^{\frac{(1,680 - 0,771)}{0,059}} = 10^{15,4}$$

5.8. AMFOLIȚI REDOX

Se spune despre o substanță că este amfolit redox, atunci când poate atât să primească cât și să cedeze electroni, adică atunci când poate funcționa atât ca oxidant cât și ca reducător. Un astfel de sistem redox, corespunzător unui amfolit redox este:



respectiv



în soluție de H_2SO_4 8 N.

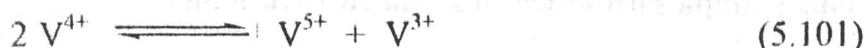
Ionul V^{4+} reacționează și ca oxidant în soluție de H_2SO_4 1 N, conform echilibrului:



respectiv



Ionul V^{4+} este deci un amfolit redox:



Reacția (5.101) este o reacție de dismutație redox sau o reacție de autooxidoreducere.

5.9. SOLUȚII TAMPON REDOX

O soluție tampon redox este aceea care poate reacționa atât cu oxidanții cât și cu reducătorii și se opune la variațiile mari ale potențialului, odată cu adaosul acestora.

O asemenea soluție trebuie să conțină atât un reducător care să furnizeze electroni oxidantului care se adaugă, cât și un oxidant care să poată primi electroni de la reducătorul care se adaugă.

Toate soluțiile sistemelor redox reversibile sunt soluții tampon redox. Astfel, soluția care conține ioni Fe^{2+} și Fe^{3+} sau Sn^{2+} și Sn^{4+} sunt soluții tampon redox, deoarece pot reacționa atât cu oxidanții cât și cu reducătorii.

Forța de tamponare a soluțiilor tampon redox se definește cu ajutorul indicelui de tamponare, notat cu i care se exprimă prin raportul dintre adaosul de oxidant sau reducător N , exprimat în echivalenți la litru și variația corespunzătoare a potențialului:

$$i = \frac{dN}{dE} \quad (5.102)$$

Spre exemplificare, se va considera un amestec în cantități echivalente de sare ferică și o sare feroasă, ale căror concentrații sunt 10^{-1} N.

Potențialul acestei soluții va fi:

$$E = E^0 + 0,059 \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 \text{ V}$$

deoarece $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$.

Adăugăm acestui amestec o soluție de KMnO_4 10^{-1} N, astfel încât concentrația sării feroase să scadă cu 10%, atunci:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 - 0,01 = 9 \cdot 10^{-2} \text{ N} \quad \text{și} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ N}$$

În aceste condiții valoarea potențialului va fi:

$$E = 0,771 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,11}{9 \cdot 10^{-2}} = 0,776 \text{ V}$$

Dacă se adaugă un reducător, de exemplu o soluție de SnCl_2 10^{-1} N, astfel încât concentrația sării ferice să scadă cu 10% atunci:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,11 \text{ N} \quad \text{și} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 9 \cdot 10^{-2} \text{ N}$$

Potențialul sistemului va fi:

$$E = 0,771 + 0,059 \cdot \lg \frac{9 \cdot 10^{-2}}{0,11} = 0,766 \text{ V}$$

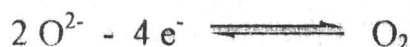
Modificare potențialului sistemului $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ la adăugarea de oxidant sau reducător este deosebit de mică, astfel se explică capacitatea de tamponare a acestor sisteme.

5.10. CARACTERUL OXIDANT ȘI REDUCĂTOR AL APEI

Moleculele de apă cât și ionii săi pot fi angajate în echilibre cu schimb de electroni. Apa, în echilibrele redox, poate juca rolul de reducător conform echilibrului:



sau



caracterizat de potențialul:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \lg \frac{p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (5.104)$$

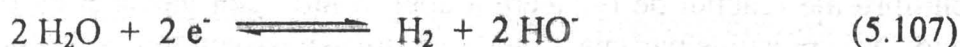
pentru o soluție apoasă saturată în oxigen la $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$. În aceste condiții potențialul va avea valoarea:

$$E = E^0 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (5.105)$$

Potențialul standard al cuplului HOH/O_2 este $E_{\text{O}_2/2\text{O}^{2-}}^0 = 1,23 \text{ V}$ iar relația (5.105) devine:

$$E = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (5.106)$$

Apa poate juca și rol de oxidant, potrivit echilibrului:



sau



caracterizat de potențialul:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} \quad (5.108)$$

sau pentru o soluție apoasă saturată în hidrogen la $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$, potențialul devine:

$$E = E^0 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (5.109)$$

Potențialul standard al cuplului H_2O/H_2 sau H^+/H_2 fiind $E^0 = 0,0 \text{ V}$, relația (5.109) devine:

$$E = -0,059 \cdot \text{pH} \quad (5.110)$$

Potențialele de oxidare și de reducere ale apei sunt deci dependente de pH-ul soluției așa cum rezultă și din fig. 5.4., unde este reprezentată diagrama tensiune – pH a apei.

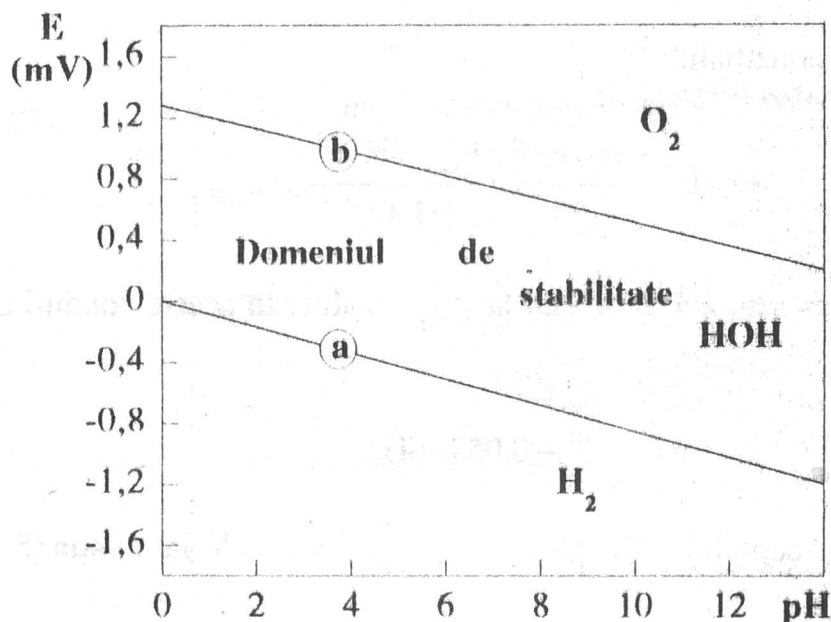


Fig. 5.4. Diagrama tensiune – pH a apei.

Pe diagrama din fig. 5.4. au fost trasate dreptele a și b care reprezintă condițiile de echilibru ale reacției de reducere a apei în hidrogen gazos și de oxidare a apei la oxigen gazos, la o presiune parțială a hidrogenului sau oxigenului de 1 atm la 25° C.

În zona de sub dreapta a, presiunea de echilibru a hidrogenului este mai mare de 1 atm și deci apa tinde să se reducă cu degajare de H_2 .

În zona de deasupra dreptei b, presiunea de echilibru a oxigenului este mai mare de 1 atm și ca atare apa tinde să se oxideze cu degajare de oxigen.

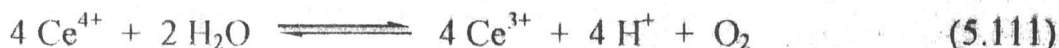
Între cele două dreptele a și b presiunea de echilibru a hidrogenului și oxigenului sunt ambele mai mici de 1 atm. În această zonă apa este stabilă și acest lucru este valabil nu numai pentru apa pură, dar în primă aproximație și pentru soluțiile apoase diluate.

Pentru ca o soluție apoasă de reducător sau oxidant să fie stabilă este necesar ca potențialele standard ale acestora să fie cuprinse în intervalul de stabilitate redox al apei (0,00 V până la 1,23 V), sau dacă au potențiale mai oxidante, respectiv mai reducătoare, reacția redox dintre aceste specii și moleculele de apă, trebuie să se producă cu viteză neglijabilă.

Dacă se dizolvă un oxidant în apă, acesta nu poate exista în stare pură în soluție apoasă. În ecuația lui Nernst concentrația de reducător [Red] ar trebui să fie nulă, iar valoarea potențialului E să devină infinit.

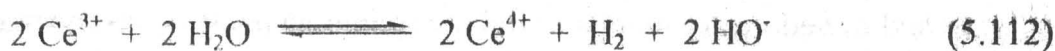
Practic acest lucru nu se întâmplă, deoarece o parte din oxidant trece în reducătorul său conjugat ca o consecință a angajării moleculelor de apă în echilibrul redox.

De exemplu, într-o soluție în care ar trebui să existe numai o sare cerică, deci în care $[Ce^{3+}] = 0$, potențialul E ar trebui să aibă valoarea ∞ . Experimental se măsoară o valoare bine determinată, deoarece ionul ceric se reduce formându-se ionul ceros Ce^{3+} .



Reacția (5.111) se produce până în momentul în care puterea oxidantă a Ce^{4+} devine egală cu puterea reducătoare a apei.

Dacă în soluția avem numai ionul reducător Ce^{3+} , potențialul ar urma să aibă valoarea $-\infty$. Practic, în mediu apos nu se poate prepara o soluție care să conțină numai specia reducătoare deoarece intervin moleculele de apă cu proprietăți oxidante, conform echilibrului:



În concluzie se poate afirma că nu se pot prepara, în exclusivitate soluții de reducător sau oxidanți, ci numai soluții de sisteme redox în care predomină oxidantul sau reducătorul.

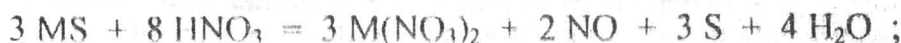
5.11. APLICAȚII ANALITICE ALE REACȚIILOR REDOX

Reacțiile redox au numeroase aplicații analitice la separări, dizolvări precum și la determinări cantitative.

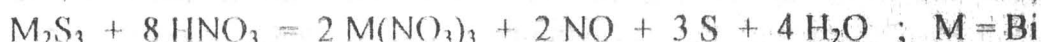
Pentru separarea cationilor din subgrupa arsenului de cei din subgrupa cuprului, precipitatele de sulfuri se tratează cu polisulfură de amoniu, în care se dizolvă numai sulfurile de arsen, stibiu și staniu, conform reacțiilor redox:



Reacțiile redox se utilizează și la dizolvarea unor combinații greu solubile. Astfel, sulfurile cationilor din subgrupa cuprului se dizolvă în acid azotic, prin reacții redox:



$\text{M} = \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Cd}$



Sulfurile de Hg (II), Co (II) și Ni (II) se dizolvă în apă regală, prin reacții redox:

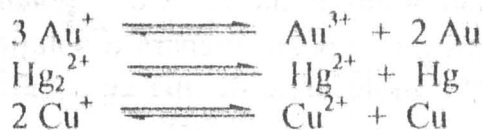


Tot în clasa reacțiilor se includ și reacțiile de dismutație, induse, catalitice.

Reacțiile de dismutație (disproporționare sau autooxidoreducătoare) sunt cazuri particulare ale reacțiilor redox. Ele decurg cu schimb de electroni, dar acest schimb se face între atomi de același fel sau între ioni diferiți din cadrul aceleiași molecule. O reprezentare generală a reacției de dismutație, pentru cationi este următoarea:

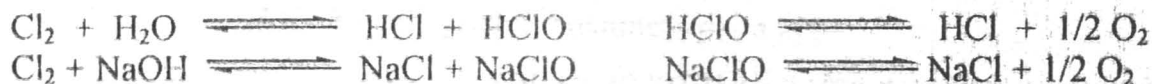


în care unul dintre cei doi cationi este oxidant, iar celălalt este reducător. În acest mod se dismută cationii metalelor nobile sau seminobile:



Având în vedere aceste reacții trebuie reținut că pentru conservarea soluțiilor acestor cationi, trebuie să se introducă spirale de aur sau cupru sau câteva picături de mercur elementar, pentru deplasarea echilibrelor de dismutație spre stânga.

În alte cazuri se dismută atomi de același fel, în anumite condiții așa cum se întâmplă la dizolvarea clorului în apă sau hidroxid alcalin:



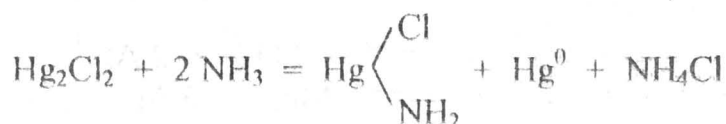
Foarte interesantă este dismutația iodului în mediu alcalin, când rezultă iodură și hipoiodit:



Această dismutație poate fi împiedicată prin precipitarea ionilor hidroxid cu ioni de magneziu. Hidroxidul de magneziu care se formează adsoarbe iodul elementar, colorându-se în roșu-brun; reacția servește la identificarea magneziului și a iodului.



Reacțiile de dismutație sunt utilizate la identificarea ionului Hg_2^{2+} , când se face și separarea clorurilor AgCl și Hg_2Cl_2 cu amoniac:



Au loc reacții de dismutație între atomi diferiți din cadrul aceleiași molecule, cum este cazul descompunerii termice a AsH_3 și SbH_3 (proba Marsch-Liebig), când arsenul se depune după punctul de încălzire, iar stibiul înainte de acest punct, reacția servește la identificarea arsenului și stibiului:



O altă clasă de reacții redox sunt reacțiile induse, care sunt tot cazuri particulare.

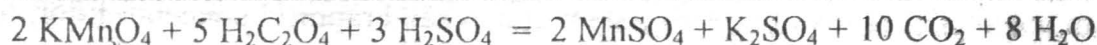
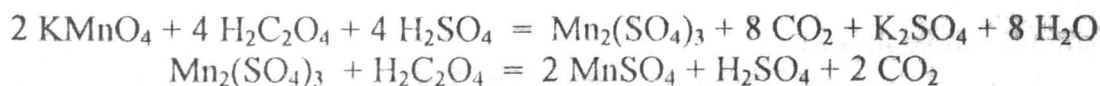
În reacțiile induse, timpul de stabilire a echilibrului este micșorat datorită unei alte reacții care se desfășoară cu viteză mare. În desfășurarea unei astfel de reacții se deosebesc două faze: faza de incubație și o fază de inducție.

În general pentru ca o reacție indusă să poată fi folosită este necesară saturarea fazei de incubație, prin executarea reacției la cald, în prezența unor catalizatori sau prin ambele procedee. În practica analitică este întâlnită reacția de reducere a permanganatului cu acid oxalic în mediu de acid sulfuric 20%.

La început reacția decurge încet, dar prin încălzirea la $70-80^\circ\text{C}$, reacția decurge mai repede, permanganatul decolorându-se. Reacția este indusă de reacția între $\text{Mn}(\text{VII})$ și $\text{Mn}(\text{II})$:

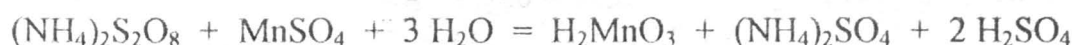


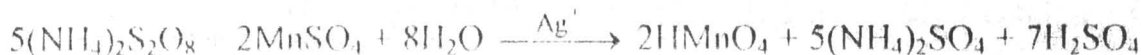
Deoarece la început nu există în soluție ioni de $\text{Mn}(\text{II})$, reacția are loc foarte încet; pe măsură ce apar ioni de $\text{Mn}(\text{II})$, viteza de reacție crește. Procesul decurge astfel:



În cazul reacțiilor redox care se desfășoară cu viteză mică, viteza acesteia poate fi mărită prin creșterea temperaturii și cu ajutorul catalizatorilor.

Astfel, oxidarea $\text{Mn}(\text{II})$ la $\text{Mn}(\text{VII})$ în prezența argintului are loc, în lipsa acestuia oxidarea se face numai la $\text{Mn}(\text{IV})$:





Acțiunea catalitică a ionului de argint se datorează oxidării rapide a $\text{Ag}(\text{I})$ la $\text{Ag}(\text{II})$ cu peroxodisulfat, iar argintul divalent oxidează rapid ionul $\text{Mn}(\text{II})$ la permanganat:



Acțiunea catalitică se datorește participării catalizatorilor la reacții intermediare care se desfășoară cu viteză mare, inducând astfel reacția fundamentală, catalizatorii regăsindu-se neschimbați la sfârșitul reacției.

5.12. Probleme

1. Care este potențialul unui electrod de zinc (la 25°C) introdus într-o soluție de ioni de zinc 10^{-4} M ?

Rezolvare:

Reacția la electrod:



Potențialul standard $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$

Potențialul electrodului:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] \quad [\text{Zn}] = 1$$

$$E = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = -0,763 - 2 \cdot 0,059 = -0,981 \text{ V}$$

$$E = -0,981 \text{ V}$$

2. Se dă sistemul redox simplu:



Care este potențialul redox al acestui sistem atunci când raportul concentrațiilor, forma oxidată / forma redusă este egal cu 5.

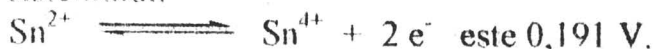
Se dă: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$.

Rezolvare:

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 5$$

$$E = 0,881 \text{ V}$$

3. Potențialul redox al sistemului:



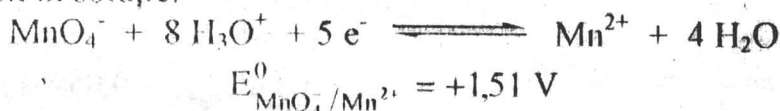
Ce potențial standard are sistemul dacă: $[\text{Sn}^{4+}] = 5 \cdot 10^{-1}$ ioni g/L și
 $[\text{Sn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2}$ ioni g/L

Rezolvare:

$$0,191 = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{5 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-2}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg 25 = E^0 + 0,041$$

$$E^0 = 0,191 - 0,041 = 0,150 \text{ V}$$

4. Se dă reacția redox în soluție:



Să se calculeze potențialul unui electrod inert introdus în această soluție, când:

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$$

pentru următoarele situații:

1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$
2. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ M}$
3. $\text{pH} = 2$
4. $\text{pH} = 4$

Rezolvare:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Deoarece:

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$$

potențialul redox este:

$$E = 1,51 + 0,0118 \cdot \lg[\text{H}_3\text{O}^+]^8$$

$$E = 1,51 + 0,0944 \cdot \lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$1. E = 1,51 \text{ V}$$

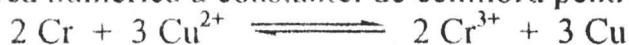
$$2. E = 1,51 + 0,0944 \cdot \lg 10^{-1} = 1,42 \text{ V}$$

$$3. E = 1,51 - 2 \cdot 0,0944 = 1,32 \text{ V}$$

$$4. E = 1,51 - 4 \cdot 0,0944 = 1,13 \text{ V}$$

Deci, odată cu scăderea acidității soluției se observă și scăderea puterii oxidante a permanganatului.

5. Să se determine valoarea numerică a constantei de echilibru pentru sistemul redox:



$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74 \text{ V} ; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ V}$$

Rezolvare:

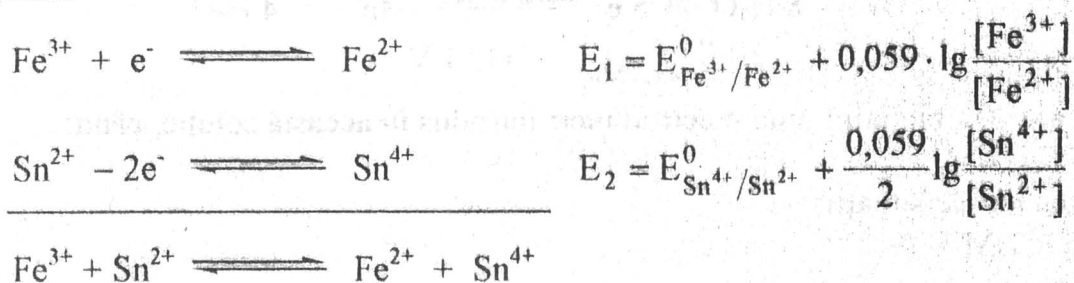
$$\lg K = \frac{6(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0)}{0,059} = \frac{6 \cdot 1,08}{0,059} = 110$$

$$K = 10^{110}$$

6. FeCl_3 oxidează SnCl_2 . Să se afle valoarea potențialului redox la echilibru, cunoscând valorile potențialelor standard:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}; \quad E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ V}$$

Rezolvare:



La echilibru:

$$E_1 = E_2 = E_e$$

$$E_e = \frac{pE_1^0 + mE_2^0}{m + p} \quad m = 2; p = 1$$

$$E_e = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 2 \cdot E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0}{2 + 1}$$

$$E_e = \frac{0,771 + 2 \cdot 0,15}{3}$$

$$E_e = 0,357 \text{ V}$$

7. O soluție ce conține FeSO_4 și $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ în cantități egale are potențialul standard $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,78 \text{ V}$, să se arate cum se modifică potențialul, dacă soluției I se adaugă KOH până la $\text{pH} = 13,00$?

$$\text{Se dă: } P_{\text{S}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = 4,8 \cdot 10^{-16} ; P_{\text{S}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = 3,8 \cdot 10^{-38}$$

Rezolvare:



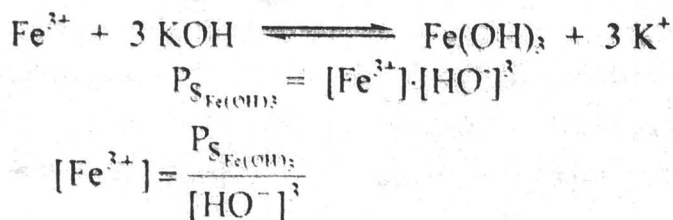
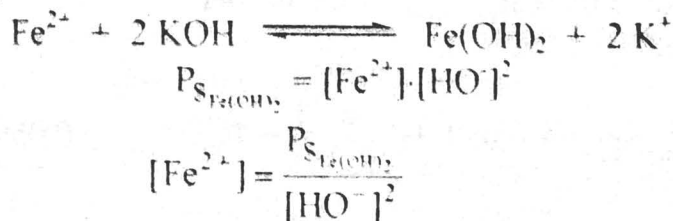
Inițial

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] \longrightarrow E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$$

$$E = 0,78 \text{ V}$$

Când se adaugă KOH:



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{P_{\text{Fe(OH)}_3} \cdot [\text{HO}^-]^2}{P_{\text{Fe(OH)}_2} \cdot [\text{HO}^-]^3}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{P_{\text{Fe(OH)}_3}}{P_{\text{Fe(OH)}_2} \cdot [\text{HO}^-]}$$

$$\text{pH} = 13 \longrightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} \longrightarrow \text{pOH} = 1,00$$

$$\text{pOH} = 1,00 \longrightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-1} \text{ M}$$

$$E = 0,78 + 0,059 \cdot \lg \frac{3,8 \cdot 10^{-38}}{4,8 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-1}}$$

$$E = 0,78 + 0,059 \cdot \lg(0,79 \cdot 10^{-21})$$

$$E = 0,78 - 0,59 \cdot 21 - 6 \cdot 10^{-3}$$

$$E = -0,465 \text{ V}$$

8. Se consideră o soluție 10^{-2} M de FeCl_3 . Se cere:

a) Să se calculeze concentrația ionilor Fe^{2+} din soluția "pură" de FeCl_3 la $\text{pH} = 0$ și la $\text{pH} = 2,00$.

b) Să se scrie reacția de oxido-reducere care are loc.

Se dau: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,760 \text{ V}$; $E_{\text{O}_2/2\text{O}^{2-}}^0 = 1,23 \text{ V}$.

Rezolvare:

a) Soluție "pură" de Fe^{3+} (oxidant), $E \longrightarrow +\infty$, în acest caz intervine apa ca reducător

Intervin cele două cupluri redox:



$$E_1 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E_2 = E_{\text{O}_2/2\text{O}^{2-}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

La echilibru:

$$E_1 = E_2$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{O}_2/2\text{O}^{2-}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

Pentru $\text{pH} = 0 \longrightarrow 0,760 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-2}}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1,23$

$$\lg \frac{10^{-2}}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1,23 - 0,760}{0,059}$$

$$-2 - \lg[\text{Fe}^{2+}] = 7,966 \quad [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-9,966}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \approx 10^{-10} \text{ M}$$

Pentru $\text{pH} = 2,00$

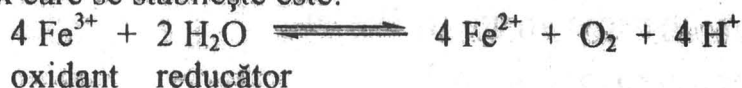
$$0,760 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-2}}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1,23 - 0,059 \cdot 2$$

$$\lg \frac{10^{-2}}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1,23 - 0,059 \cdot 2 - 0,760}{0,059}$$

$$-2 - \lg[\text{Fe}^{2+}] = 0,352 \quad [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2,352}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b) Echilibrul redox care se stabilește este:



6. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE

Echilibrele care decurg în medii alcătuite din două sau mai multe faze sunt denumite *echilibre în sisteme eterogene*. Faza este o porțiune dintr-un sistem, macroscopic omogenă, delimitată prin fețe nete și detașabilă de celelalte părți ale sistemului prin mijloace mecanice. Exemple ușor perceptibile de faze sunt cele trei stări de agregare ale materiei, și anume solidă, lichidă și gazoasă.

Dintre echilibrele în sisteme eterogene putem aminti reacțiile de precipitare și dizolvare, procesele de vaporizare, condensare, lichefiere și solidificare, extracția cu solvenți sau distribuția analiților pe o coloană cromatografică.

Pentru chimia analitică o importanță deosebită o au echilibrele de *precipitare – dizolvare*. Acestea sunt reacții chimice care se petrec într-un mediu compus din două faze distincte, una *solidă* (precipitatul format din reacție sau sarea nedizolvată) și alta *lichidă*, care conține sarea dizolvată sau soluția ionilor în echilibru cu faza solidă. Echilibrele de precipitare – dizolvare stau la baza a numeroase metode de separare și de analiză chimică, calitativă și cantitativă.

Practic vorbind, nu există chimist analist care să nu se confrunte cu procese de dizolvare, de precipitare, de menținere în soluție a unui compus chimic labil sau greu solubil. De aceea trebuie bine cunoscute condițiile în care aceste procese au loc, factorii care le influențează și noțiunile de *solubilitate* și *produs de solubilitate* care guvernează echilibrele de precipitare – dizolvare.

6.1. SOLUBILITATEA NEELECTROLITILOR

6.1.1. ÎN SOLUȚII IDEALE

O soluție rezultată prin amestecarea a două lichide este ideală, dacă căldura de amestecare a componentilor este egală cu zero. Entalpia molară parțială a fiecărui component este egală cu entalpia molară a acestuia în lichid pur. Atunci când nu există o diferență notabilă între volumele componentilor, volumul final al soluției este egal cu suma volumelor componentilor. Un rol important în solubilizarea *lichid – lichid* revine presiunii de vapori și fracției molare a componentilor. Există două legi care arată care este raportul dintre presiunea de vapori a unui component dintr-o soluție și fracția sa molară. Cele două legi sunt legea lui Raoult, care se referă la solvent iar cea de-a doua, legea lui Henry, privind solutul. Ambele legi sunt desrise de relația:

$$p_i = \chi_i p_i^0 \quad (6.1)$$

în care p_i este presiunea parțială de vapori a componentului i , χ_i fracția sa molară, iar p_i^0 este presiunea de vapori a lichidului pur.

Entropia amestecului, într-o soluție ideală, este egală cu $-R \ln \chi_i$, atunci când volumele molale ale componentilor sunt similare.

Din ecuația 6.1 se observă că presiunea de vapori a componentului i , p_i , este mai mică decât p_i^0 în cazul în care $\chi_i < 1$ și componentii soluției ideale sunt complet miscibili.

Solubilitatea ideală a unui gaz într-un lichid se poate prezenta utilizând aceiași termeni ai ecuației 6.1. Frația molară a componentului gazos i se poate scrie:

$$\chi_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (6.2a)$$

unde p_i^0 este presiunea de vapori a lichidului, la o temperatură dată. Dacă temperatura de lucru este mai mare decât temperatura critică a gazului, valoarea lui p_i^0 se obține prin extrapolarea datelor mai mici decât cele de la temperatura critică. O cale facilă este aceea a extrapolării curbei $\log p_i^0$ în funcție de T^{-1} .

Ecuația (6.2a) arată că solubilitatea unui gaz într-un lichid crește când presiunea acestuia la suprafața soluției crește. Sau, la o presiune dată, un gaz este cu atât mai solubil cu cât valoarea lui p_i^0 este mai mică.

Solubilitatea ideală a unui gaz la presiunea parțială de 1 atm este descrisă de ecuația:

$$\chi_i = \frac{1}{p_i^0} \quad (6.2b)$$

Deoarece valoarea presiunii de vapori crește cu temperatura, gazele sunt puțin solubile la temperaturi ridicate.

Solubilitatea ideală a unui solid într-un lichid. Activitatea unei substanțe în stare solidă stabilă este mai mică decât aceea a substanței aflată în stare de lichid pur. O excepție o constituie punctul de topire, temperatură la care activitatea fazei solide este egală cu cea a fazei lichide. Chiar dacă o substanță solubilă se poate dizolva într-un anumit solvent, formând cu acesta o soluție ideală, solubilitatea acesteia poate fi finită.

Solubilitatea ideală a substanței solubile se poate calcula din ecuația:

$$\frac{d \ln a^s}{dt} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad (6.3a)$$

în care a^s este activitatea în fază solidă, ΔH_f reprezintă căldura de topire, R este constanta gazelor și T este temperatura absolută (K).

Prin integrarea ecuației (6.3a), între temperatura punctului de topire (T_m) și o

temperatură T , rezultă:

$$\ln a^s = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (6.3b)$$

La echilibru, activitatea în fază solidă este egală cu cea din soluția saturată. Deci, se poate presupune că, în soluțiile ideale activitatea solutului (în fază lichidă) este egală cu fracția sa molară și ecuația (6.3b) devine:

$$\ln \chi = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (6.3c)$$

Integrarea ecuației (6.3a) a fost făcută în ipoteza că ΔH_f este constantă și independentă de temperatură. Acest lucru este adevărat atunci când nu există o diferență notabilă între capacitățile calorifice, ΔC_p , ale reactanților și produșilor de reacție. Dacă diferența este suficient de mare pentru a modifica puternic ΔH_f pe întregul domeniu al temperaturilor de integrare, atunci rezultatul riguros al integrării este:

$$\ln \chi_i = -\frac{\Delta H_f^m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_m - T}{T} \right) - \left[\frac{\Delta C_p}{R} \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (6.3d)$$

Fracția molală a unui solut aflat într-o soluție saturată ideală, la o anumită temperatură, este constantă și independentă de solvent.

Solubilitatea, exprimată în unități de concentrație, moli L^{-1} , variază invers proporțional cu volumul molar al solventului.

Ca și în cazul gazelor, activitatea unui solid în soluție este reflectată de presiunea sa de vapori. Astfel cu cât presiunea de vapori a unui solid va fi mai ridicată, solubilitatea sa într-o soluție ideală va fi mai mare.

6.1.2. ÎN SOLUȚII REALE

În soluțiile reale apar abateri pozitive sau negative de la legea lui Raoult.

Abaterile pozitive sunt cauzate de diferența ce există între forța de atracție intermoleculară a solventului și cea a solutului. Ele pot limita miscibilitatea lichidelor și diminua solubilitatea gazelor și solidelor.

Pentru a putea dizolva o substanță trebuie învinse forțele de atracție intermoleculară ce există atât în solut cât și în solventul pur. Energia necesară pentru a învinge aceste forțe poate fi eliberată la realizarea de legături între moleculele solutului și solventului în soluția rezultată. Atunci când diferența dintre forțele intermoleculare ale

solutului și solventului este mare apare tendința de segregare (separare) în soluție.

Abaterile negative de la legea lui Raoult sunt cauzate fie de prezenta unor interacții chimice în soluție, cu formare de noi compuși, fie de existența unei diferențe mari între dimensiunile moleculare ale solutului și solventului.

Solvenții nepolari au forțe intramoleculare mici și pot dizolva alte substanțe nepolare similare mai mult decât pot dizolva substanțele ionice în care atracția interelectrostatică este puternică.

Hildebrand introduce termenul de *soluții normale* ce definește acele soluții în care agitația termică este suficient de mare pentru a învinge efectul de segregare indus de atracția moleculară inegală și pentru a ajunge la o structură cu maximum de dezordine sau de hazard. Termenul *normal* nu se poate aplica în cazurile în care au loc reacții chimice sau reacții de solvatare. De asemenea, *entropia molară parțială*, interzisă soluțiilor ideale, este definită pentru fiecare component al soluției prin expresia $R \ln \chi_i$.

În soluțiile normale activitatea unui solut lichid este mai mare decât fracția sa molară. Relația dintre fracția sa molară și activitatea solutului poate fi descrisă de ecuația:

$$RT \ln \frac{a_2}{\chi_2} = V_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6.4)$$

în care a_2 este activitatea solutului pur, V_2 este volumul său molar; Φ_1 este fracția volumetrică a solventului în amestec și δ este parametrul de solubilitate. Cifrele indice 1 se referă la solvent și 2 se referă la solut. Parametrul de solubilitate este rădăcina pătrată a energiei de vaporizare a 1 cm³ de component lichid pur. Cu ajutorul ecuației (6.4) se pot prezice solubilitățile posibile cu o incertitudine de 0,2 – 0,3 unități în valorile parametrului de solubilitate.

Comparând datele obținute experimental cu rezultate și aproximări teoretice se pot formula următoarele concluzii:

- situația în care parametrii de solubilitate ai solutului și solventului sunt egali corespunde unei perfecte miscibilități și soluția poate fi considerată ideală;
- dacă parametrii de solubilitate ai solutului și solventului sunt diferiți se obține o solubilitate limitată (cazul real);
- pentru dizolvarea unei fracții molale a solutului nu mai mare de 0,1 diferența minimă dintre parametrii de solubilitate nu trebuie să fie mai mare de 4,2 unități (când volumele molale sunt de 100 cm³), iar pentru o fracție molară a solutului de 0,01 diferența dintre parametrii de solubilitate poate ajunge la 8 unități, pentru hidrocarburi saturate, sau chiar la 9 – 10 unități pentru hidrocarburile nesaturate sau substituite;
- diferența dintre parametrii de solubilitate ai *apei* și *solvenților nepolari* este mai mare ceea ce arată reflectarea forțelor interne de atracție în apa lichidă și explică totodată slaba solubilitate a apei în solvenții nepolari.

Metalele au parametrii de solubilitate mult diferiți față de apă și, din această cauză, metalele se dizolvă foarte puțin în apă. Mercurul, considerat a fi cel mai hidrosolubil metal prezintă o solubilitate de numai 1×10^{-7} M.

Solubilitatea unui solid într-un lichid se poate calcula prin modificarea ecuației (6.4) prin introducerea de mărimi specifice, a^s reprezintă activitatea solidului la o anumită temperatură:

$$RT \ln \frac{a^s}{\chi_2} = V_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6.5a)$$

Valoarea lui a^s se poate calcula cu ajutorul ecuației (6.3b), rezultatele obținute prezentând o bună corelație cu datele experimentale. Astfel, fracția molară a iodului, calculată într-o soluție saturată de perfluoroheptan este egală cu $2,1 \times 10^{-4}$ iar într-o soluție saturată de 1,2-di-brom metan este $7,0 \times 10^{-2}$. Valorile determinate experimental sunt de $1,85 \times 10^{-4}$ și, respectiv, $7,82 \times 10^{-2}$.

Solubilitatea neelectroliților în soluții apoase comportă câteva observații importante. Apa este o substanță puternic polară și, datorită legăturilor de hidrogen, puternic asociată. Atunci când o substanță este aptă de a interacționa cu apa (pentru a se solvata) ea devine foarte solubilă. Astfel, aminele inferioare, alcoolii, compuși carbonilici, acizii carboxilici, etc., sunt efectiv solubile prin afinitatea lor pentru legăturile de hidrogen. Ionii și substanțele puternic polare, prin câmpul lor electric, modifică structura apei din imediata lor vecinătate, trecând în soluție.

Hidrocarburile și alți compuși nepolari sau slab polari, care manifestă doar o tendință slabă de interacție cu apa, au o solubilitate redusă. Pentru o serie de compuși organici solubilitatea scade odată cu creșterea procentuală a ponderii hidrogenului în moleculă. Valorile din tabelul 6.1 susțin aceste afirmații.

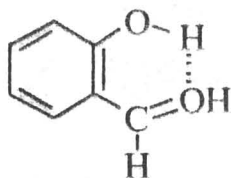
Tabelul 6.1. Exemple de solubilitate ale unor neelectroliți în apă.

Substanța	Presiunea de vapori, p(mm col. Hg)	Solubilitatea, S (moli per 10^3 g apă)	$\frac{S}{p} \times 10^3$	°C
Benzen	94,97	0,02290	0,241	25
Toluen	28,47	0,00680	0,239	25
Naftalen	0,107	0,00027	2,500	25

În cazul derivaților substituiți pozițiile substituenților influențează solubilitatea acestora. Un exemplu îl constituie o-, m- și p-hidroxibenzenul pentru care valorile solubilității sunt 4,9 și respectiv 0,6 M.

Prezența unor grupări donoare de electroni în poziția *orto* față de o grupă hidroxil duce la o scădere mai pregnantă a solubilității în soluție apoasă, comparativ cu pozițiile *meta* și *para*. De exemplu, o-hidroxibenzaldehida (salicil aldehida) este mai solubilă în apă decât benzaldehida și mai puțin solubilă decât m- sau p-hidroxibenzaldehida. Pe de

altă parte, în benzen salicilaldehida este mai solubilă decât derivații *meta* și *para*. Această comportare se datorește formării de legături intramoleculare de hidrogen în salicilaldehidă:



În același mod se explică și faptul că 8-hidroxi chinolina (oxina) este mai puțin solubilă în apă (0,05 g per 100 ml) decât chinolina (6 g per 100 ml).

Dependența solubilității substanțelor nepolare în apă de temperatură pare destul de complicată. Odată cu creșterea temperaturii valoarea solubilității scade, trece printr-un minim, pentru ca apoi să crească. Existența acestui minim arată că procesul de dizolvare este influențat de factori care acționează contradictoriu. Creșterea temperaturii schimbă proprietățile structurale ale apei și moleculelor organice solvate în soluție defavorizând solubilitatea acestora. Pe de altă parte, presiunea de vapori este o mărime care variază direct proporțional cu temperatura, și a cărei creștere favorizează dizolvarea. De exemplu valoarea presiunii de vapori a benzenului se mărește de 4-5 ori pentru o variație a temperaturii de la 0 la 40 °C.

Solubilitatea gazelor în lichide se poate explica mai bine dacă se combină ecuațiile (6.2b) și (6.4):

$$-\log \chi_2 = \log p_2^0 + V_2 \Phi_1^2 \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (6.5b)$$

Ecuația (6.5b) descrie solubilitatea unui gaz, cu presiunea parțială de o atmosferă, într-o soluție normală. Valorile parametrilor de solubilitate, δ , pentru substanțele gazoase sunt relativ mici. Pentru hidrogen, heliu și argon acestea sunt 2,5, 0,5 și respectiv 7,0. Gazele sunt mai solubile în solvenții cu valori ale δ mici.

Tabelul 6.2 prezintă influența mărimii temperaturii critice a gazelor și a δ pentru hexan, benzen și apă asupra solubilității gazelor în acești solvenți.

Solubilitatea mică a gazelor în apă reflectă dificultatea cu care ele penetrează structura apei. Aceasta se explică prin valorile excesiv de negative ale entropiei gazelor dizolvate. Descreșterea entropiei sistemului la dizolvarea unui gaz în apă este mai mare decât aceea datorată slabei libertăți a moleculelor de solut.

Gazele care se pot hidrata puternic arată o creștere a solubilității în apă. Astfel, fracția molală a amoniacului într-o soluție saturată cu amoniac gazos, la o presiune parțială de 1 atm și la 0 °C este ideală și trebuie să fie egală cu 0,238. Totuși, legăturile de hidrogen ce se stabilesc între amoniac și apă, în condițiile experimentale stabilite, conduc la o solubilitate a amoniacului în apă care, exprimată ca fracție molală, este egală cu 0,48!

Se numesc *substanțe liotropice* acele săruri care, prezente în apă în concentrații ridicate, permit soluțiilor apoase să dizolve compuși organici. Exemple de substanțe liotropice sunt: tiocianati puternic solubili, perclorații, halogenurile de litiu, ZnCl_2 , trifluoracetatul de magneziu și altele.

Tabelul 6.2. Valori ideale și experimentale (determinate la 1 atm și 25 °C) ale solubilității unor gaze.

Gazul	Temperatura critică a gazului (K)	Solubilitatea gazului (fracția molară $\times 10^4$)			
		ideală	n-hexan ($\delta = 7,29$)	benzen ($\delta = 9,16$)	apă
H_2	38	8,0	6,5	2,61	0,15
N_2	127	10,0	12,5	4,40	0,12
O_2	155	13,2	19,3	8,16	0,23
CH_4	177	35,0	31,5; 4,24	20,7	0,24

O soluție apoasă saturată de bromat de cadmiu, $\text{Cd}(\text{TlBr}_4)_2$, este complet miscibilă cu nitrobenzenul și cu ftalatul de butil. La fel, în salicilat de sodiu 0,1 N solubilitatea cafeinei crește de la 1,46 % la 4,4%. O soluție ce conține 79 g de benzoat de sodiu în 100 ml apă poate dizolva 58 g de cafeină.

Efectul de creștere a solubilității depinde și de proprietățile moleculei organice solubilizate. Astfel, soluțiile apoase ale sărurilor mai sus menționate dizolvă ușor alcooli (butilic, benzilic, polivinilic), poliacrilonitril, amidon și gelatină, în timp ce etilceluloza, clorura de polivinil și polistirenul rămân insolubile. Toți cationii cu densitate mare de sarcini, sau cei care au o pronunțată tendință de formare de complecși vor facilita dizolvarea acelor molecule organice ce prezintă grupări formatoare de complecși. Sărurile de zinc, de plumb, fluorosilicații alcalino-teroși, fluoroborarii și formații monovalenți au un pronunțat caracter salifiant și pot fi folosiți la separarea proteinelor.

Mulți compuși organici pot fi dizolvați prin *proces de micelare*. În acest scop pot fi folosiți detergenții (anionici, cationici sau chiar neionici).

În soluții diluate, detergenții au moleculele dispersate. Cei ionici joacă un puternic rol de electrolit. Odată cu creșterea concentrației de detergent proprietățile soluției se schimbă până la o anumită valoare critică. La concentrația corespunzătoare acestei valori critice, cantitatea de detergent necombinat, rămas în exces în soluție, formează micle – aglomerări coloidale – în care moleculele de detergent se aranjează stratificat. Două astfel de strate se așază așa încât în micelă grupările hidrofile să fie orientate către faza apoasă și lanțurile hidrocarbonate ale moleculelor formează o cavitate interioară, lipofilă. Moleculele substanței organice care se dizolvă intră în regiunea lipofilă a miclei.

În cazul săpunului (săruri de sodiu ale acizilor grași cu catenă liniară lungă) cantitatea de substanță solubilizată este proporțională cu concentrația săpunului în exces la concentrația critică de micelare, însă în alte cazuri puterea de solubilizare poate fi o

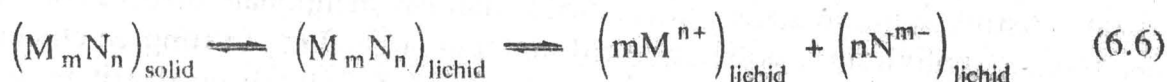
funcție complicată de concentrație. De exemplu, puterea de solubilizare a micelor clorhidratului de dodecilamină este mai mare la concentrații ridicate în raport cu concentrații mai mici. De fapt, trebuie menționat că puterea de solubilizare variază atât cu detergentul (natura și proprietățile sale) cât și cu caracteristicile substanței de dizolvat. De exemplu, solubilitatea stirenului în apă, la 50 °C, este de $36,8 \times 10^{-4}$ M, în clorhidrat de dodecilamină $9,3 \times 10^{-2}$ M, iar în soluție de palmitat de potasiu ($9,3 \times 10^{-2}$ M) solubilitatea sa crește la $13,9 \times 10^{-2}$ M.

Solubilizarea micelară poate avea loc și în medii neapoase, numai că de data aceasta cavitatea centrală a micelor va cuprinde grupările polare, având caracter hidrofil. Această regiune va facilita dizolvarea compușilor polari în solvenți nepolari. Un exemplu îl constituie solubilizarea apei în uleiuri. Di-isooctil sulfosuccinatul (Aerosol OT) poate dizloca până la 50 molecule de apă per moleculă de detergent. În acest caz extrem, o micropicătură de apă este acoperită de un monostrat de detergent. Solubilizarea micelară are însă mai puține aplicații analitice și de aceea nu va fi prezentată în detaliu.

6.2. SOLUBILITATEA ELECTROLITILOR GREU SOLUBILI

6.2.1. ECHILIBRE DE PRECIPITARE – DIZOLVARE

La dizolvarea unui precipitat sau a unui compus greu solubil, în apă, se stabilește echilibrul:



Faza lichidă intermediară arată că fracția de compus dizolvată poate să fie sau nu complet disociată. Dar, în majoritatea cazurilor, fiind vorba despre electroliti, se consideră că substanța dizolvată este și disociată, adică între ionii din soluție și cei din faza solidă s-a stabilit un echilibru dinamic. Ceea ce înseamnă că reacțiile chimice (atunci când dizolvarea nu este numai un proces fizic) decurg permanent în cele două sensuri: de la stânga la dreapta (echilibru de dizolvare) și de la dreapta la stânga (echilibru de precipitare). Asemenea echilibre au fost denumite *de precipitare – dizolvare* datorită importanței mai mari ce se acordă precipitării, ca proces care stă la baza unor metode de separare și analiză (în special clasică/chimică și mai puțin instrumentală).

Exemple de echilibre de precipitare care pot fi utilizate în gravimetrie sunt:

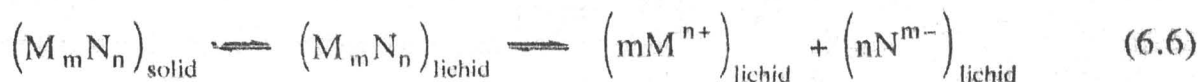


Pentru a putea fi folosite la separarea unor amestecuri și în special ca metode de analiză, aceste echilibre trebuie să îndeplinească o serie de condiții legate de solubilitatea, forma și structura produșilor rezultați, probleme care vor fi prezentate mai detaliat în cadrul unui material intitulat "Metode chimice de analiză cantitativă", care va apărea ulterior.

Pe de altă parte, trebuie să subliniem și importanța echilibrelor de dizolvare fie datorită atenției ce se acordă trecerii probelor solide în soluție (în diferite scopuri), fie datorită necesității dizolvării unor precipitate după separarea componentului, în vederea analizării prin metode instrumentale. Astfel, de exemplu, după separarea nichelului din soluție sub formă de complex greu solubil cu dimetilglioxima (DMG), acesta se dizolvă în solvent adecvat și nichelul se poate determina prin metode colorimetrice.

6.2.1.1. Produsul de solubilitate

Considerăm ecuația generală a echilibrelor de precipitare–dizolvare



Din punct de vedere cinetic, reacțiile decurg permanent în ambele sensuri și anume cu viteze diferite până la atingerea stării de echilibru și cu viteze egale la echilibru. Din punct de vedere energetic (termodinamic) starea de echilibru este o stare de maximă stabilitate, vitezele reacțiilor s-au egalizat, energia liberă a sistemului este nulă, activitățile ionilor și a produșilor de reacție s-au egalat și în sistem nu se mai întâmplă nimic. Deci, să reținem că starea de echilibru se caracterizează prin egalizarea activităților chimice:

$$(a_{M_m N_n})_{\text{solid}} = (a_{M_m N_n})_{\text{soluție}} = (a_M^m a_N^n)_{\text{soluție}} \quad (6.7)$$

În aceste echilibre intervin două viteze de reacție. Una, v_1 este viteza de dizolvare și corespunde mobilității ionilor din faza solidă, iar v_2 este viteza de precipitare, ea corespunzând mobilității ionilor din faza lichidă, adică:

$$(M_m N_n)_{\text{solid}} \xrightleftharpoons[v_2]{v_1} (mM^{n+})_{\text{lichid}} + (nN^{m-})_{\text{lichid}} \quad (6.8)$$

În faza solidă ionii sunt legați (imobilizați) într-o rețea cristalină, ei având o posibilitate de deplasare foarte redusă, acitivitatea lor fiind neglijabilă. Se poate considera astfel că viteza de dizolvare este constantă și egală cu constanta de viteză k_1 ($v_1 = k_1$).

În faza lichidă ionii sunt liberi și au o mobilitate ridicată, activitatea lor fiind semnificativă. În acest caz viteza de precipitare este dependentă de activitățile ionilor din soluție și se poate exprima ca fiind proporțională cu produsul activităților:

$$v_2 = k_2 a_M^m a_N^n \quad (6.9)$$

La echilibru vitezele celor două procese sunt egale, $v_1 = v_2$, și ecuația (6.9) devine:

$$v_2 = k_2 a_M^m a_N^n = k_1 \quad (6.9a)$$

de unde rezultă că produsul activităților ionilor este o constantă, denumită *produs de activitate*, P_a :

$$a_M^m a_N^n = \frac{k_1}{k_2} = P_a \quad (6.10)$$

Dar activitatea chimică a unui ion este egală cu produsul dintre concentrația sa (moli L^{-1}) și factorul său de activitate, adică $a_i = f_i c_i$. Înlocuind în expresia (6.10) se obține:

$$P_a = f_M^m [M]^m f_N^n [N]^n \quad (6.10')$$

și

$$\frac{P_a}{f_M^m f_N^n} = [M]^m [N]^n = K_{sp} \quad (6.11)$$

unde K_{sp} este o constantă ce poartă numele de *produs de solubilitate*.

Atunci când sărurile sau precipitatele sunt foarte greu solubile, faza lichidă este foarte diluată în ioni sării, valoarea factorilor de activitate tinde să atingă unitatea iar constantele P_a și K_{sp} devin practic egale. Așa se explică faptul că în echilibrele de precipitare – dizolvare se utilizează frecvent *produsul de solubilitate*, K_{sp} . Acesta caracterizează atât echilibrele de precipitare – dizolvare cât și solubilitatea electroliților (un electrolit este cu atât mai insolubil cu cât valoare K_{sp} este mai mică) fiind tabelat. K_{sp} este constant într-o soluție saturată la temperatură dată.

6.2.1.2. Relația dintre solubilitate și produsul de solubilitate

Ambele mărimi caracterizează solubilitatea electroliților. Dar, în timp ce valorile produsului de solubilitate se pot găsi în literatura de specialitate, solubilitatea trebuie determinată pentru fiecare set de condiții fizice date. Calea experimentală este mai greoaie, aceasta constând în determinarea concentrației anionului sau cationului prezent în

soluție. Pentru a evita acest lucru s-a căutat o modalitate de calcul a solubilității cu ajutorul produsului de solubilitate.

Solubilitatea unui electrolit se exprimă procentual (g substanță dizolvată în 100 g soluție) sau, mai frecvent, prin molaritate (număr de moli-g de electrolit dizolvat într-un litru de soluție) și se notează cu S .

Când într-un litru de soluție se dizolvă 1 mol-g dintr-un electrolit MN , în condițiile în care compusul este complet disociat și în absența altor ioni comuni sau agenți complecșanți, solubilitatea molară este egală fie cu concentrația ionului metalic fie cu cea a anionului, $S = [M]$ sau $S = [N]$.

Dacă, în aceleași condiții, se dizolvă 1 mol-g dintr-un electrolit M_mN_n , în soluție vor exista $(m+n)$ ioni-g; dacă se dizolvă S moli-g, concentrația va fi de $S(m+n)$ ioni-g L^{-1} , adică $[M] = mS$ sau $[N] = nS$. Înlocuind aceste concentrații în expresia produsului de solubilitate, (6.11), va rezulta:

$$K_{sp} = [M]^m [N]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n} \quad (6.11a)$$

Iar pentru solubilitate se obține ecuația

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}} \quad (6.12)$$

Iată, deci, o relație comodă care leagă solubilitatea molară de produsul de solubilitate. Aceste constante, S și K_{sp} , au o mare importanță în alegerea reactivilor de precipitare a ionilor din soluțiile de analizat.

6.2.2. FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ ECHILIBRELE DE PRECIPITARE – DIZOLVARE

Așa după cum s-a arătat mai înainte, aceste echilibre comportă două faze, una solidă și alta lichidă. În cele ce urmează vom trata în mod distinct deplasarea echilibrelor de precipitare în cele două faze.

6.2.2.1. Factorii care acționează în faza solidă

Acești factori sunt: polimorfismul, gradul de hidratare, reacția chimică, dimensiunea particulelor, formarea de soluții solide, vârsta precipitatului și schimbul ionic la suprafața fazei solide.

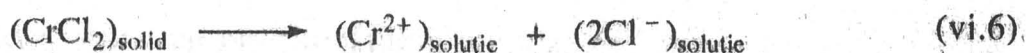
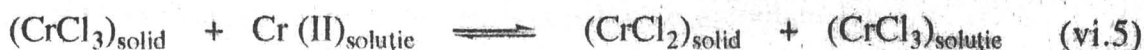
Polimorfismul sau *alotropismul* este preoprietatea unor substanțe chimice de a cristaliza în mai multe forme cristalografice, unele mai greu solubile (stabile) și altele mai ușor

solubile (instabile). Exemplele sunt numeroase, dintre ele amintim existența dioxidului de siliciu sub formă de cuarț, tridimit și cristobalit, a carbonatului de calciu sub formă de calcit și aragonit și a carbonului ca grafit și diamant.

În cazul carbonatului de calciu forma mai stabilă este calcitul, care cristalizează în sistemul trigonal și care la 60 °C are o solubilitate de 0,028 g L⁻¹. Aragonitul este forma mai instabilă. Cristalizat în sistemul rombic el are, la aceeași temperatură o solubilitate de 0,041 g L⁻¹. Deci este de așteptat ca la amestecarea unei soluții de Ca(NO₃)₂ cu o soluție de Na₂CO₃ să precipite forma cea mai stabilă a CaCO₃, și anume calcitul. Totuși, atunci când în soluție există urme de cationi cu volum mare (Sr²⁺, Pb²⁺ sau Ba²⁺) precipită mai întâi aragonitul și numai după *maturarea Ostwald* a sistemului, aragonitul se dizolvă și cristalizează forma mai stabilă, calcitul.

Gradul de hidratare. Se cunoaște faptul că, în general, sărurile hidratate sunt mai solubile decât corespondentele anhidre. Astfel, sărurile CrCl₃, NH₄Fe(SO₄)₂ și CaSO₄ sunt mai greu solubile decât formele hidratate CrCl₃•6H₂O, NH₄Fe(SO₄)₂•12H₂O și CaSO₄•2H₂O (gipsul). Și totuși, această afirmație este valabilă numai la o anumită temperatură. Cu creșterea temperaturii de la 20 la 50 °C, solubilitatea gipsului crește foarte puțin, până la 42 °C, pentru ca apoi să scadă sensibil. În aceleași condiții solubilitatea anhidritului (forma anhidră a sulfatului de calciu) scade semnificativ până la 42 °C, devenind apoi stabilă. Trasând solubilitatea celor două forme funcție de temperatură, cele două curbe ale solubilității se vor intersecta la 42°C. Rezultă că de la 20 la 42 °C este mai stabil gipsul, la temperaturi mai mari anhidritul devenind forma stabilă.

Ca și în cazul polimorfismului, prezența anumitor ioni metalici, în urme, poate cataliza echilibre de precipitare nedorite. De exemplu, o cantitate mică de Cr²⁺ catalizează precipitarea clorurii cromice, CrCl₃, conform reacțiilor:



Reacția chimică. Un mare efect asupra solubilității fazei solide îl are reacția chimică dintre faza solidă și sarea din soluție. Astfel, dacă la o soluție apoasă care conține ionii Au³⁺ se adaugă hidroxid de sodiu rezultă hidroxidul auric:



Dacă se adaugă în continuare hidroxid alcalin, datorită influenței ionului comun, ar trebui ca echilibrul să se deplaseze spre dreapta, în sensul creșterii cantității de fază solidă. Totuși, se constată că odată cu adăugarea NaOH în concentrații mai mari de 0,41 M, echilibrul se deplasează spre stânga, în sensul solubilizării fazei solide. Explicația constă în reacția chimică dintre faza solidă și ionii din soluție care conduce la formarea hidroxizilor complecși de aur, solubili:



La fel se explică eliberarea de către un hidroxid alcalin a anionului cromat din cromatul de plumb:



Dar în acest ultim caz procesul de deplasare nu se poate arăta numai prin această reacție simplă, ci trebuie să ne gândim la implicarea sării bazice solubile, $(\text{Pb})_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$, care, la anumite concentrații, coexistă în sistem.

Dimensiunea particulei de fază solidă. Se știe că cu cât o particulă a precipitatului este mai mică cu atât solubilitatea acesteia este mai mare. Explicația constă în tensiunea superficială de la limita dintre particulă solidă – fază lichidă. Solubilitățile relative a două particule diferite, cu razele r_1 și r_2 sunt exprimate de relația:

$$RT \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2\sigma M}{d} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (6.13)$$

în care σ este tensiunea de la suprafața solid – soluție, M este masa moleculară a substanței și d este densitatea fazei solide. Dacă r_2 este cu mult mai mare decât r_1 , ecuația (6.13) devine:

$$RT \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2\sigma M}{r_2 d} \quad (6.13')$$

La baza ecuațiilor (6.13) și (6.13') stau următoarele ipoteze: tensiunea superficială este independentă de dimensiunea particulei, particulele sunt sferice și forțele de natură electrică sunt neglijate. Cele două ecuații arată că solubilitatea particulelor mici este mult mai mare decât cea a particulelor mari.

Schimbul ionic prin adsorbție. Ionii de calciu și de oxalat de la suprafața fazei solide pot fi schimbați cu ionii de bariu și de sulfat, dacă aceștia există în soluție, conform echilibrelor:



Schimbul ionic este cu atât mai puternic cu cât concentrația ionilor străini din

soluție este mai mare și cu cât particulele fazei solide sunt mai mici (suprafața de adsorbție mai mare). Intensitatea procesului de schimb ionic prin adsorbție atrage după sine, în mod corespunzător, modificarea solubilității oxalatului de calciu. În mod asemănător, ionii de calciu pot fi substituiți de către ionii de stronțiu sau de radium, iar anionul oxalat poate fi substituit de către ionii hidroxid sau iodat, dacă sunt prezenți în soluție.

Solubilitatea fazei solide poate fi influențată și de alți factori așa cum sunt formarea de cristale mixte – în cazul coprecipitării, adsorbția – în cazul postprecipitării, reechilibrarea rețelei cristaline prin maturarea sistemului la cald (Ostwald), dar despre aceste procese se va vorbi atunci când se va trata formarea și impurificarea precipitatelor.

6.2.2.2. Factori care acționează în faza lichidă

Așa după cum s-a mai arătat, starea de echilibru din sistemele eterogene este condiționată de egalizarea activităților chimice:

$$a_{M_m N_n}(\text{solid}) = a_M^m a_N^n(\text{soluție}) = P_a = \text{constant} \quad (6.9')$$

Deci prezența în soluție a unor factori care acționează în sensul diminuării activității chimice a ionilor poate să conducă la creșterea solubilității fazei solide. În acest sens activează: prezența electrolitului inert, a ionului comun, a agenților complexanți, concentrația protonilor, etc.

6.2.2.2.1. Electrolitul inert (tăria ionică)

Atunci când într-o soluție există ioni străini, în afara ionilor fazei solide, interacțiunile dintre ionii străini pe de o parte și dintre aceștia și cei ai fazei solide, pe de altă parte, modifică solubilitatea fazei solide. Acest efect este cu atât mai intens cu cât ionii străini aparțin unui electrolit tare, care disociază practic total. Sărurile sunt în general, electroliti tari și din această cauză influența electrolitului inert se mai cheamă și *influența efectului de sare* sau *influența tăriei ionice a soluției*. Vorbind de tăria ionică și de electroliti tari în soluție, aceasta ne sugerează ideea intervenției teoriei lui Debye și Hückel în cuantificarea influenței electrolitului inert asupra solubilității.

Luând în considerare ecuația (6.11) și presupunând că factorii de activitate a ionilor sării sunt egali între ei și egali cu factorul general de activitate, $f_M = f_N = f_a$ (ceea ce este real în cazul în care ionii sării au sarcini egale), rezultă:

$$K_{sp} = \frac{P_a}{f_a^{m+n}} \quad (6.14)$$

și

$$[M]^m [N]^n = K_{sp} = \frac{P_a}{f_a^{m+n}} \quad (6.15)$$

Introducând solubilitatea prin înlocuirea concentrațiilor $[M] = mS$ și $[N] = nS$ în expresia (6.14) se obține:

$$m^m n^n S^{m+n} = \frac{m^m n^n S^{m+n}}{f_a^{m+n}}, \text{ adică } S = \frac{S_0}{f_a} \quad (6.16)$$

Prin logaritmare și explicitarea factorului de activitate, f_a , cu expresia *Debye – Hückel* rezultă:

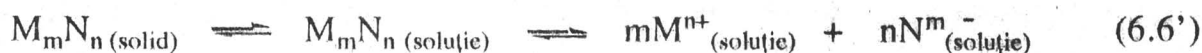
$$\log S = \log S_0 - \log f_a = \log S_0 + 0,505 Z_1 Z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (6.17)$$

în care S_0 este solubilitatea sării la tărie ionică nulă și S cea la tărie ionică μ , iar Z_1 și Z_2 sunt sarcinile ionilor.

Din ecuația (6.17) se observă că solubilitatea sării crește odată cu creșterea tăriei ionice a soluției și cu sarcinile ionilor electrolitului inert.

6.2.2.2.2. Ionul comun necomplexant

Din echilibrul



se observă că, dacă sistemului i se adaugă ion comun, M sau N , echilibrul se va deplasa spre stânga, adică în favoarea formării unui plus de precipitat. Acest fapt are o importanță practică deosebită în metoda gravimetrică de analiză, și anume prin adăugarea unui exces de reactiv se obține precipitarea cantitativă a speciei chimice care se analizează.

Obișnuit, se întâlnesc două situații: **a)** precipitarea ionului metalic, M , cu un exces de reactiv N și **b)** precipitarea anionului, N , cu un exces de reactiv M .

a) Prin adaptarea ecuației de deducere a relației (6.12), $K_{sp} = [M]^m [N]_{\text{exces}}^n$ rezultă:

$$[M]^m = m^m S^m = \frac{K_{sp}}{[N]_{\text{exces}}^n} \quad (6.15')$$

și solubilitatea, S , se calculează utilizând expresia:

$$S = m \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{m^m [N]_{exces}^n}} \quad (6.18)$$

b) În mod asemănător, când se precipită anionul cu exces de cation, solubilitatea se va calcula cu ecuația:

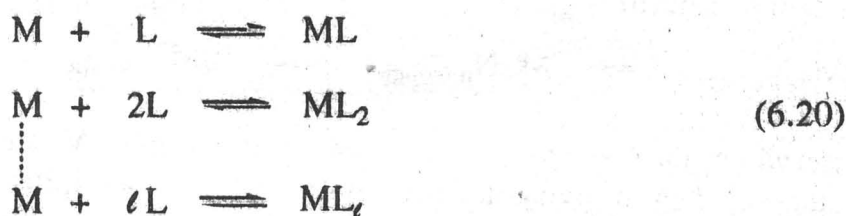
$$S = n \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{n^n [M]_{exces}^m}} \quad (6.19)$$

Relațiile (6.18) și (6.19) arată că solubilitatea unui compus M_mN_n scade odată cu adăugarea excesului de reactiv. Dar, acest exces nu trebuie exagerat deoarece solubilitatea ar putea să crească datorită creșterii tăriei ionice a soluției.

6.2.2.2.3. Agenții complexanți

S-a arătat că, atunci când în soluție există numai sarea solidă, M_mN_n , și ionii săi în fază lichidă, între solubilitate (S) și produsul de solubilitate (K_{sp}) există relația (6.12).

Complexarea cu ligand străin. Să vedem ce se întâmplă atunci când în soluția sării M_mN_n se adaugă un ligand (ion) străin, L , care reacționează cu ionul metalic M al sării, formând o serie de complecși solubili, stabili în faza lichidă:



Presupunând că în soluție numai există altă sare cu ioni comuni (pentru simplificare s-a omis sarcina ionului metalic) concentrația totală a ionului M din faza lichidă se poate exprima ca fiind suma concentrațiilor tuturor speciilor care îl conțin:

$$[M]_t = mS = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_\ell] \quad (6.21)$$

Notând cu β_i constantele de formare a complecșilor, $\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$ și înlocuind în relația (6.21), rezultă:

$$\begin{aligned}
 [M]_t &= mS = [M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \dots + \beta_\ell [M][L]^\ell = \\
 &= [M] \left(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_\ell [L]^\ell \right) = [M] \Sigma
 \end{aligned}
 \quad (6.22)$$

în care suma din paranteza rotundă s-a notat cu Σ . Din ecuația (6.22) se observă că $[M] = \frac{[M]_t}{\Sigma}$ și înlocuind concentrația $[M]$ în expresia produsului de solubilitate, (6.11), aceasta devine:

$$K_{sp} = \frac{[M]_t^m [N]^n}{\Sigma^m} = m^m n^n S^{m+n} \quad (6.11b)$$

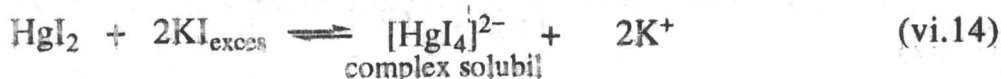
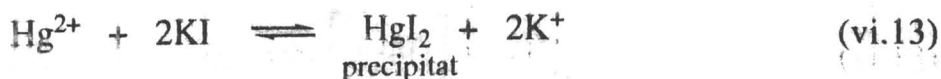
iar ecuația (6.12) capătă forma:

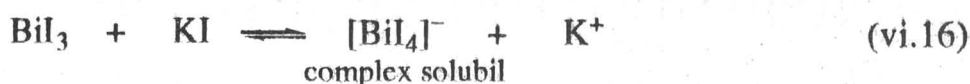
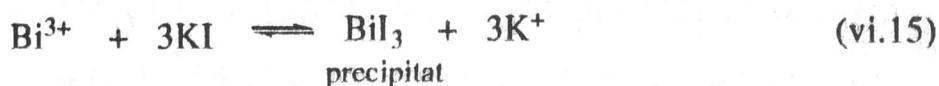
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \Sigma^m} \quad (6.23)$$

Această relație servește la calcularea solubilității unei sări $M_m N_n$ atunci când în soluție există un agent de complexare L (al ionului metalic M). Dacă constantele de formare β_i nu diferă prea mult de unitate, relația (6.23) va fi identică cu (6.12). Din ecuația (6.23) se constată că solubilitatea sării variază cu concentrația complexșilor formați.

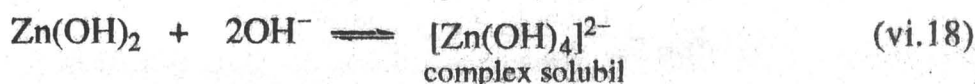
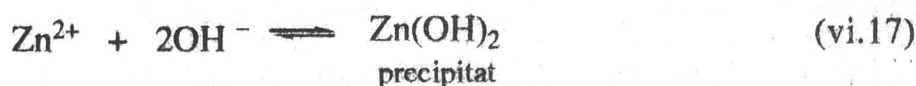
Exemplu de calcul: În absența amoniacului, solubilitatea $AgCl$, calculată cu relația (6.12) este egală cu 10^{-5} moli L^{-1} . La adăugarea NH_3 până la o concentrație de 1 M, solubilitatea $AgCl$ se calculează cu ecuația (6.23) și este egală cu 3.3×10^{-2} moli L^{-1} .

Ionul comun complexant. În chimia analitică se cunosc o serie de reacții de precipitare la care excesul de reactiv duce la dizolvarea precipitatului. Acest fapt este datorat formării de complecși superiori, ionici, solubili. Un exemplu îl constituie precipitarea ionilor de mercur și bismut cu iodură de potasiu:





La fel se întâmplă și în cazul precipitării hidroxizilor amfoteri în prezența unui exces de anioni hidroxil:



Se pune întrebarea, care este concentrația maximă de anion comun complexant (reactiv) pentru ca solubilitatea compusului greu solubil să fie minimă?

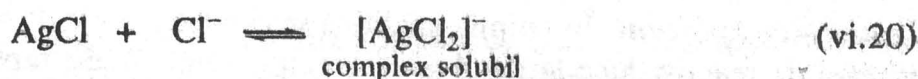
Se consideră echilibrul de precipitare al clorurii de argint cu anionul clorură (Cl^-):



caracterizat de produsul de solubilitate $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ dar și de constanta de stabilitate β_1 , exprimată ca:

$$\beta_1 = \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} \quad (6.24)$$

Clorura de argint se dizolvă în exces de reactiv conform reacției:



Echilibrul este descris de constanta succesivă de stabilitate:

$$\beta_2 = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{AgCl}][\text{Cl}^-]} \quad (6.25)$$

Solubilitatea clorurii de argint este dată de relația:

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] \quad (6.26)$$

Substituind concentrațiile complexelor prin expresia lor funcție de constantele de formare se obține:

$$S = [\text{Ag}^+] \left\{ 1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 \right\} \quad (6.27)$$

Dacă se substituie și concentrația Ag^+ , exprimând-o cu ajutorul produsului de solubilitate (K_{sp}), se obține o ecuație a solubilității clorurii de argint ca funcție de concentrația ionului clorură:

$$S = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} \left\{ 1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 \right\} \quad (6.28)$$

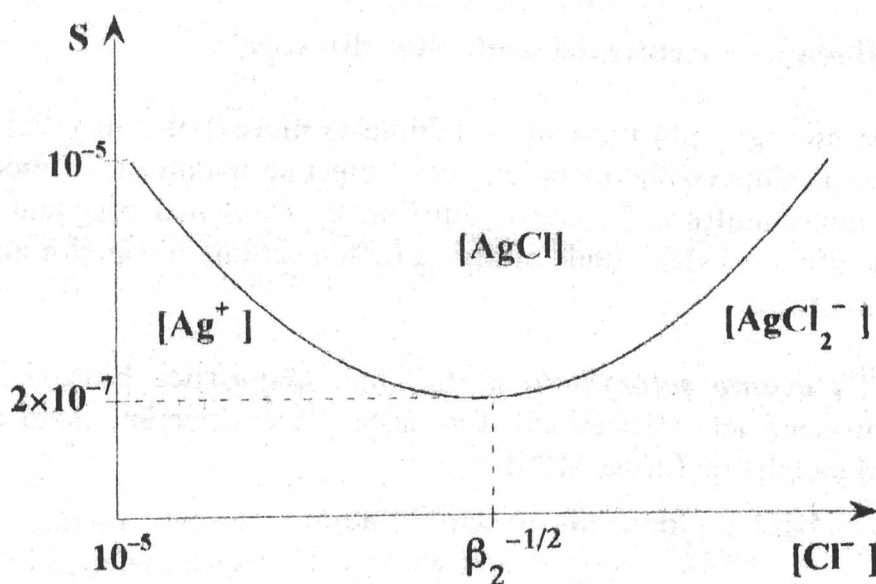


Fig. 6.1. Solubilitatea clorurii de argint.

Condiția de minim a solubilității funcție de concentrația Cl^- este $\frac{dS}{d[\text{Cl}^-]} = 0$.

Rezolvând această ecuație se găsește concentrația maximă a Cl^- pentru solubilitatea minimă a AgCl ca fiind:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} \quad (6.29)$$

În figura 6.1 este reprezentată variația solubilității AgCl în funcție de concentrația excesului de anion clorură, utilizând pentru K_{sp} , β_1 și β_2 valorile de 10^{-10} , 10^3 și respectiv 10^7 .

La concentrații $[Cl^-] < \sqrt{\frac{1}{\beta_2}}$ se poate considera că acolada din relația (6.28) este egală cu unitatea și ecuația devine:

$$S = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} \quad (6.28')$$

ceea ce reprezintă *relația ionului comun necomplexant*.

6.2.2.2.4. Influența concentrației protonilor din soluție

Ionii de hidrogen pot influența solubilitatea hidroxizilor metalici și a sărurilor, în general. În cazul hidroxizilor metalici, această efect se manifestă în mod deosebit asupra acelor cu caracter amfoter. În cazul sărurilor, un efect mai pregnant se înregistrează la cele provenite din acizi slabi, unde hidroliza (atât a cationului cât și a anionului) însoțește procesul de dizolvare.

Influența $[H^+]$ asupra solubilității amfoliților. Majoritatea hidroxizilor metalici sunt amfoliți și disociază atât ca acizi cât și ca baze. Să considerăm cazul cel mai simplu al unui hidroxid metalic de forma MOH.

a) disocierea ca bază are loc conform echilibrului:



Produsul de solubilitate se poate exprima ca $K_{sp1} = [M^+][OH^-]$, iar concentrația ionilor

M^+ este $[M^+] = \frac{K_{sp1}}{[OH^-]}$. Dar, din produsul ionic al apei $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$, $[H^+] = 10^{-pH}$. Și

concentrația ionului metalic va fi $[M^+] = \frac{K_{sp1} 10^{-pH}}{K_w}$.

b) disocierea ca acid are loc conform echilibrului:



Produsul de solubilitate se poate exprima în acest caz ca $K_{\text{sp}_2} = [\text{MO}^-][\text{H}^+]$. Făcând, ca mai sus, înlocuirile de rigoare se va găsi concentrația ionului MO^- ca fiind egală cu $[\text{MO}^-] = K_{\text{sp}_2} 10^{-\text{pH}}$.

Solubilitatea hidroxidului MOH este egală cu suma concentrațiilor speciilor metalice din soluție, rezultate din cele două forme de disociere, $S = [\text{M}^+] + [\text{MO}^-]$. Explicitând concentrațiile se obține:

$$S = K_{\text{sp}_1} \frac{10^{-\text{pH}}}{K_w} + K_{\text{sp}_2} 10^{-\text{pH}} \quad (6.30)$$

Dar, fiind vorba de hidroxizii cu caracter amfoter, interesează numai disocierea ca bază și ultimul termen al relației (6.30) se neglijează ea devenind:

$$S = K_{\text{sp}_1} \frac{10^{-\text{pH}}}{K_w} \quad (6.30')$$

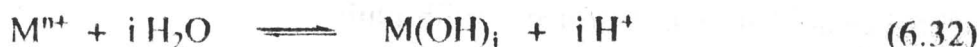
Urmărind același raționament pentru disocierea unui hidroxid metalic de forma $\text{M}(\text{OH})_n$ putem generaliza forma ecuației (6.30'):

$$S = K_{\text{sp}} \frac{10^{-n \text{pH}}}{K_w^n} \quad (6.31)$$

în care n este numărul treptelor de disociere. Această ecuație se utilizează pentru calcularea pH -ului necesar începerii procesului de precipitare al unui hidroxid metalic. În acest scop se înlocuiește în relația (6.31) solubilitatea cu $S = \frac{10^{-3}}{M}$ (M fiind masa molară a hidroxidului), din motive legate de precizia analizei gravimetrice și de sensibilitatea balanței analitice folosite.

Influența asupra solubilității sărurilor acizilor slabi. Așa după cum s-a mai amintit ionii de hidrogen acționează datorită hidrolizei acestor săruri care însoțește dizolvarea lor.

Ionii metalici au proprietatea de a juca rolul de acizi slabi și deci de a hidroliza în soluții apoase:



Procesul de hidroliză este cu atât mai intens cu cât concentrația protonilor din soluție este mai mică. Adică solubilitatea sării depinde, prin intermediul hidrolizei, de pH-ul soluției și anume crește cu creșterea acestuia și devine minimă când concentrația speciilor hidrolizate este neglijabilă.

Astfel, dacă în ecuațiile (6.21) și (6.22) se înlocuiește concentrația ligandului L cu aceea a anionului OH^- și aceasta, la rândul ei cu raportul $\frac{K_w}{[H^+]}$ rezultă o ecuație care

descrie cantitativ influența acidității asupra solubilității sărurilor. În ecuația rezultată produsul $\beta_i K_w^i$ este constanta totală de aciditate. Fără să insistăm asupra acestui fapt, arătăm că pentru calcularea solubilității sării se utilizează tot ecuația (6.23). De data

aceasta însă, se notează cu Σ expresia $\Sigma = 1 + \frac{\beta_1 K_w}{[H^+]} + \frac{\beta_2 K_w^2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{\beta_i K_w^i}{[H^+]^i}$.

Să considerăm acum situația în care are loc protonarea anionului sării acidului slab și, pentru simplificare să neglijăm hidroliza cationului.

În cazul simplu al unei sări MN, fracțiunea dizolvată disociază conform echilibrului cunoscut:



Echilibrul (6.6) fiind descris de produsul de solubilitate $K_{sp} = [M^+][N^-]$ și de

solubilitatea $S = [M^+] = \frac{K_{sp}}{[N^-]_{ech}}$. Convențional, starea de echilibru se notează cu

abrevierea *ech*.

În prezența H^+ anionul sării se protonează, $N^- + H^+ \rightleftharpoons HN$, și acest echilibru este definit de constanta de aciditate K_a :

$$K_a = \frac{[H^+][N^-]_{ech}}{[HN]_{ech}} \quad (6.33)$$

Concentrația anionului la echilibru este egală cu diferența dintre concentrația totală (inițială) și concentrația anionului protonat la echilibru, $[N^-]_{ech} = [N^-]_{init} - [HN]_{ech}$. Dar concentrația inițială a anionului este egală cu solubilitatea (S) a sării și concentrația

protonată, la echilibru, $[\text{HN}]_{\text{ech}}$, se poate exprima din ecuația (6.33). Făcând înlocuirile rezultă:

$$[\text{N}^-]_{\text{ech}} = S - \frac{[\text{H}^+][\text{N}^-]_{\text{ech}}}{K_a} \quad (6.34)$$

Amplificând cu K_a rezultă

$$K_a[\text{N}^-]_{\text{ech}} = K_a S - [\text{H}^+][\text{N}^-]_{\text{ech}} \text{ sau } (K_a + [\text{H}^+])[\text{N}^-]_{\text{ech}} = K_a S \quad (6.35)$$

și mai departe, concentrația la echilibru este:

$$[\text{N}^-]_{\text{ech}} = \frac{K_a S}{[\text{H}^+] + K_a} \text{ sau } [\text{N}^-]_{\text{ech}} = \frac{S}{\frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1} \quad (6.36)$$

Această valoare se substituie în expresia solubilității rezultând:

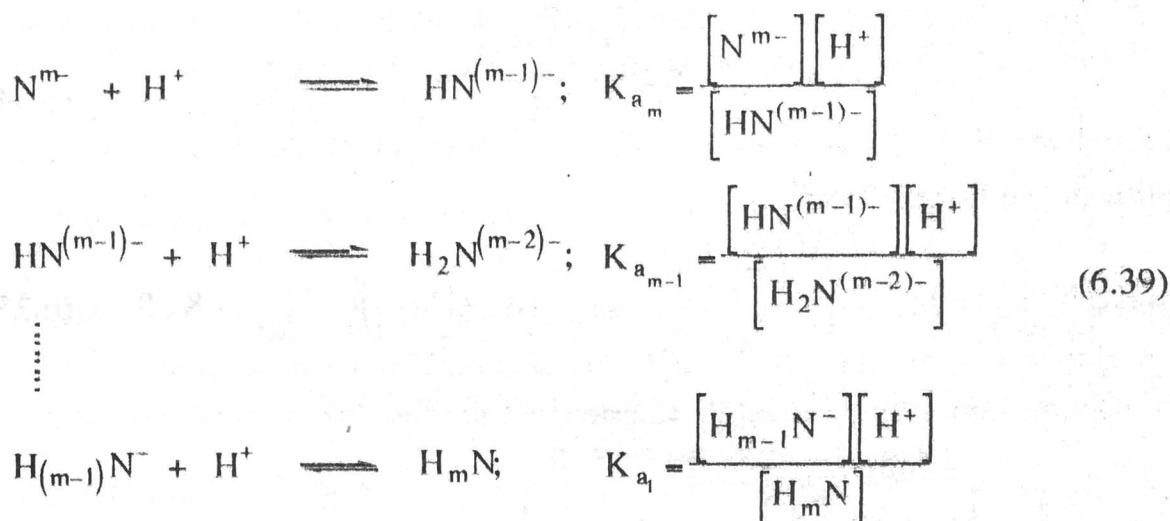
$$S = \frac{K_{sp}}{S} \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1 \right) \Rightarrow S^2 = K_{sp} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) \Rightarrow S = \sqrt{K_{sp} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)} \quad (6.37)$$

În cazul acizilor foarte slabi $[\text{N}^-]_{\text{ech}} \approx [\text{HN}]_{\text{ech}} \approx S$ și raportul $\frac{[\text{H}^+]}{K_a}$ este mult mai mare decât 1. Neglijând unitatea și exprimând concentrația protonilor prin pH, rezultă:

$$S = \sqrt{K_{sp} \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} \right)} \quad (6.38)$$

Ecuația (6.38) arată influența concentrației ionilor de hidrogen asupra solubilității sării MN a unui acid slab, și leagă acest efect de produsul de solubilitate al acesteia și de constanta de aciditate a acidului. Astfel, dacă K_{sp} are o valoare mică, varierea pH-ului va induce o modificare foarte mică a solubilității. Așa se explică precipitarea cu hidrogen sulfurat a cationilor grupei a IV-a analitice în mediu puternic acid ($\text{pH} \approx 0,5$). Aceeași influență redusă o are pH-ul și atunci când constanta de aciditate a acidului are o valoare mare. Situația se inversează pentru sărurile al căror K_{sp} este mare la valori mici ale K_a .

În cazul general al sării M_mN_n și, pentru simplificarea abordării, să neglijăm hidroliza cationului M^+ . În prezența ionilor de hidrogen, anionul sării, N^{m-} , se protonază conform echilibrelor de mai jos, caracterizate de constantele de aciditate corespunzătoare:



Solubilitatea totală, S_t , este suma concentrațiilor tuturor formelor solubile, $\sum_{i=0}^m [H_iN]^{(m-i)-}$. Prin substituirea concentrațiilor din ecuațiile constantelor de aciditate se pot calcula expresiile produsului de solubilitate și a solubilității sării.

$$\begin{aligned}
 S_t &= [N^{m-}] + [HN^{(m-1)-}] + [H_2N^{(m-2)-}] + \dots + [H_mN] \\
 [N]_t &= [N^{m-}] + \frac{[N^{m-}][H^+]}{K_{a_m}} + \frac{[N^{m-}][H^+]^2}{K_{a_m} K_{a_{m-1}}} + \dots + \frac{[N^{m-}][H^+]^m}{K_{a_1} K_{a_2} \dots K_{a_m}} \\
 [N]_t &= [N^{m-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_m}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_m} K_{a_{m-1}}} + \dots + \frac{[H^+]^m}{K_{a_1} K_{a_2} \dots K_{a_m}} \right), \text{ dar } [H^+] = 10^{-pH}, \text{ deci} \\
 [N]_t &= [N^{m-}] \left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a_m}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a_m} K_{a_{m-1}}} + \dots + \frac{10^{-mpH}}{K_{a_1} K_{a_2} \dots K_{a_m}} \right) = [N^{m-}] \Sigma_H
 \end{aligned}$$

$$\text{și } [N^{m-}] = \frac{[N]_t}{\Sigma_H}.$$

Înlocuind această expresie în ecuația (6.11a) rezultă, în noile condiții, expresiile produsului de solubilitate și a solubilității:

$$K_{sp} = \frac{[M]^m [N]^n}{\Sigma_H^n} = m^m n^n S^{m+n} \quad (6.40)$$

$$S = m + n \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n \Sigma_H^n}} \quad (6.41)$$

Ecuția (6.41) arată că solubilitatea sării M_mN_n , în prezența protonilor este cu atât mai mare cu cât suma Σ_H are o valoare mai mare. De altfel, dacă se compară ecuația (6.41), dedusă considerând protonarea, cu cea dedusă în absența H^+ , (6.12) se constată că între ele există relația:

$$\frac{S_H}{S} = (\Sigma_H)^{\frac{n}{m+n}} \quad (6.42)$$

în care s-a notat cu S_H solubilitatea în prezența ionilor de hidrogen și cu S solubilitatea în absența acestora.

În tabelul 6.3 se arată creșterea solubilității iodatului de bariu în soluții de KCl și de HCl. Raportul S_H/S s-a calculat cu ajutorul ecuației (6.42).

Tabelul 6.3. Solubilitatea iodatului de bariu la 25 °C.

Concentrația solutului (moli L^{-1})	$S_{Ba(IO_3)_2}$, moli $L^{-1} \times 10^4$		S_H/S	
	în KCl	în HCl	determinat	calculat
0,00100	8,357	8,400	1,005	1,003
0,01000	9,297	9,554	1,028	1,033
0,05012	11,280	12,740	1,129	1,130
0,10020	12,750	15,570	1,221	1,227
0,24540	16,660	22,280	1,423	1,442
0,49080	12,950	32,390	1,709	1,718

Creșterea vizibilă a solubilității iodatului de bariu odată cu creșterea concentrației de acid clorhidric se datorează protonării anionului iodat, deși acidul iodic, HIO_3 , este un acid moderat slab, a cărui constantă de disociere este 0,163 la tărie ionică zero.

În ecuația (6.41), atunci când nu se cere o prea mare precizie, în suma Σ_H se neglijează

primii $(m-1)$ termeni. Astfel încât $\Sigma_H = \frac{10^{-m \text{ pH}}}{K_{a_1} K_{a_2} \dots K_{a_m}}$ și ecuația (6.41) va avea forma:

$$S = m + n \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \left(\frac{10^{-mpH}}{K_{a_1} K_{a_2} \dots K_{a_n}} \right)^n} \quad (6.43)$$

Ecuatia (6.43) se utilizează pentru calcularea pH-ului necesar precipitării sărurilor acizilor slabi. În acest scop se substituie, ca și în cazul hidroxizilor, solubilitatea cu expresia $S = \frac{10^{-3}}{M}$.

Ecuatiile (6.41), (6.42) și (6.43) arată și faptul că la utilizarea unui reactiv de precipitare pentru un amestec de săruri cu structură asemănătoare se poate obține, prin reglarea pH-ului, o selectivitate a acestui proces.

Astfel, într-o reacție de separare, precipitantul se adaugă obișnuit în soluție acidă a ionilor metalici după care valoarea pH-ului este ridicată încet pentru a se forma precipitatul. Dacă C_M este concentrația inițială a unui ion metalic, C_N este concentrația inițială a reactivului și f este fracția molară a ionului metalic precipitat la un anumit pH, se poate arăta că:

$$K_{sp} = \left[C_M (1-f)^m \right] \left[\frac{C_N - \frac{nf C_M}{m}}{\Sigma_H} \right]^n \quad (6.44)$$

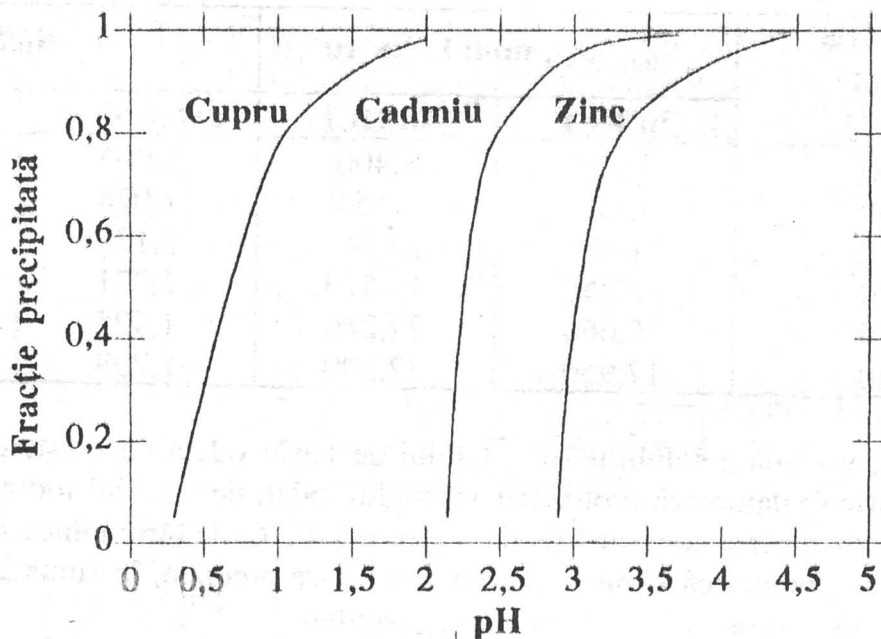


Fig. 6.2. Precipitarea soluțiilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} și Zn^{2+} (0,001 M) cu acid chinaldinic (0,003 M).

Variația fracției precipitate cu pH-ul soluției se poate observa bine în figura 6.2. În această figură este prezentată precipitarea chinaldinaților (MQ_2) de cupru (Cu^{2+} , $K_{\text{sp}} = 1,6 \times 10^{-17}$), cadmiu (Cd^{2+} , $K_{\text{sp}} = 5,0 \times 10^{-13}$) și zinc (Zn^{2+} , $K_{\text{sp}} = 1,6 \times 10^{-14}$).

Din figura 6.2 se observă că, dacă soluția se tamponează la $\text{pH} = 2$, este posibilă o separare cantitativă a cuprului de ceilalți ioni metalici

Influența protonării asupra solubilității sărurilor acizilor tari. Anionii acizilor tari nu se protonează. Deci, în soluție neformându-se acizi slab disociați, influența prezenței H^+ poate fi neglijată. Totuși, în unele cazuri, aciditatea nu trebuie exagerată, căci solubilitatea poate să crească datorită formării de complecși acizi solubili:

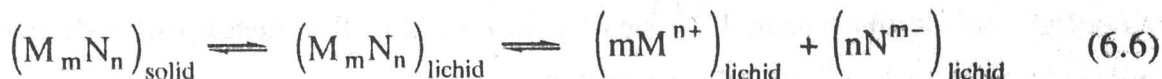


La fel, în cazul sărurilor acizilor tari bibazici, așa cum sunt sulfatii, disocierea acidului sulfuric este practic totală în prima treaptă. Dar în treapta a doua disocierea este mai redusă și în soluție se pot forma sulfatii acizi, care au o solubilitate pronunțată.

6.2.2.2.5. Influența agenților redox asupra solubilității sărurilor

Așa după cum s-a mai arătat, solubilitatea unei sări crește dacă activitatea unuia dintre ionii săi scade. Așa se întâmplă și în cazul prezenței, în sistemul eterogen, a unui agent de oxido-reducere.

Să reconsiderăm echilibrul (6.6):



Dacă la sistemul respectiv se adaugă un agent care participă la reacții de oxidare sau de reducere cu ionii sării, atunci echilibrul se deplasează spre stânga, în sensul dizolvării acesteia. Să luăm, de exemplu, reacția de precipitare a unei sulfuri metalice:



Dacă la soluție se adaugă un agent oxidant, cum este bromul (Br_2), acesta oxidează anionul sulfură (S^{2-}) la sulf elementar și sulfura metalică se solubilizează.

Sau, dacă în timpul reacției de precipitare a cromatului de argint:



se adaugă un reducător, așa cum este alcoolul, care reduce Cr(VI) la Cr(III) , sau chiar Ag^+ la argint metalic. Și în acest caz se obține solubilizarea cromatului de argint format.

Bineînțeles că și aici s-a neglijat aciditatea soluției care poate să activeze sau să inhibe procesul de oxido-reducere.

6.2.2.2.6. Influența solventului asupra solubilității sărurilor

Stabilitatea unei specii chimice într-un solvent depinde de energia liberă a acesteia, care la rândul ei este corelată cu constanta dielectrică a solventului.

Astfel, diferența dintre energia liberă a unui ion în doi solvenți, cu constante dielectrice ϵ_1 și ϵ_2 , se exprimă prin ecuația *Born – Scatchard*:

$$F_2^0 - F_1^0 = \Delta F_{12}^0 = \frac{Z^2 e^2}{2} \left(\frac{1}{r_2 \epsilon_2} - \frac{1}{r_1 \epsilon_1} \right) \quad (6.45)$$

în care F_1^0 și F_2^0 sunt energiile libere ale ionului în cei doi solvenți; ΔF_{12}^0 este diferența de energie liberă; Z este sarcina ionului; r_1 și r_2 sunt razele ionului în solvenții 1 și 2; e este sarcina electronică.

Un coeficient de distribuție a unui ion i între cei doi solvenți poate fi definit, ca și în cazul distribuției unui neelectrolit. Diferența dintre energia liberă a unui ion i între doi solvenți se poate prezenta și prin relația:

$$\Delta F_{12} = -RT \ln D_1^2(i) \quad (6.46)$$

în care coeficientul de distribuție $D_1^2(i)$ este egal cu raportul concentrațiilor de echilibru ale ionului în solvenții 1 și 2, stabilit experimental.

Raportul solubilităților unei sări MN în solvenții 2 și 1 se poate exprima prin coeficienții de distribuție a unui singur ion:

$$\frac{S_2}{S_1} = [D_1^2(M)][D_1^2(N)] \quad (6.47)$$

Din punct de vedere calitativ această ecuație arată că solubilitatea unei sări într-un solvent este proporțională cu constanta dielectrică a acestuia. De asemenea, solubilitățile sărurilor cu ioni mici și sarcini mari sunt afectate mai mult de schimbările constantelor dielectrice. Practic, se întâlnește aceeași dificultate în alegerea razelor ionice și evaluarea constantei dielectrice în vecinătatea ionilor, ca și în cazul soluțiilor apoase.

Problema variației solubilității cu schimbarea solventului este foarte complicată pentru că nu există o teorie unitară care să satisfacă toate aspectele observate. Fiecare solvent poate fi considerat, mai mult sau mai puțin, ca un caz unic. Complicațiile apar și datorită faptului că în solvenții cu constantă dielectrică mică echilibrele de precipitare

sunt diferite de situațiile în care valoarea constantei dielectrice este mare. În primul caz electrolitii se găsesc sub formă de perechi ionice, apoi, în funcție de natura solventului, se pot forma combinații complexe.

Totuși, prin alegerea potrivită a solventului se pot efectua unele precipitări selective. Exemple de separări realizate în acest mod sunt:

a) percloratul de sodiu (NaClO_4) este insolubil în dietil eter, în schimb fracția molară a LiClO_4 , în soluție saturată, ajunge la 0,442 și deci acesta poate fi precipitat cu ClO_4^- în prezența Na^+ ;

b) iodura de potasiu este, în dioxid de sulf, de 1000 de ori mai solubilă decât bromura de potasiu.

6.2.3. FACTORII FUNDAMENTALI CARE AFECTEAZĂ SOLUBILITATEA COMPUȘILOR IONICI

6.2.3.1. Energia liberă a soluției

Schimbarea energiei libere a soluției, $\Delta F_{\text{soluție}}$, pentru reacția de dizolvare $(M_m N_n)_{\text{solid}} \rightarrow (mM + nN)_{\text{soluție}}$ în condiții constante de temperatură și presiune, este:

$$\Delta F_{\text{soluție}} = - RT \ln K_{\text{sp}} \quad (6.48)$$

Modificarea energiei libere a soluției depinde atât de căldura de reacție, $\Delta H_{\text{soluție}}$, cât și de entropia soluției, $\Delta S_{\text{soluție}}$, conform ecuației:

$$\Delta F_{\text{soluție}} = \Delta H_{\text{soluție}} - T \Delta S_{\text{soluție}} \quad (6.49)$$

Coeficientul de temperatură al produsului de solubilitate se exprimă prin relația:

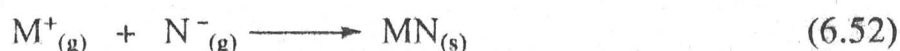
$$\frac{d \ln K_{\text{sp}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{soluție}}}{RT^2} - \frac{\sum \nu_i}{T} = \frac{\Delta H_{\text{soluție}}}{RT^2} \quad (6.50)$$

În care $\sum \nu_i$ este variația numărului de moli: suma numărului de moli a produsului minus suma numărului de moli ai reactanților. Când $\Delta H_{\text{soluție}}$ este independentă de temperatură, ecuația (6.50) poate fi integrată pentru a rezulta raportul produselor de solubilitate la două temperaturi, T_1 și T_2 , conform

$$\ln \frac{K_{sp1}}{K_{sp2}} = \frac{\Delta H_{\text{soluție}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.51)$$

Dacă $\Delta H_{\text{soluție}}$ variază cu temperatura, diferența dintre căldura capacitivă a reactanților și a produșilor de reacție poate fi redată prin ecuația (6.3d).

Pentru substanțele ionice, căldura soluției este dată de valoarea absolută a diferenței dintre două cantități importante, energia de rețea a solidului cristalizat și suma căldurilor de hidratare a ionilor. Energia de rețea, U , este valoarea cu semn schimbat a căldurii molare dezvoltate în reacția:



în care, prin g se specifică starea gazoasă și prin s starea solidă. Suma căldurilor de hidratare a ionilor este suma căldurilor molare eliberate în reacțiile:



Aplicând aceste definiții rezultă

$$\Delta H_{\text{soluție}} = \Sigma \Delta H_{hi} + U \quad (6.55)$$

Suma căldurilor de hidratare a ionilor are semn negativ, în valoarea ei absolută fiind mai mare decât energia de rețea a unui compus solubil. Pentru un compus puțin solubil energia de rețea este mai mare decât valoarea absolută a sumei căldurilor ionice de hidratare.

Energia de rețea. Energia de rețea, exprimată în kcal mol^{-1} , se poate calcula din ecuațiile:

$$U = \frac{NAe^2 z^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n_B} \right) \quad (6.56a)$$

sau

$$U = \frac{332Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n_B} \right) \quad (6.56b)$$

în care N – numărul lui Avogadro; A – constanta Madelung, care depinde de aranjamentul cristalin; e – sarcina electronului; z – valența anionului; R_0 – distanța minimă dintre anion și cation în rețeaua cristalină; n_B – exponentul lui Born.

Forțele de respingere în cristal depind de n_B , care este o funcție de configurația electronică a ionilor.

Tabele 6.4 și 6.5 prezintă exemple de valori ale constantei Madelung și, respectiv, ale exponentului lui Born.

Tabelul 6.4. Valorile constantei lui Madelung pentru trei structuri cristaline.

Cristal	Tipul structurii	A
Clorură de sodiu, NaCl	M^+N^-	1,748
Fluorină	$M^{2+}N_2^-$	5,039
Corindon	$M_2^{3+}N_3^-$	25,031

Tabelul 6.5. Valorile exponentului lui Born pentru diferite tipuri de ioni.

Tipul de ion	n_B
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12

Mărimea și variația energiilor de rețea ale halogenurilor alcaline, calculate cu ajutorul ecuațiilor (6.56a) și (6.56b) sunt prezentate în tabelul 6.6.

Tabelul 6.6. Energii de rețea ale halogenurilor alcaline.

Metalul alcalin	U, kcal mol ⁻¹			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	243,6	200,2	198,5	176,1
...
...
Cs ⁺	175,7	153,1	149,6	142,5

Pentru rețelele unei structuri date, o creștere a valorii lui Z conduce la o mărire semnificativă a energiei de rețea. Aceasta se datorează nu numai pentru că U depinde de

Z^2 , ci și faptului că valoarea lui R_0 descrește cu Z . De exemplu, comparând cristalele izoelectrice $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ și $\text{Mg}^{2+} \text{S}^{2-}$, Pauling a găsit R_0 ca având valorile 2,81 și respectiv 2,54 Å. Pentru majoritatea cristalelor ionice, valoarea lui R_0 este suma razelor cristalografice ale ionilor.

Energia de hidratare. Folosind ecuația (6.55) se poate calcula suma căldurilor ionice de hidratare pentru un număr semnificativ de compuși. Sau aceasta poate rezulta și din diferența dintre căldurile de formare a unui compus ionizat în faza gazoasă și în cea apoasă. Dar, căldura molară de hidratare nu se poate măsura direct pentru fiecare ion în parte; experimental se poate obține doar suma căldurilor ionilor ce constituie un compus dat. Totuși, pentru a determina valori individuale relative ale acestor mărimi este necesară o referință, care este căldura de hidratare a H^+ egală cu zero.

Entropiile unui mare număr de ioni în soluție apoasă pot fi determinate prin raportare la entropia ionului de hidrogen. Când se pot calcula entropiile ionilor în faza apoasă, utilizând, de exemplu, ecuația *Sackur – Tetrode* dată mai jos (vezi secțiunea 6.2.3.2), se poate obține și entropia molară ionică de hidratare. Apoi, energia liberă de hidratare se calculează cu ajutorul căldurilor și entropiilor de hidratare.

Tabelul 6.7 prezintă câteva valori ale funcțiilor de hidratare ionică selectate din literatura de specialitate.

Tabelul 6.7. Valori selectate ale funcțiilor de hidratare ionică.

Specia ionică	ΔH_h , kcal mol ⁻¹	ΔS_h , cal grad ⁻¹ mol ⁻¹	ΔF_h , kcal mol ⁻¹
H^+	0	0	0
Li^+	137,67	-2,40	138,39
Na^+	163,79	5,10	162,27
K^+	183,98	13,60	179,92
Ag^+	147,10	3,74	146,02
Ca^{2+}	140,77	1,80	140,23
Mn^{2+}	80,40	-9,50	83,20
Cu^{2+}	19,45	-14,50	23,77
F^-	-381,00	-63,10	-361,00
I^-	-330,30	-40,32	-318,30

Born a arătat că termenul electric al modificării energiei libere a unei sfere de rază r și sarcină ze , transferată din vid într-un mediu cu constantă dielectrică ϵ , este:

$$\Delta F_{es} = \frac{z^2 e^2}{2r} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \quad (6.57)$$

Din cauză că $\Delta S = - \left(\frac{d\Delta F}{dT} \right)_p$, termenul electric care intervine în modificare, exprimată ca entropie este:

$$\Delta S_{es} = - \left(\frac{z_i^2 e^2}{2r \epsilon} \right) \left(\frac{d \ln \epsilon}{dT} \right) \quad (6.58)$$

Prin aplicarea la soluții apoase, la 25 °C, ecuația (6.57) devine

$$\Delta F_{es} = -164 \frac{z^2}{r} \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.59)$$

iar ecuația (6.58) se transformă în:

$$\Delta S_{es} = -9,42 \frac{z^2}{r} \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (6.60)$$

în care r este raza ionică, în Å.

Din aceste ecuații se observă că intervenția funcțiilor de hidratare și a energiilor de rețea în procesele de solubilizare s-ar putea explica numai pe baza unui model în care atracțiile și respingerile electrostatice joacă un rol predominant. S-a observat că o mare dificultate în aplicarea ecuațiilor de mai sus rezidă în alegerea corectă a valorii razei ionice. Calcularea solubilității teoretice a unui număr mare de compuși ionici cu ajutorul ecuațiilor expuse mai sus nu este ușoară. Numeroasele aproximări și influența fiecărui parametru asupra solubilității (în special a căldurii de hidratare) nu pot fi făcute cu suficientă precizie și din această cauză nu pot fi evitate erorile care fac ca rezultatele obținute de către diferiți cercetători să difere mult între ele.

Entropia soluției. La dizolvarea unui compus solid MN variația entropiei se reprezintă prin relațiile (6.61a) sau (6.61b):

$$\Delta S_{\text{soluție}}^0 = \left(S_M^0 + S_N^0 \right)_{\text{soluție}} - \left(S_M^0 + S_N^0 \right)_{\text{solid}} \quad (6.61a)$$

$$\Delta S_{\text{soluție}}^0 = \left(S_M^0 + S_N^0 \right)_{\text{soluție}} - \left(S_{MN}^0 \right)_{\text{solid}} \quad (6.61b)$$

Valorile entropiei pentru majoritatea ionilor în soluție și a compușilor solizi se găsesc tabelate în literatura de specialitate. Acestea pot fi folosite, însă pentru explicarea calitativă a tendințelor în variația $\Delta S_{\text{soluție}}$ este necesar să se examineze expresia ecuațiilor matematice ce definesc entropia. Astfel, Latimer propune ecuația:

$$S_{298}^0 = \frac{3}{2} R \ln(\text{masa atomică}) - 0,94 \quad (6.62)$$

pentru a defini contribuția fiecărui element la entropia unui compus solid. Această reprezentare este suficient de precisă pentru sărurile simple, așa cum sunt halogenurile alcaline. În realitate însă contribuțiile elementelor ușoare sunt puțin mai mici decât cele ale elementelor grele și ceva mai mari decât cele care rezultă din ecuația (6.62). Entropia absolută a ionilor simpli în soluție se exprimă prin relația lui *Laidler*:

$$S^0 = \frac{3}{2} R \ln(\text{masa atomică}) + 15 + S_{\text{es}}^0 \quad (6.63)$$

Prin combinarea ecuațiilor (6.62) și (6.63) cu (6.61a) rezultă:

$$\Delta S_{\text{soluție}}^0 = 31,9 + S_{\text{esM}}^0 + S_{\text{esN}}^0 \quad (6.64)$$

Ecuația (6.64) arată că nu există o dependență directă între entropie și masa atomică a speciilor M și N. Variabilele importante sunt termenii electrici din soluție S_{esM}^0 și S_{esN}^0 . Entropiile ionilor cu raze mici și sarcini mari sunt, în soluție, mai negative decât cele ale ionilor cu raze mari și sarcini mici. De altfel, Gurney a stabilit diferența de entropie datorată ionilor mici care produc ordine în soluție și ionilor mari care produc dezordine. Acest efect acționează în sensul creșterii solubilității sărurilor compuse din ioni mari.

6.2.3.2. Influența parametrilor ionici asupra solubilității

Solubilitatea sării M_mN_n este determinată de variația energiei libere care, la rândul ei, se exprimă prin:

$$\Delta F_{\text{soluție}} = m\Delta F_{h_M} + n\Delta F_{h_N} - m\Delta F_{\text{rețea}} \quad (6.65)$$

Modificarea energiei libere, $\Delta F_{\text{rețea}}$, pentru formarea rețelei cristaline din ioni gazoși este:

$$\Delta F_{\text{rețea}} = -U - T \left(mS_{M(\text{solid})}^0 + nS_{N(\text{solid})}^0 - mS_{N(\text{gaz})}^0 - nS_{N(\text{gaz})}^0 \right) \quad (6.66)$$

Entropiile ionilor simpli monoatomici în fază gazoasă, la 25 °C, se pot calcula prin utilizarea ecuației *Sackur – Tetrode*:

$$S_g^0 = 26,0 + \left[\frac{3}{2} R \ln(\text{masa atomica}) \right] \quad (6.67)$$

Înlocuind ecuațiile (6.67), (6.62) și (6.56b) în ecuația (6.66), pentru $T = 298^\circ \text{K}$, rezultă:

$$\Delta F_{\text{rețea}} = - \left(332 \frac{Az^2}{R_0} \right) \left[1 - (1 - n_B) \right] + 8,03(m+n) \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.68)$$

Expresia Latimer pentru energiile de hidratare permite o prelucrare matematică și dacă se substituie ecuațiile (6.59) și (6.68) în ecuația (6.65), se obține:

$$\Delta F_{\text{soluție}} = \frac{164 z_+^2 m}{r_+ + 0,85} - \frac{164 z_-^2 n}{r_- + 1} + \frac{332 Az_-^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n_B} \right) - 8,03(m+n) \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.69)$$

Ecuația (6.69) este probabil precisă numai pentru variația 5 la 10 kcal. Modificarea solubilității într-o serie de săruri similare în care cationii diferă și anionul rămâne același se obține prin diferențierea ecuației (6.70) în funcție de r :

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{soluție}}}{\partial r_+} \right)_{r_-} = \frac{164 z_+^2 m}{(r_+ + 0,85)^2} - \frac{332 Az_-^2}{R_0^2} \left(1 - \frac{1}{n_B} \right) \left(\frac{\partial R_0}{\partial r_+} \right)_{r_-} \quad (6.70)$$

și invers, pentru același cation și schimbând anionul, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{soluție}}}{\partial r_-} \right)_{r_+} = \frac{164 z_-^2 n}{(r_- + 0,85)^2} - \frac{332 Az_-^2}{R_0^2} \left(1 - \frac{1}{n_B} \right) \left(\frac{\partial R_0}{\partial r_-} \right)_{r_+} \quad (6.71)$$

O modificare mică a termenului $\left(1 - \frac{1}{n_B} \right)$ în funcție de r_+ și r_- se poate neglija în ecuațiile (6.70) și (6.71).

Ecuațiile (6.70) și (6.71) reprezintă diferențele dintre două mărimi: primul termen arată variația energiei de hidratare și al doilea termen arată variația energiei de rețea. Odată cu creșterea valorii lui r_+ , la r_- constant, ambele energii de hidratare și de rețea scad. Variația solubilității depinde de cuantumul cu care aceste cantități descresc. Dacă energia de rețea descrește într-o măsură mai mare decât cea de hidratare, solubilitatea crește. Și invers, dacă energia de rețea descrește cu o cantitate mai mică decât cea de

hidratare, solubilitatea scade. O comportare similară se produce și atunci când raza anionului (r_-) crește, în timp ce raza cationului (r_+) rămâne constantă. Aceasta se poate constata în cazul tuturor sărurilor în care energiile de rețea sunt cu mult mai mari decât cele de hidratare și când modificările razelor ionice pot influența solubilitatea primară acționând la nivelul energiilor de rețea.

Așa se explică faptul că solubilitățile sărurilor metalelor alcalino-terose cu anioni mari ($S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , IO_3^- , BrO_4^- , CrO_4^{2-} și NO_3^-) descresc în ordinea $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$, în timp ce solubilitățile compușilor cu anioni mici (de exemplu hidroxizi) descresc în ordine inversă. La fel, ordinea descreșterii solubilității florurilor este $Ba^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$, pe când în cazul carbonaților ordinea este $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+}$. Plasarea solubilității florurii de magneziu între cele de bariu și stronțiu se explică prin faptul că MgF_2 cristalizează în structura rutilului (număr de coordinare 6) din cauza dimensiunii mici a ionului Mg^{2+} ($r_+ = 0,65 \text{ \AA}$).

6.2.3.3. Solubilitatea sărurilor metalelor tranziționale

În cazul metalelor tranziționale, orbitalii d fiind saturați cu electroni, se produce un efect de *despicare* care este interesant și important, în același timp. Orbitalul s degenerat al ionului gazos se despică în două seturi, cauzând înconjurarea ionului metalic cu un octaedru de ioni sau de grupe dipolare. Fiecare câmp produs în jurul ionului metalic din rețeaua cristalului și din soluție este ocupat de molecule de apă sau de liganzi. Electronii din setul de energie joasă al orbitalilor d determină o stabilizare a configurației în timp ce electronii din setul de energie ridicată p provoacă destabilizare. Efectul de destabilizare apare la acei ioni în care configurația electronică a stării fundamentale este simetrică, așa cum este cazul stării spectroscopice S. Astfel, în prima serie de tranziție destabilizarea se produce în acei ioni a căror ocupare cu electroni corespunde schemei $3d^0$ (Ca^{2+}), $3d^5$ (Mn^{2+} , Fe^{3+}), sau $3d^{10}$ (Cu^{2+} , Zn^{2+}).

Tabelul 6.8. Solubilitățile și energiile de rețea ale carbonaților și sulfurilor unor metale tranziționale divalente, la 25 °C.

Carbonați	pK_{sp}	U, kcal mol ⁻¹	Sulfuri	pK_{sp}	U, kcal mol ⁻¹
CaCO ₃	8,32	701	CaS	~ 3	733
MnCO ₃		762	MnS	13,2	791
FeCO ₃	10,3	778	FeS	16 – 16,5	816
CoCO ₃	12,0	809	CoS	24,7	852
NiCO ₃	6,9	815	NiS	25	861
CuCO ₃	9,9	821	CuS	35,4	885
ZnCO ₃	7,0	808	ZnS	24	852

La ioni divalenți, stabilitatea unui compus (în stare solidă sau în soluție) crește în ordinea $\text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$. Aceasta este și ordinea scăderii razei ionice și a creșterii numărului atomic, care antrenează și o creștere a densității de sarcină a ionului metalic. Efectul stabilizării câmpului cristalin este creșterea stabilității compusului respectiv al ionului divalent M^{2+} .

Într-un câmp octaedric, ordinea stabilității ionilor este $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Cu(II) nu respectă această ordine datorită faptului că ionul de cupru manifestă o tendință pronunțată de a forma compuși plan-pătratici. Intensitatea stabilității câmpului cristalin depinde de creșterea distanței dintre un ion sau dipol față de ionul metalic central. Compușii în care atomii vecini sunt atrași puternic de ionul metalic central prezintă o stabilitate crescută. Diferența dintre stabilitățile compuşilor solizi de Ca(II) și Zn(II) este mai mare decât în alte cazuri.

Energiile de hidratare ale ionilor metalelor tranzitionale au efect asupra stabilizării câmpului cristalin. Datele obținute de Rossini și colaboratorii săi și prezentate în tabelul 6.8. susțin aceste afirmații.

Toți compușii solizi în care stabilizarea este mai mică vor arăta o creștere a solubilității, care urmează ordinea de stabilizare a acva-ionilor: $\text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$.

Solubilitățile sulfurilor, care au energii mari de rețea, variază cu aceste energii. Astfel de exemple sunt: sulfura de cupru(II), care are cea mai stabilă rețea, este cel mai puțin solubilă; sulfura de calciu, cu rețeaua cea mai puțin stabilă, este cea mai solubilă în seria $\text{Ca(II)} \rightarrow \text{Zn(II)}$.

6.2.3.4. Modelul electrostatic al solubilității

Elaborarea unui model electrostatic ar fi bine venită pentru a explica mărimea și modificarea solubilității unui număr apreciabil de săruri. Dar, din păcate, acest lucru nu poate fi aplicat universal. De exemplu, razele ionice ale potasiului și argintului sunt foarte apropiate (1,33 Å și respectiv 1,26 Å). În alcătuirea unui model electrostatic, solubilitățile sărurilor acestor metale ar trebui să fie comparabile, lucru care nu este observat experimental. Halogenurile de argint prezintă o scădere continuă și semnificativă a solubilității cu creșterea masei atomice a anionului, fapt ce nu se poate explica printr-un model electrostatic. Energia de rețea a AgCl este cu aproape 48 kcal mai mare decât cea a KCl , energia de hidratare a ionului Ag^+ este, de asemenea, mai mare decât cea a K^+ , însă solubilitatea AgCl este mai redusă. Aceste diferențe se datorează razei mici a ionului Ag^+ dar și tendinței acestuia de a forma legături covlente.

Caracterul covalent al unei legături A-B depinde de diferența electronegativității speciilor A și B (L. Pauling). Atunci când diferența este mare, legătura este în majoritate ionică, iar când diferența este mică, legătura poate avea un caracter covalent pronunțat. Pe baza electronegativităților, L. Pauling a apreciat că pentru cristalele de AgF , AgCl , AgBr și AgI ponderea caracterului covalent este de 10, 24, 26 și respectiv 46 %. O creștere a caracterului covalent conduce la o creștere a energiei de rețea mai mare decât cea

calculată pe baza unui model electrostatic. La fel, odată cu creșterea masei atomice a anionului s-a înregistrat scăderea solubilității halogenurilor argintului. Totuși, AgF are o solubilitate apreciabilă, fapt care o apropie de florurile metalelor alcaline. În acest caz s-ar putea aplica modelul electrostatic.

Valorile entropiei ($\Delta S_{\text{soluție}}$) sunt cu zece unități mai pozitive pentru halogenurile de potasiu față de cele de argint. Această diferență este suficientă pentru ca, la 300 °K, solubilitățile halogenurilor de argint să fie de numai 10 % din cele ale halogenurilor corespunzătoare ale potasiului.

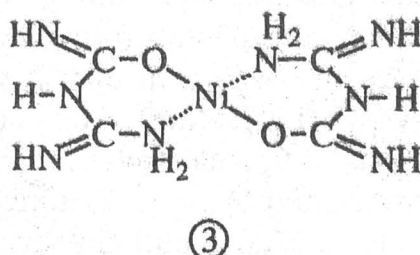
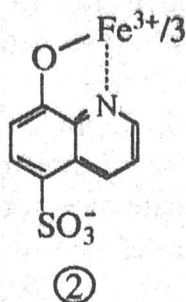
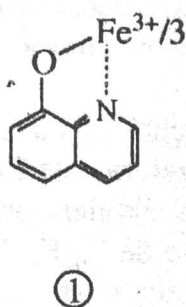
Atunci când legătura covalentă se asociază cu configurația geometrică, stabilitatea compusului crește foarte mult. Astfel, legătura covalentă din di-metil glioximatul de nichel, a cărui moleculă este, din punct de vedere geometric, aproape identică cu cea a di-metil glioximatului de cupru, face ca sarea de nichel să fie de aproape 10^6 ori mai insolubilă. Explicația constă în faptul că cristalul compusului de nichel este alcătuit din pachete plan-pătratic și diamagnetice, aranjate astfel încât să se poată forma lanțuri de atomi metalici. Posibilitatea de formare a legăturilor metalice între atomii vecini rezidă într-o stabilitate deosebită a acestui compus. Sarea de cupru, nebeneficiind de o asemenea structură, este mult mai instabilă și, implicit, solubilă.

Iată deci cum procesul de solubilizare depinde de foarte mulți factori, unii acționând contradictoriu sau provocând perturbări de stabilitate, cauză din care este foarte greu să se elaboreze un model electrostatic universal valabil și care să explice în mod corect procesele de solubilizare a compușilor chimici, sintetici sau naturali.

6.2.3.5. Solubilizarea complexilor

În procesul de complexare moleculele de apă din sfera primară de hidratare a unui acva – ion metalic sunt substituie cu acelea de ligand. Complexul rezultat are o energie de hidratare joasă dacă prezintă o mare proporție de grupări nepolare în loc de solvent. Un astfel de complex este instabil în soluție și, dacă este neutru, va arăta numai o solubilitate redusă în soluții apoase. Astfel, 8-hidroxi chinolații metalici neutrii sunt insolubili în apă dar se dizolvă foarte bine în solvenți organici așa cum este cloroformul.

Solubilitatea unui complex în soluție apoasă poate să crească dacă ligandul conține o grupare încărcată electric necombinată. De exemplu 8-hidroxi chinolatul de Fe(II)



(oxinatul de Fe, ①) este insolubil în apă, dar derivatul sulfonic (②) este solubil. În schimb, în cloroform situația se inversează.

Prezența unui număr mare de grupări hidrofile în ligand joacă același rol ca și gruparea cu sarcină necombinată. Compusul ③, diguanil ureatul de Ni(II) este solubil în apă, deși este neutru.

S-a observat că solubilitățile sărurilor compușilor organici cu ioni metalici depind de masa moleculară. Într-o serie analoagă de săruri, acelea care au masa moleculară ridicată (și conțin un număr mare de grupe hidrofobice) sunt puțin solubile în apă. Un exemplu îl constituie concentrațiile la saturație ale benzen sulfonatului de calciu ($M = 197 \text{ g mol}^{-1}$) și naftalen-2-sulfonatului de calciu ($M = 240 \text{ g mol}^{-1}$) care au valori de 1,74 N și respectiv 0,0437 N.

Sărurile cu masă moleculară mare au, în general, și un volum molecular mare. Din această cauză ele pot juca rolul de agenți de precipitare mai sensibili pentru detecția ionilor metalici. Un exemplu în acest sens sunt diluțiile la care poate fi precipitat Cu(I), dintr-o soluție 0,2 N de acid mineral, de către următorii agenți de precipitare: acidul tioglicolic la $1 : 2 \times 10^5$, anilida acestui acid la $1 : 4 \times 10^6$ și de către α -naftil amidă la $1 : 10^7$.

Efecte asemănătoare se observă și în cazul 8-hidroxi chinolaților metalici. Astfel, complexii nesubstituiți sunt solubili în soluții diluate de acizi minerali, însă derivații lor 5,7-dicloro- și 5,7-dibromo-substituiți de Cu(II), Fe(II), Ti(IV) și Hg(II) sunt insolubili în acizi minerali.

Sărurile complexe ale 8-hidroxi chinolinei cu metalele au fost bine studiate de către Charles, Näsänen și Kolthoff și Sandell. În tabelul 6.9 se prezintă unele date termodinamice caracteristice acestor săruri.

Tabelul 6.9. Date termodinamice ale soluțiilor și energii relative de rețea ale unor 8-hidroxi chinolați metalici la 25 °C.

Complex metalic	pK_{sp}	$\Delta F_{\text{soluție}},$ kcal mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{soluție}},$ kcal mol ⁻¹	$\Delta S_{\text{soluție}},$ cal K ⁻¹ mol ⁻¹	$U_{M(OX)_2},$ kcal mol ⁻¹
Mg ²⁺	15,4	21,1	8,3	- 43	77,7
Ca ²⁺	11,0	15,0	9,4	- 19	0,0
Mn ²⁺	21,7	29,6	16,4	- 44	67,3
Co ²⁺	24,8	33,8	19,5	- 48	120,4
Ni ²⁺	26,1	35,6	21,1	- 49	134,3
Cu ²⁺	29,7	40,5	25,7	- 50	137,5
Zn ²⁺	24,3	33,1	19,4	- 46	117,9
Sr ²⁺	9,3	12,7	4,6	- 27	-40,1
Ba ²⁺	8,3	11,4	8,9	- 8	-69,6

În seria oxinaților metalelor alcalino-tereoase se constată o scădere a energiilor de rețea în ordinea $Mg > Ca > Sr > Ba$ ceea ce corespunde ordinii creșterii razei ionice. Scăderea razei ionice în ordinea $Ca > Mn > Zn$ corespunde creșterii energiei de rețea. Stabilizarea câmpului cristalin face ca energiile de rețea din oxinații de Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} să fie mai mari decât cele estimate luând în considerare numerele lor atomice și razele lor ionice. Energia de rețea a $Cu(OX)_2$ este mai mare decât cea a $Ni(OX)_2$, cu toate că stabilizarea în câmp cristalin a compusului de nichel este mai mare decât în cazul cuprului. Acest fapt poate fi explicat prin contribuția numărului atomic mai mare al cuprului ce compensează efectul de stabilizare mai redus. Din tabelul 6.9 se poate observa că valorile produsului de solubilitate (pK_{sp}) variază cu energia liberă a soluției, $\Delta F_{soluție}$. Variațiile entropiei ($\Delta S_{soluție}$) intervin, de asemenea, în modificările de solubilitate ale oxinaților metalelor alcalino-tereoase.

Împiedicarea sterică poate și ea să joace un rol important în determinarea solubilităților ionilor complecși. Prezența unei grupări metil în poziția 2 a nucleului aromatic din oxină previne precipitarea complexului cu aluminiu, acest ion fiind voluminos.

Solubilitatea complecșilor depinde și de mărimea ionului cu sarcină contrară. Astfel, percloratul feric este foarte solubil, însă un ion complex cu volum mare, așa cum este tris(1,10-fenatrolina) $Fe(III)$ formează un perclorat foarte puțin solubil. În schimb, sărurile fierului(III)-fenantrolină cu ioni mici, de exemplu clorura, sunt foarte solubile. Iată de ce, pentru precipitarea cantitativă a combinațiilor complexe se utilizează ioni cu volum mare.

6.2.4. SOLUBILIZAREA SUBSTANTELOR ANORGANICE GREU SOLUBILE

Majoritatea metodelor chimice de analiză calitativă și, mai ales, cantitativă se bazează pe reacții care se petrec în fază lichidă și din această cauză, înainte de a fi analizat, analitul trebuie trecut în soluție (dizolvat). Problema dizolvării se pune în cazul analizei de aliaje, minereuri și roci.

La prezentarea factorilor fundamentali care intervin în procesul de solubilizare s-a arătat că un rol important revine energiei libere a soluției care, la rândul ei, depinde de produsul de solubilitate, căldura de reacție, energia de rețea, energia de hidratare și entropia compusului în soluție. O corelare a solubilității cu acești factori și cu bilanțul termic al soluției conduce la următoarele concluzii generale:

- ❖ Pentru un compus ușor solubil suma căldurilor de hidratare a ionilor este mai mare, în valoare absolută, decât energia de rețea, în timp ce pentru un compus greu solubil situația se inversează.
- ❖ Solubilitatea unei sări variază invers proporțional cu valoarea energiei de rețea, care, la rândul ei crește odată cu creșterea valenței ionilor componenți și cu scăderea razei acestora.
- ❖ Rolul funcțiilor de hidratare (energia liberă de hidratare, căldura ionică de hidratare și entropia molară de hidratare) și al energiei de rețea asupra solubilității s-ar putea

explica numai pe baza unui model în care atracțiile și respingerile electrostatice să joace un rol predominant. Dar, calcularea solubilității din ecuații deduse pe criterii termodinamice este foarte dificilă din cauza numeroaselor aproximări, mai mult sau mai puțin justificate, și influenței multiplilor parametri energetici și nu în ultimul rând ionici (numărul lui Avogadro, constanta lui Madelung, exponentul lui Born, masa atomică, valența și raza ionului) care conduc la diferențe prea mari între datele calculate de diferiți cercetători.

❖ Calcularea variației entropiei în timpul procesului de dizolvare arată că ionii cu dimensiuni mici produc *ordine în soluție* pe când cei voluminoși induc o anumită *dezordine* și deci solubilitatea crește odată cu dimensiunile ionilor sării.

❖ Solubilitatea unei sări M_mN_n crește odată cu creșterea energiei libere a soluției. Aceasta depinde de diferența dintre suma energiilor libere de hidratare a ionilor și energia liberă de rețea. Odată cu creșterea razei ionice (r_+ sau r_-) valorile ambelor energii scad. Solubilitatea crește atunci când energia de rețea scade cu o cantitate mai mare decât energia de hidratare. Dacă energia de hidratare scade mai mult decât cea de rețea, solubilitatea scade.

Iată deci o serie de complicații care conduc la concluzia că nu se poate elabora un model electrostatic universal valabil pentru prezicerea solubilităților diferiților compuși chimici, aceasta cu atât mai mult cu cât este vorba de dizolvarea unor compuși anorganici sintetici și naturali așa cum sunt aliajele și probele de minereuri și roci.

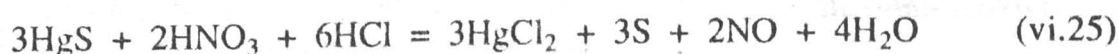
6.2.4.1. Dizolvarea pe cale umedă

Este vorba despre dizolvarea unor săruri ale acizilor slabi și a unor probe de metale și aliaje cu ajutorul soluțiilor, diluate sau concentrate, de acizi tari și de baze tari, la rece sau la cald.

Carbonații naturali, insolubili în apă, se dizolvă cu ușurință în soluții diluate de acizi minerali, la temperatura camerei. Această dizolvare are la bază reacția de dislocuire a anionului acidului slab de către cel al acidului tare:

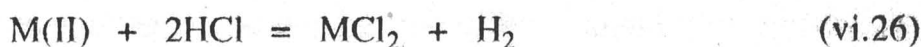


Sulfurile minerale. Datorită faptului că H_2S este tot un acid slab, sulfurile minerale ar trebui să se dizolve la fel ca și carbonații. Acestea însă au produse de solubilitate foarte mici și, de aceea, pentru dizolvarea lor sunt necesare condiții mai energice și anume soluții concentrate de acizi tari sau amestecuri ale acestora (apă regală sau amestec Lunge), la cald:



Metalele și aliajele acestora se dizolvă în acizi tari, în funcție de poziția lor în scara tensiunilor electrolitice. Astfel, metalele caracterizate prin potențiale de ionizare mari

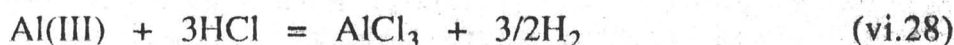
(cele situate înaintea hidrogenului) se pot dizolva în soluții de acizi tari neoxidanți cum este HCl:



În schimb metalele așezate după hidrogen se dizolvă în amestec de acizi tari cu caracter oxidant (apă regală, amestec Lunge):



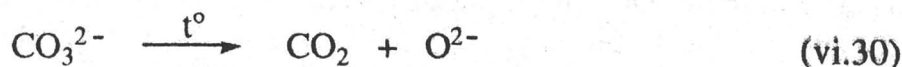
O poziție specială o ocupă metalele care formează hidroxizi cu caracter amfoter (amfoliți). Acestea și aliajele lor se pot dizolva în soluții de acizi sau baze tari:



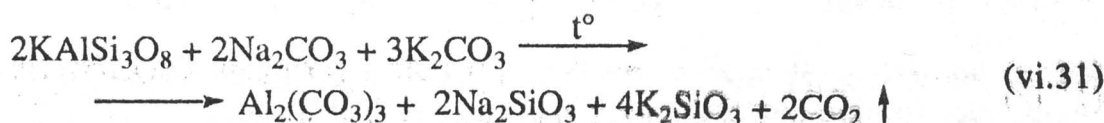
6.2.4.2. Dizolvarea pe cale uscată

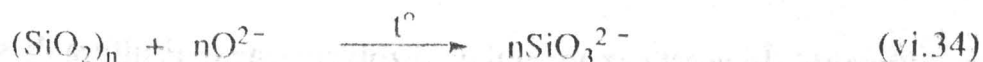
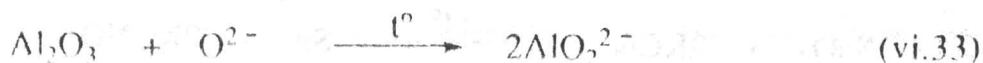
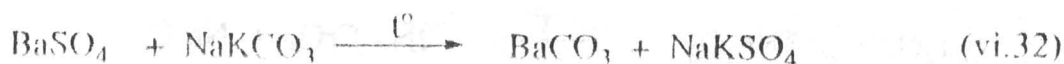
Acest tip de dizolvare este necesară în cazul probelor de minereuri și roci în a căror compoziție intră compuși naturali anorganici (oxizi, silicați, sulfati, sulfuri, etc.) cu o rețea cristalină deosebit de stabilă. Pentru a depăși valorile mari ale energiei de rețea sunt necesare condiții energice de dizolvare. Acest gen de dizolvare, numit și dezagregare, se bazează pe topirea probelor cu fondanți, la temperaturi de peste 1000 °C. Fondanții pot fi compuși acido-bazici, redox, sulfuranți și pirohidrolitici.

Topirea alcalină. În acest caz se utilizează ca fondant carbonatul de sodiu sau de potasiu, sau mai bine amestecul NaKCO₃ (căci K₂CO₃ scade punctul de topire al amestecului fondant-probă). Procesul de dizolvare se explică prin aceea că, la temperatură ridicată, se inversează scara bazicității anionilor, în sensul CO₃²⁻ > F⁻ > Cl⁻ > I⁻ > Br⁻ > SO₄²⁻. Ceea ce înseamnă că, dacă la temperatura camerei CO₃²⁻ este dizlocuit din sărurile sale de ceilalți anioni amintiți, la temperatură ridicată bazicitatea sa crește în așa măsură încât poate substitui chiar și SO₄²⁻. Mai mult, la aceste temperaturi anionul carbonat disociază:



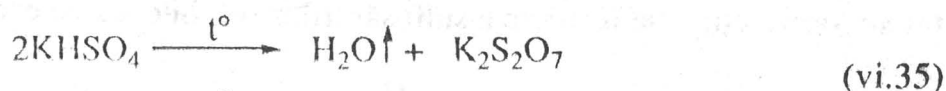
Adică, pe lângă bazicitatea mare a carbonatului însuși, el este și o sursă de anioni O²⁻ care sunt și mai bazici. Așa se explică faptul că prin topire alcalină pot fi dizolvați **silicații**, **sulfatii** și **oxizii naturali**:





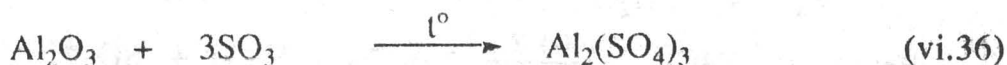
Mai amintim că topirea amestecului (1 parte probă la 7 părți fondant) se efectuează în creuzete de platină. După răcire, topitura se reia cu apă distilată, excepție făcând carbonatul de bariu care se dizolvă în HCl diluat.

Topirea acidă. Ca fondant se utilizează în special sulfatul acid de potasiu (KHSO_4) și unele săruri de amoniu. La încălzire, KHSO_4 suferă o serie de transformări:

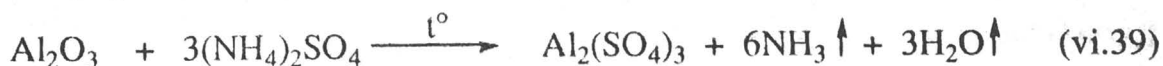
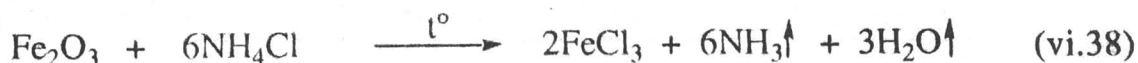


Trecerea sulfatului acid în piro-sulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) are loc cu eliminare de apă și din această cauză, topitura trebuie menținută la temperatură redusă pentru a elimina treptat apa. În caz contrar topitura se umflă, depășește marginile creuzetului și pot avea loc pierderi de probă sau accidente. Este mai bine ca proba să se amestece direct cu piro-sulfat de potasiu, în creuzet de porțelan și să se mențină la flacăra unui bec de gaz sau în cuptor electric (~ 30 minute) după care topitura se răcește și se reia cu apă.

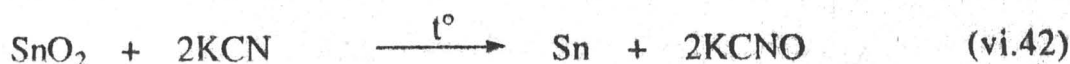
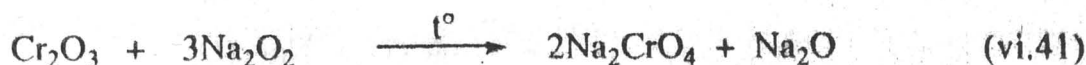
Agentul dezagregant, SO_3 , poate dizolva oxizii naturali de aluminiu și de titan:



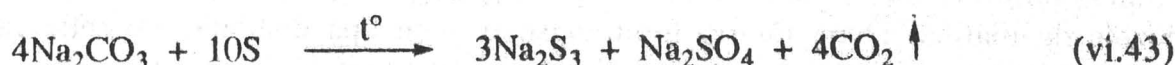
Oxizii naturali se pot trece în soluție și prin topire cu săruri de amoniu, conform reacțiilor:



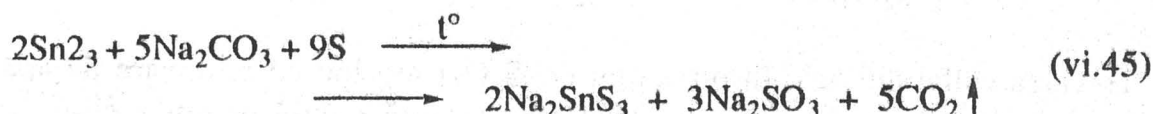
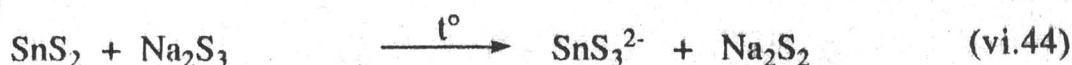
Topire cu fondanți redox. Fondanții pot fi oxidanți (peroxid de sodiu, nitrat de potasiu) sau reducători (KCN). Prin topire cu aceștia se pot dizolva oxizii metalici care manifestă un pronunțat caracter redox, ca de exemplu



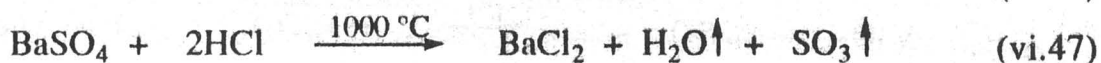
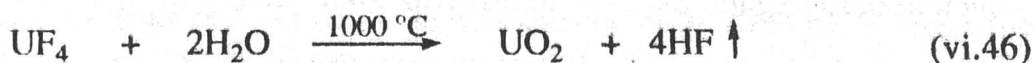
Topire sulfurantă. În acest caz agentul de dizolvare este polisulfura de sodiu, care rezultă în reacția de topire a sulfurului cu carbonat de sodiu:



Se pot dizolva astfel sulfurile și oxizii naturali ai arseniului, stibiului și staniului. Pentru dizolvare, proba (oxid sau sulfură) se amestecă cu floare de sulf și carbonat de sodiu într-un creuzet de porțelan și se topește 30 minute crescând treptat temperatura. În acest fel au loc reacțiile de formare a sulfosărilor solubile, ca de exemplu:



Dezagregare pirohidrolitică. Prin încălzirea unor săruri greu solubile, la 1000 °C, cu vapori de apă sau HCl, acestea se pot dizolva cu ușurință. Prin aceasta metodă se pot dizolva unele fluoruri greu solubile, ca tetrafluorura de uraniu, și sulfatul de bariu:



Explicația dizolvării constă în faptul, amintit mai sus, că la temperatură înaltă bazicitatea anionilor F^- și Cl^- crește atât de mult încât anionul fluorură poate accepta protonul apei (el se volatilizează sub formă de HF), iar anionul clorură poate substitui SO_4^{2-} .

6.3. PROBLEME

1. Produsul de solubilitate al clorurii de argint, la 25 °C, are valoarea de $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$. Să se calculeze concentrația ionilor de Ag^+ și Cl^- dintr-o soluție saturată de AgCl și solubilitatea molară a clorurii de argint.

RĂSPUNS:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ iar } S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$S^2 = K_{sp} = 1,0 \times 10^{-10} \Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{10^{-10}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

2. 10 ml soluție 0,2 M de AgNO_3 se amestecă cu 10 ml soluție 0,1 M de NaCl . Să se calculeze concentrația ionilor de Cl^- care rămân în soluție la echilibru și solubilitatea clorurii de argint ($K_{sp} = 1,0 \times 10^{-10}$).

RĂSPUNS:

$$V_{\text{total}} = 10 \text{ ml}_{(\text{AgNO}_3)} + 10 \text{ ml}_{(\text{NaCl})} = 20 \text{ ml}$$

$$\text{în care se află } \left| \begin{array}{l} 0,2 \times 10 = 2 \text{ mmol Ag}^+ \\ 0,1 \times 10 = 1 \text{ mmol Cl}^- \end{array} \right| \quad 2 - 1 = 1 \text{ mmol Ag}^+ \text{ în exces}$$

$$\text{Excesul de Ag}^+, \text{ este } \frac{1 \text{ mmol}}{20 \text{ ml}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L},$$

$$\text{iar } P_s = K_{sp} = [\text{Ag}^+]_{\text{exces}} [\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2},$$

de unde se poate calcula concentrația ionilor de Cl^- rămași în soluție ca fiind:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{P_s}{[\text{Ag}^+]_{\text{exces}}} = \frac{1,0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}{5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 2,0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Solubilitatea clorurii de argint se poate calcula în două moduri:

$$\text{a) } S = [\text{Cl}^-] = 2,0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{b) } S = \sqrt[n]{\frac{P_s}{n^n [M]_{\text{exces}}^m}} = \frac{1,0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}{1^1 \times 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 2,0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

3. Care este concentrația ionilor de argint ce trebuie realizată în soluție de clorură de sodiu $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ pentru a începe precipitarea clorurii de argint ($K_{sp} = 1,0 \times 10^{-10}$).

RĂSPUNS:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]; [\text{Ag}^+] [1,0 \times 10^{-3}] = 1,0 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}{1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ L}^{-1}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \text{ L}^{-1}$$

4. Care este solubilitatea PbI_2 , în $g \text{ L}^{-1}$, dacă $K_{sp} = 7,1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$.

RĂSPUNS:

Se aplică relațiile (6.11a), de definire a produsului de solubilitate:

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = m^m n^n S^{m+n} = 1^1 \times 2^2 \times S^{1+2} = 7,1 \times 10^{-9}$$

din care se calculează solubilitatea conform (6.12):

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{1^1 \times 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{7,1 \times 10^{-9}}{4}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ L}^{-1} \times 461 \text{ g mol}^{-1} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$$

5. Calculați solubilitatea molară a $PbSO_4$ ($K_{sp} = 1,6 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) și comparați-o cu solubilitatea molară a iodurii de plumb ($K_{sp} = 7,1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$)

RĂSPUNS:

Pentru $PbSO_4$: $K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2$ și solubilitatea este:

$$S = \sqrt{1,6 \times 10^{-8}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ L}^{-1}$$

Pentru PbI_2 : $K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 4 S^3$ și solubilitatea este:

$$S = \sqrt[3]{\frac{7,1 \times 10^{-9}}{4}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ L}^{-1}$$

Observație: Deși K_{sp} este mai mic, solubilitatea iodurii de plumb este mai mare datorită naturii asimetrice a precipitatului.

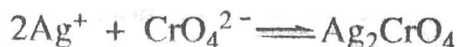
6. 25 ml soluție de $AgNO_3$ 0,1 M se amestecă cu 35 ml soluție de K_2CrO_4 0,05 M.

a) Calculați concentrațiile fiecărei specii ionice la echilibru ($K_{sp} = 1,1 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$)

b) Este precipitarea argintului cantitativă ($> 99,9\%$) ?

RĂSPUNS:

a) Reacția care are loc este:



În amestec există:

$$25 \text{ ml} \times 0,10 \text{ mmol mL}^{-1} = 2,5 \text{ mmol AgNO}_3 \text{ și}$$

$$35 \text{ ml} \times 0,05 \text{ mmol mL}^{-1} = 1,75 \text{ mmol K}_2\text{CrO}_4.$$

Deci $1,75 \text{ mmoli CrO}_4^{2-}$ reacționează cu $2,5 \text{ mmoli Ag}^+ \Rightarrow 0,5 \text{ mmoli CrO}_4^{2-}$ exces;

$$V_{\text{total}} = (25 + 35) \text{ ml} = 60 \text{ ml}; [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{exces}} = 0,5/60 = 8,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = S = \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}}{m^m [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{exces}}^m}} = \sqrt[2]{\frac{1,1 \times 10^{-12}}{2^2 \times (8,3 \times 10^{-3})^2}} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

b) Procentajul de Ag^+ precipitat este:

$$\frac{2,5 \text{ mmol} - (60 \text{ ml} \times 1,2 \times 10^{-5} \text{ mmol L}^{-1})}{2,5 \text{ mmol}} \times 100 = 99,97\%$$

sau procentajul care rămâne în soluție (neprecipitat) este:

$$\frac{60 \text{ ml} \times 1,2 \times 10^{-5} \text{ mmol L}^{-1}}{2,5 \text{ mmol}} \times 100 = 0,028\% \text{ și deci precipitarea este cantitativă.}$$

7. Care este solubilitatea cromatului de argint, ($K_{\text{sp}} = 2,0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$) dacă se precipită ionii cromat cu un exces de AgNO_3 de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

RĂSPUNS:

$$S = \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}}{n^n [\text{M}]_{\text{exces}}^m}} = \sqrt[1]{\frac{K_{\text{sp}}}{1^1 [10^{-1}]^2}} = \frac{2,0 \times 10^{-12}}{10^{-2}} = 2,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

8. Care este pH-ul necesar începerii precipitării hidroxidului de magneziu ($K_{\text{sp}} = 5,5 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$)?

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{\text{Mg}(\text{OH})_2}} = \frac{10^{-3}}{58} \text{ mol L}^{-1} \text{ sau}$$

$$S = \frac{K_{\text{sp}} \times 10^{-n \text{ pH}}}{K_w^n}; \quad \frac{10^{-3}}{58} = \frac{5,5 \times 10^{-12} \times 10^{-n \text{ pH}}}{(10^{-14})^2} \Rightarrow 10^{-2 \text{ pH}} = 10^{-21,5}$$

și valoarea pH-ului de începere a precipitării este $\geq 10,75$.

9. Care este pH-ul necesar precipitării hidroxidului feric ($K_{\text{sp}} = 3,8 \times 10^{-38} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$, $M_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 107$)?

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = \frac{10^{-3}}{107} \text{ mol L}^{-1} \text{ sau:}$$

$$S = \frac{K_{\text{sp}} \times 10^{-n \text{ pH}}}{K_w^n}; \quad \frac{10^{-3}}{107} = \frac{3,8 \times 10^{-38} \times 10^{-3 \text{ pH}}}{(10^{-14})^3} \Rightarrow 10^{-3 \text{ pH}} = 10^{-10,5}$$

și valoarea pH-ului de începere a precipitării este $\geq 3,5$.

10. Cunoscând constantele de aciditate ale acidului carbonic ($K_{a_1} = 4,3 \times 10^{-7}$ și $K_{a_2} = 5,6 \times 10^{-11}$), să se calculeze pH-ul necesar precipitării carbonatului de calciu ($K_{\text{sp}} = 4,8 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$).

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{10^{-3}}{100} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ sau:}$$

$$S = m + n \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \times \frac{10^{-m \text{pH}}}{K_{a_1} K_{a_2}}} \text{ și } (10^{-5})^2 = \frac{4,8 \times 10^{-9}}{1^1 \times 1^1} \times \frac{10^{-2 \text{pH}}}{4,3 \times 10^{-7} \times 5,6 \times 10^{-11}}$$

$$\Rightarrow 10^{-2 \text{pH}} = 10^{-18,3}$$

și valoarea pH-ului de începere a precipitării este $\geq 9,15$.

11. Cunoscând constantele de aciditate ale acidului oxalic, $K_{a_1} = 5,9 \times 10^{-2}$ și $K_{a_2} = 6,5 \times 10^{-5}$, să se calculeze pH-ul necesar precipitării CaC_2O_4 ($K_{sp} = 2,6 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$).

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \frac{10^{-3}}{128} = 7,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ sau:}$$

$$S = m + n \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \times \frac{10^{-m \text{pH}}}{K_{a_1} K_{a_2}}} \text{ și}$$

$$(7,8 \times 10^{-6})^2 = \frac{2,6 \times 10^{-9}}{1^1 \times 1^1} \times \frac{10^{-2 \text{pH}}}{5,9 \times 10^{-2} \times 6,5 \times 10^{-5}} \Rightarrow 10^{-2 \text{pH}} = 10^{-7,06}$$

și valoarea pH-ului de începere a precipitării este $\geq 3,53$.

12. Cunoscând constantele de aciditate ale acidului sulfhidric, $K_{a_1} = 1,0 \times 10^{-7}$ și $K_{a_2} = 1,0 \times 10^{-15}$, să se calculeze pH-ul necesar precipitării CoS ($K_{sp} = 3,0 \times 10^{-23} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$).

RĂSPUNS:

Conform relației (6.31) solubilitatea se poate exprima ca:

$$S = \frac{10^{-3}}{M_{\text{CoS}}} = \frac{10^{-3}}{91} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ sau:}$$

$$S = m + n \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \times \frac{10^{-m \text{ pH}}}{K_{a_1} K_{a_2}}} \quad \text{și}$$

$$\left(1,1 \times 10^{-5}\right)^2 = \frac{3,0 \times 10^{-23}}{1^1 \times 1^1} \times \frac{10^{-2 \text{ pH}}}{1,0 \times 10^{-7} \times 1,0 \times 10^{-15}} \Rightarrow 10^{-2 \text{ pH}} \approx 4 \times 10^{-10} = 10^{-9,4}$$

și valoarea pH-ului de începere a precipitării este $\geq 4,7$.

13. Să se calculeze solubilitatea molară a sulfatului de plumb ($K_{sp} = 2,0 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) în prezența unei concentrații de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrat de potasiu.

RĂSPUNS:

Conform relației (6.16) solubilitatea se poate exprima ca: $S = \frac{S_0}{f_a}$ și deci:

$$S = m+n \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^m n^n f_{\text{SO}_4^{2-}} f_{\text{Pb}^{2+}}}},$$

$$\mu \text{ pentru } \text{KNO}_3 \text{ este: } \mu = \frac{1}{2} (C \times 1^1 + C \times 1^1) = \frac{2C}{2} = C = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{și } f_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\text{Pb}^{2+}} = 0,33.$$

$$S = \frac{1+1}{1^1 \times 1^1 \times (0,33)^2} \sqrt{\frac{2,0 \times 10^{-8}}{1^1 \times 1^1 \times (0,33)^2}} = \frac{1,41 \times 10^{-4}}{0,33} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

14. Să se calculeze solubilitatea clorurii de argint ($K_{sp} = 1,0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) în prezența unei concentrații de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, știind că β_1 , pentru $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, este $1,6 \times 10^3$ și β_2 , pentru $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, este de $9,1 \times 10^3$.

RĂSPUNS:

Se aplică ecuația de calcul a solubilității pentru cazul complexării:

$$S = m+n \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}} \Psi^m = m+n \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \left(1 + \beta^1 [\text{NH}_3] + \beta_1 \beta_2 [\text{NH}_3]^2\right)^1}$$

$$S \approx \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \beta_1 \beta_2 [\text{NH}_3]^2}$$

$$S = \sqrt[1+1]{\frac{10^{-10}}{1^1 \times 1^1} \times 1,6 \times 10^3 \times 9,1 \times 10^3 \times 1^2} \approx \sqrt{10^{-10} \times 1,46 \times 10^7} \approx 3,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

15. Să se calculeze solubilitatea iodurii de argint ($K_{sp} = 1,0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) în prezența unei concentrații de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, știind că β_1 , pentru $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, este $1,6 \times 10^3$ și β_2 , pentru $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, este de $9,1 \times 10^3$.
-

RĂSPUNS:

Se aplică ecuația de calcul a solubilității pentru cazul complexării:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \Psi^m} = \sqrt[1+1]{\frac{10^{-16}}{1^1 \times 1^1} \times 1,46 \times 10^7}$$

$$S = \sqrt{1,46 \times 10^{-9}} \approx 3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

7. BIBLIOGRAFIE

1. Gr. Popa, I. Paralescu, *Chimie Analitică*,
Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
2. Gr. Popa, V. Croitoru, *Chimie Analitică-Gravimetrie*,
Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
3. Gr. Popa, Ș. Moldoveanu, *Reactivi organici în chimia analitică*,
Ed. Academiei R.S.R., București, 1976
4. L. Kékedy, *Chimie analitică calitativă*,
Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982
5. C. Luca, Al. Duca, I. Crișan, *Chimie analitică și analiză instrumentală*,
Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984
6. P. Spacu, M. Brezeanu, *Chimia combinațiilor complexe*,
Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974
7. V. Magearu, *Controlul analitic al proceselor biotehnologice*,
Ed. Tehnică, București, 1988
8. V. Croitoru, D. Constantinescu, *Aplicații și probleme de chimie analitică*,
Ed. Tehnică, București, 1971
9. Gh. Morait, L. Roman, *Chimie Analitică*,
Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
10. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, E. B. Sandell, *Treatise on Analytical Chemistry, Part I. Theory and Practice, Vol. I*,
The Interscience Encyclopaedia, Inc., New York
11. G. D. Christian, *Analytical Chemistry*,
J. Wiley & So., Inc., 5th edition, 1994
12. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*,
W. H. Freeman & Co., New York, 1987
13. D. J. Pietrzyk, C. W. Frank, *Chimie Analitică*,
Ed. Tehnică, București, 1989
14. K. Burger, *Organic Reagents in Metal Analysis*,
Pergamon Press, Budapesta, 1973

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 435/1998,
la Tipografia Editurii Universității din București

VERIFICAT
2017



ISBN - 973 - 575 - 240 - 9

Lei 14480