Institutul de Chimie

Igor Povar, Boris Pintilie, Oxana Spînu

APLICAȚII PRACTICE LA REACȚIILE ÎN SISTEME OMOGENE ȘI ETEROGENE APOASE (ECHILIBRE CHIMICE COMPLEXE)

Chișinău, 2021

CZU 544.3
P 88

Aprobat pentru publicare
de către Consiliul științific al Institutului de Chimie

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII DIN REPUBLICA MOLDOVA

Povar, Igor.

Aplicații practice la reacțiile în sisteme omogene și eterogene apoase (echilibre chimice complexe) / Igor Povar, Boris Pintilie, Oxana Spînu; Institutul de Chimie. – Chişinău: CEP USM, 2021.

Referinţe bibliogr. la sfârşitul cap. – 300 ex.

ISBN 978-9975-158-99-2.

544.3
P 88

ISBN 978-9975-158-99-2

© Igor Povar, 2021
© Boris Pintilie, 2021
© Oxana Spînu, 2021

APLICAȚII PRACTICE
LA REACȚIILE ÎN SISTEME OMOGENE ȘI ETEROGENE APOASE (ECHILIBRE CHIMICE COMPLEXE)

I. Povar, B. Pintilie, O. Spînu

Monografia de față constă din patru capitole. În primele două capitole, de bază, sunt expuse rezultatele activităților științifice obținute în cadrul proiectului „*Studiul și gestionarea surselor de poluare pentru elaborarea recomandărilor de implementare a măsurilor de diminuare a impactului negativ asupra mediului și sănătății populației*” (cifrul proiectului: 20.80009.7007.20) al Programului de Stat (2020-2023). Acestea prezintă exemple de utilizare a metodelor termodinamice de calcul de separare a precipitatelor solide de soluția saturată multicomponentă, de deducere a unei serii de corelații dintre funcțiile termodinamice globale și datele experimentale care caracterizează cantitativ procesul de precipitare – dizolvare a compușilor greu solubili, precum și modalitatea de calcul al gradului de precipitare și ale concentrațiilor reziduale ale componenților fazei solide în soluțiile saturate în condiții reale, ținându-se cont de reacțiile secundare de formare a complecșilor și cele de hidroliză. Sunt elucidate o serie de rezultate care țin de primele două etape ale Programului de Stat sus-menționat, care pot fi considerate drept exemple de aplicare a cunoștințelor din diverse domenii: (a) deducerea unor ecuații utile de legătură dintre funcțiile termodinamice globale și datele experimentale pentru procesele de formare-dizolvare a fazelor solide; (b) estimarea posibilității de folosire a nămolurilor provenite de la stațiile de epurare a apelor uzate în calitate de fertilizant; (c) optimizarea metodei chimice de reducere sau de eliminare completă a conținutului de metale grele din apele uzate; (d) calculul termodinamic al solubilității și pH-ului solubilității minime a oxizilor și hidroxizilor puțin solubili în condițiile hidrolizei polinucleare a ionului metalic.

Pentru o mai bună înțelegere a conținutului lucrării Capitolul III înglobează aplicații teoretice vizând tipurile de echilibre chimice în soluții, legile de bază și dependențele folosite pentru descrierea echilibrelor ionice, Legea acțiunii maselor, constantele de echilibru termodinamice, de concentrație și condiționale, precum și relația dintre ele. Acesta este structurat în câteva compartimente - echilibre acido-bazice, echilibre cu formarea compușilor complecși, echilibre în reacțiile de hidroliză, echilibre în reacțiile de precipitare – dizolvare și echilibre în reacțiile de oxido-reducere.

Capitolul IV include aplicații, exerciții și probleme de calcul al echilibrelor ionice complexe, unele alcătuite de autori, altele preluate și adaptate din diverse culegeri care se bucură de popularitate și sunt recunoscute. Problemele cu rezolvare au menirea să faciliteze înțelegerea de către utilizatori a metodelor de calcul pentru aplicarea acestora în diverse domenii. Sunt integrate, de asemenea, și probleme propuse pentru rezolvare individuală.

Prezenta lucrare poate fi utilă atât specialiștilor din domeniile tehnologie chimică, tehnologie de purificare a apei, agrochimie, pentru studiu de sine stătător și în cadrul cursurilor de formare continuă multidisciplinare, cât și studenților, masteranzilor și doctoranzilor facultăților de chimie, de tehnologie chimică și de biologie, precum și celor de la facultățile tehnologice, ale căror programe de învățământ cuprind activități de cercetare științifică.

PRACTICAL APPLICATIONS TO REACTIONS IN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS AQUEOUS SYSTEMS (COMPLEX CHEMICAL EQUILIBRIA)

I. Povar, B. Pintilie, O. Spînu

This monograph consists of four chapters. The first two main chapters present the results of the scientific activities obtained within the project "Study and management of pollution sources for the development of recommendations for implementing measures to reduce the negative impact on the environment and public health" (project code 20.80009.7007.20) of the State Program (2020-2023). These are examples of the use of thermodynamic methods to determine the separation of solid precipitates from the multicomponent saturated solution, to deduce a series of correlations between global thermodynamic functions and experimental data that quantitatively characterize the precipitation process - dissolution of slightly soluble compounds, to compute the degree of precipitation and the residual concentrations of the components of the solid phase in the saturated solutions under real conditions, taking into account the side reactions of formation of the complexes and those of hydrolysis. A series of results related to the first two stages of the above-mentioned State Program are elucidated, which can be considered as examples of the application of knowledge in various fields: (a) to deduce useful equations for the linking between global thermodynamic functions and experimental data for solid phase formation-dissolution processes; (b) to estimate the possibility of using sludge from sewage treatment plants as fertilizers, (c) optimization of the chemical method of reduction or complete elimination of the heavy metal content from wastewater, (d) thermodynamic calculation of the solubility and pH of the minimum solubility of slightly soluble oxides and hydroxides under conditions of polynuclear hydrolysis of the metal ion.

For a better understanding of the content of the paper, Chapter III includes theoretical applications aimed at: the types of chemical equilibria in solutions; basic thermodynamic equilibria laws and dependencies used to describe chemical equilibria; The Law of Mass Action; thermodynamic, concentration and conditional equilibrium constants, and the relationship between them. It is structured in several compartments: Acid-base equilibria, Equilibria of complexation reactions, Equilibria of hydrolysis reactions, Equilibria in solutions of slightly soluble compounds, Equilibria of redox reactions.

Chapter IV includes applications, exercises and problems of calculating complex chemical equilibria, some composed by the authors, others being taken over and adapted from various works that enjoy popularity and recognition. The problems to be solved are intended to facilitate the understanding by users of the calculation methods for their application in various fields. Proposed issues for individual resolution are also integrated.

This book can be useful both for specialists in the fields of chemical technology, water purification technology, agrochemistry, for independent study and in multidisciplinary continuing education courses, as well as for students, masters and doctoral students of the faculties of chemistry, chemical technology and biology, as well as those of the technological faculties, whose curricula include scientific research activities.

CUPRINSUL

Prefață 8

CAPITOLUL I
Metode de determinare a produsului de solubilitate al compușilor puțin solubili și a constantelor de stabilitate a complecșilor în sistemele „Precipitat – soluție saturată” 12
1.1. Metode de determinare a concentrației de echilibru și a celei reziduale a ionului metalic, a gradului de precipitare și a produsului de solubilitate a hidroxizilor de metale din date pH-metrice 12
1.2. Metode de determinare a solubilității și a produsului de solubilitate al acizilor puțin solubili 21
1.3. Metode de calcul al produsului de solubilitate și a solubilității unei sări medii de compoziție arbitrară din valorile pH-ului soluției saturate 25
1.4. Metode de calcul al produsului de solubilitate a sărurilor acide și bazice puțin solubile 33
1.5. Metode de determinare a constantelor de echilibru în sistemul „Complexonat puțin solubil – soluție saturată” 39

CAPITOLUL II
Aplicarea termodinamicii chimice și teoriei echilibrelor complexe în diverse domenii de cercetare 52
2.1. Distribuția speciilor solubile și insolubile ale ionilor de Cu(II) în rezultatul aplicării nămolurilor pe solurile Republicii Moldova 52
2.2. Evaluarea eficienței metodei de precipitare chimică în procesul de epurare a apelor uzate 62
2.3. Calculul termodinamic al solubilității și pH-ului solubilității minime a oxizilor și hidroxizilor puțin solubili în condițiile hidrolizei polinucleare a ionului metalic 65
2.4. Distribuirea speciilor solubile și insolubile ale cromului (III) și (VI) în soluțiile apoase 80

CAPITOLUL III
Concept general privind metodele de descriere și studiu ale echilibrelor chimice în soluțiile apoase 95
3.1. Echilibre acido-bazice 99
3.2. Echilibre cu formarea compușilor complecși 120
3.3. Echilibre în reacțiile de hidroliză 131
3.4. Echilibre în reacțiile de precipitare – dizolvare 139
3.5. Echilibre în reacțiile de oxido-reducere 152

CAPITOLUL IV
Aplicații, exerciții și probleme de calcul vizând echilibrele chimice complexe 158

ANEXE 198

PREFAȚĂ

Monografia ”Aplicații practice la reacțiile în sisteme omogene și eterogene apoase (Echilibre chimice complexe)”, elaborată de Igor Povar, Oxana Spînu și Boris Pintilie, prezintă un model de diseminare a rezultatelor obținute în cadrul Programului de Stat 2020-2023, adresându-se unui cerc larg de specialiști din diferite domenii.

Lucrarea este dedicată elaborării și utilizării unei noi abordări termodinamice de cercetare a echilibrelor chimice în sistemele eterogene „fază solidă – soluție saturată” de orice grad de complexitate, în condițiile derulării unor reacții secundare de hidroliză, protonare, complexare etc., pentru identificarea unor procese tehnologice originale și optimizarea celor existente. Autorii oferă soluții originale la cele două probleme importante ale termodinamicii echilibrului chimic: problema directă și cea indirectă.

În acest context, *problema directă* constă în calculul funcțiilor termodinamice ale procesului global în baza caracteristicilor termodinamice ale reacțiilor aparte. Calculul variației totale a energiei Gibbs a proceselor chimice complexe permite determinarea domeniilor de stabilitate termodinamică a fazelor solide, direcția și condițiile optime de desfășurare a proceselor chimice, în condiții reale, diferite de cele standard, pentru o anumită compoziție chimică a sistemului cercetat, anumite valori ale pH-ului și ale temperaturii mediului. *Problema indirectă* are drept scop calculul caracteristicilor termodinamice ale unor reacții separate după date totale.

Monografia este structurată în patru capitole. În primul capitol sunt prezentate metode originale de determinare a unor astfel de caracteristici termodinamice ca produsul de activitate (K_S^0) (sau produsul de solubilitate K_S) al compușilor puțin solubili și constanta de stabilitate a complecșilor. În calitate de compuși puțin solubili sunt examinați hidroxizii, acizii și sărurile de compoziție variată. Metodele elaborate de determinare a mărimilor K_S (dar și a solubilității) ale compușilor puțin solubili de natură diferită și compoziție arbitrară se bazează numai pe valorile pH-ului soluției saturate pentru o compoziție inițială cunoscută a amestecului eterogen și pe constantele de echilibru ale unui set arbitrar de reacții secundare în soluție. Metodele necesită doar datele pH-metrice și permit o simplificare esențială a procedurii măsurătorilor experimentale, cât și sporirea exactității constantelor calculate. De menționat că valorile obținute ale constantelor de echilibru pentru o serie de sisteme concrete, în baza datelor experimentale cunoscute, corelează suficient de bine cu datele tabelare, determinate în aceleași condiții experimentale.

În capitolul al doilea este analizat impactul potențial al aplicării nămolului pe terenurile agricole, care necesită cunoașterea mobilității și bio-disponibilității metalelor grele din sol. Se știe că solubilitatea metalelor este controlată prin reacții de adsorbție/desorbție, de precipitare/dizolvare și de formare a complecșilor. Aceste echilibre complexe influențează separarea metalelor în faza lichidă și cea solidă și sunt responsabile pentru mobilitatea și bio-disponibilitatea lor în sistemele naturale. Întrucât conținutul total de metale grele din amestecurile sol – nămol nu reflectă întotdeauna bio-disponibilitatea acestora, este necesar de cunoscut sub ce formă de specii chimice se află ionul metalic dat. Autorii au realizat o analiză termodinamică amplă de repartiție a speciilor solubile și insolubile de *Cu(II)* în solurile tratate cu nămol de epurare, pe baza datelor experimentale ale compozițiilor chimice tipice pentru soluțiile de sol din Republica Moldova. O altă problemă importantă, a cărei rezolvare este oferită în lucrare, constă în stabilirea solubilității minime a hidroxizilor metalelor grele într-un interval larg de pH și concentrații inițiale ale ionilor metalici, dat fiind faptul că conținutul de ioni metalici din apa uzată tratată este determinat de solubilitatea fazei solide. Astfel, a fost estimată eficacitatea metodei de precipitare chimică, prin compararea solubilității hidroxizilor de metale grele într-un mediu apos cu valorile concentrației maxime admisibile (CMA) ale ionilor metalici în rezervoarele de apă pentru diferit uz.

Corelarea satisfăcătoare între rezultatele calculelor și datele experimentale din literatura de specialitate demonstrează viabilitatea procedeelor teoretice elaborate.

Înțelegerea conținutului lucrării necesită cunoștințe profunde în domeniul echilibrelor chimice complexe atât în sistemele omogene, monofazice, cât și în sistemele eterogene, bifazice. De aceea, capitolele trei și patru conțin aplicații teoretice vizând o serie mare de diverse echilibre chimice, exerciții și probleme de calcul al echilibrelor complexe.

Atât prin fundamentarea teoretică riguroasă, cât și prin numărul mare de aplicații și exemple, monografia este destinată unui cerc larg de cititori, specialiști în diferite domenii adiacente: chimia fizică, chimia analitică, tehnologia chimică, tehnologia epurării apelor uzate, agrochimie și altele.

Academician, profesor cercetător,
doctor habilitat în științe chimice,
Tudor LUPAȘCU

PREFACE

The monograph "*Practical applications to reactions in homogeneous and heterogeneous aqueous systems (complex chemical equilibria*)", prepared by Igor Povar, Oxana Spinu and Boris Pintilie, presents a model for disseminating the results obtained under the State Program 2020-2023, addressing a wide circle of specialists in different fields.

The monograph is dedicated to the development and use of a new thermodynamic approach to research chemical equilibria in heterogeneous systems "solid phase - saturated solution" of any degree of complexity, under the conditions of secondary reactions of hydrolysis, protonation, complexation, etc., to identify processes modern technology and optimization of existing ones. The authors offer original solutions to the two important problems of the thermodynamics of chemical equilibrium: the direct problem and the indirect one.

In this context, the *direct problem* is the calculation of the thermodynamic functions of the global process based on the thermodynamic characteristics of the particular reactions. The calculation of the total variation of the Gibbs energy of complex chemical processes allows the determination of the areas of thermodynamic stability of solid phases, the direction and optimal conditions of chemical processes, in real conditions, different from standard ones, for a certain chemical composition of the analyzed system. of pH and ambient temperature. The *indirect problem* aims to calculate the thermodynamic characteristics of separate reactions based on total data.

The monograph is structured in four chapters. The first chapter presents original methods for determining such thermodynamic characteristics as the activity product (K_S^0) (or the solubility product K_S) of slightly soluble compounds and the stability constant of complexes. Hydroxides, acids and salts of various compositions are examined as slightly soluble compounds. The developed methods for determining the K_S quantities (but also the solubility) of slightly soluble compounds of different nature and arbitrary composition are based only on the pH values of the saturated solution for a known initial composition of the heterogeneous mixture and on the equilibrium constants of an arbitrary set of side reactions in solution.

The methods require only pH-metric data and allow an essential simplification of the experimental measurement procedure as well as increasing the accuracy of the computed constants. It should be noted that the values obtained of the equilibrium constants for a series of concrete systems, based on known experimental data, correlate quite well with the tabular data, determined under the same experimental conditions.

The second chapter analyzes the potential impact of sludge application on agricultural land, which requires knowledge of the mobility and bio-availability of heavy metals in the soil. It is known that the solubility of metals is controlled by

adsorption/desorption reactions, precipitation/dissolution reactions and the formation of complexes. These complex equilibria influence the separation of metals into liquid and solid phase and are responsible for their mobility and bio-availability in natural systems. As the total content of heavy metals in soil-sludge mixtures does not always reflect their bio-availability, it is necessary to know in what form of chemical species the given metal ion is. The authors conducted a comprehensive thermodynamic analysis of the distribution of soluble and insoluble species of *Cu(II)* in soils treated with sewage sludge, based on experimental data of chemical compositions typical for soil solutions in the Republic of Moldova. Another important problem, whose solution is offered in the paper, is to establish the minimum solubility of heavy metal hydroxides in a wide range of pH and initial concentrations of metal ions, given that the content of metal ions in treated wastewater is determined by the solubility of solid phases. Thus, the effectiveness of the chemical precipitation method was estimated by comparing the solubility of heavy metal hydroxides in an aqueous medium with the values of the maximum allowable concentration (MAC) of metal ions in water tanks for different uses.

Satisfactory correlation between the results of the calculations and the experimental data from the literature demonstrates the viability of the developed theoretical procedures.

Understanding the content of the monograph requires deep knowledge in the field of complex chemical equilibria in both homogeneous, single-phase systems and heterogeneous, biphasic systems. Therefore, chapters three and four contain theoretical applications aimed at a wide range of various chemical equilibria, exercises and problems of calculating complex equilibria.

Both through its rigorous theoretical foundation and the large number of applications and examples, the monograph addresses a wide range of readers, specialists in various adjacent fields: physical chemistry, analytical chemistry, chemical technology, wastewater treatment technology, agrochemistry and others.

Academician, research professor,
doctor habilitatus in chemical sciences,
Tudor LUPAȘCU

Capitolul I. METODE DE DETERMINARE A PRODUSULUI DE SOLUBILITATE AL COMPUȘILOR PUȚIN SOLUBILI ȘI A CONSTANTELOR DE STABILITATE A COMPLECȘILOR ÎN SISTEMELE „PRECIPITAT – SOLUȚIE SATURATĂ”

În acest capitol sunt prezentate metode originale de determinare a unor caracteristici termodinamice, precum produsul de activitate (K_S^0) (sau produsul de solubilitate K_S) al compușilor puțin solubili și constanta de stabilitate a complecșilor. În calitate de compuși puțin solubili sunt examinați hidroxizii, acizii și sărurile de compoziție variată. Metodele elaborate de determinare a mărimilor K_S (dar și a solubilității) sunt bazate numai pe valorile pH-ului soluției saturate pentru o compoziție inițială cunoscută a amestecului eterogen și constantele de echilibru ale unui set arbitrar de reacții secundare în soluție. În cazul unor acizi sau hidroxizi puțin solubili, în cadrul metodei propuse determinarea solubilității S și a produsului de solubilitate K_S este posibilă și în prezența altor acizi și baze de concentrații cunoscute.

Sunt deduse ecuațiile care permit calculul concentrațiilor de echilibru ale componenților compușilor puțin solubili în faza lichidă și gradului de precipitare a fazei solide pentru diferite compoziții chimice ale amestecului eterogen numai în baza valorilor experimentale ale pH-ului soluției saturate. Din datele experimentale ale pH-ului cunoscute din literatura de specialitate sunt calculate S și K_S pentru o serie de hidroxizi, acizi, săruri medii, acide $M_mH_xA_{y(S)}$ și bazice $M_m(OH)_xA_{y(S)}$ de compoziția arbitrară. Rezultatele obținute corelează satisfăcător cu valorile tabelare cunoscute. A fost stabilită corelația între concentrațiile reziduale ale ionilor precipitatelor sărurilor bazice și acide. Sunt aduse exemple de calcul ale unor sisteme concrete.

1.1. Metode de determinare a concentrației de echilibru și a celei reziduale a ionului metalic, a gradului de precipitare și a produsului de solubilitate a hidroxizilor de metale din date pH-metrice

La determinarea produsului de solubilitate (K_S) sunt utilizate, de regulă, două tipuri de date experimentale: (a) este studiată solubilitatea în funcție de concentrațiile inițiale ale compușilor în soluție sau (b) datele privind solubilitatea se completează cu datele concentrației de echilibru sau a activității unuia dintre

componenții soluției, mai frecvent pH-ul ($pH = -\log a_{H^+}$) (Povar & Rusu, 2012; Povar & Spinu, 2016). În al doilea caz, unele informații privind concentrațiile inițiale devin de prisos, de aceea o parte dintre acestea nu se comunică.

În prezent, studiul caracteristicilor cantitative ale sistemelor eterogene, inclusiv privind produsele de solubilitate, este realizat preponderent prin metode fizico-chimice, dintre care cea mai eficientă este metoda potențiometrică. Una dintre metodele cele mai stricte de determinare a K_S este metoda măsurării activității tuturor ionilor care formează precipitatul (Rahaman et al., 2006). Aceasta permite cercetarea compușilor puțin solubili atât în soluțiile diluate, cât și în cele concentrate, precum și în prezența altor electroliți. Însă această metodă este legată de unele supoziții inevitabile la măsurarea activităților ionilor precipitatului. În plus, sarcina creării unor electrozi ion-selectivi stabili și reproductibili este soluționată numai pentru un număr redus de cationi și anioni.

În cazul determinării activității tuturor ionilor precipitatului a_i, constanta obținută este termodinamică (produsul de activitate – K_S^0). De exemplu, pentru compusul puțin solubil $B_mA_{n(S)}$:

$$K_S^0 = a_{B^{n+}}^m a_{A^{m-}}^n .$$

K_S^0 este funcție de presiune și de temperatură. Expresia este validă pentru săruri pure în cazul cărora activitatea solidului convențional $a_{B_mA_{n(S)}}$ ia valoarea 1. Dacă în expresia pentru produsul de solubilitate figurează concentrațiile de echilibru ale componenților fazei solide, atunci această constantă se numește constantă de concentrație (K_S):

$$K_S = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

În acest caz activitățile măsurate (de exemplu, pH-ul soluției, $a_{H^+} = 10^{-pH}$) sunt recalculate în termeni de concentrații sau concentrațiile ionilor este necesar de măsurat astfel, ca să se excludă influența coeficienților de activitate. Coeficienții de activitate sunt estimați, folosind modele adecvate (de ex. Debye-Hückel, Davis, Pitzer etc.) pentru calculul produsului de activitate sau a constantei termodinamice (Beck et al., 1990). Această corecție poate fi evitată prin utilizarea constantelor „mixte” (K_S^{mix}), expresia cărora conține de obicei activitățile H^+ și OH^- și concentrațiile de echilibru ale celorlalte specii. Ele mai sunt numite și constante aparente, deoarece valoarea lor depinde de definiția operațională și convențională a pH-ului. Aceste constante „mixte” sau aparente, ca și constantele stoichiometrice

sunt valabile doar într-o soluție de compoziție fixă și cunoscută. Constantele mixte se folosesc mai rar, însă acestea sunt foarte comode pentru calculul echilibrelor chimice în cadrul analizei chimice, deoarece valoarea pH-ului practic totdeauna se determină prin metoda potențiometrică. Este important de remarcat faptul că măsurătorile potențiometrice ale pH-ului pot avea erori mari dacă electrodul nu este calibrat față de soluții tampon cu putere ionică similară. În oceanografie electrozii de pH sunt calibrați față de soluții tampon preparate din apă de mare artificială cu diferite salinități (tării ionice) și pentru care se atribuie un pH la un mediu ionic constant, astfel, $pH = -\log [H^+]$, unde $[H^+]$ este concentrația totală sau liberă de protoni. În ultimii ani metoda cea mai frecvent utilizată pentru determinarea $[H^+]$ este cea spectrofotometrică cu indicatori de colorare (Clayton & Byrne, 1993). Indiferent, atât timp, cât soluțiile sunt diluate (tărie ionică scăzută) nu ar trebui să existe nici o problemă în utilizarea constantelor stoichiometrice, mixte sau aparente.

În capitol se propune o metodă nouă de determinare a K_S, a solubilității S (sau concentrației reziduale a ionului metalic C_M^r) și a gradului de precipitare γ al hidroxizilor puțin solubili bazată pe măsurarea potențiometrică numai a valorii de echilibru a pH-ului sistemelor eterogene ca funcție de concentrațiile inițiale ale componenților precipitatului, care sunt cunoscute în procesul de preparare a amestecului. Constanta de echilibru determinată pe această cale constituie de fapt o constantă mixtă. În baza ecuațiilor cunoscute în cadrul teoriei electroliților se pot obține valorile K_S^0 sau K_S.

În cazul formării unui hidroxid puțin solubil cu compoziția $M(OH)_{m(S)}$ vom examina următorul set de reacții care decurg concomitent:

$$M(OH)_{m(S)} + mH^+ = M^{m+} + mH_2O, \qquad K_S = [M][H]^{-m} \tag{1.1}$$

$$M + iH_2O = M(OH)_i^{m-i} + iH^+, \qquad K_i = [M(OH)_i][H]^i/[M]. \tag{1.2}$$

Non-idealitatea sistemului poate fi luată în considerație cu ajutorul unor metode aprobate, trecând de la concentrații la activitățile speciilor solubile (Beck et al., 1990; Butler, 2019). Pentru sistemele (1.1) - (1.2) condițiile bilanțului de masă (*BM*) se formulează, de regulă, ca ecuații de calcul al solubilității:

$$S = [M] + [MOH] ... + [M(OH)_i] = \sum_{i=0} [M(OH)_i] = [M]\left(1 + \sum_{i=1} K_i [H]^{-i}\right) = [M]\alpha_M \tag{1.3}$$

În (1.3) s-a folosit consecința din legea acțiunii maselor (1.2):

$$[M(OH)_i] = K_i[M][H]^{-i}$$

Astfel, solubilitatea prezintă concentrația totală a tuturor speciilor solubile ale ionului metalic, formate în rezultatul dizolvării parțiale sau totale a particulelor fazei solide (este notată cu indicele de jos „*S*”). Expresia din paranteze în ecuația (1.3) reprezintă coeficientul reacțiilor secundare de hidroliză a ionului metalic α_M. La scrierea ecuațiilor *BM* (1.3) se ia în considerație că faza solidă nu aparține sistemului omogen (soluției saturate). Ecuația conține trei mărimi necunoscute: *S*, [*M*] și [*H*], dintre care două trebuiesc determinate pe cale experimentală.

Vom demonstra aici că mai informative și mai utile sunt ecuațiile *BM* în care mărimile experimentale măsurate în cadrul metodei concentrațiilor reziduale *CR* figurează nemijlocit (Beresnev, 1992):

$$C_M^0 = \Delta C_M + C_M^r \tag{1.4}$$

$$C_{OH}^0 = \Delta C_{OH} + C_{OH}^r, \tag{1.5}$$

unde $\Delta C_i = n_i / V$; n_i este cantitatea ionului „*i*” în precipitat într-o unitate de volum *V*, mol/L; C_M^0 simbolizează concentrația totală a ionului metalic în amestec; prin C_{OH}^0 este notată concentrația în exces a ionului de hidroxil în amestec; C_i^r este concentrația reziduală a ionului „*i*” în faza lichidă, mol/L (Beresnev, 1992):

$$C_M^r = \sum_{i=0}[M(OH)_i] = [M]\left(1 + \sum_{i=1} K_i[H]^{-i}\right) = [M]\alpha_M \tag{1.6}$$

$$C_{OH}^r = [OH] - [H] + \sum_{i=1} i[M(OH)_i] = K_W[H]^{-1} - [H] + [M]\left(\sum_{i=1} iK_i[H]^{-i}\right). \tag{1.7}$$

Astfel, conform stoichiometriei precipitatului de hidroxid $M(OH)_{m(S)}$:

$$\Delta C_{OH} = m\Delta C_M \tag{1.8}$$

Raportul concentrației în exces a ionului de hidroxil în amestec la concentrația totală a ionului metalic îl vom nota prin:

$$k = C_{OH}^0 / C_M^0,$$

de unde:

$$C_{OH}^0 = kC_M^0 \tag{1.9}$$

Este evident că concentrația reziduală a ionului metalic (1.6) coincide cu solubilitatea doar în cazul când $k > m$ (atunci indicele „*S*” în ecuația (1.3) poate fi omis). Substituția relațiilor (1.8) și (1.9) în (1.5) conduce la:

$$kC_M^0 = m\Delta C_M + C_{OH}^r \tag{1.10}$$

În continuare, înmulțim ecuația (2.4) la *m* și scădem expresia obținută din (2.10). În ultima instanță obținem:

$$(k-m)C_M^0 = C_{OH}^r - mC_M^r = [OH] - [H] + [M]\sum_{i=1} iK_i[H]^{-i} - m[M]\left(1 + \sum_{i=1} K_i[H]^{-i}\right) \tag{1.11}$$

Prin urmare, în urma transformărilor operate cu ecuațiile sistemului (1.4)-(1.5) obținem ecuația *BM* care conține doar două mărimi necunoscute [*M*] și [*H*], dintre care una trebuie măsurată. Ultima se stabilește lejer prin metoda potențiometrică. În baza ecuației obținute (1.11) se pot soluționa o serie de problemele directe și indirecte ale teoriei echilibrului chimic care au o valoare atât teoretică, cât și practică. Astfel, rezolvarea ecuației în raport cu concentrația de echilibru a ionului metalic [*M*] dă $K_0 \equiv 1$:

$$[M] = \frac{(k-m)C_M^0 - [OH] + [H]}{\sum_{i=0}(i-m)K_i[H]^{-i}} \tag{1.12}$$

Calculând coeficientul α_M, se determină concentrația de echilibru C_M^r, prin urmare și solubilitatea hidroxidului *S*, conform ecuației:

$$C_M^r \equiv S = [M]\alpha_M\ . \tag{1.13}$$

În continuare calculăm gradul de precipitare al ionului metalic γ_M:

$$\gamma_M = \frac{C_M^0 - C_M^r}{C_M^0} = \frac{\Delta C_M}{C_M^0} = \frac{\sum_{i=1} iK_i[H]^{-i} + \alpha_M\left[\left([OH]+[H]\right)/C_M^0 - k\right]}{\sum_{i=0}(i-m)K_i[H]^{-i}} \tag{1.14}$$

Cu ajutorul ecuației (1.7) pentru valoarea calculată [*M*] (1.12) și la o anumită valoare a pH-ului se calculează și C_{OH}^r. Combinând (1.1) și (1.12), obținem ecuația de calcul al K_S:

$$K_S = \frac{(k-m)C_M^0 - [OH] + [H]}{\sum_{i=0}(i-m)K_i[H]^{m-i}} \qquad (1.15)$$

Prin urmare, relația (1.15) permite calculul valorii K_S numai în baza valorii experimentale a pH-ului, cunoscându-se valorile tabelare K_i. Dacă valoarea K_S în condițiile de predominare a unui hidroxocomplex $M(OH)_i$ este cunoscută, atunci cu ajutorul (1.15) se poate calcula constanta lui de hidroliză K_i. În condițiile hidrolizei polinucleare:

$$iM + jH_2O = M_i(OH)_j + jH^+, \qquad K_{ij} = [M_i(OH)_j][H]^j/[M]^i$$

ecuațiile *BM* se formulează în modul următor:

$$C_M^r = [M] + \sum_{i=1}\sum_{j=1} i[M_i(OH)_j] = [M] + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^i[H]^{-j}$$

$$C_{OH}^r = [H] - [OH] + \sum_{i=1}\sum_{j=0} j(OH)_j] = [OH] + [H] + \sum_{i=1}\sum_{j=1} jK_{ij}[M]^i[H]^{-j}$$

După o serie de transformări, obținem:

$$(k-m)C_M^0 = [H] - [OH] + \sum_{i=1}\sum_{j=0}(j-mi)K_{ij}[M]^i[H]^{-j} \qquad (1.16)$$

Prin urmare, și în acest caz, pentru o anumită valoare a pH-ului se obține o ecuație cu o singură necunoscută [*M*]. În lipsa hidrolizei cationului ecuațiile (1.7), (1.13)-(1.15) au forma:

$$C_{OH}^r = [H] - [OH], \qquad C_M^r = [M] = \left[C_{OH}^r + (m-k)C_M^0\right]/m$$

$$\gamma_M = \frac{k}{m} - \frac{C_{OH}^r}{mC_M^0}, \qquad K_S = \left[C_{OH}^r + (m-k)C_M^0\right]/\left(m[H]^m\right)$$

În cazul când concentrațiile inițiale ale componenților precipitatului sunt luate în raport stoichiometric, adică *k*=*m*, atunci ultimele ecuații se simplifică considerabil:

$$C_M^r = [M] = C_{OH}^r, \qquad \gamma = 1 - \frac{C_{OH}^r}{mC_M^0}, \qquad K_S = \frac{C_{OH}^r}{m[H]^m} = \frac{[OH]-[H]}{m[H]^m}$$

Pentru ilustrarea aplicabilității ecuațiilor deduse vom examina sistemul "$Ni(NO_3)_2 - NaOH - H_2O$". În Tabelul 1.1 se prezintă rezultatele experimentelor obținute de (Tananaev & Bokmelder, 1957). Se ia în considerație posibilitatea derulării următoarelor reacții (I = 0, t = 25 °C):

$$Ni^{2+} + H_2O = NiOH^+ + H^+, \qquad \log K_{10} = -9.86$$

$$Ni^{2+} + 2H_2O = Ni(OH)_2 + 2H^+, \qquad \log K_{20} = -19.0$$

$$Ni^{2+} + 3H_2O = Ni(OH)_3^- + 3H^+, \qquad \log K_{30} = -30.0$$

$$Ni^{2+} + 4H_2O = Ni(OH)_4^{2-} + 4H^+, \qquad \log K_{40} = -44.0$$

$$2Ni^{2+} + H_2O = Ni_2(OH)^{3+} + H^+, \qquad \log K_{21} = -10.7$$

$$4Ni^{2+} + 4H_2O = Ni_4(OH)_4^{4+} + H^+, \qquad \log K_{44} = -27.74$$

Constantele de hidroliză (K_{ij}) pentru I=0 sunt luate din (Baes & Mesmer, 1981). Concentrația de echilibru a ionului de nichel s-a calculat din ecuația 1.16, adusă la forma:

$$a_4[Ni^{2+}] + a_2[Ni^{2+}] + a_1[Ni^{2+}] + a_0 = 0,$$

unde

$$a_4 = 4K_{44}[H]^{-4}\left(1 - m_{OH}^S\right)$$

$$a_2 = 2K_{21}[H]^{-1}\left(1 - 2m_{OH}^S\right)$$

$$a_1 = \left(\sum_{i=0}^{4} K_{1i}[H]^{-1}(i - m_{OH}^S)\right)$$

$$a_0 = K_w[H]^{-1} - [H] + \left(m_{OH}^S - k\right)C_{Ni}^0$$

și $$m_{OH}^S = \frac{\Delta C_{OH}}{\Delta C_{Ni}}$$

Concentrația reziduală C_{Ni}^r s-a determinat din ecuația: $C_{Ni}^r = [Ni^{2+}]\alpha_{Ni}$, unde:

$$\alpha_{Ni} = 1 + \sum_{i=1}^{4} K_{1i}[H]^{-i} + 2K_{21}[Ni^{2+}][H]^{-1} + 4K_{44}[Ni^{2+}]^3[H]^{-4}$$

Ecuațiile obținute permit să se formuleze unele concluzii privind caracterul și exactitatea datelor experimentale existente. După cum se observă din Tabelul 1.1, există o corelare bună între valorile experimentale și cele calculate pentru un domeniu de valori k în intervalul 0.25÷1.8. Totodată, valorile experimentale C_{Ni}^r practic coincid cu valorile calculate [Ni^{2+}] în întreg domeniul de valori k. Autorii

lucrării (Tananaev & Bokmelder, 1957) au indicat că conținutul de nichel s-a determinat cu ajutorul dimetilglioximei (*L*) în soluția obținută după agitarea amestecului inițial pe durata unei ore cu eliminarea ulterioară a fazei solide. Probabil, procesul termodinamic posibil cu participarea hidroxocomplecșilor de nichel:

$$\frac{1}{i}Ni_i(OH)_j^{(2i-j)+} + 2L^- + \frac{j}{i}H^+ = NiL_{2(S)} + \frac{j}{i}H_2O$$

se stabilește lent și, prin urmare, autorii lucrării citate determinau în esență concentrația ionilor de nichel după reacția:

$$Ni^{2+} + 2L^- = NiL_{2(S)}.$$

Pentru aprecierea contribuției unei anumite specii chimice în valoarea C_{Ni}^r s-au calculat fracțiile molare ale hidroxocomplecșilor:

$$f_{ij} = \frac{i[Ni_i(OH)_j]}{C_{Ni}^r} = \frac{iK_{ij}[Ni^{2+}]^{i-1}[H]^{-j}}{\alpha_{Ni}} \qquad f_{10} = 1 - \sum_{i=1}\sum_{j=1} f_{ij}.$$

Evidența hidroxocomplecșilor de Ni^{2+} s-a efectuat în domeniilor valorilor lui *k* 2.0÷3.0. După cum se observă din Tabelul 1.2, complexul $Ni_4(OH)_4^{4+}$ se formează în cantități semnificative numai pentru *k* = 2.0 (11.8 % din C_{Ni}^r). Fracția molară a speciei $Ni_2(OH)^{3+}$ este aproape de zero pentru toate valorile lui *k*. Valoarea lui K_S^{mix} pentru reacția:

$$Ni(OH)_{2(S)} + 2H^+ = Ni^{2+} + 2H_2O$$

s-a stabilit din ecuația:

$$K_S^{mix} = [Ni^{2+}]a_{H^+}^{-2}$$

pentru domeniul de valori *k* de la 2.0 la 3.0 Valoarea medie obținută $\log K_S^{mix} = -16.06 \pm 0.08$ din datele de echilibru ale pH-ului practic coincide cu valoarea 16.11, calculată de *Baes C.F și Mesmer R.E.* (Baes & Mesmer, 1981) din datele solubilității și măsurată peste 2 ore după depunerea hidroxidului de nichel.

Tabelul 1.1. Rezultatele analizei și calculului pentru sistemul „$Ni(NO_3)_2 – NaOH – H_2O$”. $t = 25\pm0.1$ °C, $C_{Ni}^{0} = 0.01$ mol/L

k	**Rezultate analitice (Tananaev & Bokmelder, 1957)**			**Rezultatele calculului**	
	$C_{Ni}^{r} \cdot 10^3$, **mol/L**	**pH**	m_{OH}^{S}	$C_{Ni}^{r} \cdot 10^3$, **mol/L**	**[Ni^{2+}] · 10^3, mol/L**
0.25	8.65	6.85	1.85	8.65	8.644
0.5	7.44	6.95	1.96	7.45	7.444
0.75	6.2	7.0	1.97	6.20	6.189
1.0	4.93	7.1	1.97	4.93	4.920
1.25	3.63	7.2	1.97	3.66	3.651
1.5	2.36	7.3	1.97	2.39	2.383
1.6	1.86	7.45	1.97	1.88	1.875
1.7	1.35	7.6	1.97	1.37	1.367
1.8	0.87	8.0	1.98	0.91	$9.034 \cdot 10^{-1}$
1.9	0.37	9.5	1.98	0.87	$3.531 \cdot 10^{-1}$
2.0	-	10.25	2.00	1.942^{*}	$4.209 \cdot 10^{-2*}$
2.1	-	10.7	2.00	1.633^{*}	$4.238 \cdot 10^{-3*}$
2.25	-	11.1	2.00	2.238^{*}	$6.214 \cdot 10^{-4*}$
2.5	-	11.4	2.00	3.453^{*}	$1.553 \cdot 10^{-4*}$
3.0	-	11.6	2.00	7.467^{*}	$9.422 \cdot 10^{-5*}$

Tabelul 1.2. Rezultatele calculului produsului de solubilitate al hidroxidului de nichel pentru sistemul „$Ni(NO_3)_2 – NaOH – H_2O$”.
$t = 25\pm0.1$ °C, $C_{Ni}^{0} = 0.01$ mol/L

k*	***pH***	***I*, mol/L**	$f_{Ni_i(OH)_j} : (i, j)$						$\log K_S^{mix**}$
			(1,0)	**(1,1)**	**(1,2)**	**(1,3)**	**(1,4)**	**(4,4)**	
2.0	10.25	0.05	0.022	0.053	0.685	0.122	0	0.118	16.12
2.1	10.7	0.051	0.002	0.018	0.652	0.327	0	0.001	16.03
2.25	11.1	0.053	0	0.005	0.440	0.554	0.001	0	15.99
2.5	11.4	0.055	0	0.001	0.284	0.713	0.002	0	15.99
3.0	11.6	0.06	0	0.001	0.200	0.796	0.003	0	16.14
Valoarea medie $\log K_S^0 = 16.06 \pm 0.08$, $S_x / \bar{x} = 0.5\%$									

* Date experimentale (Tananaev & Bokmelder, 1957).

** Pentru reacția $Ni(OH)_{2(S)} = Ni^{2+} + 2OH^-$, $\log K_S^{(0)'} = -11.94 \pm 0.08$.

1.2. Metode de determinare a solubilității și a produsului de solubilitate al acizilor puțin solubili

În soluția saturată a acidului puțin solubil $H_nA_{(S)}$ (unde A^{n-} – anionul acidului) este posibilă decurgerea concomitentă a următoarelor echilibre:

$$H_nA_{(S)} = nH^+ + A^{n-}, \qquad K_S = [H]^n[A] \tag{1.17}$$

$$A^{n-} + jH^+ = H_jA^{j-n}, \qquad K_j = \frac{[H_jA]}{[A][H]^j} \tag{1.18}$$

$$H_2O = H^+ + OH^-, \qquad K_w = [H][OH] \tag{1.19}$$

Lângă ecuațiile reacțiilor sunt scrise constantele de echilibru respective. Vom admite că compoziția tuturor speciilor care participă în echilibrele (1.17)-(1.19) este cunoscută. Ținând cont de formarea fazei solide de compoziție stoichiometrică $H_nA_{(S)}$, pentru sistemul eterogen *„fază solidă – soluție saturată”* condițiile bilanțului de masă pot fi formulate astfel:

$$C_A^0 = P + C_A, \tag{1.20}$$

$$C_A = \sum_{j=0}[H_jA] = [A]\left(1 + \sum_{j=1}K_j[H]^j\right) = [A]\alpha, \tag{1.21}$$

$$C_H^0 = nP + C_H \ (1 \tag{1.22}$$

unde prin *P* este notată cantitatea de sare precipitată într-un litru de soluție (mol/L). Conform stoichiometriei precipitatului, în același volum se precipită *P* moli de anion și *nP* moli de ioni de hidrogen. Mărimea α în ecuația (1.21) constituie coeficientul reacțiilor de protonare (1.18). Prin C_i^0 și C_i sunt notate concentrația inițială a ionului *i* în amestecul eterogen și concentrația lui reziduală în soluție, respectiv. În mod practic, la studierea dependenței *S(pH)* în amestecul cercetat se adaugă soluții titrate de acid tare *(HCl)* sau bază alcalină *(NaOH).* În acest caz, ecuația condiției protonice (Butler, 2019) în sistem se poate scrie în modul următor:

$$C_H^0 + C_{NaOH}^0 = nC_A^0 + C_{HCl}^0 \tag{1.23}$$

$$C_H^0 + [OH] = [H] + \sum_{j=1} j[H_jA] \tag{1.24}$$

Rezolvarea sistemului de ecuații (1.22)-(1.24) conduce la:

$$C_H^0 = nC_A^0 + C_{HCl}^0 - C_{NaOH}^0 = nP + [H] - [OH] + \sum_{j=1} j[H_j A] \qquad (1.25)$$

În continuare, înmulțind ecuația (1.20) la *n* și scăzând-o din (1.25), obținem:

$$C_H^0 - nC_A^0 = C_{HCl}^0 - C_{NaoH}^0 = [H] - [OH] + \sum_{j=1} j[H_j A] - n\sum_{j=0} j[H_j A] \qquad (1.26)$$

Din expresia constantei de protonare K_j urmează:

$$[H_j A] = K_j [A][H]^j$$

Cu ajutorul ultimei relații vom efectua următoarele transformări $(j = 0, \quad K_0 = 1)$:

$$\sum_{j=1} j[H_j A] = [A]\sum_{j=1} j[K_j [H]^j = [A]\vartheta \sum_{j=1} j[H_j A] = [A]\sum_{j=1} jK_j [H]^j = [A]\vartheta, \qquad (1.27)$$

$$\sum_{j=0}[H_j A] = [A]\sum_{j=0} K_j [H]^j = [A]\alpha \qquad (1.28)$$

$$\vartheta - n\alpha = \sum_{j=0}(j-n)K_j [H]^j$$

Substituind expresiile (1.27)-(1.28) și rezolvând în raport cu $[A]$, obținem:

$$[A] = \frac{C_H^0 - nC_A^0 - [H] + [OH]}{\vartheta - n\alpha} \qquad (1.29)$$

Prin urmare:

$$K_S = [H]^n \frac{C_H^0 - nC_A^0 - [H] + [OH]}{\vartheta - n\alpha} \qquad (1.30)$$

și

$$S = [A]\alpha = \frac{\alpha}{\vartheta - n\alpha}\left(C_H^0 - nC_A^0 - [H] + [OH]\right) \qquad (1.31)$$

La cercetarea solubilității acidului în apă ($C_H^0 = nC_A^0$), de obicei [*OH*] este neglijabilă. Atunci ecuațiile (1.29) și (1.31) se simplifică:

$$[A] = \frac{[H]}{\vartheta - n\alpha}, \qquad K_S = \frac{[H]^{n+1}}{n\alpha - \vartheta}, \qquad S = [H]\frac{\alpha}{n\alpha - \vartheta}. \qquad (1.32)$$

Astfel, solubilitatea și produsul de solubilitate pot fi calculate din valoarea pH-ului soluției saturate, măsurate cu ajutorul unui pH-metru.

În baza unor valori experimentale cunoscute ale pH-ului pentru o serie de acizi puțin solubili (Tabelul 1.3) s-au calculat solubilitățile lor și produsele de solubilitate. În Tabelul 1.4 sunt prezentate constantele de protonare ale anionilor acizilor și valorile cunoscute K_S (sau K_S^0). Solubilitatea acizilor în apă determinată în alte lucrări este prezentată în Tabelul 1.5. După cum se observă, valorile calculate S și K_S corelează satisfăcător cu datele tabelare obținute anterior. Vom menționa că la utilizarea metodei propuse este necesar să se respecte o serie de precauții: 1) compoziția inițială a soluției trebuie să fie cunoscută exact; 2) la utilizarea lanțurilor cu punte de sare pentru măsurătorile potențiometrice ale pH-ului la valori mai mici decât 3 o importanță esențială o are valoarea potențialului de difuzie.

Vom examina mai detaliat calculul S și K_S pentru sistemul *„Acidul salicilic* (H_2Sal) *– soluție apoasă saturată”*. Echilibrele posibile în acest sistem sunt indicate în Tabelul 1.4. Valorile pH-ului soluțiilor apoase saturate au fost determinate în lipsa altor acizi și baze, deci $C_H^0 = nC_A^0$. Atunci ecuațiile (1.20)-(1.22) iau forma:

$$K_S = \frac{[H]^3}{2 + K_1[H]}, \qquad S = \frac{[H] + K_1[H]^2 + K_2[H]^3}{2 + K_1[H]}$$

Constanta K_1 a fost recalculată pentru forța ionică respectivă după ecuația extinsă *Debye-Hückel*. Coeficientul de activitate al ionului de hidrogen f_H s-a calculat conform ecuației *Kielland*:

$$\log f_H = -\frac{0.506 \cdot I^{1/2}}{1 + 2.97 \cdot I^{1/2}}$$

Concentrația ionilor de hidrogen s-a determinat din ecuația:

$$[H] = 10^{-pH} / f_H.$$

Dacă în loc de concentrație de echilibru se utilizează activitatea $a_H = 10^{-pH}$, atunci obținem o constantă mixtă:

$$K_S^{mix} = a_H^3 / (2 + K_1 a_H)$$

Produsul de activitate s-a calculat după ecuația lui *Vasiliev*:

$$\log K_S^0 = \log K_S - \frac{(2+1) \times 0.506 \times (1)^2 \times (-2)^2 \times I^{1/2}}{1 + 1.6 \times I^{1/2}} \quad (A)$$

sau cu ajutorul ecuației lui *Davies:*

$$\log K_S^0 = \log K_S - (2+1)\times 0.506\times (1)^2\times(-2)^2\left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 0.3I\right) \quad (B)$$

Pentru condițiile examinate calculul după ecuațiile (*A*) și (*B*) dă practic aceleași rezultate.

Tabelul 1.3. Datele experimentale privind pH-ul soluției și valorile calculate ale solubilității S și $pK_S = -\log K_S$ (Bulatov, 1974)

Acidul	***pH-ul***	$t,^0C$	***I***	***S, mol/L***	***pK$_S$***
Benzoic (B^-)	2.92	22	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$2.41 \cdot 10^{-2}$	5.82
	2.90	22	$1.40 \cdot 10^{-2}$	$2.64 \cdot 10^{-2}$	5.80
	2.85	22	0.1	$3.31 \cdot 10^{-2}$	5.70
Salicilic (Sal^{2-})	2.50	21	$3.30 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	18.59
	2.48	21	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	18.55
	2.44	21	0.1	$1.59 \cdot 10^{-2}$	18.47
	2.46*	20	0.1	$1.46 \cdot 10^{-2}$	18.51
Edta $(B^-)(Y^{4-})$	2.75	23	0.1	$1.25 \cdot 10^{-2}$	25.12

* (Smyshlyaev, 1974).

Tabelul 1.4. Valorile constantelor de echilibru utilizate în calcule

Reacția	***t, °C***	***I***	***logK (sau logK$_S$)***	***Sursa bibliografică***
$Y^{4-} + H^+ = HY^{3-}$	20	0.1	10.26	(Schwarzenbach & Flaschka, 1969)
$Y^{4-} + 2H^+ = H_2Y^{2-}$	20	0.1	16.42	(Schwarzenbach & Flaschka, 1969)
$Y^{4-} + 3H^+ = H_3Y^-$	20	0.1	19.09	(Schwarzenbach & Flaschka, 1969)
$Y^{4-} + 4H^+ = H_4Y$	20	0.1	21.09	(Schwarzenbach & Flaschka, 1969)
$Y^{4-} + 5H^+ = H_5Y^+$	20	0.1	22.69	(Schwarzenbach & Flaschka, 1969)
$Y^{4-} + 6H^+ = H_6Y^{2+}$	20	0.1	23.59	(Schwarzenbach & Flaschka, 1969)
$Sal^{2-} + H^+ = HSal^-$	25	0	13.52	(Goronovsky et al., 1981)
$Sal^{2-} + 2H^+ = H_2Sal$	25	0	16.56	(Goronovsky et al., 1981)
$B^- + H^+ = HB$	25	0	4.20	(Goronovsky et al., 1981)
$H_4Y_{(S)} = Y^{4-} + 4\,H^+$	20	0.1	-25.13	(Tananaev & Tereshin, 1963)
$H_2Sal_{(S)} = Sal^{2-} + 2H^+$	21	0	-18.52	(Bulatov, 1974)
$HB_{(S)} = B^- + H^+$	22	0	-5.89	(Bulatov, 1974)
$HB_{(S)} = B^- + H^+$	25	0	-5.77	(Mechelynck & Schietecatte, 1958)

Tabelul 1.5. Valorile tabelare ale solubilității acizilor în apă

Acidul	*pH-ul*	*t, °C*	*S, mol/L*	*Sursa bibliografică*
Edta	2.86	-	$0.72 \cdot 10^{-3}$	(Paley & Udaltsova, 1960)
Edta	Soluție saturată (s.s.)	25	$1.70 \cdot 10^{-3}$	(Perelman, 1972)
Salicilic	s.s.	20	$1.30 \cdot 10^{-2}$	(Matusevich, 1968)
Salicilic	s.s.	25	$1.59 \cdot 10^{-2}$	(Matusevich, 1968)
Benzoic	s.s.	20	$2.38 \cdot 10^{-3}$	(Matusevich, 1968)
Benzoic	s.s.	23.5	$2.62 \cdot 10^{-3}$	(Bugaevsky & Kholin, 1988)

1.3. Metode de calcul al produsului de solubilitate și a solubilității unei sări medii de compoziție arbitrară din valorile pH-ului soluției saturate

Produsul de solubilitate constituie o caracteristică importantă pentru estimarea proprietăților termodinamice ale substanțelor și este utilizat pe larg în crearea unor scheme optime de sinteză a compușilor și de tratare tehnologică a sistemelor apoase-saline (Matusevich, 1968; Mersmann, 2001; Muschol & Rosenberger, 1997; Myerson & Lo, 1990). Produsul de solubilitate K_S al unei sări de compoziție arbitrară $M_mA_{n(S)}$ (unde M^{n+} este ionul metalic, iar A^{m-}- anionul sării):

$$K_S = [M^{n+}]^m[A^{m-}]^n, \tag{1.33}$$

reprezintă constanta de echilibru a reacției:

$$M_mA_{n(S)} = mM^{n+} + nA^{m-}. \tag{1.34}$$

Produsul de activitate este o constantă termodinamică similară celei (1.33) în care, în loc de concentrațiile de echilibru figurează activitățile ionilor:

$$K_S^0 = a_M^m a_A^n.$$

Pentru determinarea K_S (sau K_S^0) în principiu este necesar de a măsura concentrațiile (sau activitățile) cationului și anionului sării. Totodată, la determinarea K_S apar anumite dificultăți condiționate de faptul că în soluție, pe lângă reacția de bază de precipitare – dizolvare (1.34), se derulează concomitent și

reacții secundare ale componenților sării cu produșii de disociere a apei (sarcinile speciilor, de obicei, sunt omise):

$$M + iH_2O = M(OH)_i^{m-i} + iH^+, \qquad K_i = [M(OH)_i][H]^i/[M] \tag{1.35}$$

$$A + jH = H_jA, \quad K_j = \frac{[H_jA]}{[H]^j[A]} \tag{1.36}$$

Neglijarea acestora este frecvent o sursă de erori considerabile (Povar & Rusu, 2012).

Aici se propun ecuații originale de calcul al K_S, bazate pe datele experimentale, privind concentrația reziduală a unuia din ionii fazei solide, iar în condițiile decurgerii reacțiilor (1.35) sau (1.36), doar în baza valorii pH-ului soluției saturate (Povar, 1996; Povar, 1997). În cadrul metodei *CR* condițiile bilanțului de masă în sistemul eterogen (1.34)-(1.36) iau forma:

$$C_M^0 = \Delta C_M + C_M^r \tag{1.37}$$

$$C_A^0 = \Delta C_A + C_A^r \tag{1.38}$$

unde $\Delta C_i = n_i / V$,, n este cantitatea ionului „*i*” în precipitat, iar V semnifică volumul soluției. În ultimele două ecuații cu indicii de sus „*0*” și „r” sunt notate concentrația inițială a ionului sării în amestec și concentrația lui reziduală în soluție, respectiv. Concentrațiile reziduale pot fi reprezentate prin ecuațiile:

$$C_M^r = \sum_{i=0}[M(OH)_i = [M]\left(1 + \sum_{i=1} K_i[H]^{-i}\right) = [M]\alpha_M$$
$$C_A^r = \sum_{j=0}[H_jA] = [A]\left(1 + \sum_{j=1} K_j[H]^j\right) = [A]\alpha_A. \tag{1.39}$$

La scrierea ultimelor două ecuații au fost utilizate consecințele din legea acțiunii maselor (1.35) și (1.36). Prin α_i sunt notați coeficienții reacțiilor secundare ale ionilor precipitatului (1.35) și (1.36). Reieșind din stoichiometria fazei solide, avem:

$$m\Delta C_A = n\Delta C_M \tag{1.40}$$

Ulterior vom nota raportul concentrațiilor inițiale prin:

$$k = C_A^0 / C_M^0 \tag{1.41}$$

care este cunoscut în procesul preparării amestecului. Atunci, scăzând ecuația (1.37) din (1.38) și luând în calcul (1.40) și (1.41), obținem:

$$(mk - n)C_M^0 = m[A]\alpha_A - n[M]\alpha_M = mC_A^r - nC_M^r. \tag{1.42}$$

Ecuația (1.42) permite estimarea legăturii reciproce și corespunderea datelor experimentale C_A^r și C_M^r. Nerespectarea condițiilor ecuației (1.42) poate servi drept dovadă a transformării unei faze solide în alta. Întrucât conform (1.33):

$$[A] = K_S^{1/n}[M]^{-m/n},$$

vom rescrie ecuația (1.42) în forma:

$$mK_S^{1/n}[M]^{-m/n}\alpha_A = n[M]\alpha_M + (mk - n)C_M^0,$$

de unde urmează că:

$$K_S = \left(\frac{n[M]\alpha_M + (mk - n)C_M^0}{m\alpha_A}\right)^n [M]^m.$$

În fine, după logaritmarea expresiei date, obținem:

$$\log K_S = n\log\left[n[M]\alpha_M + (mk - n)C_M^0\right] - n\log(m\alpha_A) + m\log[M]. \tag{1.43}$$

În mod analogic, ținând seama de relația:

$$[M] = K_S^{1/n}[A]^{-m/n},$$

ajungem la următoarea ecuație:

$$\log K_S = m\log\left[m[A]\alpha_A - (mk - n)C_M^0\right] - m\log(n\alpha_M) + n\log[A]. \tag{1.44}$$

În baza ecuațiilor (1.43) și (1.44), valoarea K_S se calculează din concentrația de echilibru măsurată a unuia din componenții sării și pH-ul soluției date, cunoscând valorile tabelare Ki și K_j. Măsurând activitatea unuia din ionii precipitatului și utilizând constantele termodinamice de echilibru, obținem

K_S^0. Vom analiza trei situații extreme, care se întâlnesc frecvent în practică, atunci când ecuațiile deduse mai sus se simplifică considerabil.

1. În medii acide hidroliza multor ioni metalici poate fi neglijată, adică $\alpha_M \cong 1$. Atunci ecuațiile de calcul al K_S se simplifică:

$$\log K_S = n\log\left[n[M] + (mk - n)C_M^0\right] - n\log(m\alpha_A) + m\log[M]$$

$$\log K_S = m\log\left[m[A]\alpha_A - (mk - n)C_M^0\right] - m\log n + n\log[A]$$

2. În medii alcaline, de obicei, anionul este deprotonat complet și $\alpha_M \cong 1$. Astfel,

$$\log K_S = n\log\left[n[M]\alpha_M + (mk - n)C_M^0\right] - n\log m + m\log[M]$$

$$\log K_S = m\log\left[m[A] - (mk - n)C_M^0\right] - m\log(n\alpha_M) + n\log[A]$$

3. În lipsa unor reacții secundare (1.35) și (1.36), obținem:

$$\log K_S = n\log\left[n[M] + (mk - n)C_M^0\right] - n\log m + m\log[M]$$

$$\log K_S = m\log\left[m[A] - (mk - n)C_M^0\right] - m\log n + n\log[A]$$

Dacă concentrațiile inițiale ale componenților precipitatului sunt luate în raport stoichiometric, adică $nC_M^0 = mC_A^0$, atunci $k = n / m$ și obținem relații deja cunoscute (Kekedy, 1982):

$$K_S = \left(\frac{n}{m}\right)^n [M]^{m+n}, \qquad K_S = \left(\frac{m}{n}\right)^m [A]^{m+n},$$

care corespund condiției $m[A] = n[M]$. Vom menționa că relațiile deduse pot fi utilizate la calculul constantelor K_i (K_j) pentru valorile cunoscute K_S și K_j (K_i) după metodele acceptate (Martell & Motekaitis, 1992).

În condițiile derulării reacțiilor secundare (1.35) și (1.36) se poate formula o ecuație suplimentară a *BM*:

$$\begin{aligned} C_H^0 &= [H] - [OH] + \sum_{j=1} j[H_jA] - \sum_{i=1} i[M(OH)_i = [H] - [OH] + \\ &+ [A]\sum_{j=1} jK_j[H]^j - [M]\sum_{i=1} iK_i[H]^{-i} \end{aligned} \qquad (1.45)$$

De aici, pentru concentrația de echilibru a anionului obținem următoarea expresie:

$$[A]=\frac{1}{\sum_{j=1} jK_j[H]^j}\left(C_H^0-[H]+[OH]+[M]\sum_{i=1} iK_i[H]^{-i}\right). \qquad (1.46)$$

Pe de altă parte, din ecuația (1.42), avem:

$$[A]=\frac{1}{m\alpha_M}\left((mk-n)C_M^0+n[M]^m\right). \qquad (1.47)$$

În urma comparației ecuațiilor (1.46) și (1.47), după unele transformări, obținem:

$$[M]=\frac{(mk-n)C_M^0\sum_{j=1} jK_j[H]^j-m\alpha_M\left(C_H^0-[H]+[OH]\right)}{m\alpha_M\sum_{i=1} iK_i[H]^{-i}-n\alpha_M\sum jK_j[H]^j}. \qquad (1.48)$$

Prin urmare, calculând $[M]$ în conformitate cu ecuația (1.48) și apoi $[A]$ din ecuația (1.47), obținem:

$$K_S = [M]^m[A]^n.$$

Această metodă permite calculul K_S numai din valoarea $pH=-\log a_{H^+}=-\log[H^+]f_H$. Vom examina două situații extreme posibile:

1. În absența reacțiilor de protonare ($\alpha_A \cong 1$):

$$[M]=\frac{[H]-C_H^0-[OH]}{\sum_{i=1} iK_i[H]^{-i}}, \qquad [A]=\frac{1}{m}\left[(mk-n)C_M^0+n[M]\alpha_M\right]. \qquad (1.49)$$

2. Dacă ionul metalic nu este supus hidrolizei, atunci:

$$[M]=\frac{[H]-C_H^0-[OH]}{\sum_{i=1} iK_i[H]^{-i}}, \qquad [A]=\frac{1}{m}\left[(mk-n)C_M^0+n[M]\alpha_M\right]. \qquad (1.50)$$

Vom menționa aici că ecuațiile (1.48)-(1.50) sunt valabile numai în cazul decurgerii cel puțin a uneia dintre reacțiile secundare (1.35) sau (1.36). Metoda elaborată a fost aplicată cu succes pentru determinarea K_S al unei serii de săruri.

În calitate de exemplu de utilizare a ecuațiilor obținute pentru calculul K_S vom examina sistemul „$La(NO_3)_3$ – H_3PO_4 – H_2O”. Datele experimentale și rezultatele calculului obținute de *Petushkova S.M.* (Petushkova, 1964), dar și

rezultatele calculelor noastre sunt prezentate în Tabelul 1.6. Produsul de solubilitate a $LaPO_{4(S)}$ s-a calculat după ecuațiile (1.43) și (1.44), care în acest caz au forma:

$$\log K_S = \log\left[C_{La}^r + (k-1)C_{La}^0\right] - \log(\alpha_{PO_4}) + \log C_{La}^r, \quad (A)$$

$$\log K_S = \log\left[C_{PO_4}^r - (k-1)C_{La}^0\right] - \log(\alpha_{La}) + \log C_{PO_4}^r \quad (B)$$

unde

$$\alpha_{PO_4} = 1 + K_{HPO_4}[H] + K_{H_2PO_4}[H]^2 + K_{H_3PO_4}[H]^3.$$

În domeniul examinat al pH-ului:

$$C_{La}^r = [La^{3+}] \quad (\alpha_{La} = 1).$$

Pentru rectificare, la non-idealitatea sistemului au fost utilizate ecuațiile dependenței constantelor de disociere a H_3PO_4 de forța ionică I ($I \leq 4$) (Beresnev, 1992):

$$pK_1^D = pK_1^{D(0)} - \frac{I^{1/2}}{1+\alpha_1 I^{1/2}} + B_1 I$$

$$pK_2^D = pK_2^{D(0)} - \frac{2I^{1/2}}{1+\alpha_2 I^{1/2}} + B_2 I$$

$$pK_3^D = pK_3^{D(0)} - \frac{3I^{1/2}}{1+\alpha_3 I^{1/2}} + B_3 I.$$

Aici $pK_1^{D(0)} = 2.172$; $pK_2^{D(0)} = 7.211$; $pK_3^{D(0)} = 12.360$.

S-au utilizat următorii coeficienți empirici: α_1 = 0.926, B_1 = 0.1560; α_2 = 1.181, B_2 = 0.1591; α_3 = 1.268, B_3 = 0.1835. Folosind aceste ecuații, s-au calculat constantele de formare a speciilor pentru diferite valori ale forței ionice, ținându-se cont de faptul, că:

$$\log K_{HPO_4} = pK_3^D; \quad \log K_{H_2PO_4} = pK_3^D + pK_2^D; \quad \log K_{H_3PO_4} = pK_3^D + pK_2^D + pK_1^D.$$

Produsul de activitate K_S^0 s-a calculat după ecuația lui *Davies:*

$$\log K_S^0 = \log K_S - (m+n)(z_M Z_A) A_D \left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 0.3I \right) \quad (C)$$

Aici A_D = 0.5091, m = n = 1, Z_M = Z_A = 1, Z_M = 3 și Z_A = *3*. și $z_A = 3$.

Rezultatele calculului K_S și K_S^0 obținute de autorul (Petushkova, 1964) și calculele noastre sunt prezentate în Tabelul 1.7. Compararea valorilor K_S^0 din datele (C_{La}^r, pH) și $(C_{PO_4}^r, pH)$, dar și ecuația (1.42) permite de a aprecia exactitatea ultimelor rezultate. Astfel, pentru n = 0.90 valorile măsurate $C_{PO_4}^r$ sunt în mod clar, diminuate. Aceste rezultate corelează satisfăcător cu datele prezentate de Petushkova (1964), ținând cont de faptul că în lucrarea citată nu se cunoaștea metoda de elucidare a non-idealității sistemului.

În opinia autorilor, pentru calculul K_S, în locul setului de date (C_{La}^r, pH) ori $(C_{PO_4}^r, pH)$ urmează să se acorde preferință datelor $(C_{La}^r, C_{PO_4}^r, pH)$ în funcție de exactitatea și doza de încredere a metodei de măsurare a C_i^r. În afară de aceasta, pentru condițiile examinate este mai recomandabil de a utiliza datele (C_{La}^r, pH), întrucât anionul PO_4^{3-} participă în reacțiile de complexare (1.35).

Prin urmare, ecuațiile obținute permit calcularea K_S din datele experimentale (C_{La}^r, pH) și $(C_{PO_4}^r, pH)$ pentru precipitatul cu o compoziție cunoscută, cu condiția cunoașterii constantelor de stabilitate ale speciilor complexe formate. În cazul formării (predominării) uneia dintre speciile complexe se poate calcula ușor constanta sa de formare în baza cunoașterii valorii K_S și a datelor experimentale obținute cu ajutorul metodei CR.

În scopul verificării utilității ecuațiilor (1.48) și (1.50) pentru calculul K_S, a fost studiat sistemul „$GdCl_3 - H_3PO_4 - H_2O$”. Datele experimentale și rezultatele calculului din lucrarea (Vasilieva, 1965), dar și rezultatele noastre sunt prezentate în Tabelul 1.8. Ecuațiile (1.50) în acest caz au forma (în domeniul pH-ului 1.5 – 2.0 ionii de hidroxil pot fi neglijați, deci $[OH] \cong 0$):

$$[Gd^{3+}] = \frac{(3kC_{Gd}^0 - [H])\alpha_{PO_4}}{K_1[H] + K_2[H]^2 + 3K_3[H]^3} - (k-1)C_{Gd}^0,$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{(k-1)C_{Gd}^0 + [Gd^{3+}]}{\alpha_{PO_4}}.$$

După cum se poate observa, rezultatele calculului K_S doar în baza valorilor măsurate a pH-ului soluției saturate coincid practic cu rezultatele calculului în baza C_{Gd}^{r} și $C_{PO_4}^{r}$.

În încheiere, vom menționa că metoda de calcul al K_S propusă are o serie de avantaje în comparație cu cele utilizate tradițional. În primul rând, în locul concentrațiilor reziduale ale componenților sării, în ecuațiile deduse se utilizează doar valoarea pH-ului soluției saturate. Astfel, se reduce numărul de variabile independente, care sunt necesare pentru determinarea pe cale experimentală. Totodată, metoda potențiometrică, utilizată pentru determinarea pH-ului este suficient de exactă, simplă și universală, și nu necesită folosirea unor electrozi ion-selectivi. În același timp, C_i^r se determină, de regulă, prin metode chimice, care cedează în majoritatea cazurilor din mai multe considerente în comparație cu metoda potențiometrică. În al doilea rând, valoarea K_S calculată aici are un caracter termodinamic. Aceasta este obținută nu prin extrapolarea la forța ionică egală cu zero, dar în baza constantelor termodinamice și $pH = -\log a_{H^+}$.

Tehnica experimentală trebuie să fie adecvată ecuațiilor aplicate. Din aceste motive vom atrage atenția asupra necesității de respectare a unei exactități și acuratețe sporite în procesul de preparare a soluțiilor inițiale, întrucât în formulele de calcul figurează concentrațiile inițiale ale componenților precipitatului.

Vom menționa că metoda de determinare a *Ks* propusă poate fi extinsă pentru sisteme de orice grad de complexitate, care conțin agenți de complexare suplimentari.

Tabelul 1.6. Rezultatele analizei sistemului „*$La(NO_3)_3 – H_3PO_4 – H_2O$*”.
t = 25 °C, $C_{La}^{0} = 0.025$ *mol/L (Petushkova, 1964)*

k	C_{La}^{0}, **mol/L**	$C_{PO_4}^{0}$, **mol/L**	**pH**
0.50	0.0128	0.00118	1.95
0.90	0.0070	0.005	1.80
1.00	0.00592	0.00636	1.70
1.25	0.00265	0.00896	1.67
1.50	0.00214	0.0139	1.65
2.00	0.00132	0.0255	1.65
2.50	0.000636	0.0380	1.65

Tabelul 1.7. Rezultatele calculului K_S^0 al sistemului

„La(NO₃)₃ – H₃PO₄ – H₂O”. t = 25 °C, $C_{La}^0 = 0.025$ *mol/L*

k	***I***	**pK$_S$ (Krestov, 1982)**	***pK$_S$***	***pK$_S$*****	pK_S^0 **(Krestov, 1982)**	pK_S^{0*}	pK_S^{0**}
0.50	0.102	19.92	19.32	19.65	21.91	21.26	21.59
0.90	0.079	20.03	19.62	18.50	21.86	21.41	20.29
1.00	0.077	20.29	20.07	20.01	22.10	21.85	21.79
1.25	0.064	20.63	20.40	20.38	22.34	22.07	22.05
1.50	0.063	20.60	20.33	20.54	22.28	22.00	22.21
2.00	0.061	20.55	20.30	20.73	22.22	21.95	22.38
2.50	0.058	20.77	20.47	20.58	22.33	22.09	22.22

*Calculul după ecuația (A).
**Calculul după ecuația (B).

Tabelul 1.8. Rezultatele analizei și calculului K_S^0 al sistemului

„GdCl₃ – H₃PO₄ – H₂O”. t = 25 °C, $C_{Gd}^0 = 0.025$ *mol/L* $(C_H^0 = 3C_{PO_4}^0 = 3kC_{Gd}^0)$

k	***Analiza***			***Rezultatele calculului***	
	pH	C_{Gd}^r **, mol/L**	$C_{PO_4}^r$ **, mol/L**	**pK$_S$ (calculele Vasilieva, 1965)**	**pK$_S$ (calculele noastre)**
0.50	1.91	0.0147	0.00107	19.97	19.88
1.00	1.60	0.0064	0.0062	20.51	20.54
1.50	1.54	0.0033	0.0154	20.62	20.50
2.00	1.50	0.0022	0.0272	20.67	20.48
2.50	1.50	0.0017	0.0390	20.64	20.34

1.4. Metode de calcul al produsului de solubilitate a sărurilor acide și bazice puțin solubile

În paragraful precedent au fost prezentate ecuațiile de legătură reciprocă între concentrațiile reziduale (**CR**) ale ionilor precipitatelor unor săruri medii binare puțin solubile. Tot acolo s-a arătat că relațiile obținute pot fi utilizate pentru calculul unei serii de caracteristice ale sistemelor eterogene, cum sunt solubilitatea, concentrațiile reziduale și cele de echilibru ale componenților fazei solide în baza doar a valorilor pH-ului soluțiilor saturate. Este evident că în cazul unor săruri

bazice și acide puțin solubile astfel de ecuații devin mai complicate, întrucât numărul de componenți în precipitat crește.

Procesul de precipitare – dizolvare a unei sări acide puțin solubile cu compoziția cunoscută $M_mH_xA_{y(S)}$ în soluția apoasă saturată poate fi prezentat prin ecuațiile:

$$M_mH_xA_{y(S)} = mM + xH + yA, \quad K_S^H = [M]^m[H]^x[A]^y, \tag{1.51}$$

$$M + iH_2O = M(OH)_i^{m-i} + iH^+, \quad K_i = [M(OH)_i][H]^i/[M] \tag{1.52}$$

$$A + jH = H_jA, \quad K_j = \frac{[H_jA]}{[H]^j[A]}. \tag{1.53}$$

Ultimele două ecuații iau în considerație reacțiile secundare ale componenților precipitatului. Pentru simplificare, sarcinile se omit. Alături de ecuațiile reacțiilor sunt scrise expresiile pentru constantele de echilibru respective. Condițiile bilanțului de masă (**BM**) în termenii cantității de substanță *m* (în moli) pentru sistemele (1.51)-(1.53) se prezintă astfel:

$$m_M^0 = \Delta m_M + m_M^r, \quad m_A^0 = \Delta m_A + m_A^r, \quad m_H^0 = \Delta m_H + m_H^r, \tag{1.54}$$

unde $m_i^0, \Delta m_i, m_i^r$ semnifică cantitatea ionului în precipitat, în volumul amestecului și în volumul fazei lichide a amestecului (în soluție), respectiv. Din condiția stoichiometriei precipitatului $M_mH_xA_{y(S)}$, urmează că:

$$y\Delta m_M = m\Delta m_A, \qquad x\Delta m_M = m\Delta m_H, \qquad y\Delta m_H = x\Delta m_A. \tag{1.55}$$

Vom nota raportul cantităților inițiale ale ionilor în amestec prin:

$$m_A^0 / m_M^0 = n \qquad \text{și} \qquad m_H^0 / m_M^0 = q \tag{1.56}$$

Dacă în soluție se formează două sau mai multe faze solide, din cauza mixării câtorva substanțe individuale în raporturi diferite obținem un precipitat cu compoziția variabilă și ecuația (1.55) nu mai este aplicabilă. În baza metodei descrise mai sus, în urma combinațiilor liniare ale relațiilor (1.55) obținem ecuații, în care sunt excluși termenii Δm_i:

$$\left(n - \frac{y}{m}\right)m_M^o = m_A^r - \frac{y}{m}m_M^r,$$

$$\left(q-\frac{x}{m}\right)m_M^0 = m_H^r - \frac{x}{m}m_M^r, \qquad (1.57)$$

$$\left(q-\frac{nx}{y}\right)m_M^0 = m_H^r - \frac{x}{y}m_A^r.$$

Împărțind (1.57) la volumul fazei lichide (soluției), trecem la concentrații:

$$\left(n-\frac{y}{m}\right)C_M^0 = C_A^r - \frac{y}{m}C_M^r,$$

$$\left(q-\frac{x}{m}\right)C_M^0 = C_H^0 - \frac{x}{m}C_M^r, \qquad (1.58)$$

$$\left(q-\frac{nx}{y}\right)C_M^0 = C_H^r - \frac{x}{y}C_A^r.$$

Ulterior, vom exprima concentrațiile reziduale ale componenților prin concentrațiile de echilibru și constantele de echilibru ale reacțiilor (1.52)-(1.53):

$$C_M^r = \sum_{i=0}[M(OH)_i] = [M]\left(1+\sum_{i=1}K_i[H]^{-i}\right) = [M]\alpha_M, \qquad (1.59)$$

$$C_A = \sum_{j=0}[H_jA] = [A]\left(1+\sum_{j=1}K_j[H]^j\right) = [A]\alpha_A. \qquad (1.60)$$

$$\begin{aligned} C_H^0 &= [H]-[OH]+\sum_{j=1}j[H_jA]-\sum_{i=1}i[M(OH)_i] = [H]-[OH]+ \\ &+[A]\sum_{j=1}jK_j[H]^j - [M]\sum_{i=1}iK_i[H]^{-i} \end{aligned} \qquad (1.61)$$

În ultima ecuație produsul ionic al apei a fost exprimat prin formula:

$$K_w = [H][OH].$$

În baza relațiilor (1.58), după o serie de transformări și ținând cont de (1.59)-(1.61), determinăm ecuațiile de calcul ale concentrațiilor de echilibru ale cationului și anionului:

$$[M]=\frac{\left(C_M^0(q-x/m)+[OH]-[H]\right)\alpha_A+C_M^0(y/m-n)\sum_{j=1}jK_j[H]^j}{\frac{y}{m}\sum_{j=1}jK_j[H]^j-\alpha_A\sum_{i=1}iK_i[H]^{-i}-\frac{x}{m}\alpha_M\alpha_A}, \qquad (1.62)$$

$$[A]=\frac{\left(n-\frac{y}{m}\right)C_M^0+\frac{y}{m}[M]\alpha_M}{\alpha_M}. \qquad (1.63)$$

După cum se poate observa, ecuațiile (1.62)-(1.63) permit calculul concentrațiilor de echilibru ale ionilor precipitatului numai în baza valorilor experimentale ale pH-ului soluției saturate a sării. În absența reacțiilor secundare aceste ecuații se simplifică considerabil:

$$[M]=\frac{m}{x}\left[C_M^0\left(\frac{x}{m}-q\right)+[H]-[OH\right], \qquad [A]=\left(n-\frac{y}{m}\right)C_M^o+\frac{y}{m}[M]. \qquad (1.64)$$

Cunoscând valorile [*M*] și [*A*], se poate calcula produsul de solubilitate al sării bazice după ecuația (1.51). Concentrațiile reziduale ale cationului și anionului se calculează din ecuațiile (1.59) și (1.60). Ulterior, se poate determina gradul de precipitare a sării din ecuația:

$$\gamma=\frac{C_M^0-C_M^r}{C_M^0}=\frac{\Delta C_M}{C_M^0}.$$

În continuare vom prezenta rezultatele și analiza lor în cazul formării unei sări bazice puțin solubile $M_m(OH)_xA_{y(S)}$ conform schemei:

$$M_m(OH)_xA_{y(S)}=mM+xH_2O+yA, \qquad K_S^{OH}=[M]^m[H]^{-x}[A]^y,$$

ținând cont de reacțiile (1.52)-(1.53). Condițiile *BM* după cation și anion rămân aceleași (ecuațiile (1.54)). În cazul excesului ionilor de hidroxil se poate scrie (Beresnev, 1992; Povar, 1996):

$$m_{OH}^0=\Delta m_{OH}+m_{OH}^r.$$

Luând în considerație relațiile „stoichiometrice” $x\Delta m_M = m\Delta m_{OH}$, $y\Delta m_{OH} = x\Delta m_A$, după o serie de transformări similare cazului precedent, obținem în termeni de concentrații:

$$(mn-y)C_M^0 = mC_A^r - yC_M^r,$$

$$(km-x)C_M^0 = mC_{OH}^r - xC_M^r, \qquad (1.65)$$

$$(ky-nx)C_M^0 = yC_{OH}^r - xC_A^0,$$

unde

$$k = \frac{m_{OH}^0}{m_M^0}.$$

În lipsa reacțiilor secundare (1.52)-(1.53) avem:

$$C_{OH}^r = [OH] - [H],$$

$$C_M^r = \frac{m}{x} C_{OH}^r - \left(\frac{km}{x} - 1\right) C_M^0, \qquad (1.66)$$

$$C_A^r = \frac{y}{x} C_{OH}^r - \left(\frac{ky}{x} - n\right) C_M^r.$$

Pentru ilustrarea aplicabilității practice a ecuațiilor deduse vom examina două sisteme concrete.

Sistemul „Y(NO₃)₃ – H₄L – H₂O”, unde L^{4-} este anionul acidului aminobenziliden-difosfonic. În urma cercetării acestui sistem autorii (Tereshin et al., 1977) au depistat formarea unui precipitat cu compoziția variabilă, în care raportul ligand**:**ytriu în domeniile valorilor n de la 0.5 până la 1.0 este egal cu 1, dar cu creșterea valorii lui n până la 3.4 se mărește până la valoarea 3.35.

Pentru $n = C_L^0 / mC_y^0 = 1$, $C_y^0 = 0.01$ mol/L, valoarea măsurată a $[H^+]$ în soluția saturată la temperatura camerei este egală cu $2.94 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Pentru valoarea dată a $[H^+]$, $\alpha_Y = 1$, iar α_L s-a calculat după ecuația:

$$\alpha_L = 1 + \sum_{j=1} K_j [H]^j,$$

Aici $\log K_1 = 10.29$, $\log K_2 = 18.46$, $\log K_3 = 23.75$, $\log K_4 = 25.35$ (Dyatlova et al., 1969). Dacă $n = 0$, atunci $q = 4 \cdot n = 4$ și ecuațiile (1.62)-(1.63) iau forma:

$$[Y]=\frac{\left(3C_Y^0-[H]\right)\alpha_L}{K_2[H]^2+2K_3[H]^3+3K_4[H]^4-1},\quad [L]=\frac{[Y]}{\alpha_L}.$$

Atunci produsul de solubilitate pentru reacția:

$$YHL_{(S)} = Y^{3+} + H^+ + L^{-4}$$

este egal cu:

$$K_S=[Y][H][L]=\alpha_L[H]\frac{\left(3C_y^0-[H]\right)^2}{K_2[H]^2+2K_3[H]^3+3K_4[H]^4}=5.29\cdot 10^{-29}.$$

Valoarea obținută coincide practic cu valoarea geometrică pK_S = - logK_S = 28.3, calculată de către (Tereshin et al., 1977) în baza C_Y^r și C_L^r.

Sistemul "$CeCl_3$ – NaOH – H_2O"

Autorii (Tananaev & Bokmelder, 1960) au demonstrat că la interacțiunea clorurii de ceriu (III) cu hidroxidul de sodiu se obține sarea bazică $Ce(OH)_2Cl$, care la interacțiunea ulterioară cu baza alcalină se transformă în hidroxid. Datele obținute în baza metodei concentrațiilor reziduale sunt prezentate în tabelele 1.9 și 1.10. S-a constatat că la $k=C_{OH}^0/C_{Ce}^0=2.5$ toată cantitatea de ioni de Ce^{3+} se află în precipitat sub formă de sare bazică. În intervalul 2.5 < k < 3.0 precipitatul prezintă un amestec de sare bazică și hidroxid. În aceleași tabele sunt incluse rezultatele calculelor concentrațiilor reziduale C_{Ce}^r și C_{Cl}^r în baza ecuațiilor (1.66) care au forma $(n=C_{Cl}^0/C_{Ce}^0=3)$:

$$C_{Ce}^r=\frac{1}{n_S^{OH}}\left(K_w[H]^{-1}-[H]-(k-n_S^{OH})C_{Ce}^0,\right)$$

$$C_{Cl}^r=\frac{n_S^{Cl}}{n_S^{OH}}\left(K_w[H]^{-1}-[H]\right)-\left(k\frac{n_S^{Cl}}{n_S^{OH}}-3\right)C_{Ce}^0.$$

Aici $n_S^{OH}=\Delta C_{OH}/\Delta C_{Ce}$ și $n_S^{Cl}=\Delta C_{Cl}/\Delta C_{Ce}$. Atunci când $k=2.5,\quad n_S^{OH}=x/m=5/2=2.5$ și $n_S^{Cl}=y/m\cong 1/2=0.5,$ ceea ce corespunde sării bazice $Ce(OH)_2Cl$. După cum se poate observa, în intervalul k = 1.25 ÷ 2.75 rezultatele calculelor corelează cu valorile măsurate ale concentrațiilor reziduale ale ionilor precipitatului. Unele devieri ale valorilor calculate C_{Cl}^r de la cele

experimentale la $k > 2.75$ sunt condiționate de neglijarea procesului de hidroliză a Ce^{3+} în mediul bazic (Fishtik et al., 1986).

Tabelul 1.9. Rezultatele analizei și calculului concentrațiilor reziduale în sistemul „$CeCl_3 - NaOH - H_2O$”. $C_{Ce}^0 = 0.025M$, $C_{Cl}^0 = 0.075M$, $t = 25^0C$

Analiza și calculul autorilor (Tereshin et al., 1977)					Calculele noastre
k	**pH-ul**	$C_{Ce}^r \cdot 10^2, M$	$\Delta C_{Ce}^* \cdot 10^2, M$	$C_{Ce}^* \cdot 10^2, M$	$C_{Ce}^r \cdot 10^2, M$
0.25	4.5	2.29	0.21	0.625	2.29
0.5	4.5	2.08	0.42	1.25	2.08
0.75	4.5	1.92	0.63	1.875	1.87
1.0	4.5	1.65	0.85	2.5	1.65
1.25	4.5	1.41	1.09	3.125	1.41
1.5	4.6	1.07	1.43	3.75	1.07
1.75	4.7	0.85	1.65	4.375	0.84
2.0	4.75	0.58	1.92	5.0	0.58
2.25	4.8	0.26	2.24	5.625	0.25

Tabelul 1.10. Rezultatele analizei și calculului concentrației reziduale a ionului de clorură în sistemul „$CeCl_3 - NaOH - H_2O$”.
$C_{Ce}^0 = 0.025M$, $C_{Cl}^0 = 0.075M$, $t = 25^0C$

Analiza și calculul autorilor (Tananaev & Bokmelder, 1960)					Calculele noastre
k	**pH**	$C_{Cl}^r \cdot 10^2, M$	$\Delta C_{Cl}^* \cdot 10^2, M$	$\Delta C_{OH}^* \cdot 10^2, M$	$C_{Cl}^r \cdot 10^2, M$
1.25	4.5	7.4	0.1	3.125	7.40
1.5	4.6	7.2	0.3	3.75	7.20
1.75	4.7	7.01	0.49	4.375	7.01
2.0	4.75	6.9	0.6	5.0	6.90
2.25	4.8	6.65	0.85	5.625	6.65
2.5	5.3	6.45	1.05	6.25	6.45
2.75	6.8	7.02	0.48	6.83	7.02
3.0	11.0	7.21	0.29	7.12	7.19
3.5	11.3	7.29	0.21	7.3	7.25
4.0	11.4	7.37	0.13	7.4	7.33

1.5. Metode de determinare a constantelor de echilibru în sistemul „Complexonat puțin solubil – soluție saturată”

Necesitatea și actualitatea metodei discutate în prezentul paragraf sunt determinate, în fond, de două cauze. În primul rând, solubilitatea complexonaților se caracterizează prin particularități specifice din cauza capacității înalte de

complexare a ligandului, precum și de proprietățile individuale ale ligandului (Dyatlova et al., 1988). Pe de altă parte, cunoașterea constantelor de echilibru care caracterizează stabilitatea complexonaților în sistemul *„faza solidă – soluție”* este necesară pentru utilizarea lor eficientă, cât și pentru pronosticarea schemelor optime de sinteză dirijată a unor noi chelați cu proprietăți determinate apriori.

Cercetări sistematice a solubilității compușilor coordinativi cu participarea complexonilor practic lipsesc (Dyatlova et al., 1988). Totodată, în unele lucrări privind solubilitatea complexonaților lipsesc informații importante, vizând compoziția fazei solide, pH-ul soluției saturate și foarte rar sunt prezentate diagramele echilibrelor fazice (Butler, 2019; Povar, 1997). Analizând solubilitatea complexonaților, autorii (Dyatlova et al., 1988) au stabilit următoarea legitate: în cazul liganzilor polidentați capabili să satureze complet sfera de coordinare a cationilor, cum sunt anionii *Edta* sau alții de același tip solubilitatea complexonaților medii, de regulă, este înaltă. Pentru acești complexoni este caracteristică formarea unor complexonați protonați puțin solubili (tipul I) cu compoziția $M_l^{'}M_xH_yL_{z(S)}$ (Tereshin & Kharitonova, 1974; Tereshin et al, 1977; Tereshin & Kuznetsova, 1979; Janjic et al., 1979; Yoshitani, 1985) (aici și în continuare cantitatea de apă hidrată în precipitat nu se indică). $M_l^{'}$ este cationul unui metal alcalin, *x=0,1,2,…*, etc. în funcție de sarcinile ionului metalic *M* și ale ligandului *L*. De exemplu, conform datelor (Janjic et al., 1979) solubilitatea $KH_3[MEdta]_{2(S)}$ la pH=3.5 și 25^0C constituie doar aproximativ 0.01 mol/L. Pe de altă parte, complexonii pot forma complexonați puțin solubili cu compoziția $M_l^{'}ML_{(S)}$ (complexonați de tipul II) (Skoryk et al., 1967a; Skoryk et al., 1967b).

În lucrarea de față se propune o nouă metodă de determinare a produsului de solubilitate K_S al complexonaților puțin solubili de ambele tipuri, precum și constantele lor de stabilitate, utilizând datele solubilității și măsurările pH-metrice.

De regulă, la studiul echilibrelor eterogene în sistemul *„complexonat puțin solubil (faza solidă) – soluție saturată (faza lichidă)”* se utilizează valorile solubilității precipitatului (*S*) și ale pH-ului soluției saturate (de echilibru) obținute experimental (Kumok et al., 1983). Date experimentale mai complete se obțin prin metoda concentrațiilor reziduale (**CR**) în urma variației raportului concentrațiilor inițiale ale ionului metalic C_M^0 și ligandului C_L^0 în amestecul eterogen (Beresnev, 1992; Tereshin & Kharitonova, 1974; Tereshin et al, 1977; Tereshin & Kuznetsova, 1979). În calitate de date finale ale metodei CR, în afară de valoarea pH-ului, se obțin concentrațiile reziduale ale ambilor componenți ale precipitatului C_M^r și C_L^r, măsurate în soluție după înlăturarea fazei solide, și se precizează prin calcul

valorile concentrației în exces C_H^0 sau C_{OH}^0, cunoscute în procesul de preparare a compoziției inițiale a amestecului $(C_H^0 = -C_{OH}^0)$.

Mai întâi vom examina un sistem eterogen, care în calitate de fază solidă conține un complexonat protonat de tip I, puțin solubil, cu compoziția $M_l^{'}M_xH_yL_{z(S)}$. Vom lua în calcul o serie de echilibre coexistente care se derulează în faza lichidă. În funcție de valoarea pH-ului, în soluția apoasă se pot forma complecși protonați MH_xL, medii ML și hidroxocomplecși micști $M(OH)_xL$. La creșterea raportului *ligand : metal* este posibilă formarea complexonaților cu compoziția ML_2 și ML_3. La general, setul complet de echilibre sus-menționate se descrie prin ecuațiile (pentru simplificare, sarcinile speciilor sunt omise):

$$M_l^{'}M_xH_yL_{z(S)} = lM^{'} + xM + yH + zL, \qquad K_S = [M^{'}]^l[M]^x[H]^y[L]^z \qquad (1.67)$$

$$M + (n-m)H + mH_2O + kL = MH_n(OH)_mL_k$$

$$\beta_{1n(m)k} = [MH_n(OH)_mL_k]/\left([M][H]^{n-m}[L]^k\right) \qquad (1.68)$$

$$M + iH_2O = M(OH)_i^{m-i} + iH^+, \qquad K_i = [M(OH)_i][H]^i/[M] \qquad (1.69)$$

$$L + jH = H_jL, \qquad K_j = \frac{[H_j]}{[H]^j[L]}. \qquad (1.70)$$

Ecuațiile (1.69) și (1.70) iau în considerație și reacțiile posibile de hidroliză a ionului metalic și protonare a anionului complexonului. Pe lângă ecuațiile reacțiilor (1.67)-(1.70) sunt prezentate constantele de echilibru respective. Sistemul de ecuații ale bilanțului de masă în sistemul „*precipitat – soluție*” poate fi formulat astfel (Beresnev, 1992; Janjic et al., 1979; Povar, 1996; Povar, 1997):

$$C_M^0 = C_M^r + x[M_l^{'}M_xH_yL_z]_{(S)}$$

$$C_L^0 = C_L^0 = z[M_l^{'}M_xH_yL_z]_{(S)} \qquad (1.71)$$

$$C_H^0 = C_H^0 + y[M_l^{'}M_xH_yL_z]_{(S)}$$

În ecuațiile (1.71) prin C_i^r sunt notate concentrațiile reziduale ale ionilor și $[M_l^{'}M_xH_yL_z]_{(S)}$ simbolizează numărul molilor de precipitat în 1 L soluție. Vom menționa că relațiile de tipul (1.71) se respectă cu strictețe doar în soluțiile diluate,

când volumul amestecului eterogen practic este egal cu volumul fazei lichide (Beresnev, 1992). În cazul decurgerii reacțiilor (1.68)-(1.70) concentrațiile reziduale se exprimă prin ecuațiile:

$$C_M^r = \sum_{i=0}[M(OH)_i] + \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0}[MH_n(OH)_m L_k] \tag{1.72}$$

$$C_L^r = \sum_{j=0}[H_j L] + \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0} k[MH_n(OH)_m L_k] \tag{1.73}$$

$$\begin{aligned} C_H^r &= [H] - [OH] + \sum_{j=1} j[H_j L] - \sum_{i=1} i[M(OH)_i] + \\ &+ \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0}(n-m)[MH_n(OH)_m L_k] \end{aligned} \tag{1.74}$$

Excluzând termenul $[M_l^{'} M_x H_y L_z]_{(S)}$ din sistemul de ecuații (1.71), obținem:

$$zC_M^0 - xC_L^0 = z\sum_{i=0}[M(OH)_i] - x\sum_{j=0}[H_j L] + \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0}(z-ky)[MH_n(OH)_m L_k] \tag{1.75}$$

$$\begin{aligned} yC_M^0 - xC_H^0 &= z\sum_{i=0}(y+ix)[M(OH)_i - x\sum_{j=0} j[H_j L] - x[H] + x[OH] + \\ &+ \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0}(y - x(n-m))[MH_n(OH)_m L_k] \end{aligned} \tag{1.76}$$

Exprimând concentrațiile de echilibru ale speciilor în ecuațiile (1.72)-(1.76) prin constantele de echilibru (1.68)-(1.70), avem (dacă i=0, atunci K_0 , 1):

$$C_M^r = [M]\alpha_M + \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0}\beta_{\ln(m)k}[M][H]^{n-m}[L]^k \tag{1.77}$$

$$C_L^r = [L]\alpha_L + \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0} k\beta_{\ln(m)k}[M][H]^{n-m}[L]^k \tag{1.78}$$

$$\begin{aligned} C_H^r &= [H] - K_w[H]^{-1} + [L]\varphi_L - [M]\varphi_M + \\ &+ \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0}(n-m)\beta_{\ln(m)k}[M][H]^{n-m}[L]^k \end{aligned} \tag{1.79}$$

$$zC_M^0 - xC_L^0 = z[M]\alpha_M - x[L]\alpha_L + \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0}(z-ky)\beta_{1n(m)k}[M][H]^{n-m}[L]^k \tag{1.80}$$

$$yC_M^0 - xC_H^0 = \sum_{i=0}(y+ix)K_i[M][H]^{-i} - x[H] + x[OH] - x\varphi_L + \\ + \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0}(y - x(n-m))\beta_{\ln(m)k}[M][H]^{n-m}[L]^k \quad (1.81)$$

În aceste ecuații au fost utilizate notațiile (Fishtik& Povar, 1991; Povar, 1996):

$$\alpha_M = \sum_{i=0} K_i[H]^{-i} \qquad \alpha_L = \sum_{j=0} K_j[H]^j$$

$$\varphi_M = \sum_{i=1} iK_i[H]^{-i} \qquad \varphi_L = \sum_{j=1} jK_j[H]^j.$$

Dacă se măsoară solubilitatea S a complexonatului $[M_l^{'}M_xH_yL_z]_{(S)}$ în funcție de pH, prin urmare și C_H^0, atunci $zC_M^0 = xC_L^0 = const$, $C_M^r = xS$ și $C_L^r = zS$. De remarcat, că $pH = -\log a_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+}$, unde γ_{H^+} este coeficientul de activitate al protonului. Reieșind din datele *S(pH)*, cu condiția că sunt cunoscute constantele de echilibru ale reacțiilor (1.68)-(1.70) și rezolvând sistemul din două ecuații (1.77)-(1.78) cu necunoscutele [*M*] și [*L*], se determină produsul de solubilitate al complexonatului puțin solubil. La măsurarea solubilității în apă, pentru calcul este necesar de luat în considerație și ecuația (1.79), întrucât în acest caz $C_H^r = yS$. Astfel obținem un sistem de ecuații (1.77)-(1.79) cu ajutorul căruia se poate calcula constanta de stabilitate β a unuia dintre complexonații aflați în soluție. Totuși valoarea lui β obținută în baza măsurărilor *S(pH)* are doar un caracter orientativ.

Vom admite că în calitate de date experimentale obținute prin metoda CR avem concentrațiile inițiale ale componenților fazei solide în amestecul eterogen C_i^0, concentrațiile lor reziduale în soluție C_i^r și pH-ul mediului. La variația raportului între C_M^0 și C_L^0 între solubilitatea S și concentrațiile reziduale C_i^r există o legătură evidentă. Dacă $C_M^0 < C_L^0$, atunci $C_L^r > zS$. Și invers, dacă $C_M^0 > C_L^0$, atunci $C_M^r > xS$, $C_L^r = zS$. În cazul unui set complet de date C_i^0, C_i^r și pH pot fi utilizate ecuațiile (1.77)-(1.81), dintre care trei sunt independente. În baza sistemului de ecuații (1.80)-(1.81) și valorilor constantelor tabelare ale reacțiilor (1.68)-(1.70) se calculează concentrațiile de echilibru ale ionului metalic și ale complexonului, și ulterior din relația (1.67) se obține mărimea K_S. Astfel, produsul de solubilitate se poate determina numai în baza valorilor pH-ului soluției saturate și a compoziției inițiale a amestecului preparat. Dintr-un sistem compus din oricare

trei ecuații independente, cum sunt {(1.77), (1.80), (1.81)} sau {(1.77), (1.78), (1.81)} se poate calcula constanta de stabilitate a uneia dintre speciile solubile ale complexonatului. În acest scop este necesar de măsurat suplimentar concentrația reziduală a unuia dintre componenții fazei solide sau solubilitatea sa.

Vom examina acum cazul formării unui complexonat mediu puțin solubil (de tipul II) de compoziția $M'_xML_{(S)}$:

$$M'_xML_{(S)} = xM' + M + L, \qquad K_S = [M']^x[M][L] \tag{1.82}$$

Vom ține cont de setul de reacții (1.68)-(1.70) care se derulează în soluție. Ecuațiile bilanțului de masă (1.77)-(1.79) (aici $(C_H^0 = C_H^r)$) se completează cu relațiile:

$$C_M^0 = C_M^r + [M_xML]_{(S)}, \qquad C_L^0 = C_L^r + [M_xML]_{(S)}.$$

Scăzând prima ecuație din cea de-a doua, obținem:

$$C_L^0 - C_M^0 = [L]\alpha_L - [M]\alpha_M + \sum_{n=1}\sum_{m=0}\sum_{k=0}(k-1)\beta_{\ln(m)k}[M][H]^{n-m}[L]^k. \tag{1.83}$$

Ca și în cazul precedent, cunoscând compoziția amestecului (C_i^0) și valorile pH-ului soluției saturate, în baza ecuațiilor (1.79) și (1.82) și a valorilor tabelare ale constantelor reacțiilor (1.68) și (1.70), se poate calcula K_S (1.82). Dacă se măsoară suplimentar solubilitatea precipitatului sau concentrația ionului metalic ori ligandului, atunci în baza sistemului din trei ecuații independente (1.77) sau (1.78), (1.79), (1.83) se determină constanta de stabilitate a unei anumite specii solubile a complexonului.

Pentru ilustrarea aplicabilității metodei de determinare a constantelor de echilibru elaborate, vom analiza două tipuri de sisteme *„Complexonat puțin solubil – soluție saturată”*.

Tipul I. Complexonații $YH_2L_{(S)}$ (L^{5-} oxietilidendifosfonat – $OEdtaMH_2L_{(S)}$, sistemul A) și $YH_2A_{(S)}$, unde *A^{5-} glicină-bis-metilfosfonat – GF, sistemul B)*

Datele experimentale cunoscute din literatură pentru aceste sisteme (Tereshin & Kharitonova, 1974; Tereshin et al., 1974) sunt prezentate în Tabelul 1.11. Ambii liganzi constituie anioni ai acidului penta-bazic. Constantele de protonare ale liganzilor sunt luate din lucrările (Kabachnik et al., 1967; Westerback et al., 1965). Concentrația de echilibru a ionului de hidrogen a fost calculată de către autorii

(Tereshin & Kharitonova, 1974; Tereshin et al., 1974), utilizând coeficientul de activitate determinat după ecuația lui *Davies* (Kumok, 1983). Compoziția ambelor precipitate corespunde formulei $MH_2L_{(S)}$. Experimentele au fost efectuate într-un mediu puternic acid, în care hidroliza ionului de ytriu nu are loc (α_Y = 1). În lucrările (Tereshin & Kharitonova, 1974; Tereshin et al., 1974; Tereshin et al., 1979) s-a demonstrat că în condițiile vizate reacțiile de complexare ale ytriului cu complexonii în soluție nu au loc. În conformitate cu datele autorilor, $nC_M^0 = C_L^0$, $C_H^0 = 5C_L^0 = 5nC_M^0$. În aceste sisteme ecuațiile bilanțului de masă au forma:

$$C_M^0 - C_L^0 = [M] - [L]\alpha_L, \qquad 2C_M^0 - C_H^0 = 2[M] - [H] - [L]\varphi_L, \qquad (1.84)$$

unde:

$$\alpha_L = 1 + \sum_{j=1}^{5} K_j [H]^j, \qquad \varphi_L = 1 + \sum_{j=0}^{5} jK_j [H]^j.$$

Din ecuația (1.84) rezultă că:

$$[M] = [L]\alpha_L + C_M^0 (1-n) \qquad (1.85)$$

și

$$[L] = \frac{[H] - 3nC_M^0}{2 + K_1[H] - K_3[H]^3 - 2K_4[H]^4 - 3K_5[H]^5}. \qquad (1.86)$$

Determinând [*M*] și [*L*] din relațiile (1.85) și (1.86), calculăm K_S cu ajutorul ecuației:

$$MH_2L_{(S)} = M + 2H + L, \qquad K_S = [M][H]^2[L].$$

După cum se observă din Tabelul 1.11, rezultatele calculului K_S efectuat de noi practic coincid cu valorile produselor de solubilitate determinate de către (Tereshin & Kharitonova, 1974; Tereshin et al., 1974) în baza concentrațiilor reziduale ale ionilor de ytriu și ligandului. Totodată, calculele noastre au confirmat supoziția că în condițiile date în soluție nu se formează complecși cu compoziția YH_iL.

Tipul II. Complexonatul $LaL_{(S)}$ (L^{3-} nitriltriacetat)

În lucrarea (Skoryk et al., 1967a) s-a studiat solubilitatea sării $LaL \cdot nH_2O_{(S)}$ în funcție de pH-ul soluției în două medii: în amestecul

$HClO_4 - NaClO_4$ și în mediul $NaClO_4$ la $I = const$. Valorile K_S și β_i s-au calculat în baza ecuațiilor:

$$S = (K_S\alpha)^{1/2} + \beta_1 K_S, \qquad K_S = [La][L], \qquad \beta_1 = [LaL]/K_S \tag{1.87}$$

prin determinarea parametrilor dependenței liniare $S(\alpha_L)^{1/2}$ *(I = const)* cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Totuși această metodă are unele restricții. Întrucât solubilitatea sării în domeniul acid, de regulă, crește substanțial, condiția *I = const* nu se respectă și valorile se dovedesc a fi măsurate cu exactitate diferită. Totodată, ecuația (1.87) a fost dedusă în baza supozițiilor că $\alpha_L \approx \sum_{j=1} K_j[H]^j$ și $S \approx [ML]$, valabile în cazul formării unor forme protonate foarte stabile ($[L] \approx 0$) și a unor complexonați stabili ($[M] \approx 0$).

În medii acide solubilitatea nitriltriacetatului de lantan la 25^0C constituie aproximativ 10^{-3} mol/L (Tabelul 1.12). Anionul L^{3-} formează trei forme protonate (Kabachnik et al., 1967; Westerback et al., 1965):

$$L^{3-} + H^+ = HL^{2-} \qquad K_{HL} = 9.73$$

$$L^{3-} + 2H^+ = H_2L^- \qquad K_{H2L} = 12.22$$

$$L^{3-} + 3H^+ = H_3L \qquad K_{H3L} = 14.11$$

Complexonații protonați ai lantanului nu se formează (Dyatlova et al., 1988). Forma cationică H_4L^+ predomină în soluții apoase la pH < 0.8. Pentru acest sistem ecuațiile (1.77)-(1.79) au forma $(C_M^r = C_L^r = S)$:

$$S = [M] + [ML], \qquad S = \sum_{j=0}^{3} K_j[H]^j + [ML]$$

$$C_H^0 = [H] + [L]\sum_{j=0} jK_j[H]^j = [H] + [L]\varphi_L. \tag{1.88}$$

De aici obținem:

$$[L] = (C_H^0 - [H])/\varphi_L,$$

$$[M] = [L]\alpha_L = (C_H^0 - [H])\alpha_L/\varphi_L. \tag{1.89}$$

Ulterior determinăm K_S din ecuația (1.87). În continuare, din ecuațiile (1.88) și (1.89) avem:

$$[ML] = S - [M] = S - (C_H^0 - [H])\alpha_L/\varphi_L. \tag{1.90}$$

Rezolvând sistemul de ecuații (1.87) – (1.90) obținem expresia pentru calculul constantei de stabilitate în faza apoasă:

$$\beta_1 = \frac{S\varphi_L^2 - \alpha_L\left(C_H^0 - [H]\right)\varphi_L}{\alpha_L\left(C_H^0 - [H]\right)^2}. \qquad (1.91)$$

În Tabelul 1.12 sunt prezentate rezultatele măsurărilor efectuate de către (Skorik et al., 1967a), precum și valorile logβ_1 și pK_S = - logK_S calculate după ecuațiile (1.91) și (1.87)-(1.89). Rezultatele obținute ale calculului corelează satisfăcător cu datele (Skoryk et al., 1967a) (Tabelul 1.13). Aceasta confirmă justețea supozițiilor formulate de (Skoryk et al., 1967a) pentru sistemul în cauză. În comparație cu metoda (Skoryk et al., 1967a; Skoryk et al., 1967b), abordarea propusă nu necesită cunoașterea valorii *S* pentru determinarea produsului de solubilitate care se calculează cu ajutorul ecuațiilor (1.87)-(1.89) numai în baza valorilor pH-ului soluției saturate. Totodată, ecuația (1.91) dă soluția exactă a mărimii constantei de stabilitate β_1.

Tabelul 1.11. Rezultatele analizei (Tereshin & Kharitonova, 1974; Tereshin et al., 1974) și ale calculelor noastre ale produsului de solubilitate pK_S = - $logK_S$ în sistemele $YH_2OEdta_{(S)}$ (A) și $YH_2GF_{(S)}$ (B).
C_Y = 0.01 mol/L, t = 25 ^{0}C, $n = C_L^0 / C_Y^0$.

Sistemul	***n***	**$[H^+] \cdot 10^2$, mol/L**	***I*, mol/L**	***pK$_S$***
A (Tereshin & Kharitonova, 1974)	0.90	2.51	0.034	34.21
	1.00	2.73	0.030	34.37
	1.10	2.82	0.032	34.23
	1.20	2.90	0.033	34.17
	1.40	3.08	0.036	34.31
	1.60	3.25	0.034	35.07
valoarea medie	340 ± 0.34 365 ± 0.24 (Tereshin & Kharitonova, 1974)			
B (Tereshin et al., 1974)	0.90	2.27	0.032	26.59
	1.00	2.96	0.032	27.84
	1.25	2.94	0.029	27.18
	1.50	2.95	0.031	26.64
	1.80	2.96	0.033	26.28
valoarea medie	26.91 ± 0.61 27.02 ± 0.35 (Tereshin et al., 1974)			

Tabelul 1.12. Rezultatele analizei (Skorik et al., 1967a) și ale calculelor prezente în sistemul „La^{3+} – *nitrilotriacetate* – H_2O” la 25 ^{0}C și $I = 0.1\ (H, Na)ClO_4$

$C_H^0 \cdot 10^3$, ***mol/L***	***S · 10²*, *mol/L***	***p[H]***	$pK_S = -\log K_S$	$\log\beta_1$
52.43	5.68	1.426	14.48	10.69
43.69	4.88	1.506	14.41	10.65
34.93	4.22	1.612	14.26	10.45
21.84	1.81	1.750	14.69	10.92
17.47	1.62	1.853	14.55	10.78
1.97	0.41	2.789	14.36	10.57

Tabelul 1.13. Datele tabelate și calculate ale constantelor de echilibru în sistemul „La^{3+} – *nitrilotriacetate* – H_2O” la 25 ^{0}C și $I = 0.1\ (H, Na)ClO_4$

$\log\beta_1$	pK_S	**Sursa**
10.7 ± 0.20	14.40 ± 0.18	(Skorik et al., 1967a)
10.70 ± 0.16	14.50 ± 0.15	lucrarea prezentă

valoarea medie $p\overline{K}_S = 14.5 \pm 0.15$
$\log\overline{\beta}_1 = 10.7 \pm 0.16.$

Bibliografie

Baes Jr, C. F., & Mesmer, R. E. (1981). Thermodynamics of cation hydrolysis. *American Journal of Science*, *281*(7).

Beck, M. T., Nagypal, I., & Williams, D. R. (1990). *Chemistry of complex equilibria* (pp. 274-280). Chichester, New York: Horwood.

Beresnev, E. N. (1992). *Residual concentration method*. Moscow: Nauka, 110 p. [In Russian]

Bugaevsky, A. A., & Kholin, Yu. V. (1988). *Programs for calculating equilibrium constants in solutions*. Publishing House of Kharkov University. [In Russian]

Bulatov, M. I. (1974). Determination of solubility and solubility product of poorly soluble acids. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, *17*(4), 507 - 510. [In Russian]

Butler, J. N. (2019). *Carbon dioxide equilibria and their applications*. Routledge.

Clayton, T. D., & Byrne, R. H. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol

purple and at-sea results. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *40*(10), 2115-2129.

Dyatlova, N. M., Medynstev V. V., Balashova T. M., Medvedi Ya., & Kabachnik M. I. (1969). *Zhurnal Obshchei Khimii, 39*, 329-336. [In Russian].

Dyatlova, N. M., Temkina, V. Ya.,& Popov, K. I. (1988). *Complexones and complexonates of metals*. Moscow: Khimiya. [In Russian]

Fishtik, I. F., Povar, I. G., & Vataman, I. I. (1986). Thermodynamic study of conditional solubility products. *Zhurnal Obshchei Khimii*, *56*(4), 739-748. [In Russian]

Fishtik, I. F.,& Povar I. G. (1991). Calculation of the Degree of Complexation in a Linear Approximation. *RussianJournalofCoordinationChemistry*, *17*(1), 17-20. [In Russian]

Goronovsky, I. T., Nazarenko, Yu. L., Nekryach, E. F. (1981). *A short guide to chemistry*. Kiev: Naukova Dumka, 674 p. [In Russian]

Janjic, T. J., Pfendt, L. O., Celap, M. B. (1979). Study of heterogeneous equilibria in solutions of EDTA complexes of copper(II), zinc(II) and cadmium(II). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, *41*(7), 1019-1022.

Kabachnik, M.I., Lastouski, R.L., Medvedi, T.Ya. et al. (1967). On thecomplexingproperties of hydroxy-ethylidenediphosphonic acid in aqueoussolutions. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, 177(3), 582-585. [In Russian]

Kekedy, L. (1982). *Qualitative analytical chemistry*. Craiova: Scrisul romanesc. [In Romanian]

Krestov, G. A. (1982). *Theoretical bases of inorganic chemistry*. Moscow: Vishaya Shkola, 295 p. [In Russian]

Kumok, V.N., Kuleshov, O.M., Karabin, L.A. (1983). *Solubility product*. Novosibirsk: Nauka, 266 p. [In Russian]

Martell, A. E., & Motekaitis, R. J. (1992). Determination and use of stability constants (No. 544.34 MAR).

Matusevich, L. N. (1968). *Crystallization from solutions in the chemical industry*. Moscow: Khimiya. [In Russian]

Mechelynck, P., & Schietecatte, W. (1958). Solubilité de l'acide éthylènediaminotétraacétique (complexon II) en fonction du pH: Titrage ampérométrique du complexon. *Analytica Chimica Acta*, *19*, 577-579.

Mersmann, A. (2001). *Crystallization Technology Handbook*. CRC Press.

Muschol, M., & Rosenberger, F. (1997). Liquid–liquid phase separation in supersaturated lysozyme solutions and associated precipitate

formation/crystallization. *The Journal of chemical physics*, *107*(6), 1953-1962.

Myerson, A. S., & Lo, P. Y. (1990). Diffusion and cluster formation in supersaturated solutions. *Journal of Crystal Growth*, *99*(1-4), 1048-1052.

Paley, P. N., Udaltsova, N. I. (1960). On the solubility of EDTA in water, solutions of hydrochloric acid, sodium chloride and potassium chloride. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, *5*, 2315-2318. [In Russian]

Perelman, F. M. (1972). *Prediction of solubility in water-salt systems.* Moscow: Znaniye, 31 p. [In Russian]

Petushkova, S. M. (1964). PhD Theses, Moscow, 149 p.

Povar, I. G. (1996). Buffer properties of heterogeneous systems containing sparingly soluble acids and metal hydroxides. *Russian journal of inorganic chemistry*, *41*(7), 1220-1224. [In Russian]

Povar, I. (1997). The method of graphic representation of heterogeneous chemical equilibria in systems of poorly soluble compound - complexing agent - aqueous solution. *ZhurnalNeorganicheskoiKhimii*,*42*(4), 683-688. [InRussian]

Povar, I., & Rusu, V. (2012). Aluminium heterogeneous speciation in natural waters. *Canadian Journal of Chemistry*, *90*(4), 326-332.

Povar, I., & Spinu, O. (2016). Correlation between global thermodynamic functions and experimental data in multicomponent heterogeneous systems. *Canadian Journal of Chemistry*, *94*(2), 113-119.

Rahaman, M. S., Mavinic, D. S., Bhuiyan, M. I. H., & Koch, F. A. (2006). Exploring the determination of struvite solubility product from analytical results. *Environmental technology*, *27*(9), 951-961.

Schwarzenbach, G., & Flaschka, H. (1969). *Complexometric Titrations*. Second edition. London: Methuen.

Skorik, N. A., Kumok, V. N., &Serebrennikov, V. V. (1967a). Compounds of Mercury (II) with nitrotriacetic and citric acid. *ZhurnalNeorganicheskoiKhimii*, *12*, 2711-2714.[In Russian]

Skorik, N. A., Kumok, V. N., &Serebrennikov, V. V. (1967b). The stability of the nitrilotriacetato-complexes of lanthanum, scandium, and thorium. *ZhurnalNeorganicheskoiKhimii*, *12*(12), 1788-1790.[In Russian]

Smyshlyaev, S. I. (1974). The product of the solubility of sparingly soluble acids. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, *15*(1), 6-8.

Tananaev, I. B., & Bokmelder, M. Ya. (1957). Study of the reaction of formation of hydrate of nickel oxide in aqueous solutions. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, *2*(12), 2700-2708. [In Russian]

Tananaev, I. V., & Bokmelder, M. Ya. (1960). Study of the reaction of formation of cerium (III) hydroxide. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, *5*(3), 701-707. [In Russian]

Tananaev, I. V., & Tereshin, G. S. (1963). Complexation of yttrium with ethylenediaminetetraacetic acid. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, *8*(10), 2258-2271. [In Russian]

Tereshin, G.S., & Kharitonova, L.K. (1974). Investigation of theinteraction of Y^{3+} withglycine-bis-methylphosphonic acid. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, *9*(5), 1264-1267. [In Russian]

Tereshin, G.S., Kharitonov, L.K., Krinitskaya, L.V. et al. (1974).Investigation of theinteraction of yttriumionswithoxy-ethylidene-diphosphonic acid. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, *19* (4B), 1131-1133. [InRussian]

Tereshin, G. S., Kharitonova, L. K, GoryachevaV.Ya., & al. (1977). Study of the interaction of yttrium ions with aminobenzylidenediphosphonic acid. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, *3*(8), 1189-1191. [In Russian]

Tereshin, G.S., & Kuznetsova, O.B. (1979). Study of theinteraction of yttriumionswithnitrile-trimethylphosphonic acid. *Russian Journal of CoordinationChemistry*,*5*(11), 1640-1643.

Vasilieva, V. P. (1965). PhD Theses, Moscow, 169 p.

Westerback, S., Rajan, K. S., & Martell, A. E. (1965). New Multidentate Ligands. III. Amino Acids Containing MethylenephosphonateGroups[1]. *Journal of the American Chemical Society*, *87*(12), 2567-2572.

Yoshitani, K. (1985). Partial molal volumes and volume changes for the complex formation of metal chelate electrolytes, Na_2[M(Edta)] and K[M(hEdta)(H_20)]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *58*(6), 1646-1650.

Capitolul II. APLICAREA TERMODINAMICII CHIMICE ȘI TEORIEI ECHILIBRELOR COMPLEXE ÎN DIVERSE DOMENII

În cadrul acestui capitol va fi elucidat o serie de exemple de aplicare în diverse domenii a conceptelor expuse în Capitolul I, cum sunt: (a) deducerea unor ecuații utile de legătură dintre funcțiile termodinamice globale și datele experimentale pentru procesele de formare-dizolvare a fazelor solide, (b) estimarea posibilității de utilizare a nămolurilor provenite de la stațiile de epurare a apelor uzate, (c) evaluarea eficacității metodei de precipitare chimică pentru reducerea sau eliminarea conținutului de metale grele din apele uzate și (d) distribuirea speciilor solubile și insolubile ale cromului (III) și (VI) în soluții apoase**.**

2.1. Distribuția speciilor solubile și insolubile ale ionilor de Cu(II) în rezultatul aplicării nămolurilor pe solurile Republicii Moldova

Aplicarea nămolurilor pe terenurile agricole este rezonabilă, deoarece astfel se ameliorează unele proprietățile ale solului, cum ar fi pH-ul, conținutul de materie organică și nutrienți. Interesul pentru introducerea pe terenurile agricole și împădurite a nămolurilor provenite de la stațiile de epurare în scopul sporirii conținutui de nutrienți este în continuă creștere. De exemplu, circa jumătate din producția de nămol din Statele Unite ale Americii și peste 30 % în Uniunea Europeană se aplică pe terenuri în calitate de îngrășământ pentru soluri. Totuși, în unele cazuri nămolurile pot conduce la creșterea conținutului de metale grele în solurile tratate. Acumularea de metale grele și contaminanți organici industriali poate face nămolul impropriu pentru uz agricol. Chiar și cu programele industriale de pretratare și control, nămolurile din zonele domestice pot conține niveluri semnificative de contaminanți toxici. În consecință, utilizarea nămolului este supusă unor restricții și linii directoare care specifică nivelurile acceptabile de contaminare și ratele de aplicare pentru fiecare categorie de nămol (Christodoulou & Stamatelatou, 2016).

În general, biosolidele domestice au un conținut mai redus de metale grele decât cele industriale. Originea și metoda de tratare a biosolidelor influențează semnificativ caracteristicile acestora. Legislația care reglementează nivelurile conținutului de metale grele din biosolide și concentrațiile maxime din sol este uneori controversată. Pe termen lung comportamentul metalelor grele după aplicarea biosolidului rămâne deocamdată necunoscut. Scopul prezentei investigații

constă în speciația ionilor metalici în sol și soluțiile de sol în funcție de compoziția chimică și aciditatea mediului.

În soluție metalele grele pot fi prezente fie ca ioni liberi, fie ca ioni complexați cu liganzi organici și anorganici. În general, ionii liberi sunt mai relevanți în studiile de poluare a mediului, deoarece sunt ușor biodisponibili. Modelul termodinamic elaborat în cadrul Laboratorului ”*Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză*” al Institutului de Chimie estimează concentrația de echilibru a metalelor grele în soluție și speciația ionică a acestora, precum și cantitatea fazelor solide raportată la o unitate de volum. Datele termodinamice (energiile Gibbs sau constantele de stabilitate termodinamică ale reacțiilor) au fost selectate în rezultatul unei analize bibliografice ample. Concentrațiile totale ale ionilor metalici și liganzilor, precum și valorile pH-ului au fost determinate de cercetătorii Laboratorului ”*Monitoring al Calității Mediului*” al Institutului de Chimie, condus de dr. Oleg Bogdevici. Acest model termodinamic permite studiul comportamentului metalelor grele în soluție și în faza solidă, efectul modificărilor condițiilor (de ex., pH-ul și puterea ionică), precum și aplicarea liganzilor organici și anorganici în scopul fertilizării solului.

Utilizarea nămolului și a biosolidelor pe terenurile împădurite și agricole este restricționată de conținutul metalelor grele. În biosolide cel mai frecvent se regăsesc plumbul (Pb), nichelul (Ni), cadmiul (Cd), cromul (Cr), cuprul (Cu) și zincul (Zn), iar concentrațiile lor depind de natura și de intensitatea activităților industriale, precum și de procesul tehnologic de epurare (Feng et al., 2018; Silveira et al., 2003). Utilizarea pe termen lung a nămolului conduce la acumularea metalelor grele în sol. Chiar și după o aplicare de scurtă durată conținutul de metale grele poate spori considerabil. Metalele grele contaminează lanțul alimentar și pot reduce randamentul producției agricole. Consumul de alimente care au un conținut ridicat de metale grele prezentă un risc grav pentru sănătatea umană. În funcție de condițiile de mediu și de viteza cu care metalele grele ajung în sol, acestea sunt levigate prin profilul solului și contaminează apele subterane. Aplicarea nămolurilor afectează salinitatea solului și, în consecință, disponibilitatea metalelor pentru plante sporește. Prin urmare, aplicarea biosolidului majorează riscul de contaminare a solului cu metale grele și trebuie luat în considerare pentru evaluarea riscurilor de mediu.

În mod normal metalele sunt prezente în soluri, cele mai multe dintre ele fiind esențiale pentru animale și plante. De asemenea, acestea sunt constituenți naturali ai rocilor și sedimentelor. În condiții naturale principala sursă de oligoelemente în sol sunt materialele parentale. Sursele antropogene, inclusiv emisiile industriale și efluenții, biosolidele, fertilizarea, ameliorarea solului și

aplicarea mijloacelor de protecție a plantelor pot contribui la creșterea cantităților de metale în sol. În general, este foarte dificil să se facă distincția între sursele de metale naturale și cele antropice. Metalele sunt prezente în faza solidă și în soluție ca ioni liberi sau adsorbite de particulele coloidale din sol. Concentrarea metalelor grele este rezultatul proceselor de formare a solului, precum și a activităților agricole și umane. Pentru oameni cele mai importante sunt douăsprezece metale: sodiul (Na), magneziul (Mg), potasiul (K), calciul (Ca), cromul (Cr), manganul (Mn), fierul (Fe), cobaltul (Co), cuprul (Cu), zincul (Zn), seleniul (Se) și molibdenul (Mo). Dintre metalele mai puțin importante mercurul (Hg), plumbul (Pb), cadmiul (Cd) și arsenul (As) sunt considerate periculoase pentru sănătate, cauzând diverse probleme grave.

Pentru a evalua impactul potențial al aplicării nămolului pe terenurile agricole este necesar să se cunoască mobilitatea și biodisponibilitatea metalelor grele din sol. Solubilitatea metalelor este controlată de către reacțiile de adsorbție/desorbție, de precipitare/dizolvare și de formare a compușilor complecși. Conținutul total de metale grele în amestecurile sol – nămol nu întotdeauna reflectă biodisponibilitatea acestora. Un conținut mai mare de metale grele în sol nu înseamnă neapărat un conținut mai mare și în plante, deoarece mobilitatea și ecotoxicitatea metalelor grele depind într-o mare măsură de formele chimice specifice sau de legare ale acestora. Concentrația totală a metalelor este considerată de către unii cercetători indicele cel mai util în evaluarea gradului de acumulare a ionilor metalici în sol, însă biodisponibilitatea lor este reflectată mai complet de compoziția soluției de sol. Lópes-Mosquera și colaboratorii nu au atestat o corelație semnificativă între concentrațiile totale de metal din sol și din țesuturile plantelor (Ghavidel et al., 2018; Lopez-Mosquera, et al., 2000). Deși solubilitatea metalelor inițial este redusă de reacțiile de sorbție, solubilitatea pe termen lung este controlată de către forme/specii chimice care pot varia în timp. Cunoașterea distribuției metalelor și a speciației în soluție este esențială pentru înțelegerea chimiei sistemului *soluție de sol – ion metalic*.

Modelul termodinamic elaborat permite calculul speciației soluției de sol în starea de echilibru, folosind constantele de stabilitate termodinamică, concentrațiile totale de metal și liganzi, precum și pH-ul soluției. Pentru fiecare component al unei soluții de sol se formulează o ecuație de echilibru chimic. Constantele de echilibru termodinamic corectate pentru puterea ionică sunt încorporate în diferiți termeni ai acestei ecuații conform legii acțiunii masei. Unul dintre cele mai importante avantaje ale utilizării modelului termodinamic elaborat, care se bazează pe calcule computerizate constă în posibilitatea de a prezice distribuția speciilor ionului metalic în nămoluri.

În general, conținutul de metale în nămol variază în funcție de caracteristicile apei uzate. Autorii (Hanay et al., 2008; Osterberg et al., 1999; Yang et al., 2015) au raportat următoarele: conținutul total de metale grele în nămolul de epurare poate varia în intervalul de 0.5–2 % în masa uscată și, în unele cazuri, crește până la 4 % în masa umedă, în special în cazul cadmiului (Cd), cromului (Cr), cuprului (Cu), nichelului (Ni), plumbului (Pb) și zincului (Zn).

În acest paragraf este prezentată evaluarea termodinamică a speciilor solubile și insolubile de Cu(II) în solurile tratate cu nămol provenit în urma proceselor de epurare a apelor uzate menajere, în baza datelor experimentale vizând compoziția chimică tipică a soluțiilor de sol din Republica Moldova. Alegerea cuprului este condiționată de conținutul ridicat al acestuia în solurile autohtone. S-au efectuat calcule termodinamice ale speciației ionului Cu(II) în soluțiile de sol tratate cu nămol. Modelul termodinamic elaborat a fost utilizat pentru speciația chimică în sistemele omogene monofazice și eterogene bifazice în funcție de o serie de parametri termodinamici. În rezultat au fost deduse expresii de calcul al domeniilor de stabilitate termodinamică a speciilor de Cu(II) în sistemele analizate.

Cuprul este un nutrient esențial pentru care Organizația Mondială a Sănătății (OMS) recomandă un aport zilnic de 30 μg/kg masă corporală (WHO, 1998). După cum menționează (Zacarias et al., 2001) o sursă importantă de cupru pentru oameni poate servi chiar apa potabilă. Pentru prevenirea efectelor negative asupra sănătății în urma ingestiei unei doze excesive de cupru au fost stabilite standarde vizând apa potabilă. OMS recomandă o limită de 2 mg/L Cu(II).

Studiile sugerează că speciația metalelor în mediul apos are efecte semnificative asupra toxicității acestora. Concentrația totală a metalului în sol este controlată în general de ionul metalic din soluția din sol și nu este un indicator suficient a toxicității acestuia. Speciile de Cu(II) liber din sol constituie o problemă-cheie pentru biodisponibilitatea sa. Cu toate acestea, modelele predictive pentru speciația Cu(II) pe o gamă largă de soluri sunt încă indisponibile.

Biodisponibilitatea metalelor grele din sol depinde atât de compoziția acestuia, cât și de valorile pH-ului soluției de sol. Este evident că mobilitatea speciilor de metal depinde de caracteristicile fazelor solide și de condițiile de mediu. Pentru a determina speciația metalelor grele atât în faza solidă (sol), cât și în cea lichidă (soluție de sol), de ex., distribuția diferitor specii ale metalelor în sisteme bifazice s-a aplicat abordarea termodinamică elaborată anterior (Povar & Rusu, 2012; Povar & Spinu, 2014; Povar & Spinu, 2016a; Povar & Spinu, 2016b; Povar et al., 2020). Această metodologie utilizează relațiile termodinamice cu unele limitări în ecuațiile bilanțului de masă, în care fazele solide sunt exprimate în mod explicit. Au fost luate în considerație echilibrele acido-bazice, de precipitare-

dizolvare și de formare a complecșilor. Ca urmare, au fost stabilite procesele dominante responsabile de nivelurile de concentrație a ionilor metalici și speciația acestora în solurile studiate.

Abordarea termodinamică include următorii pași esențiali:

I. Determinarea termodinamică a zonei de stabilitate a fazei solide. Din ecuația (2.1) pentru hidroxizi greu solubili $M(OH)_{m,S}$ sau ecuația (2.2) pentru sărurile de compoziție greu solubile $M_mA_{n(S)}$ s-au calculat valorile energiei Gibbs totale $\Delta G_{S,tot}$ pentru procesul examinat:

$$\Delta G_{S,tot} = -RT \ln \frac{C_M^r}{C_M^0} = -RT \ln(1-\gamma_S) \qquad (2.1)$$

$$\Delta G_{S,tot} = -mRT \ln \frac{C_M^r}{C_M^0} - nRT \ln \frac{C_A^r}{C_A^0} \qquad (2.2)$$

Pentru ambele ecuații faza solidă este stabilă, dacă se respectă condiția $\Delta G_{S,tot} > 0$. Valoarea $\Delta G_{S,tot}=0$ corespunde începutului dizolvării/precipitării fazei solide. În aceste ecuații C_i^0 și C_i^r simbolizează concentrația totală a speciilor „*i*” în amestecul eterogen și concentrația reziduală a acesteia în soluție respectiv. În ecuația (2.1) γ_s denotă gradul de precipitare.

II. Fracțiile molare parțiale γ_i ale tuturor speciilor care conțin ionul metalic pentru aria de stabilitate termodinamică a fazei solide determinată în etapa precedentă se calculează, folosind ecuația bilanțului de masă (2.3). Contribuția fazei solide ΔC_M este exprimată în mod explicit împreună cu considerația hidroxocomplecșilor mono- și polinucleari $M_i(OH)_j$ și complecșilor cu agenții de complexare *L*, *Y* și alții (de obicei, în condițiile unui exces de liganzi $C_L^0, C_Y^0 ... >> C_M^0$):

$$C_M^0 = \Delta C_M + [M] + \sum_{i=1} \sum_{j=0} i[M_i(OH)_j] + \sum_{k=1} [ML_k] + \sum_{l=1} [MY_l] + ... = \Delta C_M + C_M^r \qquad (2.3)$$

În ecuația (2.3) ΔC_i este cantitatea speciei precipitate în moli într-o unitate de volum a soluției (în L), deci are o dimensiune fizică a concentrației molare. În cazul formării sării greu solubile $M_mA_{n(S)}$ este necesar să se adauge o ecuație suplimentară a bilanțului de masă:

$$C_A^0 = \Delta C_A + [A] + \sum_{l=1} [H_l A] + \sum_{q=1} q[MA_q] = \Delta C_A + C_A^r \qquad (2.4)$$

Ecuația (2.4) ia în calcul și posibilitatea formării complecșilor ionul metalic cu anionul precipitant al sării greu solubile cu compoziția MA_q. Remarcăm aici validitatea următoarei expresii, ținând cont de compoziția stoichiometrică a fazei solide $M_mA_{n(S)}$:

$$\frac{\Delta C_M}{m} = \frac{\Delta C_A}{n} \tag{2.5}$$

De aici, ecuațiile pentru calculul fracțiilor molare parțiale ale tuturor speciilor solubile și insolubile care conțin ion metal sunt următoarele:

$$\begin{aligned} &\gamma_S = \frac{\Delta C_M}{C_M^0}; \qquad \gamma_M = \frac{[M]}{C_M^0}; \qquad \gamma_{ij} = \frac{i[M_i(OH)_j]}{C_M^0}; \\ &\gamma_k = \frac{[ML_k]}{C_M^0}; \qquad \gamma_l = \frac{[MY_l]}{C_M^0} \end{aligned} \tag{2.6}$$

Din (2.3) și (2.6) rezultă următoarea relație:

$$\gamma_S + \gamma_M + \gamma_{ij} + \gamma_k + \gamma_l + ... = \gamma_S + \gamma_{tot} = 1 \tag{2.7}$$

unde γ_{tot} reprezintă suma fracțiilor molare parțiale ale tuturor speciilor solubile. Ecuațiile (2.3)-(2.6) sunt valabile numai pentru sisteme eterogene bifazice, cu condiția $\Delta G_{S,tot} > 0$.

III. În cazul soluției apoase omogene fracțiile molare parțiale se calculează din ecuațiile uzual utilizate pentru determinarea distribuției speciilor chimice solubile. În acest caz, în condițiile formării speciilor mononucleare valorile nu depind de concentrațiile inițiale ale componenților.

Sistemul de ecuații pentru calculul condițiilor bilanțului de masă în sistemele omogene sunt:

$$\begin{aligned} C^0_{Cu^{2+}} &= [Cu^{2+}] + [CuOH^+] + [Cu(OH)_2^0] + [Cu(OH)_3^-] + [Cu(OH)_4^{2-}] + \\ &+ 2[Cu_2OH^{2+}] + 2[Cu_2(OH)_2^{2+}] + 3[Cu_3(OH)_4^{2+}] + [CuCl^-] + [CuCl_2] + [CuCO_3^0] + \\ &+ [Cu(CO_3)_2^{2-}] + [CuHCO_3^+] + [Cu(CO_3)OH^-] + [CuSO_4^0] + [CuHPO_4^0] + [CuA^+] \end{aligned} \tag{2.8}$$

$$C^0_{CO_3} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CuCO_3^0] + [Cu(CO_3)_2^{2-} + [Cu(CO_3)OH^-] \tag{2.9}$$

$$C^0_{SO_4} = [SO_4^{2-}] + [CuSO_4^0] \tag{2.10}$$

$$C^0_{PO_4} = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [CuHPO_4^0] \quad (2.11)$$

$$C^0_A = [A^-] + [HA] + [H_2A^+] + [H_3A^{2+}] + [CuA^+] \quad (2.12)$$

unde prin A^- este notat anionul acidului humic (*HHum*). Pentru concentrațiile mici ale ionului de cupru, $C^0_{Cu^{2+}} < 10^{-3}$ mol/L formarea hidroxocomplecșilor polinucleari poate fi neglijată. Expresiile obținute au fost aplicate în calculele termodinamice ale speciației Cu(II) în soluții de sol tratate cu nămol, ținând cont de reacțiile de formare a complecșilor acestuia cu compușii organici solubili din nămol, cum este acidul humic. Rezultatele calculelor termodinamice a stabilității fazelor solide și distribuția cuprului (II) în sistemele omogene analizate sunt prezentate în Fig. 2.1-2.4.

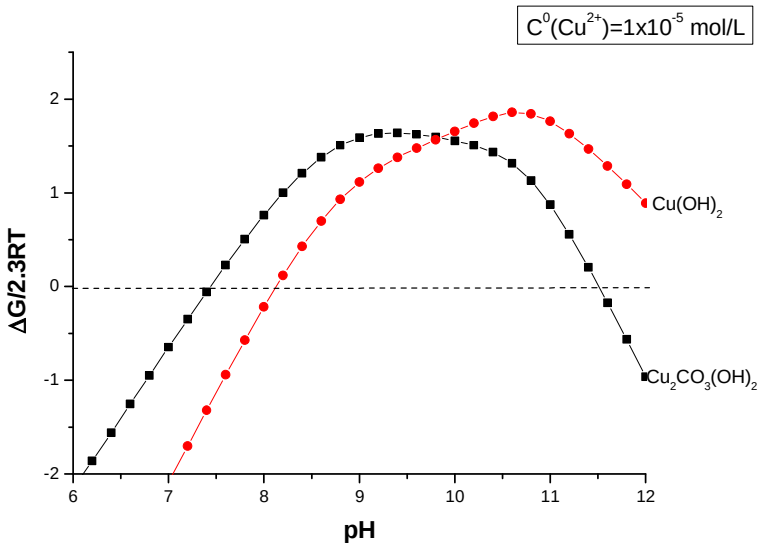

Fig. 2.1. Dependența ΔG în sistemul „Cu^{2+} - CO_3^{2-} - SO_4^{2-} - PO_4^{3-} - Cl^- - NO_3^- - Hum^-” în funcție de pH-ul soluției de sol, mol·L^{-1}:
$C_{CO3} = 3\cdot10^{-3}$; $C_{PO4} = 1\cdot10^{-4}$; $C_{Cl-} = 1\cdot10^{-3}$; $C_{SO4} = 1\cdot10^{-3}$; $C_{Hum} = 1.35\cdot10^{-3}$

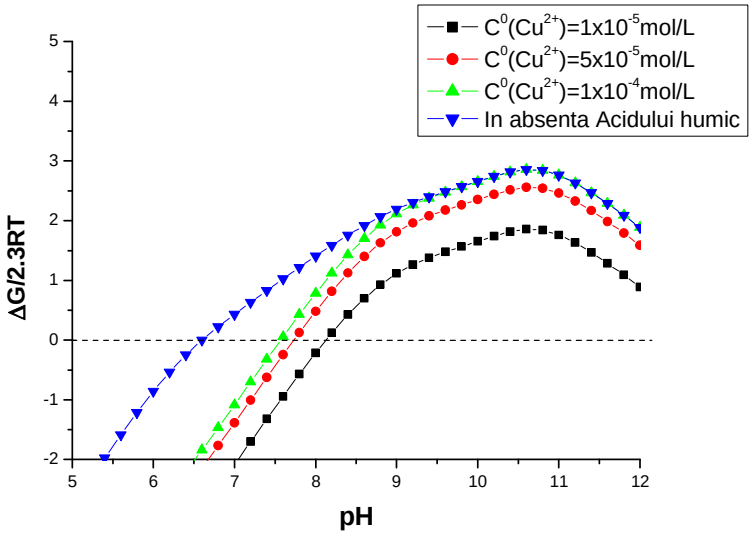

Fig. 2.2. Dependența ΔG în sistemul „Cu^{2+} - $Cu(OH)_{2(S)}$ - CO_3^{2-} - SO_4^{2-} - PO_4^{3-} - Cl^- - NO_3^- - *Hum*” în funcție de pH-ul soluției de sol, mol·L^{-1}:

$C_{CO3} = 3\cdot10^{-3}$; $C_{PO4} = 1\cdot10^{-4}$; $C_{Cl-} = 1\cdot10^{-3}$; $C_{SO4} = 1\cdot10^{-3}$; $C_{Hum} = 1.35\cdot10^{-3}$

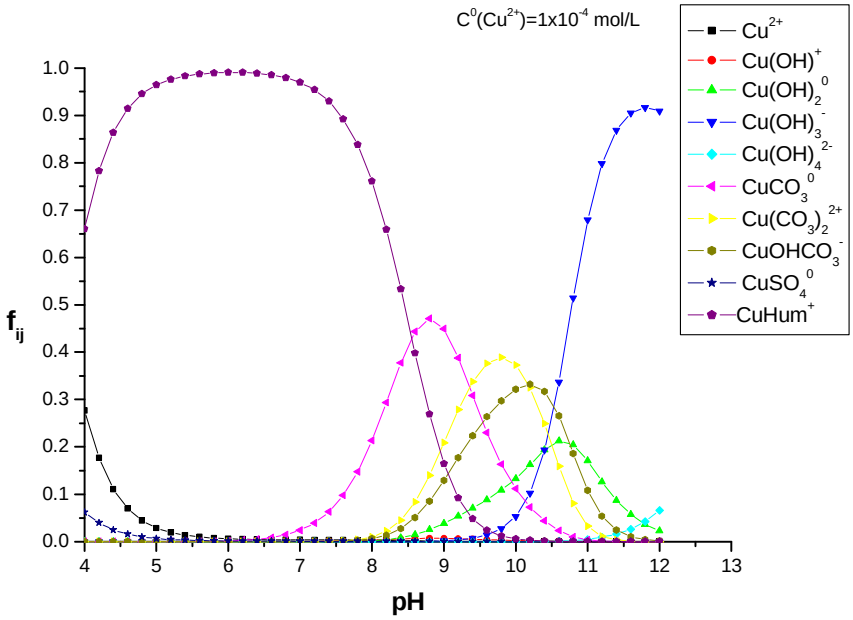

Fig. 2.3. Diagrama de repartiție a speciilor solubile în sistemul „Cu^{2+} – CO_3^{2-} - SO_4^{2-} - PO_4^{3-} - Cl^- - NO_3^- - Hum^-” în funcție de pH-ul soluției de sol, mol·L^{-1}:

$C_{Cu}^{0} = 1\cdot10^{-4}$; $C_{CO3} = 3\cdot10^{-3}$; $C_{PO4} = 1\cdot10^{-4}$; $C_{Cl-} = 1\cdot10^{-3}$; $C_{SO4} = 1\cdot10^{-3}$; $C_{Hum} = 1.35\cdot10^{-3}$

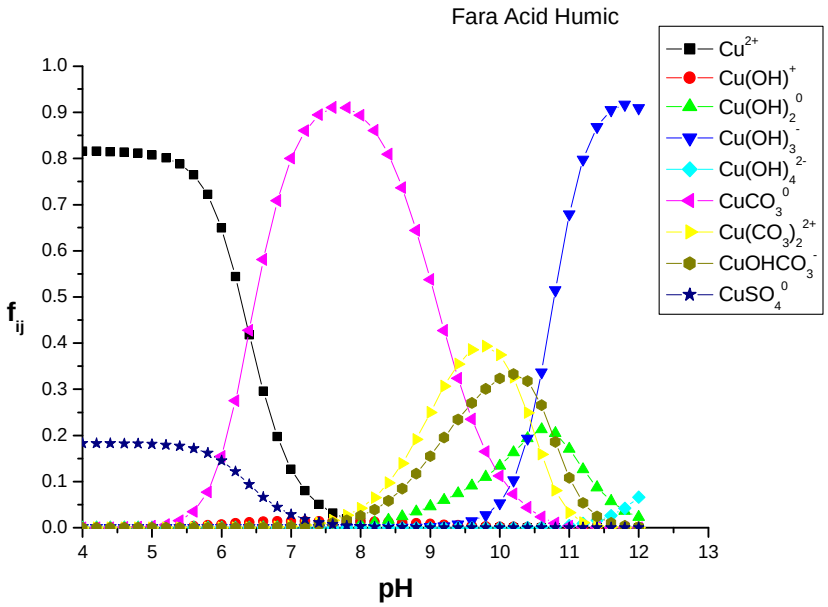

Fig. 2.4. Diagrama de repartiție a speciilor solubile în sistemul „Cu^{2+} – CO_3^{2-} - SO_4^{2-} - PO_4^{3-} - Cl^- - NO_3^- - Hum^-” în funcție de pH-ul soluției de sol, mol·L^{-1}:
$C_{Cu}^0 = 1\cdot10^{-4}$; $C_{CO3} = 3\cdot10^{-3}$; $C_{PO4} = 1\cdot10^{-4}$; $C_{Cl-} = 1\cdot10^{-3}$; $C_{SO4} = 1\cdot10^{-3}$; $C_{Hum} = 0$

Vom analiza diagramele Δ*G*(pH), Fig. 2.1 și 2.2. Punctele care corespund valorilor pozitive ale curbei Δ*G* (pH) descriu un sistem eterogen, compus din două faze care se află în stare de echilibru chimic: faza solidă și soluția saturată. Punctele care corespund valorilor negative ale curbei Δ*G* (pH) descriu sistemul omogen, adică soluția apoasă multicomponentă. Punctele de intersecție a curbei Δ*G* cu axa absciselor (pH) corespund pH-ului la care începe precipitarea/dizolvarea fazei solide. În Fig. 2.1 se observă că pentru $C^0_{Cu^{2+}} = 1\cdot10^{-5}$ mol·L^{-1}, odată cu creșterea pH-ului are loc precipitarea malachitului la pH ≥ 7.4 (Δ*G* > 0), apoi precipitarea hidroxidului de cupru la pH ≥ 8.2. La pH ≈ 10.0 are loc co-precipitarea ambelor faze solide în cantități aproximativ egale. Pentru pH > 10 hidroxidul de cupru devine faza solidă predominantă, iar la pH ≥ 11.5 malachitul se dizolvă în urma formării hidroxocomplexului de cupru anionic, Δ*G* < 0. Odată cu scăderea concentrației ionului de cupru are loc îngustarea domeniului de stabilitate termodinamică a hidroxidului de cupru (Fig. 2.2). Calculele speciației pentru solurile analizate din Republica Moldova indică faptul că în absența liganzilor organici ionul Cu^{2+}_{aq} este specia dominantă de Cu(II) la valori ale pH < 6.0 (Fig. 2.4). În funcție de conținutul mineral al soluției de sol cuprul formează cationi

metalici liberi, o varietate de complecși solubili și specii insolubile. Ionul de cupru (II) formează complecși cu anionii comuni, inclusiv SO_4^{2-}, OH^-, PO_4^{3-}, HCO_3^- și CO_3^{2-} (Fig. 2.3 și 2.4). În mod obișnuit precipitatele acestor complecși se formează atunci când este depășit produsul de solubilitate (Fig. 2.1 și 2.2). Un precipitat multianionic comun este malachitul [$Cu_2(OH)_2(CO_3)$], care prezintă un precipitat de hidroxid de carbonat cupric. Pe măsură ce valoarea pH-ului scade, concentrația ionilor Cu(II) dizolvat crește. Speciația chimică sugerează că la pH aproape de neutru în extractele de apă din sol predomină complecșii de Cu(II) cu liganzi organici. La pH foarte scăzut predomină formele ionice metalice (de ex., Cu^{2+}) și perechile de ioni (de ex., $CuSO_4$). În soluțiile de sol hidroxocomplecșii de cupru solubili se formează predominant la valori ridicate ale pH-ului. Cel mai frecvent ionul metalic se precipită sub formă de hidroxid de cupru $Cu(OH)_{2(S)}$ la valori intermediare de pH (de regulă, în limitele pH-ului 6.5–12.0). Calculele echilibrului chimic în sistemele eterogene cercetate demonstrează că procesul de precipitare depinde de concentrația cuprului (II), prezența altor anioni și cationi, pH-ul soluției din sol, temperatura și timpul necesar pentru stabilirea echilibrului termodinamic. În solurile nehumice o cantitate neînsemnată de Cu(II) este prezentă sub forma de $CuSO_{4(aq)}$. În soluțiile slab alcaline de sol (7.5 < pH < 8.5) în absența liganzilor organici specia dominantă este $CuCO_{3(aq)}$, speciile $Cu^{2+}_{(aq)}$, $CuCl^+$ și $CuOH^+$ se conțin în cantități moderate și speciile $CuSO_{4(aq)}$, $Cu(CO_3)OH^-$ și $Cu(CO_3)_2^{2-}$ - în cantități minore. Rezultatele obținute indică faptul că pentru calculul speciației Cu(II) în sistemele naturale examinate exactitatea datelor de echilibru pentru formarea speciilor $CuCO_{3(aq)}$, $CuOH^+$, $CuSO_{4(aq)}$, $Cu(CO_3)OH^-$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$, $CuCl^+$ și $CuCl_{2(aq)}$ este determinantă. Cuprul (II) se dovedește a fi unul dintre ionii metalici cu cea mai mare afinitate față de materia organică dizolvată și în special, față de substanțele humice. Complexul humic al Cu(II) constituie până la 99.9% din conținutul total al *Cu* în soluția de sol, ceea ce indică faptul că speciile de cupru sunt extrem de sensibile sub aspect cantitativ și calitativ la eterogenitatea substanțelor humice. Rezultatele acestui studiu sugerează că, pe măsură ce pH-ul solului scade, disponibilitatea și mobilitatea ionilor de cupru crește datorită speciilor chimice solubile în care acest ion este prezent în soluțiile din sol. Materia organică dizolvată prezintă un amestec complex de molecule, iar partea sa reactivă este dominată de substanțele humice, cuprinzând acizi humici, acizi fulvici și acizi hidrofili, însă efectul lor asupra speciației Cu(II) în sistemele solului nu este clarificată pe deplin (Osterberg, et al., 1999).

2.2. Evaluarea eficienței metodei de precipitare chimică în procesul de epurare a apelor uzate

Actualmente poluarea cu metale grele este una dintre cele mai grave probleme de mediu (Chen et al., 2018; Zhang & Duan, 2020). Eliminarea metalelor grele prezintă o preocupare deosebită datorită persistenței lor în mediu. În ultimii ani s-au studiat pe larg diferite metode de eliminare a metalelor grele din apele uzate. În prezenta lucrare se analizează metoda de precipitare chimică folosită pentru tratarea apelor uzate care conțin metale grele.

Precipitarea chimică este una dintre cele mai frecvent utilizate și eficiente metode industriale în procesul de epurare a apelor uzate (Azimi et al., 2017; Eggermont et al., 2020; Fu & Wang, 2011; Ku & Jung, 2001). Metoda dată poate fi ușor automatizată (Azimi et al., 2017). Gradul de îndepărtare a ionilor metalici din soluție poate fi optimizat prin ajustarea optimă a pH-ului, concentrației inițiale, temperaturii, sarcinii ionilor, etc. Pentru precipitarea metalelor grele din soluție se utilizează carbonatul de calciu, hidroxidul de calciu („varul stins” sau „puful”), oxidul de calciu („varul nestins” sau „varul neted”), carbonatul de sodiu (din cenușă), hidroxidul de sodiu și hidroxidul de amoniu (Egiebor & Oni, 2007; Maila et al., 2014; Skousen, 2014; Skousen et al., 2000; Zhuang, 2009). Varul și calcarul sunt frecvent folosiți din cauza disponibilității lor și a costului redus. Precipitatele formate se separă din apă prin sedimentare/filtrare. În continuare apa tratată se decantează și se evacuează sau se reutilizează în modul corespunzător. În general, procesele convenționale de precipitare chimică includ precipitarea hidroxidului (a) și precipitarea sulfurilor (b). Pentru precipitarea ionilor metalici în soluție se adaugă reagenți care stabilizează pH-ul și previn dizolvarea precipitatului (Hashim et al., 2011). Precipitatele se separă prin sedimentare, iar faza lichidă rezultată este utilizată în alte scopuri (Fu & Wang, 2011). Precipitarea chimică este una dintre cele mai eficiente metode de eliminare a Cu(II), Cd(II), Mn(II) și Zn(II) (Bilal, 2013). Autorii (Tanong et al., 2017) au investigat eliminarea nichelului și a manganului prin precipitarea cu carbonatul de sodiu și au stabilit că ambele metale se precipită complet la pH 9. De regulă, precipitarea chimică se aplică în epurarea apelor uzate atunci când acestea conțin cantități substanțiale de metale grele. În cazul concentrațiilor reduse metoda nu este eficientă. În urma precipitării chimice rezultă o cantitate importantă de nămol cu conținut ridicat de apă greu de eliminat, fiind considerat ca deșeu periculos (Kuan et al., 2010). Astfel, pentru eliminarea din apă a fazelor solide sunt necesare metode complementare, cum ar fi procesele de filtrare și sedimentare. De menționat că precipitarea chimică presupune consumul unei cantități mari de reagenți, reziduurile cărora pot fi utilizate doar parțial și astfel ajung în mediul ambiant. În intervalul valorilor pH-ului 8.0-11.0

solubilitatea diferitor hidroxizi metalici este mică. Cu creșterea pH-ului conținutul de hidroxizi metalici sporește din cauza insolubilității lor în mediile alcaline.

Jadhav și colab. (Jadhav et al., 2014) au realizat un studiu amplu vizînd eliminarea fluorurilor metalelor grele din fluxul de deșeuri, utilizând hidroxidul de calciu $Ca(OH)_2$, hidroxidul de magneziu $Mg(OH)_2$ și clorura de calciu $CaCl_2$. Acești reagenți sunt eficienți în intervalul pH-ului 4.0 - 14.0. Cea mai eficientă în precipitarea fluorului s-a dovedit a fi clorura de calciu (Jadhav et al., 2014). Pentru reducerea CCO_{Cr} și a ionilor de zinc din apele uzate unii cercetători au aplicat o tehnică combinată a procedeului electro-Fenton cu precipitare chimică (Ghosh et al., 2011). S-a determinat că prin procesul electro-Fenton se reduce circa 88% de CCO_{Cr}, dar care, totuși, nu este eficient în cazul îndepărtării zincului. Pentru îndepărtarea zincului autorii (Ghosh et al., 2011) au folosit ca precipitant varul, care în intervalul de pH 9.0-10.0 a demonstrat o eficiență de îndepărtare a zincului de circa 99.0-99.3%. Conținutul acestuia s-a redus de la 32 mg/L până la 0.20 mg/L. Autorii (Ramakrishnaiah & Prathima, 2012) au aplicat precipitarea chimică pentru îndepărtarea cromului din efluenții sintetici și industriali, folosind ca precipitant 100 mg/L $Ca(OH)_2$ + $NaOH$ și 400 mg/L $FeCl_3$. Utilizând hidroxidul de calciu și hidroxidul de sodiu s-a obținut o eficiență de eliminare a cromului de 99.7%. Fu și Wang (Fu & Wang, 2011) de asemenea, au ajuns la concluzia că hidroxidul de calciu și hidroxidul de sodiu sunt cei mai potriviți agenți de precipitare a cromului. Totuși, utilizarea metodei chimice de precipitare cu hidroxizi este limitată, deoarece precipitatul hidroxidului de metal poate să se comporte atât ca bază, cât și ca acid (Fu & Wang, 2011).

Metodele tipice de precipitare chimică pentru îndepărtarea din soluțiile apoase a metalelor grele (Zn (II), Cu (II) și Pb (II)), folosind varul ($Ca(OH)_2$), soda (Na_2CO_3) și sulfura de sodiu (Na_2S) au fost comparate, aplicând unele teste (Chen et al., 2018). S-a acordat o atenție deosebită diferențelor de dimensiune a particulelor și conversiei de fază chimică a precipitatelor. Pentru cupru și zinc cu o concentrație inițială de 100 mg/L, utilizând trei precipitanți s-a atins un grad de îndepărtare de circa 99.99 %. Precipitând plumbul cu sulfura de sodiu s-a reușit îndepărtarea acestuia până la circa 99.75 %. Utilizând ca precipitanți varul sau soda s-a putut elimina maxim 76.14 % și 97.78 % de plumb, respectiv. În funcție de proprietățile precipitanților și raportul *metale grele* : *precipitant* dimensiunile medii ale particulelor precipitatelor au fost în intervalul 55 nm - 45 μm. Procesul de decantare a nămolului obținut din precipitare este determinat de mărimea particulelor și potențialul zeta al precipitatelor. S-a observat că particulele ultra fine de sulfură de cupru rezultate în urma precipitării au fost de circa 55 nm și nu s-au sedimentat în 12 ore din cauza forței de respingere electrostatică dintre particule.

Nămolul rezultat în urma precipitării constă în principal, din hidroxizi și sulfuri metalice. Deshidratarea spontană a hidroxidului metalic, oxidarea sulfurii și carbonatarea atmosferică au fost identificate prin XRD (X-ray diffraction) și analize termice (Chen et al., 2018). În procesul de precipitare a hidroxizilor încorporarea coagulanților, precum sărurile de fier, alaunul și unii polimeri poate îmbunătăți separarea metalelor grele din apele uzate (Azimi et al., 2017). Agenții alcalini sunt utilizați pentru creșterea pH-ul soluției, totodată reducând solubilitatea ionilor metalici și, prin urmare, contribuind la precipitarea lor.

Chiar dacă procesul de precipitare a hidroxidului este relativ simplu și utilizat pe scară largă, în mod inevitabil există și unele dezavantaje. Volumele mari de nămol de densitate mică generate de precipitarea hidroxidului cauzează dificultăți la deshidratare, iar precipitarea hidroxidului poate fi inhibată de agenții de complexare prezenți în apele uzate. În plus, precipitantul poate să nu fie selectiv pentru orice ion metalic, astfel încât, variind pH-ul, unii ioni metalici pot trece înapoi în soluție. În general, precipitarea hidroxidului este destinată tratării industriale a apelor uzate cu concentrații mari și compoziții simple de metale grele (Zhao et al., 2016).

Un număr mare de metale grele se precipită în medii alcaline ca hidroxizi metalici, în prezența ionilor trivalenți (Al^{3+}, Fe^{3+}, …), formând hidroxizi dubli stratificați (*HDS*) (Peligro et al., 2016). Aceștea prezintă substanțe solide bidimensionale cu structura similară cu cea a brucitului ($Mg(OH)_2$), unde o porțiune de ioni bivalenți este substituită prin ioni trivalenți. Astfel, formula generală *HDS* poate fi scrisă ca $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}X^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O$, unde M^{II} este ionul bivalent (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} etc.), M^{III} este ionul trivalent (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} etc.) și X^{n-} este anionul între straturi (Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} etc.) (Peligro et al., 2016). Astfel prin alcalinizarea apei uzate devine posibilă precipitarea ionilor metalelor grele, precum Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} sub forma *HDS*.

Pentru a selecta o metodă de eliminare a metalelor grele din apele uzate este necesar să se cunoască condițiile de trecere a metalelor dintr-o stare dizolvată într-un precipitat. Pentru optimizarea proceselor de purificare a apelor naturale și industriale de mare importanță este studiul regularităților comportamentului hidrolitic al metalelor, întrucât se știe că în procesele de precipitare, sorbție, schimb ionic și extracție, speciile hidrolizate ale ionilor metalici deseori prezintă o activitate avansată.

În literatura de specialitate sunt puține date privind solubilitatea hidroxizilor metalici în funcție de pH-ul mediului și compoziția chimică a soluțiilor apoase. Se știe doar că pentru majoritatea ionilor metalici hidroxizii corespunzători sunt compuși greu solubili. Calculul solubilității minime a hidroxizilor metalici este

complicat de absența, în majoritatea cazurilor, a unor date suficient de complete și fiabile privind constantele de echilibru și produsele de solubilitate. Valorile pH-ului precipitării hidroxizilor metalici sunt, de asemenea, destul de controversate.

2.3. Calculul termodinamic al solubilității și pH-ului solubilității minime a oxizilor și hidroxizilor puțin solubili în condițiile hidrolizei polinucleare a ionului metalic

Conținutul ionilor metalici în apa uzată tratată este determinat de solubilitatea fazei solide. Prin urmare, eficacitatea metodei de precipitare chimică poate fi estimată prin compararea solubilității hidroxizilor de metale grele într-un mediu apos cu valorile concentrației maxime admisibile (CMA) ale ionilor metalici în rezervoarele de apă pentru diverse aplicații. De obicei, solubilitatea compușilor puțin solubili se calculează reieșind din produsul de solubilitate. Totuși, după cum s-a stabilit experimental, pentru determinarea solubilității hidroxizilor metalici în soluțiile apoase este necesar să se ia în considerare hidroliza, care crește semnificativ solubilitatea hidroxizilor. Pentru calculul solubilității au fost utilizate constantele de hidroliză disponibile în literatură sau constantele de formare a hidroxocomplecșilor, precum și valorile produselor de solubilitate caracteristice sedimentelor proaspăt precipitate, și produsul ionic al apei (K_w). Vom menționa că discrepanța datelor din literatură cu privire la valorile produselor de solubilitate ale hidroxizilor metalici este semnificativă și, în unele cazuri, poate ajunge și la câteva ordine. Cauza unor astfel de discrepanțe poate fi schimbarea compoziției și a proprietăților hidroxizilor condiționată de existența mai multor modificări ale acestora, inclusiv pseudo-stabile, precum și a procesului de îmbătrânire, care conduce la schimbarea compoziției, structurii, proprietăților și la scăderea solubilității. Astfel, pentru hidroxizii proaspăt precipitați produsul solubilității este întotdeauna mai mare decât pentru hidroxizii îmbătrâniți. Totodată, discrepanțele observate în valorile constantelor de formare a hidroxocomplecșilor metalici analizate în literatura de referință pot fi explicate prin diferența dintre metodele și condițiile experimentului efectuat de către diferite colective de cercetători.

În Tabelul 2.1 sunt prezentate valorile constantelor de formare a hidroxocomplecșilor și ale produsului de solubilitate al hidroxizilor.

Tabelul 2.1. Constantele de echilibru ale reacțiilor utilizate în calcule

Ecuația reacției	Constanta de echilibru	Sursa bibliografică
$Pb^{2+} + H_2O = Pb(OH)^{+} + H^{+}$	-7.71	(Svyatokhina, 2002)
$Pb^{2+} + 2H_2O = Pb(OH)_2^{0} + 2H^{+}$	-17.12	(Svyatokhina, 2002)
$Pb^{2+} + 3H_2O = Pb(OH)_3^{-} + 3H^{+}$	-28.06	(Svyatokhina, 2002)
$2Pb^{2+} + H_2O = Pb_2(OH)^{3+} + H^{+}$	-6.36	(Svyatokhina, 2002)
$3Pb^{2+} + 4H_2O = Pb_3(OH)_4^{2+} + 4H^{+}$	-23.88	(Svyatokhina, 2002)
$4Pb^{2+} + 4H_2O = Pb_4(OH)_4^{4+} + 4H^{+}$	-20.88	(Svyatokhina, 2002)
$6Pb^{2+} + 8H_2O = Pb_6(OH)_8^{4+} + 8H^{+}$	-43.61	(Svyatokhina, 2002)
$Pb(OH)_{2(S)} + 2H^{+} = Pb^{2+} + 2H_2O$	+12.72	(Svyatokhina, 2002)
$Fe^{3+} + H_2O = Fe(OH)^{2+} + H^{+}$	-2.19	(Ball & Nordstrom, 1991)
$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^{+} + 2H^{+}$	-5.67	(Ball & Nordstrom, 1991)
$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3^{0} + 3H^{+}$	-12.56	(Ball & Nordstrom, 1991)
$Fe^{3+} + 4H_2O = Fe(OH)_4^{-} + 4H^{+}$	-21.60	(Ball & Nordstrom, 1991)
$2Fe^{3+} + 2H_2O = Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^{+}$	-2.95	(Ball & Nordstrom, 1991)
$3Fe^{3+} + 4H_2O = Fe_3(OH)_4^{5+} + 4H^{+}$	-6.30	(Ball & Nordstrom, 1991)
$Fe(OH)_{3(S)} + 3H^{+} = Fe^{3+} + 3H_2O$	+4.89	(Ball & Nordstrom, 1991)
$Fe^{2+} + H_2O = Fe(OH)^{+} + H^{+}$	-9.50	(Smith & Martell, 1976)
$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^{0} + 2H^{+}$	-20.60	(Smith & Martell, 1976)
$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3^{-} + 3H^{+}$	-32.00	(Smith & Martell, 1976)
$Fe^{2+} + 4H_2O = Fe(OH)_4^{2-} + 4H^{+}$	-46.40	(Smith & Martell, 1976)
$Fe(OH)_{2(S)} + 2H^{+} = Fe^{2+} + 2H_2O$	+12.90	(Smith & Martell, 1976)
$Zn^{2+} + H_2O = Zn(OH)^{+} + H^{+}$	-8.96	(*CHEAQS*, 2014)
$Zn^{2+} + 2H_2O = Zn(OH)_2^{0} + 2H^{+}$	-16.99	(*CHEAQS*, 2014)
$Zn^{2+} + 3H_2O = Zn(OH)_3^{-} + 3H^{+}$	-28.49	(*CHEAQS*, 2014)
$Zn^{2+} + 4H_2O = Zn(OH)_4^{2-} + 4H^{+}$	-41.29	(*CHEAQS*, 2014)
$2Zn^{2+} + H_2O = Zn_2(OH)^{3+} + H^{+}$	-9.00	(*CHEAQS*, 2014)
$4Zn^{2+} + 4H_2O = Zn_4(OH)_4^{4+} + 4H^{+}$	-28.00	(*CHEAQS*, 2014)
$Zn(OH)_{2(S)} + 2H^{+} = Zn^{2+} + 2H_2O$	+11.31	(*CHEAQS*, 2014)
$Cr^{3+} + H_2O = Cr(OH)^{2+} + H^{+}$	-4.60	(Lacour et al., 1998)
$Cr^{3+} + 2H_2O = Cr(OH)_2^{+} + 2H^{+}$	-11.00	(Lacour et al., 1998)
$Cr^{3+} + 3H_2O = Cr(OH)_3^{0} + 3H^{+}$	-19.30	(Lacour et al., 1998)
$Cr^{3+} + 4H_2O = Cr(OH)_4^{-} + 4H^{+}$	-28.20	(Lacour et al., 1998)
$2Cr^{3+} + 2H_2O = Cr_2(OH)_2^{4+} + 2H^{+}$	-5.10	(Lacour et al., 1998)

Ecuația reacției	Constanta de echilibru	Sursa bibliografică
$3Cr^{3+} + 4H_2O = Cr_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-8.20	(Lacour et al., 1998)
$4Cr^{3+} + 6H_2O = Cr_4(OH)_4^{6+} + 6H^+$	-15.90	(Lacour et al., 1998)
$Cr(OH)_{3(S)} + 3H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O$	+13.30	(Lacour et al., 1998)
$Mn^{2+} + H_2O = Mn(OH)^+ + H^+$	-10.59	(Baes & Mesmer, 1976)
$Mn^{2+} + 2H_2O = Mn(OH)_2^0 + 2H^+$	-22.20	(Baes & Mesmer, 1976)
$Mn^{2+} + 3H_2O = Mn(OH)_3^- + 3H^+$	-34.80	(Baes & Mesmer, 1976)
$Mn^{2+} + 4H_2O = Mn(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-48.30	(Baes & Mesmer, 1976)
$2Mn^{2+} + H_2O = Mn_2(OH)^{3+} + H^+$	-10.56	(Baes & Mesmer, 1976)
$2Mn^{2+} + 3H_2O = Mn_2(OH)_3^+ + 3H^+$	-23.90	(Baes & Mesmer, 1976)
$Mn(OH)_{2(S)} + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	+15.20	(Baes & Mesmer, 1976)
$Cd^{2+} + H_2O = Cd(OH)^+ + H^+$	-9.80	(Powell et al., 2011)
$Cd^{2+} + 2H_2O = Cd(OH)_2^0 + 2H^+$	-20.19	(Powell et al., 2011)
$Cd^{2+} + 3H_2O = Cd(OH)_3^- + 3H^+$	-33.50	(Powell et al., 2011)
$Cd^{2+} + 4H_2O = Cd(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-47.28	(Powell et al., 2011)
$2Cd^{2+} + H_2O = Cd_2(OH)^{3+} + H^+$	-8.73	(Powell et al., 2011)
$4Cd^{2+} + 4H_2O = Cd_4(OH)_4^{4+} + 4H^+$	-31.80	(Powell et al., 2011)
$Cd(OH)_{2(S)} + 2H^+ = Cd^{2+} + 2H_2O$	+13.72	(Powell et al., 2011)
$Co^{2+} + H_2O = Co(OH)^+ + H^+$	-9.23	(Plyasunova et al., 1998a)
$Co^{2+} + 2H_2O = Co(OH)_2^0 + 2H^+$	-18.60	(Plyasunova et al., 1998a)
$Co^{2+} + 3H_2O = Co(OH)_3^- + 3H^+$	-31.70	(Plyasunova et al., 1998a)
$Co^{2+} + 4H_2O = Co(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-46.42	(Plyasunova et al., 1998a)
$2Co^{2+} + H_2O = Co_2(OH)^{3+} + H^+$	-9.83	(Plyasunova et al., 1998a)
$4Co^{2+} + 4H_2O = Co_4(OH)_4^{4+} + 4H^+$	-29.88	(Plyasunova et al., 1998a)
$Co(OH)_{2(S)} + 2H^+ = Co^{2+} + 2H_2O$	+12.20	(Plyasunova et al., 1998a)
$Ni^{2+} + H_2O = Ni(OH)^+ + H^+$	-9.50	(Plyasunova et al., 1998b)
$Ni^{2+} + 2H_2O = Ni(OH)_2^0 + 2H^+$	-18.00	(Plyasunova et al., 1998b)
$Ni^{2+} + 3H_2O = Ni(OH)_3^- + 3H^+$	-29.70	(Plyasunova et al., 1998b)
$Ni^{2+} + 4H_2O = Ni(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-44.96	(Plyasunova et al., 1998b)
$2Ni^{2+} + H_2O = Ni_2(OH)^{3+} + H^+$	-9.80	(Plyasunova et al., 1998b)
$4Ni^{2+} + 4H_2O = Ni_4(OH)_4^{4+} + 4H^+$	-27.90	(Plyasunova et al., 1998b)
$Ni(OH)_{2(S)} + 2H^+ = Ni^{2+} + 2H_2O$	+10.52	(Plyasunova et al., 1998b)
$Cu^{2+} + H_2O = Cu(OH)^+ + H^+$	-7.95	(Ball & Nordstrom, 1991)
$Cu^{2+} + 2H_2O = Cu(OH)_2^0 + 2H^+$	-16.20	(Ball & Nordstrom, 1991)

Ecuația reacției	Constanta de echilibru	Sursa bibliografică
$Cu^{2+} + 3H_2O = Cu(OH)_3^- + 3H^+$	-26.60	(Ball & Nordstrom, 1991)
$Cu^{2+} + 4H_2O = Cu(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-39.74	(Ball & Nordstrom, 1991)
$2Cu^{2+} + H_2O = Cu_2(OH)^{3+} + H^+$	-10.36	(Ball & Nordstrom, 1991)
$Cu(OH)_{2(S)} + 2H^+ = Cu^{2+} + 2H_2O$	+7.62	(Ball & Nordstrom, 1991)

În modelul termodinamic de echilibru elaborat este necesar a identifica o serie de parametri esenţiali: pH-ul soluției, concentrația inițială a ionilor metalici, produsul de solubilitate al hidroxidului metalic și constantele de formare a hidroxocomplecșilor mono- și polinucleari ca rezultat a hidrolizei ionului metalic. Vom prezenta deducerea termodinamică a ecuațiilor pentru calculul pH-ului solubilității minime (pH_{min}) a hidroxizilor și oxizilor puțin solubili cu compoziție și natură diferită în condițiile hidrolizei polinucleare a ionului metalic. În ecuația dedusă figurează o mărime care caracterizează gradul de formare a hidroxocomplecșilor polinucleari. În baza exemplului hidroxidului $Cu(OH)_{2(S)}$ este demonstrată dependența considerabilă a pH_{min} de concentrația totală a ionului metalic în soluție.

Pentru rezolvarea unor probleme practice este necesar de a cunoaște condițiile de formare a precipitatelor și în particular, valoarea pH-ului soluției pentru care precipitarea este cea mai completă sau, cu alte cuvinte, valoarea pH-ului solubilității minime (pH_{min}). Este cunoscut faptul că solubilitatea hidroxizilor (oxizilor) metalelor depinde în mare măsură de valoarea pH-ului soluției. În unele ghiduri (Goronovskiy et al., 1981; Lurie, 1989) se prezintă doar o singură valoare a pH_{min} pentru hidroxizi (oxizi) la diferite valori ale concentrațiilor totale ale ionului metalic C_M. Este evident că în condițiile de formare a hidroxocomplecșilor polinucleari ai ionului metalic solubilitatea fazei solide depinde și de valoarea C_M^0. Acest fapt este menționat în (Ivanov, 1992), unde se remarcă deplasarea maximumului stabilității termodinamice a hidroxidului de cupru, care corespunde valorii pH_{min} la creșterea concentrației totale a ionului de cupru în soluție.

În continuare este prezentată metoda termodinamică de calcul al pH_{min} al hidroxizilor și oxizilor puțin solubili care permite evidențierea hidrolizei mono- și polinucleare a ionului metalic. Deducerea detaliată a ecuațiilor de calcul pe exemplul echilibrului hidroxidului puțin solubil $M(OH)_{n(S)}$ în soluția apoasă saturată a fost prezentată de unul din autori în (Povar, 1994):

$$M(OH)_{n(S)} + nH^+ = M^{n+} + nH_2O \qquad (2.13)$$

Constanta termodinamică a reacției este:

$$K_S^0 = \frac{a_{M^{n+}}}{a_{H^+}^n}, \tag{2.14}$$

unde $a_{M^{n+}}$ și a_{H^+} sunt activitățile speciilor respective. În cazul formării hidroxocomplecșilor polinucleari în conformitate cu ecuația:

$$iM^{n+} + jH_2O = M_i(OH)_j^{ni-j} + nH^+, \qquad K_{ij} \tag{2.15}$$

unde K_{ij} reprezintă constanta reacției de hidroliză (2.15):

$$K_{ij} = \frac{[M_i(OH)_j][H]^n}{[M]^i}.$$

Funcția α_M = f(pH, C_M^0) poate fi redată prin relația (sarcinile particulelor sunt omise):

$$\alpha_M = 1 + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j} = \frac{C_M^0}{[M]}. \tag{2.16}$$

Vom formula definițiile funcțiilor secundare de concentrație (Povar, Spinu, 2014):

$$f_{ij} = \frac{i[M_i(OH)_j]}{C_M} = \frac{iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}{1 + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}, \tag{2.17}$$

$$\tilde{n} = \frac{\sum_{i=1}\sum_{j=1} ijK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}{1 + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}} = \sum_{i=1}\sum_{j=1} jf_{ij} \tag{2.18}$$

Aici f_{ij} reprezintă fracția molară parțială a speciei complexe $M_i(OH)_j$, iar $\tilde{n}$ – funcția de formare sau funcția Bjerrum. Diagramele $\tilde{n}$ = f(pH) ale ionului de cupru Cu^{2+} la o serie de concentrații sunt prezentate în Fig. 2.5. Repartiția speciilor solubile de hidroxocomplecși mono- și polinucleari ale unor ioni metalici pentru trei concentrații totale (în *mol/L*), C_M^0 = $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-3}$ și $1 \cdot 10^{-5}$ este reprezentată în diagramele f_{ij} = f(pH) din Anexe (Fig. 1A – 50 A).

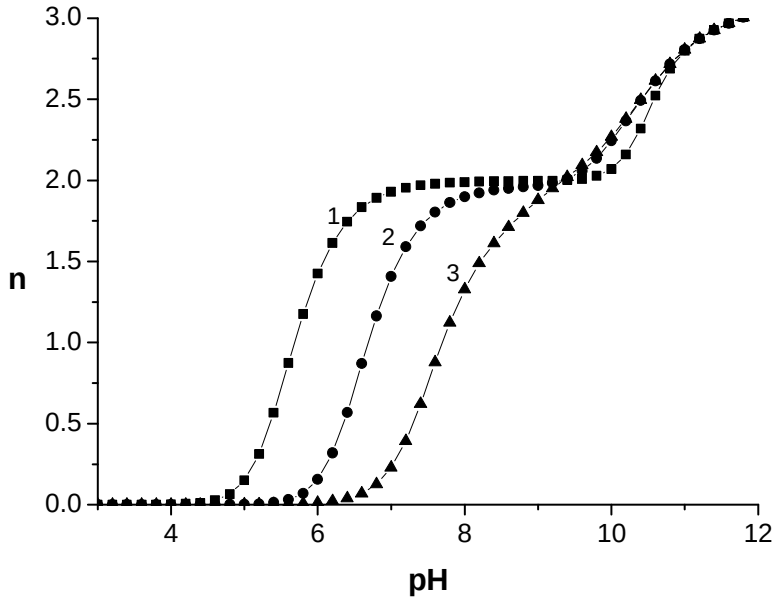

Fig. 2.5. Dependența funcției Bjerrum $\tilde{n}$ de pH în sistemul „$Cu^{2+} – H_2O$”. $C^0_{Cu^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$

Autorii (Povar & Spinu, 2014) au demonstrat că condiția solubilității minime a precipitatului $M(OH)_{n(S)}$ poate fi redată prin expresia:

$$\frac{\tilde{n}}{\sum_{i=1}\sum_{j=0} i f_{ij}} = \tilde{n}\Phi = n\,. \qquad (2.19)$$

Funcția Φ este descrisă prin intermediul expresiei:

$$\Phi = \frac{1+\sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}{1+\sum_{i=1}\sum_{j=1} i^2K_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}.$$

Este evident că în cazul formării doar a hidroxocomplecșilor mononucleari $M(OH)_j^{n-j}$ ($i=1$) funcția Φ este egală cu unitatea și expresia (2.19) se simplifică (Fishtik & Povar, 1987; Fishtik & Vataman, 1988):

$$\tilde{n} = n, \qquad (2.20)$$

unde $\tilde{n}$ este funcția de formare doar a hidroxocomplecșilor mononucleari. Pentru o anumită valoare C^0_M valoarea pH_{min} se calculează din ecuația (2.19).

Pentru comoditate funcția Φ poate fi prezentată ca:

$$F = 1/\Phi. \qquad (2.21)$$

În acest caz $1 \leq F \leq i_{max}$, unde i_{max} reprezintă numărul maximal de ioni metalici în complexul polinuclear $M_i(OH)_j$. În Anexe (Fig. 1A – 50 A) sunt prezentate diagramele F = *f*(pH) pentru trei concentrații totale (în mol/L) a zece ioni metalici listați în Tabelul 2.1. Diagramele F = *f*(pH) ale ionului de cupru Cu^{2+} pentru o serie de concentrații sunt prezentate în Fig. 2.6.

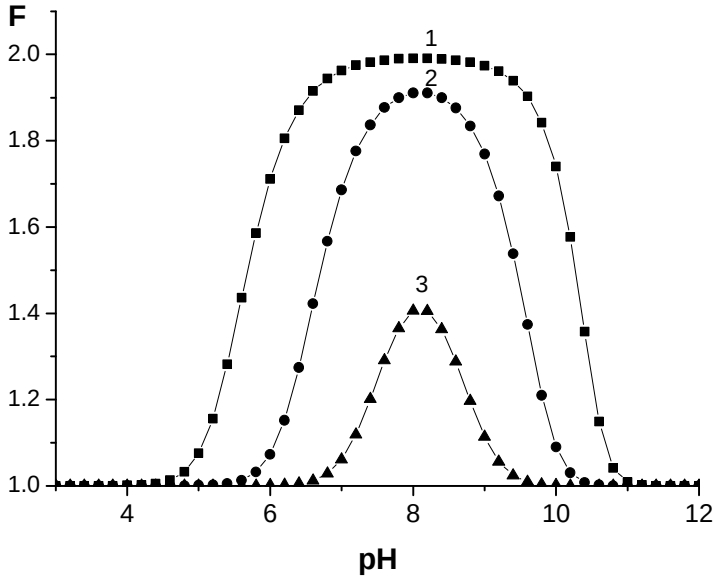

Fig. 2.6. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul „$Cu^{2+} – H_2O$”. $C^0_{Cu^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$

În cazul reacției de formare-dizolvare a precipitatului de oxid cu compoziția M_pO_q în conformitate cu ecuația:

$$\frac{1}{p}M_pO_{q(S)} + \frac{2q}{p}H = M + \frac{q}{p}H_2O, \qquad K_S = \frac{[M]}{[H]^{2q/p}},$$

unde K_S este constanta de echilibru, s-a obținut condiția de solubilitate minimă a precipitatului de oxid cu compoziția M_pO_q:

$$ñ\Phi = \frac{2q}{p}$$

În Fig. 2.7 sunt prezentate rezultatele calculului funcției $\Delta G_S = f(pH)$ pentru sistemul „$Cu(OH)_{2(S)}$ – soluție apoasă” la diferite concentrații ale ionului de cupru. În acest sistem se formează hidroxocomplecșii mononucleari $Cu(OH)_j^{2-j}$ și complexul polinuclear $Cu_2(OH)_2^{2+}$.

Datele privind compoziția și stabilitatea speciilor au fost luate din (Baes, Mesmer, 1976). Precipitatul $Cu(OH)_{2(S)}$ se formează în condițiile $\Delta G_S > 0$ (domeniile hașurate în Fig. 2.7).

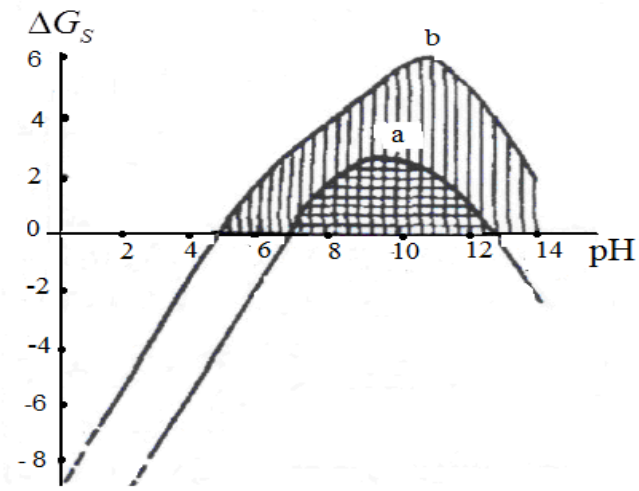

Fig. 2.7. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de cupru (II) în funcție de valoarea pH-ului pentru diferite concentrații ale ionului de cuprul, mol L^{-1}:
a - $1\cdot10^{-5}$; ***b*** - $1\cdot10^{-1}$

După o serie de transformări ale relațiilor deduse mai sus se obține un sistem din 2 ecuații cu două necunoscute $[H]^{-1}$ și $[Cu]$:

$$-K_{11}[H]^{-1} + K_{13}[H]^{-3} + 2K_{14}[H]^{-4} - 4K_{22}[Cu][H]^{-2} \qquad \text{(I)}$$

$$[Cu](1+K_{11}[H]^{-1} + K_{12}[H]^{-2} + K_{13}[H]^{-3} + K_{14}[H]^{-4} + 2K_{22}[Cu][H]^{-2}) = C_{Cu}. \qquad \text{(II)}$$

În Tabelul 2.2 sunt prezentate rezultatele calculului pH_{min}, Φ și $\tilde{n}$ pentru diferite concentrații ale cuprului în soluție. După cum se observă, există o dependență considerabilă a pH_{min} de C_M^0 .

Tabelul 2.2. Valorile pH-ului solubilității minime a $Cu(OH)_{2(S)}$

$C^0_{Cu^{2+}}$, mol/L	pH_{min}	$\tilde{n}$	Φ
1	11.315	2.717	0.736
1 x 10^{-1}	11.092	2.645	0.756
1 x 10^{-3}	10.605	2.448	0.817
1 x 10^{-5}	10.102	2.152	0.929
*	9.900	2.000	1.000

Pentru sistemul cercetat condiția (2.19) se formulează astfel:

$$\frac{\sum_{j=1} jf_{ij} + 2f_{22}}{1+f_{22}} = 2. \qquad (2.22)$$

Dacă funcția $\tilde{n}$ se descompune în termeni separați care caracterizează formarea hidroxocomplecșilor mononucleari și polinucleari $\tilde{n}_1$ și $\tilde{n}_\pi$, respectiv:

$$\tilde{n} = \tilde{n}_1 + \tilde{n}_\pi = \sum_{j=1} jf_{ij} + 2f_{22}, \qquad (2.\ 23)$$

se obțin relațiile neordinare:

$$\tilde{n}_1 = n, \quad \Phi = \frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_\pi} = \frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}}. \qquad (2.24)$$

Valorile solubilității minime și valorile pH-ului hidroxizilor de zinc (II), cupru (II), fier (II), mangan (II), nichel (II), cobalt (II), cadmiu (II), plumb (II), fier (III) și crom (III), determinate de Svyatokhina (Svyatokhina, 2002), sunt prezentate în Tabelul 2.3.

Examinând datele din Tabelul 2.3, se observă că solubilitatea hidroxizilor variază foarte mult, de la $5.34 \cdot 10^{-5}$ mol/L pentru $Pb(OH)_2$ până la $3.31 \cdot 10^{-10}$ mol/L pentru $Fe(OH)_3$. Astfel, solubilitatea hidroxizilor metalici poate fi prezentată în următoarea serie: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+}$.

Tabelul 2.3. Intervalul de pH corespunzător solubilității minime a hidroxizilor metalici în apă și pH-ul optim (Svyatokhina, 2002)

M^{n+}	**Intervalul de pH**	pH_{optim}	S_{min}, mol/L
Zn^{2+}	9.5 – 10.5	10.0	$1.8\cdot 10^{-6}$
Cu^{2+}	10.0	10.0	$3.2\cdot 10^{-10}$
Fe^{2+}	10.5 – 11.0	11.0	$1.1\cdot 10^{-7}$
Ni^{2+}	10.0 – 10.5	10.0	$8.4\cdot 10^{-9}$
Mn^{2+}	13	13.0	$1.1\cdot 10^{-6}$
Pb^{2+}	10.0 – 10.5	10.0	$6.0\cdot 10^{-5}$
Co^{2+}	10.0 – 11.5	11.0	$3.3\cdot 10^{-7}$
Cd^{2+}	11.0 – 12.0	11.5	$2.2\cdot 10^{-7}$
Fe^{3+}	7.0 – 9.0	8.0	$3.3\cdot 10^{-10}$
Cr^{3+}	8.5 – 9.0	9.0	$1.6\cdot 10^{-6}$

Deficiența metodei utilizate în lucrarea citată mai sus constă în faptul că solubilitatea minimă a hidroxizilor s-a calculat doar în funcție de concentrația totală a ionului metalic, fără a ține cont că hidroxidul metalic din faza solidă este parțial sau complet dizolvat. După cum se va demonstra în continuare, un exemplu elocvent este hidroxidul de plumb la concentrația totală a ionului de plumb de $C_{Pb}^{0} = 1\cdot 10^{-5}$ mol/L, unde variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului este negativă pe tot intervalul de pH analizat ($2.0 \leq pH \leq 12.0$) și prin urmare formarea fazei solide nu are loc.

Pentru studiul efectului hidroxocomplecșilor asupra solubilității hidroxizilor metalelor grele, după calcularea solubilității minime, folosind ecuațiile (2.17), s-a determinat fracția molară a fiecărui hidroxocomplex ca contribuție la solubilitatea totală a unui hidroxid de metal (Anexe, Fig. 1A – 50 A). Calculele au demonstrat că la solubilitate minimă contribuția majoră nu este realizată de cationii metalici, ci, în mod esențial, de hidroxocomplecșii neutri (cu sarcina zero) a căror aport depășește, de regulă, 75%. Potrivit calculelor, la scăderea pH-ului creșterea solubilității se explică prin faptul că predomină hidroxocomplecșii neutri și cei încărcați pozitiv, iar la creșterea pH-ului predomină hidroxocomplecși de tip anionic încărcați negativ. În Fig. 2.8-2.10 sunt prezentate curbele variației energiei Gibbs a procesului de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului pentru diferite valori ale concentrației totale a ionului metalic C_{M}^{0}. Se observă că scăderea C_{M}^{0} conduce la îngustarea domeniilor de stabilitate a hidroxizilor metalici în stare solidă. De exemplu, precipitatul hidroxidui de plumb

$Pb(OH)_{2(S)}$ la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L în domeniul pH-ului studiat nu se formează. După cum s-a menționat mai sus, în baza metodei de calcul al solubilității utilizată de (Svyatokhina, 2002) această importantă concluzie nu ar putea fi formulată.

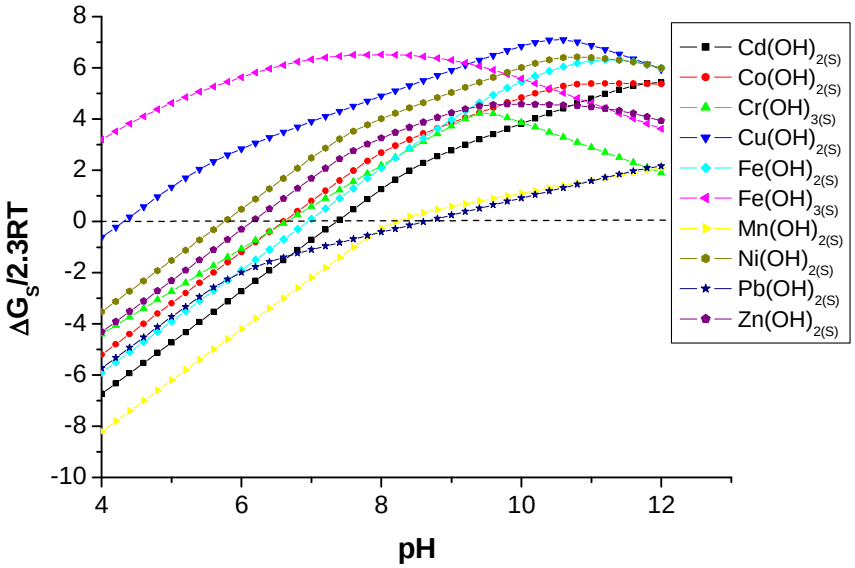

Fig. 2.8. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}

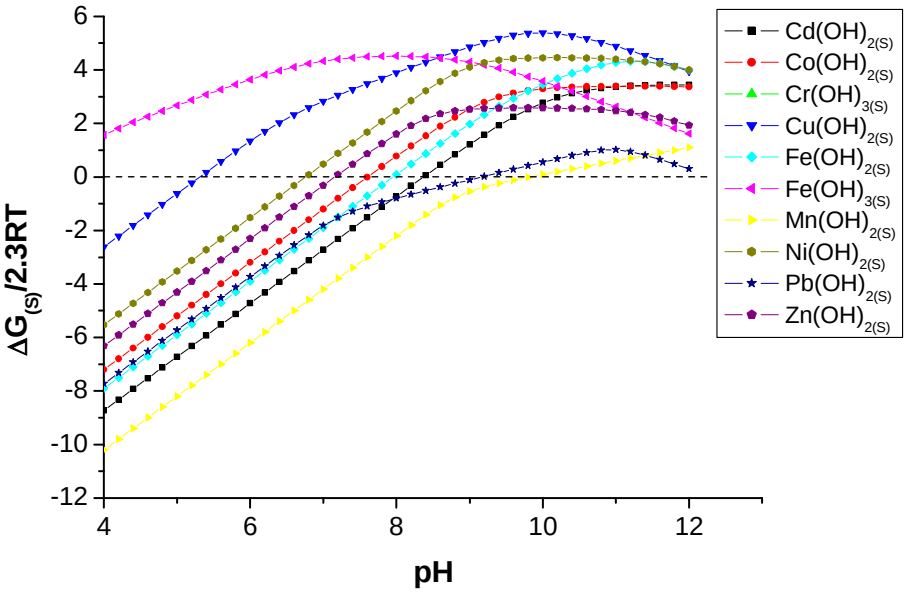

Fig. 2.9. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}

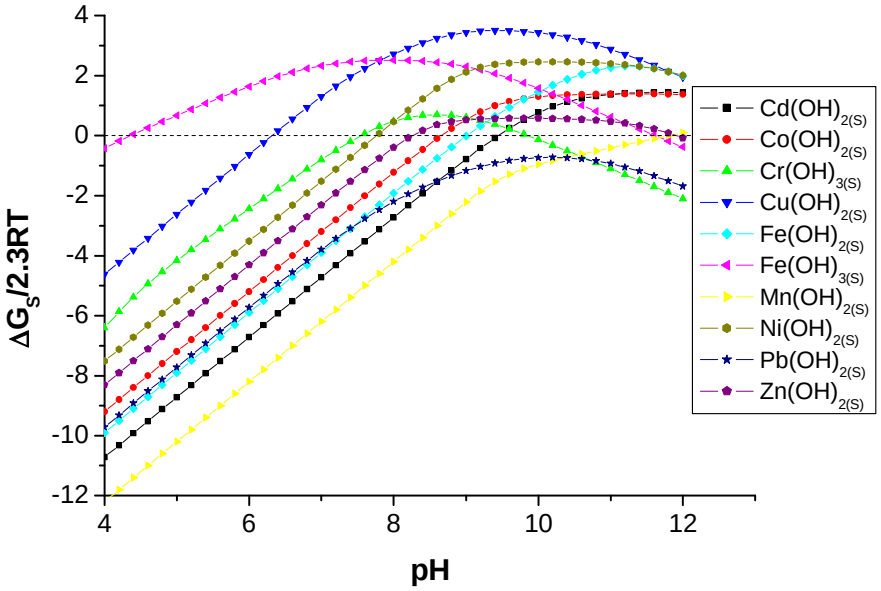

Fig. 2.10. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}

Tabelul 2.4. Valorile pH-ului solubilității minime a hidroxidului ionului metalic $M(OH)_{n(S)}$ la diferite concentrații totale ale ionului metalic C_M^0

Hidroxidul $M(OH)_{n(S)}$	***pH_{min}***		
	C_M^0 ***=1·10^{-1} mol/L***	C_M^0 ***=1·10^{-3} mol/L***	C_M^0 ***=1·10^{-5} mol/L***
$Cd(OH)_{2(S)}$	> 12.0	> 12.0	11.8
$Co(OH)_{2(S)}$	11.2 – 11.4	11.2	11.2
$Cr(OH)_{3(S)}$	9.4	-	8.6
$Cu(OH)_{2(S)}$	10.6	10.0	9.4
$Fe(OH)_{2(S)}$	11.2	11.2	11.2
$Fe(OH)_{3(S)}$	8.0	8.0	8.0
$Mn(OH)_{2(S)}$	> 12.0	> 12.0	12
$Ni(OH)_{2(S)}$	10.8	10.2	10.2
$Pb(OH)_{2(S)}$	> 12.0	11.0	-
$Zn(OH)_{2(S)}$	9.8 – 10.0	9.8	9.8

În Tabelul 2.4 sunt listate valorile pH-ului solubilității minime a hidroxidului ionului metalic $M(OH)_{n(S)}$, reieșind din funcțiile calculate $\Delta G_S = f(pH)_{C_M^0}$. După cum se poate observa, pentru o serie de metale aceste valori depind substanțial de concentrația totală a ionului metalic în soluție. Odată cu variația concentrațiilor totale ale ionului metalic se schimbă și intervalul de pH care corespunde formării hidroxidului $M(OH)_{n(S)}$ (Tabelul 2.5).

Tabelul 2.5. Intervalul pH-ului care corespunde formării hidroxidului $M(OH)_{n(S)}$ la diferite concentrații totale ale ionului metalic C_M^0

Hidroxidul $M(OH)_{n(S)}$	***Intervalul pH-ului***		
	$C_M^0 = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/L	$C_M^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$C_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L
$Cd(OH)_{2(S)}$	7.4-12.0	8.4-12.0	9.6-12.0
$Co(OH)_{2(S)}$	6.8-12.0	7.8-12.0	8.5-12.0
$Cr(OH)_{3(S)}$	6.8-12.0	7.2-12.0	7.6-9.8
$Cu(OH)_{2(S)}$	4.4-12.0	5.4-12.0	6.4-12.0
$Fe(OH)_{2(S)}$	7.0-12.0	8.0-12.0	9.2-12.0
$Fe(OH)_{3(S)}$	4.0-12.0	4.0-12.0	4.0-11.6
$Mn(OH)_{2(S)}$	8.4-12.0	10.0-12.0	12
$Ni(OH)_{2(S)}$	5.8-12.0	6.8-12.0	7.8-12.0
$Pb(OH)_{2(S)}$	8.8-12.0	9.2-12.0	-
$Zn(OH)_{2(S)}$	6.2-12.0	7.2-12.0	8.4-11.8

Datele din Tabelul 2.5 relevă faptul că la $C_M^0 = 0.1$ mol/L intervalul optim al pH-ului în care se precipită toți ionii metalici cuprinde valorile între 9.0 și 10. Din același tabel la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L intervalul pH-ului de precipitare a majorității ionilor metalici este mult mai îngust și anume, cuprins între 9.6 și 9.8. Totodată, hidroxidul de plumb nu se precipită deloc, iar hidroxidul de mangan se află în stare solidă doar în mediul puternic alcalin (pH $\geq$ 12.00).

Astfel, în calculul solubilității hidroxizilor metalici în medii apoase trebuie să se țină cont de constantele de formare ale hidroxocomplecșilor, întrucât luând în considerație doar valorile produselor de solubilitate, obținem rezultate eronate. Pentru a evalua eficacitatea metodei de precipitare chimică în procesul de tratare a apelor uzate valorile minime calculate ale solubilității hidroxizilor au fost comparate cu valorile CMA stabilite pentru rezervoarele de apă de uz casnic, potabil și piscicol. Din Tabelul 2.6 rezultă că pentru rezervoarele de apă de uz piscicol metoda aplicată nu asigură respectarea cerințelor CMA nici pentru unul dintre metalele grele, cu excepția cromului. Pentru rezervoarele de apă de uz casnic și potabil normele CMA se respectă doar pentru crom, cupru și mangan.

Din Tabelele 2.5 și 2.6 rezultă că precipitarea hidroxizilor metalelor grele într-un interval restrâns de pH nu este destul de eficientă. După cum reiese din datele obținute ($\Delta G_S = f(pH)_{C_M^0}$), pentru reducerea solubilității hidroxizilor metalelor grele este recomandabil ca apa uzată să fie divizată în câteva fluxuri ca precipitarea să se producă în intervalele de pH listate în Tabelul 2.7.

Tabelul 2.6. Condițiile optime pentru precipitarea hidroxizilor metalelor grele față de normele CMA pentru rezervoare de apă de uz divers

Hidroxi-dul $M(OH)_n$	**Intervalul de pH estimat la** C_M^0 **=1·10^{-5} mol/L,** ***prezenta lucrare***	**Solubilitate minimă estimată, mg/L, (Svyatokhina, 2002)**	**Valorile CMA pentru rezervoarele de apă de uz casnic și potabil, mg/L, (Svyatokhina, 2002)**	**Valorile CMA pentru rezervoarele de apă de uz piscicol, mg/L, (Svyatokhina, 2002)**
Fe^{3+}	4.0-11.6	2.6	0.3	0.1
Cr^{3+}	7.6-9.8	0.002	0.5	0.07
Zn^{2+}	8.4-11.8	3	1.0	0.01
Cd^{2+}	9.6-12.0	10	0.001	0.005
Co^{2+}	8.5-12.0	0.15	0.1	0.01
Ni^{2+}	7.8-12.0	110	0.1	0.01
Cu^{2+}	6.4-12.0	0.17	1	0.001
Mn^{2+}	≥ 12.0	0.1	0.1	0.01
Pb^{2+}	> 12.0	5	0.03	0.1

Tabelul 2.7. Optimizarea intervalelor de pH pentru recuperarea metalelor din apele uzate

Fluxul	**Metale separate la solubilitatea minimă a hidroxizilor**	**Intervalul de pH,** C_M^0 ***=1·10^{-5} mol/L***
1	Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Cr	8.6-9.6
2	Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Cd	9.6-10.6
3	Mn, Pb	12.0-13.0

Din cauza că actualmente la întreprinderile industriale o astfel de divizare a fluxurilor încă nu se operează (precipitarea are loc la pH 6.5-8.5), conținutul rezidual de ioni ai metalelor grele în apele uzate tratate este de zeci și sute de ori mai mare decât CMA.

Trebuie remarcat faptul că în timpul neutralizării sărurilor metalelor grele se formează nu numai hidroxizi metalici, dar și săruri bazice cu o anumită compoziție stoichiometrică. Din datele disponibile în literatura de specialitate rezultă că în aproape toate cazurile are loc formarea sărurilor bazice și doar numai pentru sărurile de nichel (II) și fier (III) precipitarea se termină atunci când raportul

OH/Me este aproape de 2 sau 3, ceea ce indică formarea în special a hidroxizilor metalici.

Tabelul 2.8. Rezultatele titrării potențiometrice a soluțiilor de săruri ale metalelor grele cu hidroxid de sodiu

Sarea de metal	**pH-ul începutului precipitării în intervalul de concentrații** C_M^0 **1·10^{-5} - 1·10^{-1} mol/L**		**Raportul molar OH/Me în punctul de neutralizare (Svyatokhina, 2002)**	**Formula empirică**
	date experi-mentale	**rezultatele calculului** $\Delta G_S = f(pH)_{C_M^0}$		
$CuCl_2$	5.4	4.4-6.4	1.23 ± 0.01	$1.6\ Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$
$Co(NO_3)_2$	8.0	6.8-8.5	1.78 ± 0.04	$8.1\ Co(OH)_2 \cdot Co(NO_3)_2$
$ZnCl_2$	7.1	6.2-8.4	1.82 ± 0.01	$10.1\ Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$
$NiCl_2$	8.0	5.8-7.8	1.96 ± 0.05	$49\ Ni(OH)_2 \cdot NiCl_2$
$CrCl_3$	4.7	6.8-7.6	2.50 ± 0.02	$5\ Cr(OH)_3 \cdot CrCl_3$
$FeCl_3$	2.5	> 4.0	2.93 ± 0.05	$42\ Fe(OH)_3 \cdot FeCl_3$

Tabelul 2.8 include datele obținute de autori vizând pH-ul începutului de precipitare vis-a-vis de datele experimentale și formulele sărurilor de bază calculate din datele titrării potențiometrice (Svyatokhina, 2002). Din Tabelul 2.8 rezultă că în condițiile tipice pentru tratarea apelor uzate procesul de precipitare este însoțit de formarea sărurilor bazice cu o compoziție ne-stoichiometrică. Din diagramele $\Delta G_S = f(pH)$ rezultă că valorile pH-ului care asigură solubilitatea minimă a hidroxizilor metalici sunt foarte diferite și se află în intervalul de la 4.0 până la valori mai mari decât 12.0, ceea ce, în principiu, nu permite optimizarea procesului de precipitare a hidroxidului cu prezența simultană a diferitelor metale în soluție (Anexe, Fig. 1A – 50 A). Doar hidroxidul de fier (III) este precipitat complet la valorile pH-ului 6.5-8.5 admise spre evacuarea apelor uzate în rezervoarele de apă. În prezența comună a ionilor metalici în apele uzate la pH 8.6-9.6 precipită complet hidroxizii de fier, cupru, nichel, zinc, cobalt și crom, la pH 9.6-10.6 pot fi precipitați împreună hidroxizii de cobalt, zinc, nichel, cupru, cadmiu și fier, iar la pH ≥ 12.0 este posibilă co-precipitarea hidroxizilor de mangan, cadmiu, cobalt, cupru, nichel și fier.

Astfel, metoda elaborată pentru calculul pH-ului de stabilitate termodinamică a hidroxizilor metalici permite stabilirea unor relații între constantele de formare ale hidroxocomplecșilor metalici, produsele de solubilitate, concentrațiile totale ale ionilor metalici în apele uzate în funcție de pH-ul mediului. De asemenea, se poate evalua eficiența metodei de precipitare chimică a hidroxizilor ionilor metalici în procesul de tratare a apelor uzate și stabili intervalul optim de pH care corespunde solubilității minime a hidroxizilor în soluții apoase. Datele obținute fac posibilă perfecționarea proceselor de purificare a apelor naturale și industriale de ionii metalelor grele.

2.4. Distribuirea speciilor solubile și insolubile ale cromului (III) și (VI) în soluțiile apoase

Cunoștințele privind comportamentul cromului în apele naturale și în soluri sunt esențiale pentru evaluarea completă și exactă a posibilei sale toxicități pentru ecosistem. Datorită naturii complexe a solului și a apelor de suprafață determinarea comportamentului cromului este o sarcină extrem de dificilă. Numai prin înțelegerea mecanismului specific al reacțiilor la care participă cromul se poate formula un pronostic veridic cu privire la comportamentul său.

Cromul (*Cr*) estr unul dintre materialele de cea mai mare importanță strategică, având o gamă vastă de aplicații în metalurgie și în industria chimică. Aliajele care conțin crom metalic sporesc rezistența la coroziune și oxidare. În plus, cromul este utilizat în calitate de aditiv în producția de oțel inoxidabil, în tratarea pieilor, placarea metalelor, producția de catalizatori și în alte industrii (Acharya & Patro, 2016; Henrie et al., 2004).

În natură cromul în formă de metal liber se întâlnește rar. În compuși poate exista în toate gradele de oxidare: de la 0 până la +6. Grade de oxidare ale cromului cele mai tipice sunt +2, +3 și +6. Gradele de oxidare +3 și +6 sunt cele mai stabile, în timp ce stările de oxidare +1, +4 și +5 în natură se întâlnesc rar. Compușii Cr(III) sunt mult mai puțin toxici decât cei ai Cr(VI) (Sun et al., 2015). În mediul ambiant și în sistemele biologice Cr(III) este forma cea mai stabilă. Este un oligoelement esențial în organismul uman care în combinație cu diverse enzime participă la metabolismul glucidelor, proteinelor și grăsimilor. Doza recomandată pentru aportul alimentar de crom este de 25 mcg/zi pentru femei și 35 mcg/zi pentru bărbați (Vincent, 2018).

Potrivit Organizației Mondiale a Sănătății (OMS) și Agenției Internaționale de Cercetare a Cancerului Cr(VI) este o formă cancerigenă. Inhalarea de Cr(VI)

poate provoca iritații ale mucoasei nasului și sângerări nazale. După contactul îndelungat al Cr(VI) cu corpul uman pot apărea erupții cutanate, ulcere, boli respiratorii, leziuni ale rinichilor și ficatului, alterări ale materialului genetic, cancer pulmonar, poate surveni chiar și decesul (Zhitkovich, 2011). OMS consideră Cr(VI) drept un poluant de îngrijorare majoră. Concentrația de 0.02 mg/L Cr(VI) și 0.005 mg/L Cr(III) sunt concentrațiile maxim admisibile (CMA) în apele de suprafață (http://www.meteo.md). Din aceste considerente monitorizarea și analiza constantă a cromului din mediul ambiant este o necesitate de maximă importanță.

În apele naturale cromul este prezent datorită unor procese, precum eroziunea rocilor și scurgerile de pe suprafețele terestre. Concentrația acestuia în apele râurilor și lacurilor variază între $5 \cdot 10^{-4}$ și 1 mg/L (Beaubien et al., 1994), pe când în apele marine este de circa $2 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ mg/L (Richard & Bourg, 1991). În zonele contaminate concentrația cromului poate fi mult mai mare. Creșterea locală a concentrației cromului în ape (în special în râuri) se datorează evacuărilor de ape uzate provenite din industria metalurgică, galvanoplastică, chimică și cea de prelucrare a pieilor. Concentrația și tipul de substanțe prezente în efluent depind de natura proceselor industriale în care se utilizează cromul (Thakur et al., 2016).

În apele naturale cromul există doar în două stări stabile și anume: Cr(III) și Cr(VI). Prezența și raportul dintre aceste stări depind de procesele chimice, fotochimice, de oxido-reducere, de precipitare/dizolvare și de adsorbție/desorbție ce au loc în mediul acvatic. Asupra organismelor vii concentrațiile mari de crom provoacă efecte mutagene și carcinogene. În municipiul Chișinău cea mai mare concentrație de crom a fost identificată în probele de melci recoltate în zona industrială, fapt care indică o poluare substanțială a teritoriului cu acest metal. Melcii au fost colectați în vecinătatea fabricii de prelucrare a pieilor „Piele SA” și lângă benzinăria adiacentă (Andreev & Zubcov, 2006). O concentrație relativ mare de crom a fost detectată în specimenele imature de *Helix Lutescens* (0.002 mg/g). O concentrație *Cr* în sol deosebit de mare a fost depistată în zona industrială, (1.0797 mg/g).

În acest paragraf este expusă analiza termodinamică bazată pe datele experimentale recente și pe reprezentarea grafică a distribuției speciilor chimice solubile și insolubile ale cromului (III) și (VI) pentru diferite concentrații într-o gamă vastă de valori ale pH-ului.

Calcule termodinamice și reprezentarea grafică a distribuției speciilor chimice de Cr(III) și Cr(VI)

Vom utiliza diagramele echilibrelor chimice eterogene (DHCE – diagrams of heterogeneous chemical equilibria) pentru reprezentarea grafică a echilibrelor complexe în soluții apoase care conțin Cr(III) (Povar & Rusu, 2012). Construcția lor se bazează pe determinarea zonelor de stabilitate termodinamică ale fazei solide (Povar, 2001; Povar & Spinu, 2016a; Povar et al., 2020), obținute prin metoda concentrațiilor reziduale (RC – residual concentration) (Povar, 2000). Sistemele bifazice constituite din soluția de sol și minerale în care au loc simultan o serie de reacții chimice sunt sisteme eterogene. Diagramele respective sunt similare ca aspect cu diagramele de distribuție în cazul sistemelor omogene (monofazice). Totuși, principiul de construcție a acestora diferă semnificativ (Povar & Spinu, 2014).

În paralel cu procesul de dizolvare a hidroxidului de crom $Cr(OH)_{3(S)}$ (simbolul "*S*" denotă faza solidă):

$$Cr(OH)_{3(S)} + 3H^+ \leftrightarrow Cr^{3+} + 3H_2O, \qquad logK_S = log([Cr^{3+}][H^+]^{-3}) = 9.35 \qquad (2.25)$$

sunt luate în considerație reacțiile de hidroliză cu formarea hidroxocomplecșilor mono- și polinucleari $Cr_i(OH)_j^{3i-j}$ (Rai et al., 1987):

$$iCr^{3+} + jH_2O \leftrightarrow Cr_i(OH)_j^{3i-j} + jH^+, \qquad K_{ij} \qquad (2.26)$$

Alături de ecuațiile reacțiilor sunt scrise constantele de echilibru K_S și K_{ij} respective. Condițiile bilanțului de masă (MB – mass balance) în acest sistem sunt formulate în baza concentrațiilor reziduale, RC (Povar, 2000; Povar & Spinu, 2020):

$$C_{Cr}^0 = C_{Cr}^r + \Delta C_{Cr} = \sum_{i=1}\sum_{j=0} i[Cr_i(OH)_j] + \Delta C_{Cr} \qquad (2.27)$$

$$C_H^0 = C_H^r + \Delta C_H = [H] - [OH] - \sum_{i=1}\sum_{j=1} j[Cr_i(OH)_j] + \Delta C_H \qquad (2.28)$$

Pentru comoditate sarcinile speciilor sunt omise. Cantitățile C_i^0 și C_i^r în ecuațiile (2.27) și (2.28) semnifică concentrația analitică (totală) și cea reziduală a componentului "*i*" în sistemul eterogen studiat, respectiv. În ecuațiile (2.27) și

(2.28) prin ΔC_i sunt notate cantitatea de fază solidă într-un litru de soluție. În expresia (2.28) C_H^0 simbolizează excesul ionilor H^+ față de ionii hidroxil în sistemul bifazic, $C_H^0 = -C_{OH}^0$. Din compoziția stoichiometrică a hidroxidului de crom $Cr(OH)_{3(S)}$, derivă următoarea relație:

$$1/3\Delta C_{OH} = \Delta C_{Cr} \qquad (2.29)$$

Mai mult, în cadrul metodei RC se poate scrie:

$$\Delta C_{OH} = -\Delta C_H \qquad \text{și} \qquad C_{OH}^r = -C_H^r .$$

Concentrația de echilibru a ionului de crom $[Cr^{3+}]$ se determină din constanta de echilibru K_S (2.25). Luând în calcul legea acțiunii maselor (LMA – Law of Mass Action) și relația (2.29), din (2.27) și (2.28) la pH-ul dat, obținem ecuația cu o singură necunoscută (ΔC_{Cr}) care poate fi rezolvată prin metode numerice. Combinând ecuațiile LMA și MB menționate mai sus, putem calcula diagramele de distribuție a ionului de crom în faza solidă și formele complexe în faza lichidă (faza apoasă), adică DHCE. Pentru calculul fracțiilor molare parțiale f_i în sistemul eterogen în care reacțiile (2.25) și (2.26) au loc simultan s-au utilizat următoarele relații:

$$f_S = \frac{\Delta C_{Cr}}{C_{Cr}^0}, \quad f_{tot} = \frac{C_{Cr}^r}{C_{Cr}^0}, \quad f_{Cr} = \frac{[Cr]}{C_{Cr}^0}, \quad f_{ij} = \frac{i[Cr_i(OH)_j]}{C_{Cr}^0} \qquad (2.30)$$

Indicele de jos "*tot*" înseamnă suma fracțiilor molare ale tuturor speciilor solubile. În baza relațiilor (2.27), (2.29) și (2.30) se verifică validitatea următoarei ecuații:

$$f_S + f_{tot} = f_S + f_{Cr} + \sum_{i=1}\sum_{j=1} f_{ij} \qquad (2.31)$$

Când $i > 1$ are loc formarea speciilor polinucleare. Pentru a aprecia cantitatea speciilor polinucleare se calculează gradul de formare a speciilor polinucleare (Povar, 1993):

$$F = \sum_{i=1}\sum_{j=0} if_{ij} \qquad (232)$$

Dacă $F > 1$, atunci speciile polinucleare sunt prezente în soluție.

Aparent, DHCE sunt similare cu diagramele de distribuție a speciilor în sisteme omogene. Acestea din urmă sunt, de regulă, construite în coordonatele f_i(pH), deoarece în absența complecșilor polinucleari fracțiile molare ale speciilor f_i în soluția apoasă sunt în funcție de pH-ul soluției și nu depind de concentrațiile inițiale ale componenților. În cazul echilibrelor eterogene fracțiile molare ale speciilor depind și de compoziția inițială a amestecului, fiind funcție a unei variabile $f_i = f(C^0_{Cr})$ la un pH dat. În acest caz este de dorit a construi diagramele în coordonatele (f_i, pH), fixând valorile altor variabile. Algoritmul de construire a DHCE include câțiva pași succesivi:

1) Calculul termodinamic al ariei de solubilitate a $Cr(OH)_{3(S)}$. Autorii (Povar, 2001; Povar & Rusu, 2012; Povar & Spinu, 2016a; Povar et al., 2020) au dedus ecuația pentru calculul energiei Gibbs a proceselor complexe $\Delta G_{S,tot}$ în care reacțiile (2.25) și (2.26) decurg simultan:

$$\Delta G_{S,tot} = -RT \ln \frac{C^r_{Cr}}{C^0_{Cr}} \tag{2.33}$$

Faza solidă $Cr(OH)_{3(S)}$ este stabilă, dacă $\Delta G_{S,tot} > 0$. Condiția $\Delta G_{S,tot} = 0$ corespunde începutului procesului de dizolvare (sau precipitării).

2) Ulterior, fracțiile molare f_i ale tuturor speciilor chimice care conțin ionul de crom sunt calculate cu ajutorul (2.30) în aria de stabilitate a $Cr(OH)_{3(S)}$ definită în etapa anterioară.

3) Pentru completitudine, în afara acestei zone, adică pentru soluții apoase omogene fracțiile molare sunt calculate prin ecuațiile uzuale pentru diagramele de distribuție. În acest caz valoarea lui f nu depinde de concentrațiile inițiale ale componentelor examinate în condițiile, în care se formează doar complecși mononucleari.

Diagramele de distribuție a speciilor de Cr(VI) sunt calculate cu ajutorul ecuațiilor cunoscute pentru calculul distribuției în sistemele omogene. Echilibrele chimice și constantele lor de echilibru utilizate în acest studiu sunt listate în Tabelul 2.9.

Datele ce țin de stabilitatea termodinamică a hidroxidului de crom (III) calculate cu ajutorul ecuației (2.33) sunt prezentate în Fig. 2.11. După cum se poate observa, aria de predominare a fazei solide se diminuează semnificativ odată cu descreșterea concentrației analitice a Cr(III) în sistemul eterogen.

Tabelul 2.9. Constantele de echilibru utilizate pentru calcul în prezentul studiu

Reacțiile chimice	log K	**Sursa**
$Cr^{3+} + H_2O = CrOH^{2+} + H^+$	-3.57	(Rai et al., 1987)
$Cr^{3+} + 2H_2O = Cr(OH)_2^+ + 2H^+$	-9.84	(Rai et al., 1987)
$Cr^{3+} + 3H_2O = Cr(OH)_{3(aq)}^0 + 3H^+$	-16.19	(Rai et al., 1987)
$Cr^{3+} + 4H_2O = Cr(OH)_4^- + 4H^+$	-27.65	(Rai et al., 1987)
$2Cr^{3+} + 2H_2O = Cr_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-5.00	(Ball & Nordstrom, 1998)
$3Cr^{3+} + 4H_2O = Cr_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-10.75	(Ball & Nordstrom, 1998)
$4Cr^{3+} + 6H_2O = Cr_4(OH)_6^{6+} + 6H^+$	-13.86	(Stuenzi et al., 1989)
$Cr(OH)_{3(S)} + 3H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O$	9.35	(Ball & Nordstrom, 1998)
$CrO_4^{2-} + H^+ == HCrO_4^-$	6.55	(Ball & Nordstrom, 1998)
$CrO_4^{2-} + 2H^+ == H_2CrO_4$	6.31	(Ball & Nordstrom, 1998)
$2CrO_4^{2-} + 2H^+ == Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	14.7	(Ball & Nordstrom, 1998)

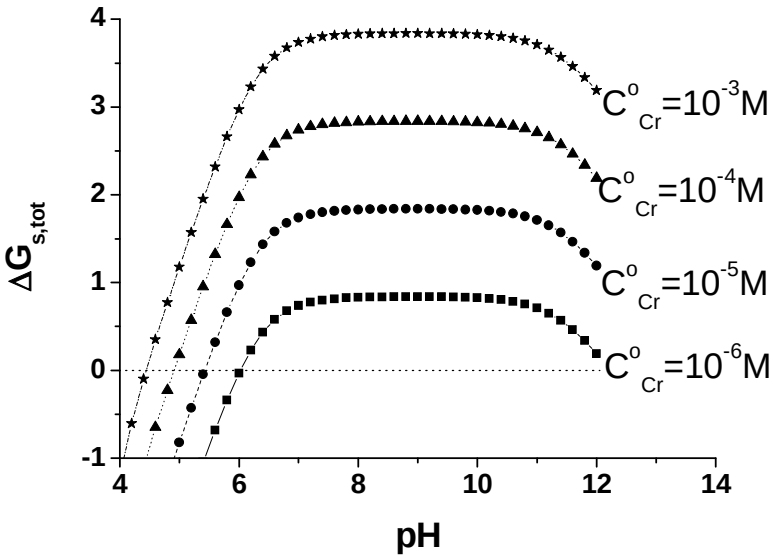

Fig. 2.11. Energia Gibbs versus pH pentru sistemul "*$Cr(OH)_{3(S)}$ – soluție apoasă saturată*" la diferite concentrații de Cr(III)

Conform calculelor termodinamice din prezentul studiu în soluțiile apoase, în funcție de concentrația totală (analitică) a cromului și de aciditatea soluției Cr(III) poate exista sub formă de hidroxocomplecși, cum sunt $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$, $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)_4^{-}$, $Cr_2(OH)_2^{4+}$ și $Cr_3(OH)_4^{5+}$. Figura 2.12 prezintă DHCE la $C_{Cr}^0 = 10^{-6}$ mol/L. Prin urmare, se poate concluziona că Cr^{3+} există numai în mediu foarte acid, $Cr(OH)^{2+}$ predomină la pH-ul 3.7-6.0, pe când faza solidă $Cr(OH)_{3(S)}$ prevalează la pH > 6.0. În soluții puternic alcaline, la pH > 12 cromul se găsește sub formă anionică de hidroxocomplex $Cr(OH)_4^{-}$.

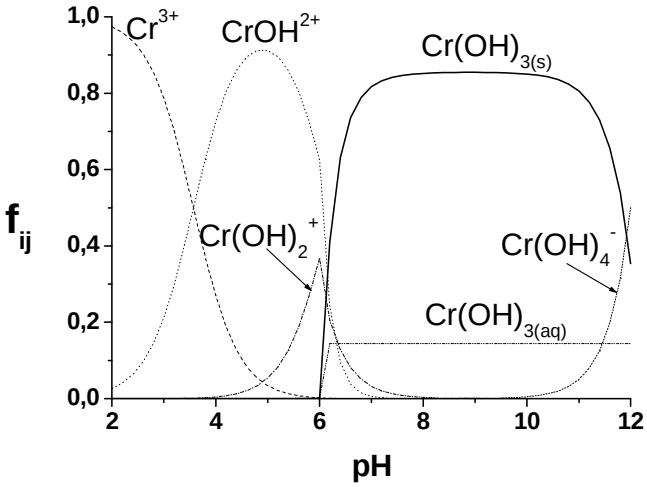

Fig. 2.12. Curbele de distribuție a hidroxocomplecșilor de Cr(III) în funcție de pH la $C_{Cr}^0 = 10^{-6}$ mol/L

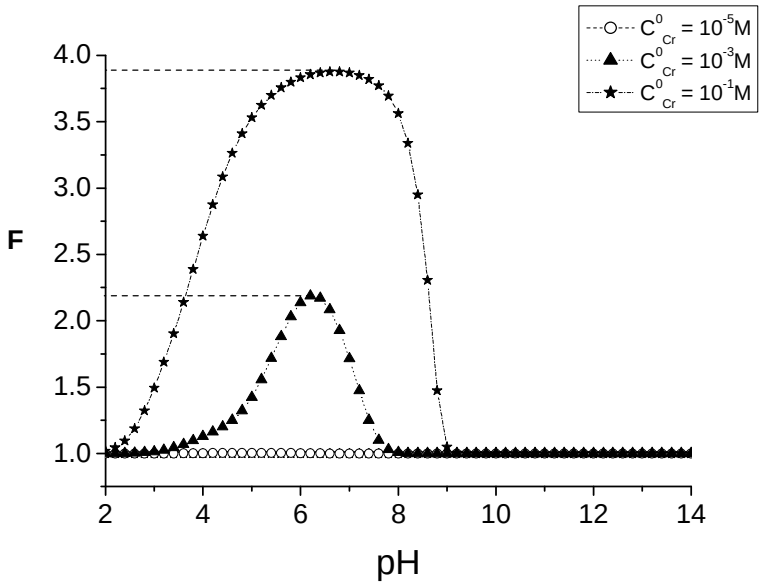

Fig. 2.13. Gradul de formare a hidroxocomplecșilor polinucleari ai Cr(III) versus pH la diferite concentrații totale ale Cr(III)

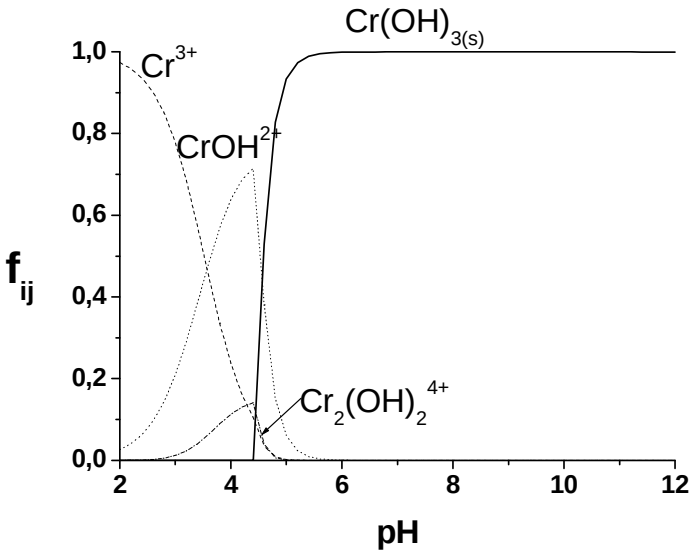

Fig. 2.14. Curbele de distribuție a hidroxocomplecșilor de Cr(III) în funcție de pH la C^0_{Cr} = 10^{-3} mol/L

Odată cu creșterea concentrației analitice a Cr(III) cantitatea hidroxocomplecșilor polinucleari crește substanțial (Fig. 2.13 și 2.14). Comparând Figurile 2.13 și 2.14, putem deduce că complexul $Cr_2(OH)_2^{4+}$ se formează la valori ale pH-ului între 4 ÷ 6. Cea mai largă arie a pH-ului (2 ÷ 9) ce corespunde formării complecșilor polinucleari $Cr_2(OH)_2^{4+}$, $Cr_3(OH)_4^{5+}$ și $Cr_4(OH)_6^{6+}$ este la concentrația C^0_{Cr} = 0.1 M.

În Fig. 2.15 este prezentat gradul de formare a complecșilor polinucleari pentru Cr(VI) la diverse concentrații. După cum putem observa, la concentrația $C^0_{Cr} \leq 10^{-5}$ M specii polinucleare nu se formează.

În soluțiile apoase Cr(VI) poate fi prezent sub formă de cromat, dicromat, hidrogenocromat, acid cromic și hidrogenodicromat. Ultimele două specii se găsesc în soluții puternic acide. În ape tipice de suprafață, unde concentrația cromului este sub 0.005 mg/L pot fi depistate doar $HCrO_4^-$ și CrO_4^{2-}. Speciile solubile CrO_4^{2-} și $Cr(OH)_3$ sunt bioacumulate, deoarece fito- și zooplanctonul absorb ușor cromul în toate formele sale (Semeniuk et al., 2016). Cu toate acestea, curgerea lentă a apei și reducerea lățimii apelor curgătoare pot provoca adsorbția cromului pe suprafața particulelor în suspensie din apă, astfel având loc depunerea acestuia (Abdallah, 2014). Figura 2.16 prezintă DHCE ale speciilor chimice ale Cr(VI) pentru diferite concentrații totale în soluții apoase. Spre deosebire de Cr(III), odată cu schimbarea

concentrației totale a ionului metalic în soluție DHCE pentru Cr(VI) sunt modificate într-o măsură mult mai mică.

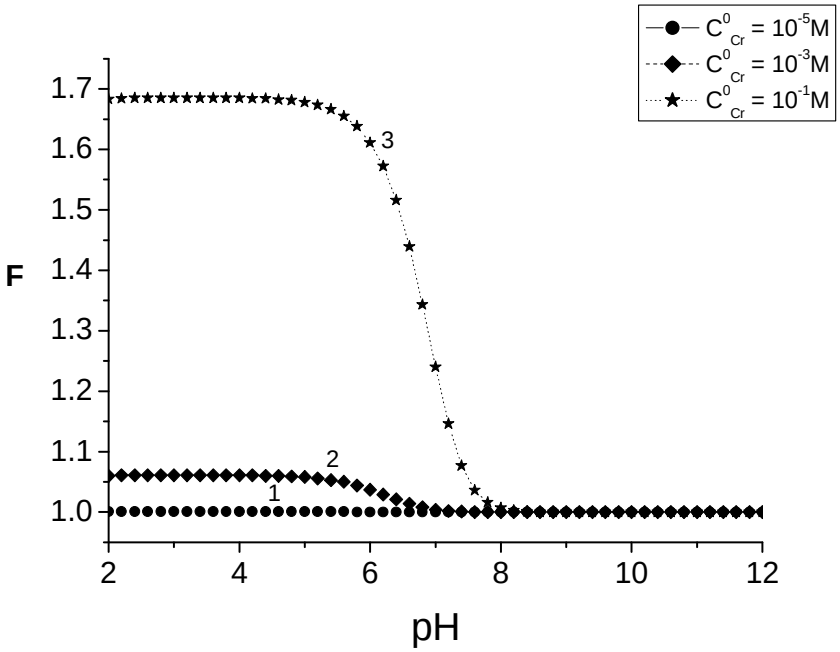

Fig. 2.15. Gradul de formare a speciilor polinucleare ale Cr(VI) versus pH la diferite concentrații analitice ale Cr(VI)

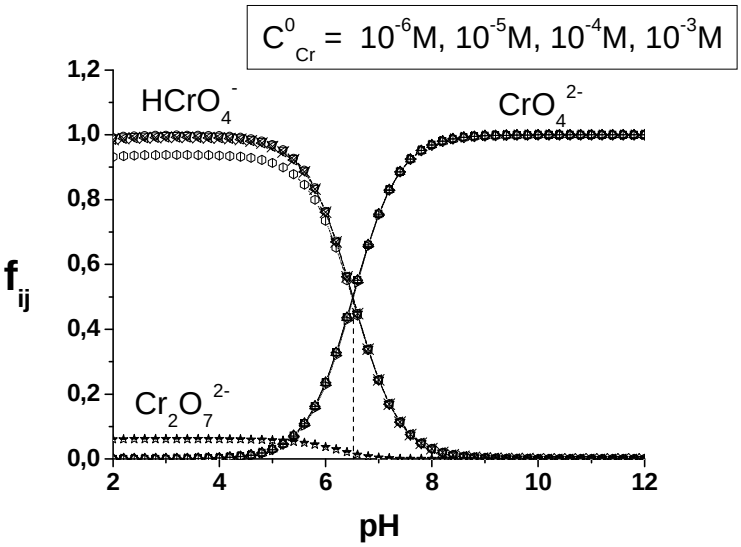

Fig. 2.16. Curbele de distribuție a complecșilor Cr(VI) în funcție de pH la diferite concentrații analitice ale Cr(VI)

Concluzionând, putem remarca că rezultatele noastre bazate pe analiza termodinamică și pe proiectarea grafică a datelor calculate sub formă de diagrame

ale echilibrelor chimice eterogene sunt în concordanță cu datele experimentale disponibile.

Bibliografie

Abdallah, M. A. M. (2014). Chromium geochemistry in coastal environment of the Western Harbour, Egypt: water column, suspended matter and sediments. *Journal of coastal conservation*, *18*(1), 1-10.

Acharya, P. K., & Patro, S. K. (2016). Utilization of ferrochrome wastes such as ferrochrome ash and ferrochrome slag in concrete manufacturing. *Waste Management & Research*, *34*(8), 764-774.

Andreev, N.; Zubcov, E. (2006). The content of heavy metals (Cd, Cu, Cr and Pb) in terrestrial snail body (helix, gastropoda, pulmonata) and health standards for food. *Collection of Scientific Articles*: *Tighina*, *Eco-Tiras*, 43-46 (in Romanian).

Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., & Ansarpour, M. (2017). Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Reviews*, *4*(1), 37-59.

Baes, C. F., Mesmer, R. E. *The Hydrolysis of Cations*. N.Y., London, Sydney, Toronto: Wiley Interscience, 1976, 489 p.

Ball, J. W., & Nordstrom, D. K. (1991). *WATEQ4F-Revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. User's manual. US Geological Survey Open-File Report, p.185.

Ball, J. W., & Nordstrom, D. K. (1998). Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *43*(6), 895-918.

Beaubien, S., Nriagu, J., Blowes, D., & Lawson, G. (1994). Chromium speciation and distribution in the Great Lakes. *Environmental science & technology*, *28*(4), 730-736.

Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A., Pervez, A., ... & Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review. *Journal of hazardous materials*, *263*, 322-333.

Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J. and Huang, Z., 2018. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and

characteristics of precipitates. *Journal of Water Process Engineering*, *26*, 289-300.

Christodoulou, A., & Stamatelatou, K. (2016). Overview of legislation on sewage sludge management in developed countries worldwide. *Water Science and Technology*, *73*(3), 453-462.

CHEAQS: Equilibria and constants in CHEAQS: selection criteria, sources and assumptions Version 11 (November 2014).

Eggermont, S. G., Prato, R., Dominguez-Benetton, X., & Fransaer, J. (2020). Metal removal from aqueous solutions: insights from modeling precipitation titration curves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(1), 103596.

Egiebor, N. O., & Oni, B. (2007). Acid rock drainage formation and treatment: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, *2*(1), 47-62.

Feng, J. J., Jia, L., Liu, Q. Z., Chen, X. L., & Cheng, J. P. (2018). Source identification of heavy metals in sewage sludge and the effect of influent characteristics: a case study from China. *Urban Water Journal*, *15*(4), 381-387.

Fishtik, I., Povar, I. & Vataman, I. (1987). Thermodynamics of complex chemical equilibria in the sediment-salt-water solution system. Accounting for the formation of polynuclear particles. *Journal of General Chemistry*, 57 (4), 736-741. (în rusă)

Fishtik, I., & Vataman, I. *Thermodynamics of hydrolysis of metal ions*. Chișinau: Știința, 1988, 393 p. (în rusă)

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, *92*(3), 407-418.

Ghavidel, A., Rad, S. N., Alikhani, H. A., Sharari, M., & Ghanbari, A. (2018). Bioleaching of heavy metals from sewage sludge, direct action of Acidithiobacillus ferrooxidans or only the impact of pH?. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, *20*(2), 1179-1187.

Ghosh, P., Samanta, A. N., & Ray, S. (2011). Reduction of COD and removal of Zn2+ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*, *266*(1-3), 213-217.

Goronovskiy, I.T., Nazarenko, Yu.L., Nekryach, E.F. *A short guide to chemistry*. Kiev: Naukova Dumka, 1981, 674 p.

Hanay, Ö., Hasar, H., Kocer, N. N., & Aslan, S. (2008). Evaluation for agricultural usage with speciation of heavy metals in a municipal sewage sludge. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *81*(1), 42-46.

Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N., & Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of environmental management*, *92*(10), 2355-2388.

Henrie, T. D., Simion, V., Auckly, C., & Weber, J. V. (2004). 94 Chromium (VI) Handbook. *Chromium (VI) Handbook*, 94.

http://www.meteo.md/images/uploads/pages_downloads/Normele_pentru_apa.pdf

Ivanov, S. (1992). Thermodynamical analysis of the process of bivalent copper hydroxide dissolution in solutions containing glycine. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, *58*(6), 452-456.

Jadhav, S. V., Gadipelly, C. R., Marathe, K. V., & Rathod, V. K. (2014). Treatment of fluoride concentrates from membrane unit using salt solutions. *Journal of Water Process Engineering*, *2*, 31-36.

Kuan, Y. C., Lee, I. H., & Chern, J. M. (2010). Heavy metal extraction from PCB wastewater treatment sludge by sulfuric acid. *Journal of hazardous materials*, *177*(1-3), 881-886.

Ku, Y., & Jung, I. L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water research*, *35*(1), 135-142.

Lacour, S., Deluchat, V., Bollinger, J. C., Serpaud, B. (1998). Complexation of trivalent cations (Al(III), Cr(III), Fe(III)) with two phosphonic acids in the pH range of fresh waters. *Talanta*, *46*(5), 999-1009.

Lopez-Mosquera, M. E., Moiron, C., & Carral, E. (2000). Use of dairy-industry sludge as fertiliser for grasslands in northwest Spain: heavy metal levels in the soil and plants. *Resources, Conservation and Recycling*, *30*(2), 95-109.

Lurie, Yu.Yu. *Analytical Chemistry Handbook.* Ed. 6.M .: Chemistry, 1989, 446 p. (în rusă).

Maila, M. D., Maree, J. P., & Cele, L. M. (2014). Acid mine water neutralisation with ammonium hydroxide and desalination with barium hydroxide. *Water SA*, *40*(3), 521-528.

Osterberg, R., Wei, S., & Shirshova, L. (1999). Inert copper ion complexes formed by humic acids. *Acta Chemica Scandinavica*, *53*(3), 172-180.

Peligro, F.R., Pavlovic, I., Rojas, R. and Barriga, C. (2016). Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1035-1040.

Plyasunova, N. V., Zhang Y., Muhammed, M. (1998a). Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. V. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Co^{2+} at 298.15 K. *Hydrometallurgy*, *48*(2), 153-169.

Plyasunova, N. V., Zhang, Y., Muhammed M. (1998b). Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni^{2+} at 298.15 K. *Hydrometallurgy*, *48*(1), 43-63.

Povar, I. (1993). On the derivative of the formation function with respect to the equilibrium concentration of a ligand in the case of polynuclear complex formation. *Russian journal of inorganic chemistry*, *38*(11), 1782-1786.

Povar, I. (1994). Thermodynamic calculation of the pH of the minimum solubility of poorly soluble oxides and hydroxides under conditions of polynuclear hydrolysis of a metal ion. *Ukr. Khim. Zhurn.*, *60*(5-6), 371-376.

Povar, I. (2000). Buffering properties of heterogeneous water-salt systems in relation to the components of a low-solubility precipitate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, *45*(10), 1632-1636.

Povar, I. (2001). Détermination de la stabilité du complexonate peu soluble à partir des données pH-métriques. *Canadian Journal of Chemistry*, *79*(7), 1166-1172.

Povar, I. & Rusu, V. (2012). Aluminium heterogeneous speciation in natural waters. *Canadian Journal of Chemistry*, *90*(4), 326-332.

Povar, I. & Spinu, O. (2014). The role of hydroxy aluminium sulfate minerals in controlling Al^{3+} concentration and speciation in acidic soils. *Open Chemistry*, *12*(8), 877-885.

Povar, I., & Spinu, O. (2016a). Correlation between global thermodynamic functions and experimental data in multicomponent heterogeneous systems. *Canadian Journal of Chemistry*, *94*(2), 113-119.

Povar, I., & Spinu, O. (2016b). Ruthenium redox equilibria 1. Thermodynamic stability of Ru (III) and Ru (IV) hydroxides. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, *6*(1), 123-133.

Povar, I., Spinu, O., Lupascu, T., & Duca, G. (2020). Thermodynamic Stability of Natural Aqueous Systems. In: *Handbook of Research on Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry* (pp. 76-108). IGI Global.

Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A. K., ... & Wanner, H. (2011). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The Cd^{2+} + OH^-, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *83*(5), 1163-1214.

Rai, D., Sass, B. M., & Moore, D. A. (1987). Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, *26*(3), 345-349.

Ramakrishnaiah, C. R., & Prathima, B. (2012). Hexavalent chromium removal from industrial wastewater by chemical precipitation method. *Int J Eng Res Appl*, *2*(2), 599-603.

Richard, F. C., & Bourg, A. C. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water research*, *25*(7), 807-816.

Semeniuk, D. M., Maldonado, M. T., & Jaccard, S. L. (2016). Chromium uptake and adsorption in marine phytoplankton–Implications for the marine chromium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *184*, 41-54.

Silveira, M. L. A., Alleoni, L. R. F., & Guilherme, L. R. G. (2003). Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, *60*, 793-80.

Skousen, J. (2014). *Overview of acid mine drainage treatment with chemicals*. In: J. A. Jacobs, J. H. Lehr, S. M. Testa. (Eds.), Acid mine drainage, rock drainage, and acid sulfate soils (pp. 327–337). Hoboken: Wiley. https://doi.org/10.1002/9781118749197.ch29.

Skousen, J. G., Sexstone, A., & Ziemkiewicz, P. F. (2000). Acid mine drainage control and treatment. *Reclamation of drastically disturbed lands*, *41*, 131-168.

Smith, R. M., Martell, A. E., 1976. *Critical stability constants: inorganic complexes*. Vol. 4. New York: Plenum Press, pp. 96-103.

Stuenzi, H., Spiccia, L., Rotzinger, F. P., & Marty, W. (1989). Early stages of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution. 4. The stability constants of the hydrolytic dimer, trimer, and tetramer at 25. degree. C and I= 1.0 M. *Inorganic Chemistry*, *28*(1), 66-71.

Sun, H., Brocato, J., & Costa, M. (2015). Oral chromium exposure and toxicity. *Current environmental health reports*, *2*(3), 295-303.

Svyatokhina, V. P. (2002). *Investigation of the reagent method of wastewater treatment from heavy metal ions*. Abstract for the degree of Candidate of Engineering Sciences. Ufa, 23 p. (în rusă).

Tanong, K., Tran, L. H., Mercier, G., & Blais, J. F. (2017). Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods. *Journal of cleaner production*, *148*, 233-244.

Thakur, R., Sharma, G. D., Dwivedi, B. S., & Khatik, S. K. (2016). CHROMIUM: AS A POLLUANT. *I Control Pollution*, *23*(2), 209-215.

Vincent, J. (Ed.). (2018). *The nutritional biochemistry of chromium (III)*. Elsevier.

World Health Organization & International Programme on Chemical Safety. (1998). *Copper*. https://apps.who.int/iris/handle/10665/42123

Yang, J., Gao, D., Chen, T. B., Lei, M., & Zhou, X. Y. (2015). Comparison of heavy metal removal efficiencies in four activated sludge processes. *Journal of Central South University*, *22*(10), 3788-3794.

Zhang, Y. and Duan, X. (2020). Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetical magnesium hydroxy carbonate. *Water Science and Technology*, *81*(6), 1130-1136.

Zhao, M., Xu, Y., Zhang, C., Rong, H. and Zeng, G. (2016). New trends in removing heavy metals from wastewater. Applied microbiology and biotechnology, 100(15), 6509-6518.

Zhitkovich, A. (2011). Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical research in toxicology*, *24*(10), 1617-1629.

Zhuang, J. M. (2009). Acidic rock drainage treatment: a review. *Recent Patents on Chemical Engineering*, *2*(3), 238-252.

Capitolul III. CONCEPT GENERAL PRIVIND METODELE DE DESCRIERE ȘI STUDIU ALE ECHILIBRELOR CHIMICE ÎN SOLUȚII APOASE

Pentru o mai bună înțelegere a conținutului lucrării Capitolul III înglobează aplicații teoretice vizând tipurile de echilibre chimice în soluții, legile de bază și dependențele folosite pentru descrierea echilibrelor ionice, Legea acțiunii maselor, constantele de echilibru termodinamice, de concentrație și condiționale, precum și relația dintre ele. Acesta este structurat în câteva compartimente - echilibre acido-bazice, echilibre cu formarea compușilor complecși, echilibre în reacțiile de hidroliză, echilibre în reacțiile de precipitare – dizolvare și echilibre în reacțiile de oxido-reducere.

Tipurile de echilibre cu participarea ionilor în soluții apoase sunt:

1. Omogene, cu disocierea electroliților slabi (acizilor, bazelor și sărurilor solubile);
2. Omogene, cu disocierea compușilor complecși;
3. Eterogene, cu dizolvarea și disocierea compușilor greu solubili;
4. Omogene şi eterogene, cu disocierea sărurilor;
5. Omogene şi eterogene, cu procese de oxido-reducere.

Legea de bază a echilibrelor chimice este ***legea acțiunii maselor.*** Aceasta stabilește relațiile cantitative dintre concentrațiile produșilor reacției și ale substanțelor inițiale în condițiile de echilibru. Această lege a fost elaborată de *Guldberg şi Waage în anul 1867*, este aplicabilă oricărui sistem aflat în echilibru chimic şi se formulează astfel: ”Într-un echilibru chimic raportul între produsul concentraţiilor produşilor de reacţie şi produsul concentraţiei reactanţilor este constant, fiecare dintre concentraţii fiind ridicată la o putere egală cu coeficienţii stoichiometrici”. Legea acţiunii maselor numită şi Legea echilibrului chimic are o importanţă practică deosebită, deoarece permite calculul concentraţiilor tuturor componenţilor sistemului aflat în echilibru la o anumită temperatură, dacă se cunosc concentraţiile iniţiale ale reactanţilor şi constanta de echilibru *K*. De asemenea, cunoscând factorii care influenţează echilibrul chimic, aceştia pot fi modificaţi în scopul deplasării echilibrului în sensul dorit.

Condiția bilanțului de masă semnifică constanța conținutului anumitor tipuri de atomi sau grupuri de atomi în transformarea chimică a substanțelor într-un sistem izolat. De exemplu, în soluția ionului de metal complexant *M* și a ligandului *L*, unde pot exista speciile ML, ML_2, …, ML_n condiția bilanțului de masă poate fi reprezentată prin ecuațiile:

$$C_M = \sum [ML_i]$$

$$C_L = [L] + \sum i[ML_i],$$

unde C_M și C_L sunt concentrațiile totale ale ionului metalic și ligandului, iar $[ML_i]$ și $[L]$ reprezintă concentrațiile la echilibru ale complexului ML_i și ligandului liber L.

Principiul electroneutralității se formulează astfel:

$$\Sigma C_i Z_i = 0,$$

unde C_i și Z_i reprezintă concentrația analitică și sarcina ionului i din soluție respectiv.

Pentru echilibrul

$$mA + nB \leftrightarrow pC + qD$$

se disting următoarele constante:

1. **Constantele termodinamice** se definesc prin activitățile speciilor (ionilor):

$$K^0 = a_C^p a_D^q / a_A^m a_B^n,$$

se calculează prin extrapolarea datelor experimentale la tăria ionică zero, nu depind de compoziția chimică a sistemului reactant și sunt constante la $T = const.$ și $p = const.$

2. **Constantele concentraționale** se definesc prin concentrațiile de echilibru ale speciilor (ionilor):

$$K = C_C^p C_D^q / C_A^m C_B^n.$$

Acestea sunt constante la $T = const.$, $p = const.$ și $I = const.$ (I este tăria ionică) și se determină experimental sau se calculează din constantele termodinamice ajustate la tăria ionică dată.

3. **Constantele condiționale** se definesc prin relația:

$$K' = [C_C]^p [C_D]^q / [C_A]^m [C_B]^n,$$

unde $[C_A]$, $[C_B]$, $[C_C]$ și $[C_D]$ semnifică concentrațiile totale de echilibru ale tuturor speciilor participante în reacții. Sunt comode pentru studiul

echilibrelor în condițiile reale, când echilibrul de bază este însoțit de echilibre secundare.

4. **Constantele mixte.** Sunt constantele, în care conținutul speciilor în soluție, implicate în echilibru se exprimă în diverse forme (unele prin activitate, altele prin concentrație la echilibru). Sunt comode în scopurile practice și depind de tăria ionică a soluției.

Influența tăriei ionice

Ecuația Debye-Hückel se reprezintă astfel:

$$\lg K = \lg K^0 + \sum \nu_i f_i \,,$$

unde K este constanta mixtă, K^0 este constanta termodinamică și ν_i sunt coeficienții stoichiometrici (au valoare pozitivă în cazul produșilor reacției și negativă pentru reactanți).

În cazul, când $\boldsymbol{I \leq 0.1}$ avem:

$$\lg K = \lg K^0 + 0.509 \frac{\sqrt{I} \sum \nu_i z_i^2}{1 + \sqrt{I}} \,,$$

și când $\boldsymbol{I \geq 0.1}$, ecuația ia forma:

$$\lg K = \lg K^0 + 0.509 \sum \nu_i z_i^2 \left\{ \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.2I \right\}$$

Ecuația lui Vasiliev se reprezintă prin relația:

$$\lg K = \lg K^0 + \left\{ 0.509 \frac{\sqrt{I}}{\left(1 + 1.6\sqrt{I}\right)} \right\} \sum \nu_i z_i^2 - bI \,,$$

unde b este un coeficient empiric ce depinde de compoziția complexului (pentru ML acesta este egal cu 0.05, pentru ML_2 este 0.1 și pentru restul cazurilor este egal cu 0.4).

Tabelul 3.1. Matricea compoziției sistemului în condițiile de echilibru, compus dintr-un ion metalic, un ligand și un proton

Specia	**Componenții**		
	k_1 = H	**k_2 = L**	**k_3 = M**
	Coeficientul stoichiometric α_{ij}		
$k_1 = A_1 = H$	1	0	0
$k_2 = A_2 = L$	0	1	0
$k_3 = A_3 = M$	0	0	1
$A_4 = HL$	1	1	0
$A_5 = H_2L$	2	1	0
$A_6 = ML$	0	1	1
$A_7 = ML_2$	0	2	1
$A_8 = MLH$	1	1	1
$A_9 = ML(OH)$	-1	1	1
$A_{10} = OH^-$	-1	0	0

Echilibrul chimic care caracterizează formarea speciei A_j poate fi prezentat prin următoarea ecuație:

$$\alpha_{j1}k_1 + \alpha_{j2}k_2 + ... + \alpha_{jm}k_m \leftrightarrow A_j$$

Constanta de formare a speciei A_j reprezintă raportul:

$$\beta_j = \frac{[A_j]}{[k_1]^{\alpha_{j1}}[k_2]^{\alpha_{j2}}...[k_m]^{\alpha_{jm}}}$$

Concentrația totală (analitică) a componenților $k_1 \ldots k_m$ este suma produselor:

$$T_i = \sum \alpha_{ij}[A_j]$$

Bilanțul de masă, luând în calcul fiecare component, se descrie prin următoarele ecuații:

$$T_1 = \sum \alpha_{j1}\beta_j[k_1]^{\alpha j1}...[k_i]^{\alpha ij}...[k_m]^{\alpha jm}$$

.....

$$T_i = \sum \alpha_{ji}\beta_j[k_1]^{\alpha j1}...[k_i]^{\alpha ij}...[k_m]^{\alpha jm}$$

.....

$$T_m = \sum \alpha_{jm} \beta_j [k_1]^{\alpha j1} ... [k_i]^{\alpha ij} ... [k_m]^{\alpha jm}$$

Metodele experimentale utilizate pentru studiul echilibrelor și determinarea constantelor sunt:

- metodele optice (spectrofotometria în domeniul vizibil și UV, spectroscopia IR, spectroscopia Raman, RMN și RES, spectroscopia Mössbauer, refractometria, spectropolarimetria și studiul dispersiei luminii);
- metodele bazate pe absorbția undelor ultrasonice (spectroscopia microundelor);
- metodele bazate pe studiul repartiției substanțelor între două faze (extracția, schimbul ionic, cromatografia gazoasă și lichidă, cromatografia în strat subțire și pe hârtie);
- metodele electrochimice (potențiometria, polarografia, voltametria cu stripping, conductometria, determinarea constantei dielectrice);
- metodele calorimetrice (calorimetria directă și titrarea calorimetrică);
- metodele bazate pe măsurarea proprietăților coligative ale sistemului (viscozimetria, coagularea, măsurarea susceptibilității magnetice, măsurători cinetice).

Calculul integral al echilibrului constă în determinarea concentrațiilor de echilibru ale tuturor ionilor și moleculelor nedisociate ce se conțin în soluția dată. Concentrația substanțelor aflate în sistemul conjugat de echilibre trebuie să satisfacă în același timp fiecare relație a echilibrului, luată aparte. Pe lângă legea acțiunii maselor este necesar de a mai ține cont și de condițiile bilanțului de masă, precum și de principiul electroneutralității soluției. Ecuațiile bilanțului de masă sunt liniare, însă sistemele de ecuații ce descriu echilibrul sunt, de regulă, neliniare. Soluționarea lor se realizează printr-o serie de substituții în ecuațiile neliniare respective de la o variabilă de tipul $f(x) = 0$ care se rezolvă printr-o metodă numerică adecvată.

3.1. Echilibre acido-bazice

Teoria de protonare Brønsted – Lowry.

Acid se numește substanța donor de protoni, iar **bază** este substanța acceptor de protoni. Interacțiunea acido-bazică (protolitică) poate fi reprezentată astfel:

$$HA + B \leftrightarrow BH + A$$

Substanțele amfotere manifestă atât proprietatea de donor, cât și de acceptor de protoni și sunt supuse autoprotolizei (autoionizării) conform relației:

$$2HL \leftrightarrow H_2L^+ + L^-$$

Constanta de autoprotoliză poate fi exprimată prin ecuația:

$$K_L^0 = a_{H_2L^+} a_{L^-} ,$$

unde $a_{H_2L^+}$ și a_{L^-} semnifică activitățile ionilor respectivi.

Constanta de protoliză a apei se notează prin K_W și la 20 ºC este egală cu 10^{-14}.

Perechea acido-bazică conjugată în soluția solventului protonizat se află în relația:

$$HA + HL \leftrightarrow H_2L^+ + A^-$$

Constanta acidă de ionizare, exprimată prin activități este:

$$K_a = \frac{a_{H_2L} a_{A^-}}{a_{HA}}$$

Reacția bazei cu solventul decurge conform relației:

$$B + HL \leftrightarrow BH^+ + L^-$$

Constanta bazică de ionizare exprimată prin activități este**:**

$$K_b = \frac{a_{BH^+} a_{L^-}}{a_B}$$

Pentru baza conjugată cu acidul HA conform relației:

$$A^- + HL \leftrightarrow HA + L,$$

Constanta de echilibru este:

$$K_b^0 = \frac{a_{HA} a_{L^-}}{a_{A^-}}$$

Constantele echilibrelor acido-bazice:

- **pentru un acid slab** constanta de ionizare a acidului K_a, constanta de ionizare a bazei K_b și constanta de protonare (constanta de stabilitate a complexului protonat K^H) se află în relația:

$$K_a = 1/K^H = K_W/K_b$$

- **pentru o bază slabă** constanta de ionizare a bazei K_b, constanta de ionizare a acidului conjugat K_a și constanta de stabilitate a hidroxocomplexului K^{OH} se află în relația:

$$K_b = 1/K^{OH} = K_W/K_a$$

Echilibrele în sistemul *„acid – bază conjugată – apă”* se stabilesc conform următoarelor scheme:

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Ecuațiile bilanțului de masă pentru concentrațiile la echilibru ale acidului și bazei conjugate se reprezintă astfel:

$$[HA] = C_{HA} - ([H_3O^+]_{tot} - [H_3O^+]_{apa}) = C_{HA} - ([H_3O^+]_{tot} - [OH^-])$$

$$[A^-] = C_A + ([H_3O^+]_{tot} - [H_3O^+]_{apa}) = C_A + ([H_3O^+]_{tot} - [OH^-])$$

În baza acestor ecuații și relații pentru constanta de ionizare a acidului *HA* se derivă ecuația de calculul a concentrației la echilibru $[H_3O^+]$ în soluțiile acizilor monoprotici slabi:

$$[H_3O^+] = K_a(C_{HA} - ([H_3O^+] - [OH^-]))/(C_A + ([H_3O^+] - [OH^-])) \qquad (3.1)$$

Pentru protonarea anionului acidului slab în soluția apoasă, avem:

$$[OH^-] = K_b(C_A + ([H_3O^+] - [OH^-]))/(C_{HA} - ([H_3O^+] + [OH^-])) \qquad (3.2)$$

În cazul, în care concentrațiile $[H_3O^+]$ sau $[OH^-]$ se află în exces față de cantitatea lor în apă, atunci:

$$[H_3O^+] = K_a(C_{HA} - [H_3O^+])/(C_A + [H_3O^+])$$

$$[OH^-] = K_b(C_A - [OH^-])/(C_{HA} + [OH^-])$$

Dacă $C_{HA}/K_a \geq 10^3$, $C_A/C_B \geq 10^3$, iar concentrațiile $[H_3O^+]$ și $[OH^-]$ sunt de același ordin cu cantitatea lor din apă, atunci pentru soluția:

- **unui acid slab:**

$$[H_3O^+] \approx K_a(C_{HA} + K_W)^{1/2}$$

- **unei baze slabe:**

$$[OH^-] \approx K_b(C_A + K_W)^{1/2}$$

În soluția acidului tare [HA] ≈ 0 și atunci din ecuația bilanțului de masă obținem:

$$[H_3O^+] = C_{HA} + [OH^-] = C_{HA} + K_w/[H_3O^+]$$

Dacă $C_{HA} > 10^{-6}$ mol/L, în rezultatul ionizării apei concentrația $[H_3O^+]$ poate fi neglijată și $[H_3O^+] = C_{HA}$. Similar, pentru o bază tare, când $[A^-] = 0$, obținem:

$$[OH^-] = C_A + [H_3O^+] = C_A + K_W/[OH^-],$$

Dacă $C_A > 10^{-6}$ mol/L, atunci:

$$[OH^-] = C_A.$$

În soluția acidului slab, în cazul absenței bazei conjugate, la $C_{HA}\, K_{Aa} >> 10^{-12}$:

$$[H_3O^+] >> [OH^-].$$

În partea dreaptă a ecuației (3.1) $[OH^-]$ poate fi neglijată, obținându-se:

$$[H_3O^+] = K_a(C_{HA} - [H_3O^+])^{1/2}$$

Dacă $[H_3O^+] << C_{HA}$, (de regulă, când $C_{HA}/K_a >> 10^3$), aproximăm:

$$[H_3O^+] = (K_aC_{HA})^{1/2}$$

În soluția de sare *BHA*, în care anionul nu manifestă proprietăți acido-bazice, iar cationul se comportă ca un acid slab, avem:

$$BH^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + B$$

$K_a = [H_3O^+][B]/ [BH^+]$ (constanta de ionizare a acidului de tip cationic).

Conform afirmațiilor clasice, aceasta este reacția de hidroliză a sării unui acid tare și a unei baze slabe.

În soluția apoasă a bazei slabe *B*, în absența acidului conjugat BH^+ și la $K_bC_B >> 10^{-12}$ concentrația $[H_3O^+]$ este infinit de mică față de $[OH^-]$. Din acest motiv în ecuația (3.2) $[H_3O^+]$ poate fi neglijată și obținem:

$$[OH^-] = (K_b(C_B - [OH^-]))^{1/2}$$

Atunci când $[OH^-] << C_B$ sau $[H_3O^+]\ C_B >> K_W$ se folosesc ecuațiile aproximative:

$$[OH^-] = \sqrt{K_bC_B}\ , \qquad [H_3O^+] = \sqrt{K_W\frac{K_a}{C_B}}\ .$$

Soluția acidului slab și a bazei conjugate

Concentrația de echilibru a $[H_3O^+]$ poate fi prezentată prin următoarea ecuație:

$$[H_3O^+] + (C_A + K_a)\,[H_3O^+]^2 - (K_W + K_aC_{HA})\,[H_3O^+] - K_WK_a = 0$$

Concentrația de echilibru a $[OH^-]$ este:

$$[OH^-]^3 + (C_{BH} + K_b)\,[OH^-]^2 - (K_W + K_bC_B)\,[OH^-] - K_WK_b = 0,$$

unde C_A (C_B) și C_{HA} (C_{BH}) reprezintă concentrația totală (analitică) a bazei slabe și a acidului slab, respectiv.

Situații când trebuie de luat în considerație concomitent ionizarea acidului slab sau a bazei slabe și ionizarea apei se întâlnesc rar. În majoritatea cazurilor pot fi utilizate ecuațiile aproximate.

1. Dacă concentrațiile $[H_3O^+]$ și $[OH^-]$ în soluție sunt în exces mare față de concentrația lor în apa pură ($C_{HA}K_a$ sau $C_BK_b \geq 10^{12}$), dar în același timp sunt extrem de mici în comparație cu concentrația totală a acidului slab sau a bazei slabe ($C_{HA}/[H_3O^+]$ sau $C_A/[OH^-] \geq 10^2$), concentrațiile la

echilibru [HA] sau [A^-] sunt echivalate cu concentrațiile totale și se folosesc ecuațiile aproximate:

$$[H_3O^+] = C_{HA}\, K_a / C_A$$

$$[OH^-] = C_B K_b / C_{BH}$$

2. Dacă soluția este acidă, atunci concentrația [OH^-] în ecuația (3.1) poate fi neglijată și se utilizează ecuația aproximată:

$$[H_3O^+] = K_a\, (C_{HA} - [H_3O^+])/(C_A + [H_3O^+])$$

Dacă soluția este bazică, atunci, neglijând [H_3O^+], folosim ecuația aproximată:

$$[H_3O^+] = K_a\, (C_{HA} + [OH^-])/(C_A - [OH^-]) = K_a\, (C_{HA} + K_W/[H_3O^+])/(C_A - K_W/[H_3O^+])$$

3. Dacă în soluție sunt prezente cantități neechivalente ale acidului slab HA și ale bazei slabe B, atunci soluția va conține un exces de protolit slab sau amfolit. La valori apropiate ale lui K_a și K_b, și în soluții nu prea diluate calculul [H_3O^+] și [OH^-] este similar calculului pentru acidul slab și baza sa conjugată.

Dacă valorile K_a și K_b diferă substanțial, iar $C_{HA}K_a$ și $C_B K_b << K_W$, se analizează echilibrele:

$$HA + B \leftrightarrow BH^+ + A^-$$

$$BH^+ + H_2O \leftrightarrow B + H_3O^+$$

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Principiul electroneutralității pentru aceste echilibre este:

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Concentrațiile de echilibru [BH^+] și [A^-] se determină prin fracția molară a acestor forme din conținutul total al bazei slabe și al acidului slab prin ecuațiile:

$$[BH^+] = C_B \alpha_{[BH^+]} = C_B K_b(B)/K_b(B) + [OH^-]$$

$$[A^-] = C_A\alpha_{[A^-]} = C_{HA}K_a(HA)/K_a(HA) + [H_3O^+]$$

După substituirea acestor valori în ecuația electroneutralității și după unele transformări matematice, obținem ecuația pătrată față de $[H_3O^+]$ și $[OH^-]$:

$$[H_3O^+]^2K_b + [H_3O^+]\{K_b(C_B + K_a) + K_W\} - \{K_aK_b(C_{HA} - C_B) - K_W(K_a - K_b)\} -$$

$$- [OH^-]\{K_a(C_{HA} + K_b) + K_W\} - [OH^-]^2K_a = 0 \qquad (3.3)$$

<u>Aproximări:</u>

Dacă $[H_3O^+]$ >> $[OH^-]$, atunci ultimii doi termeni se omit și se obține o ecuație pătrată ușor rezolvabilă:

$$[H_3O^+]^2K_b + [H_3O^+]\{K_b(C_B + K_a) + K_W\} - \{K_aK_b(C_{HA} - C_B) - K_W(K_a - K_b)\} = 0$$

Dacă $[H_3O^+]$ << $[OH^-]$, atunci se omit primii doi termeni și, de asemenea, se obține o ecuație pătrată:

$$[OH^-]^2K_a + [OH^-]\{K_a(C_{HA} + K_b) + K_W\} - \{K_aK_b(C_B - C_{HA}) - K_W(K_b - K_a)\} = 0$$

Dacă *pH-ul* este aproape de neutru, iar **$[H_3O^+]$ << C_{HA}, $[OH^-]$ << C_B,** omițând primul și ultimul termeni și substituind $[OH^-]$ prin $K_W/[H_3O^+]$, deducem:

$$[H_3O^+]^2\{K_b(C_B + K_a) + K_W\} - [H_3O^+]\{K_aK_b(C_{HA} - C_B) - K_W(K_a - K_b)\} -$$

$$-K_W\{K_a(C_{HA} + K_b) + K_W\} = 0$$

Aceste trei ecuații simplificate permit calculul echilibrelor pentru aproape orice raport real al acizilor și bazelor slabe.

Echilibrele în sisteme acido-bazice multicomponente

Soluția acizilor și bazelor poliprotice.

Pentru acidul H_mA constantele de ionizare în trepte ale acidului sunt:

$$K_{a1} = K_W / K_{bm} = 1/K_m^H$$

$$K_{a2} = K_W / K_{bm-1} = 1/K_{m-1}^H$$

.....

$$K_{am} = K_W / K_{b1} = 1/K_1^H$$

Pentru baza $M(OH)_n$ constantele de ionizare în trepte ale bazei sunt:

$$K_{b1} = K_W / K_{an} = 1/K_n^H$$
$$K_{b2} = K_W / K_{an-1} = 1/K_{n-1}^{OH}$$
.....
$$K_{bn} = K_W / K_{a1} = 1/K_1^{OH}$$

Constantele de stabilitate totale se calculează din următoarele ecuații**:**

$$\beta_m^H = K_1^H K_2^H .....K_m^H$$

$$\beta_n^{OH} = K_1^{OH} K_2^{OH} ....K_n^{OH}$$

În soluția acizilor slabi polibazici se derulează următoarele reacții cu constantele de echilibre respective:

$$H_m A + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_{m-1}A^- \qquad K_{a1}$$

$$H_{m-1}A^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_{m-2}A^{2-} \qquad K_{a2}$$

.....

$$H_m A^{1-m} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^{m-1} \qquad K_{am}$$

În soluția acizilor cationici se derulează următoarele reacții cu constantele de echilibre respective:

$$[M(H_2O)_p]^{n+} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + [M(H_2O)_{p-1}OH]^{(n-1)+} \qquad K_{a1}$$

$$[M(H_2O)_{p-1}]^{(n-1)+} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + [M(H_2O)_{p-2}OH]^{(n-2)+} \qquad K_{a2}$$

Condiția bilanțului de masă și a electroneutralității se ilustrează prin următoarele ecuații, respectiv:

$$C_{HmA} = [H_mA] + [H_{m-1}A^-] + ... + [A^{n-}]$$

$$[H_3O^+] = [H_{m-1}A^-] + 2[H_{m-2}A^{2-}] + ... + m[A^{m-}] + [OH^-]$$

Pentru un acid bibazic ecuațiile bilanțului de masă și a electroneutralității sunt, respectiv:

$$C_{H2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$[H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

Substituind termenii în ecuațiile de mai sus prin $[HA^-]$ și prin constantele respective, și ulterior rezolvând sistemul față de $[H_3O^+]$, obținem:

$$[H_3O^+]^4 + K_{a1}[H_3O^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - K_W - C_{H2A}K_{a2})\,[H_3O^+]^2 -$$

$$- (K_{a1}K_W + 2C_{H2A}K_{a1}K_{a2})\,[H_3O^+] - K_{a1}K_{a2}K_W = 0$$

Dacă este posibil să omitem ionizarea apei, atunci ecuația se simplifică:

$$[H_3O^+]^3 + K_{a1}[H_3O^+]^2 - (K_{a1}K_{a2} - C_{H2A}K_{a1})\,[H_3O^+] - 2C_{H2A}K_{a1}K_{a2}) = 0$$

Atunci când $K_{a1} >> K_{a2}$ .... $>> K_{am}$ și soluția acidului nu este foarte diluată ionizarea acidului polibazic până la treapta a doua și, cu atât mai mult, până la următoarele trepte va fi practic suprimată și $[H_3O^+]$ se calculează ca și în cazul acidului monobazic.

Pentru calculul exact, când acidul poliprotic disociază complet se utilizează următoarele procedee eficiente:

1. Se calculează concentrația $[H_3O^+]$ în primă aproximare ca și pentru acidul monobazic slab din ecuația:

$$[H_3O^+]_1 = (K_{a1}(C_{HmA} - [H_3O^+])^{1/2}$$

Dacă acidul disociază complet în prima treaptă, concentrația $[H_3O^+]$ se egalează cu C_{HmA}. Întrucât ionii $H_{m-1}A^-$ formați în prima treaptă de disociere în continuare disociază nesemnificativ, atunci într-o primă aproximare $[H_{m-1}A^-] \approx [H_3O^+]$. Prin urmare, concentrația la echilibru este:

$$[H_{m-2}A^{2-}] \approx K_{a2}.$$

2. Concentrația totală $[H_3O^+]$ este egală cu suma concentrațiilor formate la ionizarea acidului inițial în prima treaptă și a anionului $[H_{m-2}A^{2-}]$ până la a doua treaptă. Atunci, în aproximarea a doua vom avea:

$$[H_3O^+]_2 = [H_3O^+]_1 + [H_{m-2}A^{2-}] = [H_3O^+]_1 + K_{a2}$$

3. Ulterior, în aproximarea a doua precizăm valorile $[H_{m-1}A^-]$ și $[H_{m-2}A^{2-}]$ conform ecuațiilor:

$$[H_{m-1}A^-]_2 = [H_{m-1}A^-] - [H_{m-2}A^{2-}] = [H_3O^+]_1 - K_{a2}$$

$$[H_{m-2}A^{2-}] = K_{a2}[H_{m-1}A^-]/[H_3O^+]_2 = \{K_{a2}[H_3O^+]_1 - K_{a2}\}/[H_3O^+]_1 - K_{a2}$$

4. Din datele obținute poate fi calculată concentrația $[H_3O^+]_1$ în aproximările a treia, a patra ș.a., până când diferența acestor valori în ultimele două aproximări nu va depăși eroarea admisibilă a calculului. Această metodă este utilizată atunci când $C_{acid} >> K_{a2}$. Dacă concentrația acidului este de același ordin cu valoarea lui K_{a2} sau este mai mică, atunci $[H_{m-1}A^-]$ este determinată nu de $[H_3O^+]_1$, ci de diferența între $[H_3O^+]_1$ și $[H_{m-2}A^{2-}]$ din relația pentru K_{a2}, identificându-se valoarea $[H_{m-2}A^{2-}]$:

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_1 + [H_{m-2}A^{2-}]_1$$

$$K_{a2} = ([H_3O^+]_1 + [H_{m-2}A^{2-}])[H_{m-2}A^{2-}]/([H_3O^+]_1 + [H_{m-2}A^{2-}]_1) \quad \text{sau}$$

$$[H_{m-2}A^{2-}]^2 + K_{a2}[H_3O^+]_1[H_{m-2}A^{2-}]_1 - K_{a2}[H_3O^+] = 0$$

În continuare, în cea de-a doua aproximare se determină mai exact concentrația ionilor $[H_3O^+]$ prin ecuația:

$$[H_3O^+]_2 = [H_3O^+]_1 + [H_{m-2}A^{2-}]_1$$

Valoarea determinată se precizează din relația de neutralitate. Metodele examinate sunt universale atât pentru acizii moleculari polibazici, cât și pentru acizii cationici (de exemplu $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ș.a.).

Soluțiile bazelor poliprotice. Disocierea se derulează conform ecuațiilor:

$$M(OH)_n \leftrightarrow M(OH)_{n-1}^{+} + OH^- \qquad K_{b1}$$

$$M(OH)_{n-1}^{+} \leftrightarrow M(OH)_{n-2}^{2+} + OH^- \qquad K_{b2}$$

.....

$$M(OH)^{n-1} \leftrightarrow M^{n+} + OH^- \qquad K_{bn}$$

sau

$$A^{m-} + H_2O \leftrightarrow HA^{1-m} + OH^- \qquad K_{b1}$$

$$HA^{1-m} + H_2O \leftrightarrow H_2A^{2-m} + OH^- \qquad K_{b2}$$

.....

$$H_{m-1}A^- + H_2O \leftrightarrow H_mA + OH^- \qquad K_{bn}$$

Condițiile bilanțului de masă și de neutralitate sunt, respectiv:

$$C_M = [M(OH)_n] + [M(OH)_{n-1}^{+} + ... + [M^{n+}]$$
$$[OH^-] = [M(OH)_{n-1}^{+}] + 2[M(OH)_{n-2}^{2+}] + n[M^{n+}] + [H_3O^+]$$

$$C_A = [A^{m-}] + [HA^{1-m}] + [H_2A^{2-m}] + ... + [H_mA]$$
$$[OH^-] = [HA^{1-m}] + 2[H_2A^{2-m}] + ... + m[H_mA] + ... + [H_3O]$$

Rezolvând unul dintre aceste sisteme de ecuații față de $[OH^-]$ sau $[A^{m-}]$, obținem:

$$[OH^-]^3 + K_{b1}[OH^-]^2 + K_{b1}(K_{b2} - C)[OH^-] - 2CK_{b1}K_{b2} = 0$$

$[OH^-]$ în prima aproximare poate fi calculată pentru baze monoprotice slabe, dacă valorile K_{b1} și K_{b2} diferă între ele cu cel puțin două ordine și $C >> K_{b2}$. Pentru precizarea valorilor lui $[OH^-]$ se utilizează aceleași metode ca și pentru acizii polibazici.

Echilibre complexe în amestecuri de acizi și baze

1. **Amestecul de acizi slabi *HA, HB* și *HL*.** Conform ecuației bilanțului de masă concentrația de echilibru $[H_3O^+]$ în soluție este:

$$[H_3O^+] = [A^-] + [B^-] + [L^-]$$

Reprezentând concentrațiile la echilibru ale bazelor conjugate A^-, B^- și L^- prin constantele de ionizare, avem:

$$[H_3O^+] = [HA]K_{aHA} + [HB]K_{aHB} + [HL]K_{aHL}$$

Dacă $C_i >> K_{ai}$, atunci $[H_3O^+] = (\Sigma K_{ai})^{1/2}$.

Pentru amestecul de acizi mono- și polibazici slabi, atunci când $K_{a1}/K_{a2} > 10^2$ și $K_{a1} << C_{acid}$ utilizarea acestei ecuații este suficient de justificată. Atunci când concentrația $[H_3O^+]$ format în urma ionizării acizilor poliprotici $H_mA`$, $H_mB`$ și $H_mL`$ până la treapta a doua este de același ordin cu concentrația lor totală, concentrația la echilibru a tuturor speciilor se calculează, utilizând valoarea aproximativă calculată a $[H_3O^+]$ și ulterior ultima se verifică cu ajutorul ecuației bilanțului de masă:

$$[H_3O^+] = [A^-] + [B^-] + [L^-] + [H_{m-1}A`^-] + [H_{m-1}B`^-] + [H_{m-1}L`^-] +$$

$$+2[H_{m-2}A`^{2-}] + 2[H_{m-2}B`^{2-}] + 2[H_{m-2}L`^{2-}]$$

2. **Amestecul de acizi tari și slabi.** Considerăm că concentrațiile acizilor tari *HA, HB* și *HL* în soluție sunt C_{HA}, C_{HB} și C_{HL}, concentrațiile acizilor monoprotici slabi $HA`$, $HB`$ și $HL`$ sunt $C_{HA`}$, $C_{HB`}$ și $C_{HL`}$, concentrațiile acizilor polibazici $H_mA``$, $H_mB``$ și $H_mL``$ sunt $C_{HmA``}$, $C_{HmB``}$ și $C_{HmL``}$ respectiv. Se va lua în considerație ionizarea acizilor polibazici doar până la primele două trepte.

Condiția bilanțului de masă se reprezintă astfel:

$$[H_3O^+] = \Sigma C_i + [A``^-] + [B``^-] + [L``^-] + [H_{m-1}A``^-] + [H_{m-1}B``^-] + [H_{m-1}L``^-] +$$

$$+2[H_{m-2}A``^{2-}] + 2[H_{m-2}B``^{2-}] + 2[H_{m-2}L``^{2-}]$$

Ecuația de calcul de bază este:

$$[H_3O^+]^2 = [H_3O^+]\,\Sigma C_i + [HA`]\,K_{aHA`} + [HB`]\,K_{aHB`} + [HL`]\,K_{aHL`} +$$

$$+ [H_mA``]\,K_{a1HmA``} + [H_mB``]\,K_{a1HmB``} + [H_mL``]\,K_{a1HmL``} + \qquad (3.4)$$

$$+2[H_{m-1}A``^-]\,K_{a2HmA``} + 2[H_{m-1}B``^-]\,K_{a2HmB``} + 2[H_{m-1}L``^-]K_{a2HmL``}$$

Dacă neglijăm ionizarea acizilor poliprotici până la treapta a doua și luăm în considerație faptul că concentrațiile la echilibru ale acizilor slabi diferă puțin de concentrațiile lor totale, atunci ecuația (3.4) se simplifică până la:

$$[H_3O^+]^2 - [H_3O^+]\sum C_i - \sum K_{ai}C_i^{'} - \sum K_{a1i}C_i^{''} = 0$$

3. **Amestecul de baze slabe cu baze tari.** Ecuația de bază este:

$$[OH^-]^2 - [OH^-]\sum C_i - \sum K_i C_i^{'} - \sum K_{b1i}C_i^{''} = 0$$

4. **Amestecul multicomponent de acizi HA, HA`, HA`` și baze B, B`, B``.** Vom analiza două cazuri posibile:

a) **predomină componenți cu caracter acid.** Din condiția bilanțului de masă concentrația totală la echilibru a protonilor liberi și a celor legați cu baze se determină prin relația:

$$[C_H] = [A^-] + [A^{'-}] + [A^{''-}]$$

Concentrația la echilibru a protonilor nelegați cu bazele reprezintă o parte α din concentrația lor totală. În acest caz avem:

$$[H_3O^+] = [C_H]\alpha = \alpha\left([A^-] + [A^{'-}] + [A^{''-}]\right)$$

$$[H_3O^+]^2 = \alpha\sum\left(\frac{[HA]}{K_{HA}^{H}}\right)_i$$

Concentrația totală a protonilor se descrie prin ecuația:

$$[C_H] = [H_3O^+] + [BH^+] + [B^{'}H^+] + [B^{''}H^+]$$

Reprezentând concentrațiile la echilibru ale bazelor protonate prin constantele de protonare, obținem ecuația de calcul pentru α și $[H_3O^+]$:

$$\frac{1}{\alpha}=\frac{[C_H]}{[H_3O^+]}=1+\sum\left(\frac{[B]}{K_{BH}^{H}}\right)_i \qquad [H_3O^+]^2=\frac{\sum\left(\frac{[HA]}{K_{HA}^{H}}\right)_i}{\left\{1+\sum\left(\frac{[B]}{K_{BH}^{H}}\right)_i\right\}}$$

Dacă echivalăm concentrațiile la echilibru ale acizilor și bazelor cu concentrațiile totale C_{HA} și C_B, atunci rezultă:

$$[H_3O^+]^2=\frac{\sum\left(\frac{C_{HA}}{K_{HA}^{H}}\right)_i}{\left\{1+\sum\left(\frac{C_B}{K_{BH}^{H}}\right)_i\right\}}$$

Pentru acizii poliprotici și baze valorile K_{HA} și K_{BH}^{H} iau în considerație protonarea doar până la treapta întâi.

b) **predomină componenți cu caracter bazic.** În mod similar obținem:

$$[OH^-]^2=\alpha\sum\left(\frac{[B]}{K_B^{OH}}\right)_i \qquad \frac{1}{\alpha}=1+\sum\left(\frac{[HA]}{K_{A^-}^{OH}}\right)_i$$

$$[OH^-]^2=\frac{\sum\left(\frac{[B]}{K_B^{OH}}\right)_i}{\left\{1+\sum\left(\frac{[HA]}{K_{A^-}^{OH}}\right)_i\right\}} \qquad [OH^-]^2=\frac{\sum\left(\frac{C_B}{K_B^{OH}}\right)_i}{\left\{1+\sum\left(\frac{C_{HA}}{K_{A^-}^{OH}}\right)_i\right\}}.$$

Pentru acizii poliprotici și bazele conjugate valorile K_B^{OH} și $K_{A^-}^{OH}$ iau în calcul protonarea bazelor conjugate A^- doar până la treapta întâi. Dacă acizii sau bazele sunt foarte slabe, atunci trebuie luată în calcul ionizarea apei. Ecuațiile examinate sunt universale și permit determinarea concentrațiilor $[H_3O^+]$ și $[OH^-]$ în prima aproximație pentru diverse amestecuri multicomponente de acizi și baze, inclusiv în soluțiile de amfoliți, soluțiile tampon complexe ș.a.

Echilibre în soluțiile de săruri

Sărurile constituite dintr-o bază slabă și un acid tare (și invers: sărurile constituite dintr-un acid slab și o bază tare). Relațiile pentru acizii slabi (bazele slabe) în condițiile absenței bazei slabe (a acidului slab) în soluție.

Echilibre în soluția sării acidului slab și a bazei slabe: În soluție se produc următoarele reacții:

$$BH^+ + H_2O = H_3O^+ + B$$
$$A^- + H_3O^+ = HA + H_2O$$
$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

Condițiile bilanțului de masă sunt:

$$[H_3O^+] = [B] + [OH^-] - [HA]$$
$$[H_3O^+] = \frac{[BH^+][OH^-]}{K_{b(B)}[B]} + \frac{K_W}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][A^-]}{K_{a(HA)}[HA]}$$

Rezolvând ecuația obținută față de $[H_3O^+]$ și luând în calcul faptul că pentru majoritatea cazurilor $[BH^+] = [A^-] = C$ (C – concentrația sării), $[HA] << C$, și $[B] << C$ (fracțiile lor molare sunt mult mai mici decât unitatea), obținem:

$$[H_3O^+] = \left\{ \frac{K_{a(HA)} K_W \left(C + K_{b(B)}\right)}{K_{b(B)} \left(C + K_{a(HA)}\right)} \right\}^{1/2}$$

Dacă fracțiile molare $[HA]$ și $[B]$ sunt de același ordin cu fracțiile molare $[BH^+]$ și $[A^-]$, este necesar de a introduce corecțiile respective și a realiza un calcul mai exact în condițiile:

$$[BH^+] = C\alpha_{[BH^+]}, \qquad [A^-] = C\alpha_{[A^-]}$$

Dacă $K_{b(B)} << C >> K_{a(HA)}$, atunci concentrația la echilibru a $[H_3O^+]$ se calculează după ecuația aproximată:

$$[H_3O^+] = \left\{ \frac{K_{a(HA)} K_W}{K_{b(B)}} \right\}^{1/2}$$

Atunci când $K_{b(B)} = K_{a(HA)}$, avem $[H_3O^+] = (K_W)^{1/2}$

Dacă $K_{b(B)} \neq K_{a(HA)}$, mai întâi decurge reacția a cărei constantă este mai mare. Acumularea produșilor reacției conduce la deplasarea celor două echilibre în sistemul examinat și la apariția în exces a ionilor $[H_3O^+]$ sau $[OH^-]$ în sistemul studiat.

Echilibre în soluțiile de amfoliți ce conțin protoni (săruri acide)

Sărurile acide sunt formate dintr-o bază tare *BOH* și dintr-un acid slab H_2A.

În soluție se derulează următoarele reacții:

$$HA^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^{2-}$$

$$HA^- + H_3O^+ \leftrightarrow H_2O + H_2A$$

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Condiția bilanțului de masă este:

$$[H_3O^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A]$$

Exprimând concentrațiile prin constantele respective, luând în considerație că $[HA^-] = C_{sării}$ și că valorile constantelor de ionizare în trepte ale acidului nu sunt apropiate, iar fracțiile molare ale H_2A și A^{2-} sunt mult mai mici decât unitatea, rezultă:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_W}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}},$$

$$[H_3O^+] = \left\{ \frac{K_{a1}\left(CK_{a2} + K_W\right)}{\left(K_{a1} + C\right)} \right\}^{1/2}$$

unde K_{a1} și K_{a2} sunt prima și a doua constante de ionizare în trepte a acidului H_2A.

Dacă pentru valoarea calculată $[H_3O^+]$ fracțiile molare H_2A și A^{2-} sunt de același ordin cu fracția molară HA^-, calculele trebuiesc precizate, ținând cont că $[HA^-] = \alpha_{HA}C$.

Dacă concentrația amfolitului $[HA] >> K_{a1}$, atunci:

$$[H_3O^+] = \left\{ \frac{K_{a1}\left(CK_{a2} + K_W\right)}{C} \right\}^{1/2}$$

Dacă $CK_{a2} >> K_W$, atunci ecuația ia forma:

$$[H_3O^+] = \left\{ \frac{CK_{a1}K_{a2}}{K_{a1} + C} \right\}^{1/2}$$

Dacă ambele condiții sunt valabile concomitent, atunci:

$$[H_3O^+] = \left(K_{a1}K_{a2}\right)^{1/2}$$

Pentru orice amfolit H_iA^{i-m} al acidului poliprotic H_mA avem:

$$[H_3O^+] = \left\{ \frac{K_{m-i}\left(CK_{am-i+1} + K_W\right)}{\left(K_{am-i} + C\right)} \right\}^{1/2}$$

Atunci când $K_{am-i} << C$, $K_{am-i+1} >> K_W$ ecuația de calcul se simplifică:

$$[H_3O^+] = (K_{m-i}K_{am-i+1})^{1/2}$$

Echilibre în soluția amfolitului ce conține gruparea hidroxil (sarea bazică a bazei poliprotice slabe *M(OH)A*

În soluție se produc următoarele reacții:

$$MOH^+ \leftrightarrow M^{2+} + OH^-$$

$$MOH^+ + OH^- \leftrightarrow M(OH)_2$$

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Condiția bilanțului de masă este:

$$[OH^-] = [M^{2+}] + [H_3O^+] + [M(OH)_2]$$

Exprimând concentrațiile de echilibru ale speciilor prin constantele respective ale bazei slabe și K_W și admițând că $[MOH^+] = C_{sării}$, avem:

$$[OH^-] = \left\{ K_{b1} \frac{(CK_{b2} + K_W)}{K_{b1} + C} \right\}^{1/2},$$

unde cu K_{b1} și K_{b2} sunt notate prima și a doua constante în trepte de ionizare a $M(OH)_2$, respectiv.

Dacă valorile $[OH^-]$ și C sunt de același ordin, atunci fracția molară a speciei MOH^+, f_{MOH^+} se calculează, ținând cont de valoarea $[OH^-]$ calculată anterior, urmând ca ulterior să se determine repetat $[OH^-]$, ținând cont deja de egalitatea:

$$[MOH^+] = f_{MOH^+} C .$$

Dacă $K_{b1} << C$, $CK_{b2} << K_W$, atunci:

$$[OH^-] = (K_{b1} K_{b2})^{1/2} .$$

Pentru orice sare ce conține grupa hidroxil $M(OH)_i A_{n-i}$ a bazei poliprotice $M(OH)_n$ vom avea:

$$[OH^-] = \left\{ K_{bn-i} \frac{(CK_{bn-i+1} + K_W)}{K_{bn-i} + C} \right\}^{1/2}$$

Dacă $K_{bn-i} << C$, $CK_{bn-i+1} << K_W$, atunci:

$$[OH^-] = (K_{bn-i} K_{bn-i+1})^{1/2} .$$

Scopul practic de bază al echilibrelor acido-bazice examinate este calculul pH-ului soluției. Pentru atingerea acestui scop este necesară efectuarea cu atenție a următoarelor operațiuni:

- se scriu ecuațiile tuturor reacțiilor posibile ce pot decurge în sistem;
- se obțin relațiile pentru toate constante de echilibru, inclusiv pentru protoliza (disocierea) apei;
- se scriu ecuațiile bilanțului de masă;
- se scrie condiția electroneutralității;
- se aplică simplificările justificate;
- se rezolvă ecuația obținută și se realizează calculul;
- se verifică corectitudinea aproximărilor admise în baza datelor obținute.

În ecuațiile bilanțului de masă se poate neglija valoarea lui [*X*] față de valoarea lui [*Y*] cu eroarea de până la 10 %, dacă $[X] \leq 0.1[Y]$.

Ca exemplu poate servi determinarea pH-ului soluției ce conține un amestec de acid slab *HA* și o bază slabă *B*.

Mai întâi descriem echilibrele ce au loc în soluție:

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

$$B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$$

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Scriem relațiile pentru constantele respective:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$K_W = [H_3O^+][OH^-]$$

Alcătuim ecuația bilanțului de masă după *A*:

$$C = [HA] + [A^-]$$

Alcătuim ecuația bilanțul de masă după *B*:

$$C = [BH^+] + [B]$$

Formulăm condiția eletroneutralității:

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [A^-] + [OH^-]$$

În total obținem 6 ecuații cu 6 necunoscute:

$$[H_3O^+], [OH^-], [HA], [A^-], [B], [BH^+].$$

La modul general, dacă în sistem sunt prezente *n* perechi acido-bazice, numărul necunoscutelor va fi egal cu *2n+2* (*n* perechi și ionii $[H_3O^+]$ și $[OH^-]$). Pentru determinarea compoziției la echilibru se utilizează același număr de ecuații: *n+1* echilibre, inclusiv autoprotoliza apei, *n* ecuații ale bilanțului de masă și o ecuație de neutralitate.

Aproximări simplificatoare:

Putem aplica următoarele aproximări:

$$[H_3O^+] >> [OH^-] \text{ (sau invers)}$$

$$[A^-] >> [B] \text{ (sau invers)}$$

Dacă substanța este prezentă sub formă de diverse specii, în urma disocierii sau a interacțiunii cu alți compuși concentrația la echilibru a fiecărei specii poate fi exprimată prin fracția molară f_i din concentrația totală C. De exemplu, pentru un acid tribazic H_3A, vom avea:

$$f_0 = \frac{H_3A}{C}; \quad f_1 = \frac{H_2A^-}{C}, \quad f_2 = \frac{HA^{2-}}{C}, \quad f_3 = \frac{A^{3-}}{C}$$

Dacă în soluție concomitent cu reacția principală:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

se mai derulează și procese concurente care conduc la formarea unor compuși puțin solubili sau puțin disociabili, atunci pentru determinarea constantelor concentraționale se iau în calcul fracțiile molare conform ecuației:

$$K_C = \frac{K^0}{K_a} = \frac{\left(a_A^a a_B^b a_C^c a_D^d\right)}{\left(\frac{f_A^a f_B^b}{f_C^c f_D^d}\right)}$$

Unele formule utile în aplicațiile practice, vizând calculul pH-ului în soluție

❖ **Soluția unui acid tare**

Dacă $pH \leq 6.5$, atunci pH-ul soluției se calculează după formula:

$$pH = -logC_a = pC_a,$$

Dacă $6.5 < pH < 7.0$, atunci este necesar de a rezolva ecuația pătrată:

$$h = C_a + K_W/h\ .$$

unde h semnifică concentrația protonilor H^+.

❖ **Soluția unei bază tari**

Dacă $pH \geq 7.5$, se aplică formula:

$$pH = pK_W + logC_b = pK_W - pC_b.$$

❖ **Soluția unui acid slab**

Dacă $pH \leq pK_a \leq 6.5$, se utilizează formula:

$$pH = ½(pK_a - logC_a).$$

Dacă $pH \geq pK_a + 1$, formula se simplifică:

$$pH = -\log C_a.$$

- **Soluția unei baze slabe**

Dacă $pH \geq pK_b + 1 \geq 7.5$, se utilizează formula:

$$pH = ½(pK_W + pK_b + \log C_b).$$

Dacă $pH \leq pK_b - 1$. formula se simplifică:

$$pH = pK_W + \log C_b.$$

Dacă $pK_b - 1 > pOH < pK_b + 1$, atunci este necesar de a rezolva ecuația pătrată:

$$w^2/(1-w) = K_b,$$

unde w semnifică concentrația ionilor hidroxil OH^-.

- **Un amestec de acizi tari**

pH-ul soluției se calculează după formula:

$$pH = -\log \Sigma C_{aj}.$$

- **Un amestec de baze tari:**

pH-ul soluției se calculează după formula:

$$pH = pK_W + \log \Sigma C_{bj}.$$

- **Un amestec de acid și bază conjugată (relația Henderson-Gasselbah)**

pH-ul soluției se calculează după formula:

$$pH = pK_a + \log(C_b/C_a).$$

- **O soluție de amfolit sau amestec de acid slab și bază slabă în cantități echivalente**

pH-ul soluției se calculează după formula:

$$pH = ½(pK_{a1} + pK_{a2}).$$

- **Un amestec de acizi slabi:**

pH-ul soluției se calculează după formula:

$$pH = ½log(K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2),$$ dacă $pH \leq 6.5$.

❖ **Un amestec de baze slabe:**
Dacă $pH \geq 7.5$, se aplică formula:

$$pH = - pK_W + ½log(_{Kb1}C_1 + K_{b2}C_2)$$

3.2. Echilibre în prezența compușilor complecși

Compușii complecși sunt compușii în care atomul central sau ionul metalic, sau un oarecare alt acceptor de electroni, altfel numit *acidul Lewis* este înconjurat de câteva grupări electrodonatoare (*bazele Lewis*), numite ***liganzi***. Dacă solventul are proprietăți de donor, atunci se formează ***complecși solvatați*** (cu apă formează *aqua-complecși*), numărul de molecule ce se coordonează direct cu ionul metalic este, de regulă, egal cu ***numărul de coordinare maxim***.

Echilibrele de bază cu participarea compușilor complecși
Se disting următoarele echilibre:
1. Cu formarea complecșilor în trepte;
2. Cu formarea complecșilor cu sferă interioară;
3. Cu formarea complecșilor cu sferă exterioară;
4. Cu formarea complecșilor micști după ligand;
5. Cu formarea chelaților;
6. Cu protonarea liganzilor coordinativi (formarea complecșilor protonați);
7. Cu formarea complecșilor polinucleari (micști după ionul de metal);
8. Cu derularea reacțiilor de substituire a ligandului;
9. Cu derularea reacțiilor de substituire a atomului central;
10. Cu extinderea sferei de coordinare și formarea compușilor anizotropi.

Constanta de stabilitate caracterizează procesul de echilibru a reacției de formare a complexului:

$$M + L \leftrightarrow ML$$

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Constanta de nestabilitate K caracterizează procesul invers:

$$ML \leftrightarrow M + L$$

$$K' = \frac{[M][L]}{[ML]}$$

Constantele de stabilitate în trepte se reprezintă prin relația:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M_{n-1}][L]}$$

Constanta de stabilitate globală se definește prin expresia**:**

$$\beta_T^0 = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 K_2 ... K_n$$

Reacția de complexare, luându-se în calcul influența solventului, se reprezintă astfel:

$$M(solvent)_m + L(solvent)_1 \leftrightarrow ML(solvent)_n + (m+1-n)(solvent)$$

În soluția apoasă se stabilește echilibrul:

$$M(H_2O)_m^{n+1} + L_{aq} \leftrightarrow ML(H_2O)_{(m-1)aq}^{n+} + H_2O$$

Constanta de echilibru pentru reacția susmenționată este:

$$K_{ML} = \frac{[ML(H_2O)_{m-1}^{n+}][H_2O]}{[M(H_2O)_m^{n+1}][L]},$$

unde $[H_2O]$ este partea constantei de stabilitate care de regulă, este neglijabilă, deoarece majoritatea cercetărilor se realizează cu soluții diluate în care activitatea apei este practic constantă, și atunci:

$$K_{ML} = \frac{[ML(H_2O)_{m-1}^{n+}]}{[M(H_2O)_m^{n+1}][L]}$$

Aproximările esențiale în studiul complecșilor de tip ML_n (*L* – ligand monodentat):

1. Toate pozițiile posibile în sfera de coordinare sunt echivalente.
2. Tendința ligandului *L* de a ieși din compoziția complexului ML_n este direct proporțională cu numărul locurilor *n*, ocupate de liganzi.

3. Tendința spre aderare la complex încă a unui ligand este proporțională cu numărul de locuri vacante ***N-n*** (***N*** este numărul de coordinare maxim al ionului metalic).
   Constantele de stabilitate succesive K_1, K_2, ..., K_n, sunt proporționale cu ***N/1, (N-1)/2, …, (N- n+1)/n, 2/(n + 1), ..., 2/(N - 1), 1/N,*** respectiv.

Relația dintre constantele de stabilitate succesive este determinată doar de efectele statistice:

$$\frac{K_n}{K_{n+1}} = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)n} = f_n$$

sau într-o formă logaritmică mai comodă:

$$S_{n,n+1} = \log K_n - \log K_{n+1} = \log f_n$$

Variabilele concentraționale secundare

1. **Funcția de formare (funcția Bjerrum)** $\tilde{n}$ caracterizează numărul mediu de liganzi *L* aderați la ionul metalic și se determină prin relația:

$$\tilde{n} = ([L]_t - [L])/[M]_t \qquad (3.5)$$

unde $[L]_t$ - $[L]$ semnifică cantitatea totală de liganzi legată în complecși, iar $[M]_t$ este cantitatea totală de ion metalic.

Echilibrele de formarea în trepte a complecșilor pot fi descrise prin schema:

$$M + L \leftrightarrow ML \quad (K_1)$$

$$ML + L \leftrightarrow ML_2 \quad (K_2)$$

.....

$$ML_{n-1} + L \leftrightarrow ML_n \quad (K_n)$$

Valoarea maximă $n = N$ reprezintă funcția numărului de coordinare maxim al ionului metalic. Ecuația bilanțului de masă după ionul de metal se prezintă astfel:

$$[M]_t = [M] + [ML] + [ML_2] + ... + [ML_n],$$

iar după ligand:

$$[L]_t = [L] + [ML] + 2[ML_2] + ... + n[ML_n]$$

Substituind această relație în (3.5), obținem:

$$\tilde{n} = \frac{([ML] + 2[ML_2] + ... + n[ML_n])}{([M] + [ML] + [ML_2] + ... + [ML_n])}$$

$$\tilde{n} = \frac{\sum n[ML_n]}{([M] + \sum [ML_n])} \qquad (3.6)$$

Într-o astfel de prezentare relația practic nu se folosește pentru calculul lui $\tilde{n}$ din motivul complexității determinării experimentale a concentrațiilor [ML_n] și [M]. Exprimând concentrațiile prin constantele de stabilitate respective și substituindu-le în (3.6) obținem:

$$\tilde{n} = \frac{\left(K_1[M][L] + 2K_1K_2[M][L]^2 + ... + nK_1K_2...K_n[M][L]^n\right)}{\left([M] + K_1[M][L] + K_1K_2[M][L]^2 + ... + K_1K_2...K_n[M][L]^n\right)}$$

Simplificând partea dreaptă cu [M] și înlocuind produsul constantelor în trepte prin constantele globale, obținem:

$$\tilde{n} = \frac{\left(\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + ... + n\beta_n[L]^n\right)}{\left(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + ... + \beta_n[L]^n\right)},$$

sau:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n\beta_n[L]^n}{\left(1 + \sum \beta_n[L]^n\right)} = \frac{\sum n\beta_n[L]^n}{\sum \beta_n[L]^n} \qquad (3.7)$$

Funcția de formare $\tilde{n}$ depinde doar de concentrația la echilibru a ligandului [L] și nu depinde de concentrațiile totale ale ionului metalic și ale ligandului, precum și de concentrația la echilibru a ionului metalic.

2. **Gradul de formare** sau **fracția molară parțială a speciei** ML_i, $\boldsymbol{f_i}$**.**

$$f_i = \frac{[ML_i]}{[M]_t}, \quad i = 0,\ 1,\ 2,.\ ...n. \qquad (3.8)$$

Pentru orice sistem la modul general avem:

$$f_t = \sum f_i$$

unde f_i este cantitatea totală de ion de metal legat cu ligandul în complex sau fracția ionului metalic legat.

Folosind aceeași metodă ca și la deducerea funcției Bjerrum, obținem:

$$f_i = \frac{\sum \beta_i [L]^i}{\left(1 + \sum \beta_i [L]^i\right)} = \frac{\sum \beta_i [L]^i}{\sum i \beta_i [L]^i} \tag{3.9}$$

Atunci când $i = 0$:

$$f_0 = \frac{[M]}{[M]_t}$$

În acest caz este vorba despre caracterul distribuirii ionului metalului liber în soluție. Dacă nu se formează complecșii, atunci:

$$f_0 = 1 \qquad ([M] = [M]_t).$$

De aici rezultă posibilitatea prezentării grafice a dependenței f_i de $[M]_t$ sau $[L]_t$ ca o familie de curbe ce caracterizează distribuția componenților în sistem (numărul curbelor $N + 1$), iar f_i permite estimarea fracțiilor relative ale fiecărei specii prezente în soluție.

3. **Gradul de complexare** sau **coeficientul reacțiilor secundare de complexare** se definește prin ecuația:

$$\alpha = \frac{[M]_t}{[M]} = 1 + \sum \beta_n [L]^n \tag{3.10}$$

Tabelul 3.2. Variabilele concentraționale secundare

Variabilă	**Denumire**	**Parametrii experimentali necesari pentru calcul**
$\tilde{n}$	Funcția de formare Bjerrum	$[M]_t$, $[L]_t$, $[L]$
f_i	Gradul de formare sau fracția molară parțială a speciei „*i*”	$[M]_t$, $[L]_t$, $[L]$
α	Gradul de complexare sau coeficientul reacțiilor (secundare) de complexare	$[M]_t$, $[M]$

Printr-o serie de transformări matematice ale variabilelor concentraționale se obține relația care leagă funcția Bjerrum și gradul de formare (fracția molară parțială):

$$\tilde{n} = n - \frac{\partial \log f_n}{\partial \log[L]} \tag{3.11}$$

Calculul constantelor de stabilitate în baza funcției Bjerrum

Metodele principale de construire a graficului dependenței funcției Bjerrum de concentrația ligandului liber [*L*] sunt următoarele:

1. Dacă este posibilă determinarea concentrației ligandului liber (de exemplu, cu ajutorul unui electrod reversibil), atunci funcția Bjerrum poate fi ușor calculată din relația (3.5), cunoscând concentrațiile totale ale ionului metalic și ale ligandului, apoi construind graficul $\tilde{n}$ de [*L*]. Metoda nu este aplicabilă pentru sisteme cu concentrația mică a ionului metalic sau cu complecși instabili, deoarece diferența $[L]_t$ - [*L*] și, ca urmare, și valorile lui $\tilde{n}$ sunt apropiate de zero.
2. Transformând relația (3.5), obținem:

$$[L]_t = \tilde{n}[M]_t + [L],$$

de unde rezultă că dacă se studiază o serie de soluții pentru care valorile lui $\tilde{n}$ și [*L*] sunt constante, deși necunoscute, atunci graficul $[L]_t$ de $[M]_t$ va reprezenta o linie dreaptă cu tangenta unghiului de înclinare egală cu $\tilde{n}$ și cu un segment pe axa ordonatelor egal cu [*L*]. Soluțiile din această serie se numesc *corespunzătoare*. Deseori metodele de determinare a conformității soluțiilor se bazează pe măsurarea absorbției luminii sau a forței electromotoare a electrodului. Abordarea expusă mai sus se utilizează în cazul, în care diferența dintre $[L]_t$ - [*L*] >> 0, este foarte utilă în analiza datelor spectrofotometrice.
3. Din relația (3.11) se poate calcula $\tilde{n}$, măsurând o caracteristică a sistemului proporțională cu α_c (de exemplu, forța electromotoare a electrodului reversibil față de ionul de metal sau coeficientul de repartiție între două lichide imiscibile). O astfel de abordare este aplicabilă chiar și în cazurile, când $[L]_t$ - [*L*] → 0, de aceea este recomandabilă pentru sistemele în care concentrația totală a ionului de metal este foarte mică.

Atunci când *N* = *2*, funcția lui Bjerrum se prezintă astfel:

$$\tilde{n} = \frac{([ML] + 2[ML_2])}{([M] + [ML] + [ML_2])} = \frac{\left(K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2\right)}{\left(1 + K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2\right)} \qquad (3.12)$$

Dacă raportul $K_1/K_2 \approx 10^4$, atunci pentru orice concentrație a ligandului liber în soluție sunt prezente doar două specii ce conțin ionul metalic, ale căror concentrații sunt [*ML*] și [*M*]. În acest caz valoarea medie a numărului de coordinare $\tilde{n}$ = 0.5 și ecuația (12) se simplifică, luând forma:

$$\tilde{n} = \frac{K_1[L]}{(1 + K_1[L])},$$

de unde:

$$K_1 = 1/[L].$$

La modul general putem concluziona că K_n poate fi calculat din valoarea lui [*L*] ce corespunde numărului de coordinare semi-întreg $\tilde{n} = n - ½$. Dacă raportul K_n/K_{n+1} este de câteva ordine, atunci

$$K_n = 1/[L]\tilde{n} \qquad (3.13)$$

Dacă n ≥ $\tilde{n} > n - 1$, raportul concentrațiilor a doi complecși ce se formează succesiv se poate descrie astfel:

$$\frac{[ML_n]}{[ML_{n+1}]} = \frac{(\tilde{n} + 1 - n)}{(n - \tilde{n})}, \qquad (3.14)$$

Substituind (3.14) în relația pentru constante, avem:

$$K_n = \frac{(\tilde{n} + 1 - n)}{(n - \tilde{n})} \cdot \frac{1}{[L]}$$

Când n = 2, $K_1 = \frac{\tilde{n}}{(1 - \tilde{n})} \cdot \frac{1}{[L]}$ $\qquad K_2 = (\tilde{n} - 1/2 - \tilde{n}) \cdot \frac{1}{[L]}$

$1 > \tilde{n} > 0 \qquad\qquad 2 > \tilde{n} > 1$

Cu ajutorul acestor ecuații K_n poate fi calculat pentru toate punctele de la $\tilde{n} = n$ până la $\tilde{n} = n - 1$.

Metodele grafice de calcul a constantelor de stabilitate se bazează pe determinarea tangentei unghiului dreptei *n* de [*L*].

Dacă *N = 2*, funcția Bjerrum poate fi scrisă astfel:

$$\tilde{n} = (1-\tilde{n})[L]K_1 + (2-\tilde{n})[L]^2 K_1 K_2 \qquad (3.15)$$

Divizând (3.15) la $\tilde{n}$, rezultă:

$$\frac{(1-\tilde{n})}{(2-\tilde{n})}[L] = \frac{\tilde{n}}{(2-\tilde{n})}[L]^2 \frac{1}{K_1 - K_2}$$

Graficul dependenței $y = \frac{(1-\tilde{n})}{(2-\tilde{n})}[L]$ de $x = \frac{\tilde{n}}{(2-\tilde{n})}[L]^2$ reprezintă o linie dreaptă cu tangenta unghiului de înclinare egală cu $1/K_1$, segmentul pe dreapta **Y** este K_2, iar segmentul pe axa **X** este K_1K_2. Dacă după împărțirea ecuației (3.15) la $\tilde{n}$, utilizăm forma:

$$\left(\frac{(1-\tilde{n})}{\tilde{n}}\right)[L]K_1 + \left(\frac{(2-\tilde{n})}{\tilde{n}}\right)[L]^2 K_1 K_2 = 1$$

sau:

$$f_1 x + f_2 x = 1,$$

atunci din rezolvarea grafică a acestei ecuații obținem valorile K_1 și K_1K_2 (coordonatele punctului de intersecție a familiei de linii).

Dacă $N \geq 3$ funcția Bjerrum ia forma:

$$\sum (\tilde{n} - n)\beta_n [L]^n = 0$$

sau:

$$\left(\frac{(N-\tilde{n})}{N-1-\tilde{n})}[L]\right) = \frac{\beta_{N-1}}{\beta_N} + \frac{\beta_{N-2}}{\beta_N}[L] + \sum\left(\frac{(\tilde{n}-n)}{(N-1-\tilde{n})}\right)\frac{\beta_n}{\beta_N}[L]^{n-N+1} \qquad (3.16)$$

În pofida neliniarității acestei ecuații pe graficul dependenței părții stângi a ecuației de $\left\{\frac{(\tilde{n}-N+2)}{(N-1-n)}\right\}[L]$ în punctul intersecției cu axa ordonatelor avem un segment egal cu β_{N-1}/β_N, iar tangenta limită a unghiului de înclinare la $[L] \to 0$ este egală cu β_{N-2}/β_N. În acest mod pot fi determinate toate valorile constantelor în trepte prin constantele globale β_N.

Formule utile pentru calcule practice

Determinarea practică a **domeniului de predominare a diferitelor specii de complecși** în soluție se realizează cu ajutorul relației:

$$pL = \log K_{fi} + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right) = pK_{di} + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right)$$

unde K_{fi} este constanta de stabilitate a complexului *i*,
K_{di} este constanta de nestabilitate a complexului *i*,
$K_{di} = 1/K_{fi}$ sau $pK_{di} = \log K_{fi}$.

Se disting trei cazuri:

a) dacă $pL = pK_{di} = \log K_{fi}$, atunci $[ML_{i-1}] = [ML_i]$

b) dacă $pL < \log K_{fi} = pK_{di}$, atunci $[ML_{i-1}] < [ML_i]$ (forma $[ML_i]$ este dominantă).

Atunci când $[ML_i] > 10[ML_{i-1}]$ ($pL \leq pK_{di} - 1$) este utilizată relația:

$$pL = 1/2(\log K_{fi} - \log C_L) = 1/2(pK_{di} - \log C_L)\,.$$

c) dacă $pL > \log K_{fi} = pK_{di}$, atunci $[ML_i] < [ML_{i-1}]$ (forma $[ML_{i-1}]$ este dominantă).

Atunci când $[ML_{i-1}] > 10[ML_i]$ ($pL \geq pK_{di} + 1$) se utilizează definiția:

$$pL = -\log C_L$$

Complexul amfoter poate fi și donor, și acceptor de ligand conform reacțiilor:

$$ML \leftrightarrow M + L \qquad K_{d1}$$

$$ML + L \leftrightarrow ML_2 \qquad K_{d2}$$

$$\overline{\qquad\qquad\qquad\qquad}$$

$$2ML \leftrightarrow M + ML_2$$

Dacă [M] = [ML_2] > [L], atunci pentru determinarea [L] se utilizează formula:

$$pL = \log K_{fi} + \log\left(\frac{[M]}{[ML]}\right) = pK_{di} + \log\left(\frac{[M]}{[ML\}}\right).$$

Amestecul a doi complecși cu ioni metalici diferiți și același ligand M_1L (K_{d1}, C_{L1}), M_2L (K_{d2}, C_{L2}):

a) dacă complexul M_1L este considerabil mai disociat.

Pentru calculul concentrației ligandului se folosește relația:

$$pL = 1/2(pK_{d1} - \log C_{L_1})$$

b) dacă ambii complecși disociază în aceeași măsură.

În acest caz se utilizează formula:

$$pL = 1/2\log(K_{d1}C_{L_1} + K_{d2}C_{L_2})$$

Interpretarea datelor după constantele de stabilitate

Constantele de stabilitate sunt legate reciproc cu funcțiile termodinamice prin relațiile cunoscute:

$$\Delta G = -RT\ln K$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Acestea depind de proprietățile ionului metalic și ale ligandului, precum și de condițiile exterioare (temperatura, presiunea, tăria ionică a soluției):

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

ΔV este diferența între volumele molare parțiale în ambele părți ale echilibrului.

Dependența energiei Gibbs de temperatură pentru unele sisteme trece printr-un maximum, la fel ca și entalpia. Formarea maximumurilor este condiționată de prezența a două tipuri de interacțiuni ale speciilor:

a) care nu depind de temperatură (interacțiune covalentă);

b) care depind de temperatură (interacțiune electrostatică).

Pentru reacția:

$$M(H_2O)_m^{n+1} + L_{aq} \leftrightarrow ML(H_2O)_{(m-1)aq}^{n+} + H_2O$$

cauzele modificării entalpiei și entropiei sunt solvatarea tuturor speciilor ce se găsesc în soluție și desfacerea/formarea legăturilor chimice. $\Delta H_{solv} = \beta \Delta S_{solv}$ (dependență liniară) și $\beta \approx T \pm 25K$, ceea ce în prima aproximare denotă compensarea reciprocă a efectului entalpic și entropic de solvatare. **Efectul de formare a legăturii** este determinat de interacțiunea ionului metalic cu solventul și ligandul. Energia totală a legăturii este determinată atât de factorii sterici, cât și de cei electronici. **Factorii electronici** pot fi clasificați în energia legăturii σ- și π-, iar cazul metalelor de tranziție, și în energia câmpului cristalin. Complecșii sunt cu atât mai stabili, cu cât este mai mare capacitatea de donor σ a ligandului (mai puternică legătura σ- ”metal – ligand”), cu cât mai mare este capacitatea electroacceptoare a metalului (aceasta este cu atât mai mare, cu cât este mai mare electropozitivitatea și gradul de oxidare, iar pentru ionul dat cu gradul de oxidare respectiv, cu cât este mai mare sarcina pozitivă a atomului central). Interacțiunea π-dativă este determinată de trecerea electronilor de pe orbitalii completați ai ionului metalic pe orbitalii moleculari vacanți ai ligandului cu aceeași simetrie și, de asemenea, duce la creșterea stabilității complexului. În cazul metalelor de tranziție trebuie ținut cont de influența naturii ligandului asupra energiei *d*-orbitalilor metalului.

Efectele specifice de temperatură sunt legate de dependența configurării geometrice a complexului și trecerii lui în starea cu spin înalt odată cu creșterea temperaturii *T*.

Raportul constantelor de stabilitate succesive

De regulă, se observă succesivitatea $K_1 > K_2 > K_3 > ...$. Orice permutare în această serie reflectă **fenomenul electronic sau fenomenul steric specific**. Valoarea K_n/K_{n+1} se compune din doi componenți: primul este cel static, iar cel de-al doilea depinde de natura ionului metalic și cea a ligandului. Pentru majoritatea sistemelor această valoare se deosebește semnificativ de cea calculată în baza doar a abordării statice din cauza efectelor electrostatice și sterice și, de asemenea, din cauza posibilității trecerii ionului metalic din starea cu spin înalt în cea cu spin jos, sau schimbarea hibridizării orbitalilor acestuia.

3.3. Echilibele reacțiilor de hidroliză

Hidroliza este un concept complex ce reflectă procesele chimice ale interacțiunii de schimb între apă și diverși compuși. Hidroliza constă în protonarea anionilor acizilor slabi și formarea hidroxocomplecșilor cu ionul metalic care se produc în soluțiile apoase. Procesul de formare a hidroxocomplecșilor poate fi ilustrat prin echilibrul:

$$[M \leftarrow OH_2]^{n+} + H_2O \leftrightarrow [M \leftarrow OH]^{(n-1)+} + H_3O^+$$

Astfel, ionii metalici prin constantele lor de disociere pot fi considerați ca acizi slabi. Hidroxocomplecșii manifestă o tendință pronunțată de polimerizare cu formarea complecșilor $M_i(OH)_j$, ceea ce nu este caracteristic pentru acizii slabi. Formarea complecșilor inițiali $M(OH)_i$, ..., $M(OH)_n$ decurge foarte rapid, iar polimerizarea, din contra, se derulează încet. În ultima instanță aceste soluții sunt suprasaturate cu hidroxizi metalici și se stabilesc echilibre metastabile.

Procesul de hidroliză a ionilor metalici poate fi ilustrat prin schema:

$$\begin{array}{l} M(H_2O)_n^m \leftrightarrow M(H_2O)_{n-1}OH^{m-1} + H^+ \\ M(H_2O)_{n-1}OH^{m-1} \leftrightarrow M(H_2O)_{n-2}(OH)_2^{m-1} + H^+ \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ M(H_2O)(OH)_{n-1}^{m-n+1} \leftrightarrow M(OH)_n^{m-n} + H^+ \end{array},$$

sau într-o formă mai simplă:

$$M + iH_2O \leftrightarrow M(OH)_i + iH$$

Compușii polinucleari se formează în urma reacției:

$$iM + jH_2O \leftrightarrow M_i(OH)_j + jH$$

Constantele de hidroliză pentru compușii mononucleari se definesc prin relația:

$$K_i^0 = \frac{[M(OH)_i][H]^i}{[M]},$$

iar pentru compușii polinucleari:

$$K_{ij}^{0} = \frac{[M_i(OH)_j][H]^j}{[M]^i}.$$

Procesul de hidroliză poate fi descris și prin ecuațiile reacțiilor de formare a hidroxocomplecșilor:

$M + iOH \leftrightarrow M(OH)_i$ (pentru compușii mononucleari)

$iM + jOH \leftrightarrow M_i(OH)_j$ (pentru compușii polinucleari).

Constantele de formare pentru compușii mononucleari se definesc prin relația:

$$\beta_i^0 = \frac{[M(OH)_i]}{[M][OH]^i},$$

iar pentru compușii polinucleari:

$$\beta_{ij}^0 = \frac{[M_i(OH)_j]}{[M]^i[OH]^j}$$

Totodată: $\beta_i^0 = K_i^0 K_W$ $\beta_{ij}^0 = K_{ij}^0 K_W$

Echilibrul procesului de hidroliză poate fi descris și prin constantele în trepte ale reacțiilor:

$M + H_2O \leftrightarrow MOH + H^+$ K_1^0

$MOH + H_2O \leftrightarrow M(OH)_2 + H^+$ K_2^0

.....

$M(OH)_{m-1} + H_2O \leftrightarrow M(OH)_m + H^+$ K_m^0

Constanta globală se calculează cu ajutorul formulei:

$$K_m^0 = \prod K_i^0.$$

Echilibrul procesului de hidroliză mai poate fi redat și prin constantele de formare în trepte ale hidroxocomplecșilor:

$$M + OH \leftrightarrow MOH \qquad K_1$$

$$MOH + OH \leftrightarrow M(OH)_2 \qquad K_2$$

.....

$$M(OH)_{m-1} + OH \leftrightarrow M(OH)_m \qquad K_m$$

$$\beta_m^0 = \prod K_i$$

Variabilele concentraționale secundare pentru echilibrele procesului de hidroliză

Acestea se exprimă prin constantele de hidroliză sau de formare a hidroxocomplecșilor și sunt funcții de $[H^+]$ (sau $[OH^-]$).

Gradul de formare a complecșilor sau **coeficientul reacțiilor de formare a complecșilor** se definește prin raportul:

$$\alpha_M = \frac{C_M}{[M]},$$

unde C_M este concentrația totală a ionului metalic.

În cazul când se ia în calcul formarea în trepte a hidroxocomplecșilor mononucleari, avem:

$$\alpha_M = 1 + \beta_1[OH] + \beta_2[OH]^2 + ... + \beta_m[OH]^m = 1 + \sum \beta_i[OH]^i$$

Pentru reacțiile de hidroliză expresia ia forma:

$$\alpha_M = 1 + K_1[H]^{-1} + K_2[H]^{-2} + ... + K_m[H]^{-m} = 1 + \sum K_i[H]^{-i}.$$

Funcția de formare (funcția Bjerrum) se definește astfel:

$$\tilde{n} = \frac{([OH]_t - [OH])}{C_M},$$

unde $[OH^-]_t$ este concentrația totală a ionilor hidroxil.

Funcția Bjerrum exprimă numărul mediu de grupe hidroxil atașate la ionul metalic *M*.

Ecuația bilanțului de masă poate fi redată în modul următor:

$$[OH]_t = [OH] + [MOH] + 2[M(OH)_2] + ... + m[M(OH)_m] = [OH] + \sum i[M(OH)_i]$$

Reprezentând concentrațiile tuturor speciilor prin constantele respective, obținem:

$$\tilde{n} = \frac{\sum i\beta_i[OH]^i}{(1+\sum \beta_i[OH]^i)} = \frac{\sum iK_i[H]^{-i}}{(1+\sum K_i[H]^{-i})}$$

Gradul de formare sau **fracția molară parțială a speciei respective** este raportul concentrației hidroxocomplexului $M(OH)_i$ la concentrația totală a ionului metalic):

$$f_i = \frac{[M(OH)_i]}{C_M} = \frac{\beta_i[OH]^i}{(1+\sum \beta_i[OH]^i)} = \frac{K_i[H]^{-i}}{(1+\sum K_i[H]^{-i})}$$

Dacă $i = 0$, atunci:

$$f_0 = \frac{1}{(1+\beta_i[OH]^i)}$$

unde f_0 caracterizează fracția ionilor metalici nehidrolizați.

Funcția Bjerrum se reprezintă și prin fracțiile molare parțiale:

$$\tilde{n} = \sum if_i$$

Deseori se utilizează identitatea care leagă cele trei variabile concentraționale secundare:

$$\frac{\prod \beta_i^{fi}[OH]^n}{\prod f_i^{fi}} = \alpha_M$$

În cazul formării complecșilor polinucleari funcțiile examinate depind nu doar de concentrația la echilibru a ligandului [*OH*], dar și de concentrația la echilibru a ionului metalic:

$$\alpha_M = 1 + \sum\sum i\beta_{ij}[M]^{i-1}[OH]^j$$

$$\tilde{n} = \frac{\sum\sum i\beta_{ij}[M]^{i-1}[OH]^j}{(1+\sum\sum \beta_{ij}[M]^{i-1}[OH]^j)} \quad ,$$

$$f_{ij} = \frac{\beta_{ij}[M]^{i-1}[OH]^j}{(1+\sum\sum \beta_{ij}[M]^{i-1}[OH]^j)}$$

unde β_{ij} este constanta concentrațională totală de formare a complexului polinuclear $M_i(OH)_j$.

Gradul de formare a complecșilor polinucleari Φ se calculează, utilizând condiția bilanțului de masă după ionul metalic care pentru compușii polinucleari ia forma:

$$C_M = \sum\sum i[M_i(OH)_j] = [M]\left(1+\sum\sum i\beta_{ij}[M]^{i-1}[OH]^j\right) = \alpha_M[M],$$

unde C_M și $[M]$ sunt concentrația totală și cea de echilibru a ionului metalic, respectiv.

$$\Phi = \frac{d\ln[M]}{d\ln C_M} = \frac{1}{\sum\sum if_{ij}}$$

Gradul de formare a complecșilor polinucleari Φ se schimbă în limitele $1/i \leq \Phi \leq 1$, unde i este numărul maxim de ioni metalici în hidroxocomplex. Cu cât valoarea Φ diferă de unitate, cu atât ponderea complecșilor polinucleari este mai mare. Atunci când Φ = 1 compușii polinucleari lipsesc.

Calculul echilibrelor de hidroliză a ionului metalic

Cazul cel mai simplu este hidroliza sării MA_n în care se formează doar compuși mononucleari. În soluție se conțin următoarele specii:

$$M^{n+}, M(OH)^{n-1}, ..., M(OH)_m^{n-m}, A^-, H^+, OH^-,$$

unde A este anionul monovalent nehidrolizabil.

În soluție se pot forma în total (*m+4)* specii.

Pentru formarea hidroxocomplecșilor pot fi scrise *m* ecuații ale legii acțiunii maselor:

$$\beta_i = \frac{[M(OH)_i]^{n-i}}{[M^{n+}][OH]^i} \qquad (i = 1,2,...,m)$$

În plus, se mai alcătuiește încă o ecuație a legii acțiunii maselor pentru apă:

$$\beta_W = \frac{1}{K_W} = [H^+]^{-1}[OH^-]^{-1}$$

Încă două ecuații se obțin, dacă luăm în calcul bilanțul de masă după ionul metalic și după anion:

$$C_M = \sum [M(OH)_i]^{n-i} \qquad [A^-] = nC_M$$

Setul de ecuații se completează cu ecuația de electroneutralitate:

$$n[M^+] + (n-1)[M(OH)^{n-1}] + ... + [H^+] = [M(OH)^-_{n+1}] + 2[M(OH)^{2-}_{n+2}] + ... + [A^-] + [OH^-]$$

Astfel, sistemul din (*m+4*) ecuații cu (*m+4*) necunoscute determină compoziția de echilibru. Prin metoda eliminării necunoscutei sistemul se reduce la rezolvarea ecuației de gradul (*m+4*) față de concentrația $[OH^-]$ sau $[H^+]$. Cunoscând caracterul general de comportare a speciilor în soluție, în ecuațiile bilanțului de masă și de electroneutralitate se pot neglija termenii nesemnificativi.

Echilibrul de hidroliză în prezența precipitatului de oxid sau hidroxid

Echilibrul precipitatului de hidroxid cu soluția saturată se reprezintă astfel:

$$M(OH)_S \leftrightarrow M^{n+} + nOH^-$$

Constanta acestui echilibru este produsul de solubilitate (*PS*) care se notează și prin K_S:

$$K_S = [M^{n+}][OH^-]^n$$

Procesul se mai poate reda în modul următor:

$$M(OH)_S + nH^+ \leftrightarrow M^{n+} + nH_2O$$

$$K_S^{0'} = \frac{[M^{n+}]}{[H^+]^n}$$

$$K_S^{0'} = K_S \beta_{H_2O}^{-n}$$

Echilibrul dintre precipitatul de oxid și soluția saturată se ilustrează prin ecuațiile reacțiilor:

$$MO_{n/2} + nH^+ \leftrightarrow M^{n+} + nH_2O$$

$$MO_{n/2} + n/2H_2O \leftrightarrow M^{n+} + nOH^-$$

Formarea hidroxocomplecșilor este luată în calcul prin introducerea **produsului de solubilitate condițional**:

$$K_S^{'} = [M^{n+}]^{'}[OH^-]^n ,$$

unde $[M^{n+}]^{'}$ este concentrația de echilibru totală a tuturor speciilor, care conțin ionul metalic:

$$[M^{n+}]^{'} = \sum [M(OH)_i] = [M^{n+}](1 + \sum \beta_i [OH]^i) = [M^{n+}]\alpha_M$$

În ecuația de mai sus α_M este coeficientul reacțiior de formare a complecșilor.

Ținând cont de hidroliza ionului metalic, condițiile de formare sau de dizolvare a precipitatului de hidroxid iau forma:

$$K_S \alpha_M < C_M [OH]^n \text{ (formarea precipitatului)}$$

$$K_S \alpha_M > C_M [OH]^n \text{ (dizolvarea precipitatului)}$$

Relații similare sunt valabile și pentru precipitatele de oxid.

Solubilitatea precipitatelor hidroxizilor *S* se definește ca concentrația totală a tuturor speciilor solubile prezente în soluția saturată care conțin ionul metalic:

$$S = \sum [M(OH)_i] = [M^{n+}]\alpha_M$$

Calculând $[M^{n+}]$ din relația pentru K_S, obținem:

$$S = \frac{K_S \alpha_M}{[OH^-]^n}$$

Pentru ionii metalici care formează hidroxocomplecșii anionici la schimbarea pH-ului solubilitatea trece printr-un minimum care se determină din condiția:

$$\frac{dS}{dpH} = 0 \qquad \frac{dS}{dpH} = \frac{K_S \alpha_M}{[OH^-]^{n+1}}(\tilde{n} - n)$$

$$\frac{K_S \alpha_M}{[OH^-]^{n+1}}(\tilde{n} - n) = 0, \qquad \text{dacă } \tilde{n} = n = \frac{\sum i\beta_i [OH^-]^i}{1 + \sum \beta_i [OH^-]^i}.$$

Cu alte cuvintem, solubilitatea minimă se atinge la o astfel de valoare a pH-ului la care funcția Bjerrum obține valori numerice întregi, egale cu *n*.

Dacă în soluție sunt prezenți agenți de complexare, criteriul de precipitare sau de dizolvare a precipitatului rămâne neschimbat, însă α_M depinde și de concentrația agentului de complexare.

Considerăm cazul când în soluție se formează complecși *ML*. Totodată:

a) ligandul se protonează conform reacției:

$$L + iH \leftrightarrow H_i L$$

b) se formează complecși protonați MH_iL și hidroxocomplecși micști $M(OH)_iL$.

Ținând cont de aceste echilibre simultane, solubilitatea precipitatului în prezența agentului de complexare este egală cu:

$$S = \sum M(OH)_i] + \sum [M(OH)_i L] + \sum [MH_i L] =$$
$$= \frac{K_S [M(OH)_n]}{[OH]^n}\left\{1 + \sum \beta_i [OH]^i + \beta_{ML}[L]\left(1 + \sum K_{M(OH)_i L}[OH]^i + \sum K_{MH_i L}[H]^i\right)\right\}$$

unde

$$K_{M(OH)iL} = \frac{\beta_{M(OH)_i L}}{\beta_{ML}}, \qquad K_{MH_i L} = \frac{\beta_{MH_i L}}{\beta_{ML}}$$

iar β sunt constantele globale de formare a complecșilor respectivi.

Concentrația la echilibru a ligandului [*L*] se determină din condițiile bilanțului de masă, ținând cont de constantele de formare respective. După o serie

de transformări matematice se derivă ecuația finală pentru dependența solubilității de *pH*-ul soluției și de concentrația ligandului:

$$S = \frac{K_S[M(OH)_n]}{[OH]^n}\left\{\alpha_M + \beta_{ML}C_L f_{ML}\left(\alpha_L + \frac{K_S[M(OH)_n}{[OH]^n}\right)\beta_{ML} f_{ML}\right\}^{-1}$$

Dacă se formează complecși cu compoziția ML_i, unde $i \neq 1$, trebuie luată în calcul disocierea în trepte a complexului. Dacă $C_L >> S$, rezolvarea se simplifică. Situații de acest gen se întâlnesc destul de frecvent.

Contribuția complecșilor polinucleari este luată în calcul prin utilizarea gradului de formare a complecșilor polinucleari.

3.4. Echilibrele reacțiilor de precipitare – dizolvare

Echilibrele între faza solidă și soluția saturată se descriu prin ecuația:

$$A_xB_{y(S)} \leftrightarrow xA^{y+} + yB^{x-}$$

Constanta termodinamică a acestui echilibru este:

$$K^0 = \frac{a_A^x a_B^y}{a(A_xB_y)},$$

unde a_i semnifică activitatea compușului puțin solubil și a ionilor prezenți în soluție.

Pentru majoritatea substanțelor solide la presiuni sub 10-20 atm activitatea este egală aproximativ cu 1 și atunci:

$$K^0 = a_A^x a_B^y = K_S^0.$$

În această formă constanta termodinamică respectivă se numește ***produs de solubilitate*** **(PS)** și se notează prin K_S. Pentru soluțiile diluate în care concentrația $C \leq 10^{-2} \div 10^{-3}$ mol/L activitățile sunt egale cu concentrațiile și atunci:

$$K_S^0 = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y = K_S$$

unde K_S este produsul de solubilitate concentrațional.

Non-idealitatea soluțiilor este luată în calcul prin coeficienții de activitate:

$$K_S = \frac{K_S^0}{K_{Sf}} = \frac{a_A^x a_B^y}{f_A^x f_B^y} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

Constanta K_S se folosește în cazul, în care ionii precipitatului nu participă în echilibre secundare concurente. În condițiile reale trebuie să se țină cont de hidroliza ambilor ioni, precum și de procesele de disociere sau de formare a ionilor sau compușilor complecși. În acest caz solubilitatea precipitatului este determinată de concentrația de echilibru totală a ionilor precipitatului atât în formă stoichiometrică, cât și în forma diferitor compuși cu substanțe străine. Produsul concentrațiilor de echilibru totale ale cationului și anionului din precipitat în soluția sa saturată reprezintă produsul de solubilitate condițional:

$$K_S^{'} = [C_A]^x [C_B]^y$$

Pentru sarea M_mA_n avem raportul:

$$K_S^{'} = \frac{K_S}{f_M^m f_A^n},$$

unde $f_M^m = \frac{[M^{n+}]}{[C_M]}$ este fracția molară a fracției stoichiometrice a ionului metalic și $f_A^n = \frac{[A^{m-}]}{[C_A]}$ este fracția molară a anionului.

Pentru calculul f_i se utilizează **gradul de complexare** sau **coeficientul reacțiilor secundare *α***.

Dacă ionul metalic formează compuși complecși cu liganzi complementari L', L'', …, condiția bilanțului de masă după ionul metalic se prezintă astfel:

$$[C_M] = [M] + \sum [ML_i] + \sum [ML_i^{'}] + \sum ML_i^{''}]$$

Gradul de complexare sau **coeficientul reacțiilor de complexare secundare *α*** se exprimă prin ecuațiile:

$$\alpha_M = \frac{1}{f_M} = \frac{[C_M]}{[M]} = 1 + \sum \sum \beta_i^{Lj} [L^j]^i,$$

unde $[L^j]^i$ semnifică concentrația de echilibru a formei stoichiometrice a ligandului j complementar, iar β_i^{Lj} sunt constantele de stabilitate globale concentraționale ale

complecșilor corespunzători. Pentru echilibrele de protonare a anionului din precipitat gradul de complexare ia forma:

$$\alpha_M = \frac{1}{f_M} = \frac{[C_M]}{[M]} = 1 + \sum \beta_i^H [H_3O^+],$$

unde β_i^H este constanta de stabilitate globală concentrațională a complexului protonat.

Dacă ligandul L^j se poate protona, trebuie să se calculeze și fracția molară a formei lui stoichiometrice f_{Lj}, similar cu f_A.

Dacă:

a) soluția este ideală;

b) ionii nu participă în reacții concurente;

c) soluția nu conține ioni comuni cu precipitatul, atunci solubilitatea S se calculează direct din valoarea K_S:

$$K_S = (xS)^x (yS)^y \qquad S = \left(\frac{K_S}{x^x y^y}\right)^{1/(x+y)}$$

Tabelul 3.3. Relația dintre K_S și solubilitatea diferitor tipuri de compuși puțin solubili

Formula precipitatului	**Relația pentru K_S**
AB	$K_S = [A^+][B^-]$ ($[A^{2+}][B^{2-}]$ ș.a.) = S^2
A_2B	$K_S = [A^+]^2[B^{2-}]^2 = 4S^3$
AB_2	$K_S = [A^{2+}][B^-]^2 = 4S^3$
A_3B	$K_S = [A^+]^3[B^{3-}] = 27S^4$
AB_3	$K_S = [A^{3+}][B^-]^3 = 27S^4$
A_2B_3	$K_S = [A^{3+}]^2[B^{2-}]^3 = 108S^5$
A_3B_2	$K_S = [A^{2+}]^3[B^{3-}]^2 = 108S^5$
ABC	$K_S = [A^{2+}][B^-][C^{2-}] = S^3$

În condițiile de echilibru introducerea suplimentară a unuia dintre ioni în soluție conduce la precipitarea unor noi cantități de compus puțin solubil. Cu alte

cuvinte, solubilitatea precipitatului A_xB_y scade. În continuare vom examina două cazuri distincte:

a) în soluție anionul din precipitat cu concentrația C_A este în exces.

Notând concentrațiile de echilibru ale ionului metalic și anionului, determinate de solubilitate prin *mS* și *nS* și concentrația de echilibru totală a tuturor formelor anionului prin $nS+C_A$, solubilitatea precipitatului se calculează din relația:

$$K_S^{'} = (mS)^m (nS + C_A)^n$$

Dacă $m = n = 1$, atunci:

$$S_{MA} = -0.5C_A + (0.25C_A^2 + K_S^{'})^{1/2}.$$

Această ecuație este utilizată atunci când concentrația analitică este de același ordin cu solubilitatea precipitatului. Dacă $C_A >> S$, atunci concentrația de echilibru a anionului *nS*, determinată de solubilitate, poate fi neglijată și se consideră că $[A] \approx C_A$.

Prin urmare:

$$K_S^{'} = (mS)^m C_A^n$$

$$S_{M_mA_n} = \frac{1}{m}\left(\frac{K_S^{'}}{C_A^n}\right)^{1/m}$$

b) anionul posedă acțiune de complexare în raport cu cationul.

Solubilitatea precipitatului crește în urma formării compușilor complecși solubili. Se stabilesc următoarele echilibre:

$$M + A \leftrightarrow MA \qquad \beta_1 = \frac{[MA]}{[M][A]} = \frac{[MA]}{K_S}$$

$$M + 2A \leftrightarrow MA_2 \qquad \beta_2 = \frac{[MA_2]}{[M][A]^2} = \frac{[MA_2]}{K_S[A]}$$

.....

$$M + pA \leftrightarrow MA_p \qquad \beta_p = \frac{[MA_p]}{[M][A]^p} = \frac{[MA_p]}{K_S[A]^{p-1}}$$

[*MA*] reprezintă solubilitatea proprie a precipitatului, constantă la *T = const.* și *p = const*.

Solubilitatea este determinată de concentrația de echilibru totală a tuturor speciilor care conțin ionul metalic:

$$S_{MA} = [M] + [MA] + [MA_2] + ... + [MA_p]$$

Reprezentând aceste concentrații prin constantele respective și K_S a precipitatului, obținem:

$$S_{MA} = \frac{K_S}{[A]} + \beta_1 K_S + \beta_2 K_S [A] + ... + \beta_p K_S [A]^{p-1} = K_S \sum \beta_i [A]^{i-1}$$

Pentru precipitate cu compoziția MA_n avem:

$$S_{MA_n} = K_S \sum \beta_i [A]^{i-n}$$

La modul general:

$$S_{M_m A_n} = K_S^{1/m} \sum \beta_i [A]^{i-n/m} + S^0$$

Solubilitatea cea mai mică se manifestă la o anumită concentrație a agentului de precipitare/complexare care corespunde punctului minim pe curba de solubilitate (scăderea solubilității sub influența aceluiași ion se echilibrează prin creșterea solubilității în rezultatul complexării). Punctul minim se determină prin diferențierea funcției $S = (C)$ după C și egalarea derivatei cu zero:

$$(K_S^{1/m} \sum \beta_i [A]^{i-n/m})' = 0$$

Dacă se formează complecși până la MA_2, atunci:

$$S_{MA_2} = K_S \sum \beta_i [A]^{i-1} = K_S [A]^{-1} + \beta_1 + \beta_2 [A]$$

Concentrația optimă a agentului de complexare/precipitare se determină din condiția:

$$(K_S [A]^{-1} + \beta_1 + \beta_2 [A])' = 0$$

$$-[A]^{-2} + \beta_2 = 0$$

$$[A] = \left(\frac{1}{\beta_2}\right)^{1/2}$$

Tipuri de precipitate

1. ***Sărurile acizilor tari,*** ionii cărora nu sunt supuși procesului de hidroliză și nu sunt baze. Solubilitatea lor se calculează din K_S (vezi Tabelul 3.3);

2. ***Precipitatele sub formă de hidroxizi,*** solubilitatea cărora depinde de raportul cantităților ionilor hidroxil, care se formează în urma dizolvării în apă a compușilor $M(OH)_x$ și autoionizării apei.

Dacă concentrația ionilor $[OH^-]$ care ce se formează în rezultatul dizolvării precipitatului în apă, este:

a) mai mare, decât 10^{-6} M, atunci protoliza apei poate fi neglijată;

b) mai mică, decât $1.99 \cdot 10^{-9}$ M, atunci concentrația ionilor $[OH^-]$ proveniți din dizolvare poate fi neglijată și pH-ul poate fi considerat egal aproximativ cu 7.

Tabelul 3.4. Solubilitatea hidroxizilor

Specia chimică	*a*	*b*
M(OH)	$K_S > 10^{-12} = S^2$	$K_S < 1.99 \cdot 10^{-16} = 10^{-7}S$
$M(OH)_2$	$K_S > 5 \cdot 10^{-19} = 4S^3$	$K_S < 9.95 \cdot 10^{-24} = 10^{-14}S$
$M(OH)_3$	$K_S > 3.33 \cdot 10^{-25} = 27S^4$	$K_S < 6.63 \cdot 10^{-31} = 10^{-21}S$

c) dacă condițiile *a*) sau *b*) nu se respectă, atunci protoliza apei nu poate fi neglijată (de ex. pentru $Be(OH)_2$ și $Cr(OH)_3$).

3. ***Sărurile acizilor slabi.*** Se iau în calcul echilibrele de precipitare/dizolvare și disociere a apei și a acidului. În funcție de gradul de hidroliză sau protonare a anionilor și cantitatea de ioni hidroxil care se formează la dizolvarea sării în apă se disting 4 subgrupe:

a) *hidroliza anionului este mai mică decât 1%.*

Reacția de protonare are forma:

$$B^{x-} + H_2O \leftrightarrow HB^{(x-1)} + OH^-$$

$$[HB^{(x-1)}] < 1\% \quad dacă \quad [B^{x-}] > \frac{10^{-10}}{K_a}$$

Solubilitatea se calculează după Tabelul 3.4.

b) *hidroliza anionului este mai mare decât 1%.*

Dacă *h* mol/L de ioni B^{x-} hidrolizează, atunci se formează *h* mol/L de ioni $HB^{(x-1)}$. Pentru subgrupa dată: $h < 1.99 \cdot 10^{-9}$ și $[OH^-] = 10^{-7}$. Constanta de hidroliză (de protonare) se exprimă în modul următor:

$$K_h = \frac{K_W}{K_a} = \frac{[HB^{(x-1)}[OH^-]}{[B^{x-}]} = \frac{10^{-7}h}{[B^{x-}]}.$$

Luându-se în calcul valoarea *h*, obținem: $[B^{x-}] < 1.99 \cdot 10^{-2} K_a$.

c) *hidroliza anionului este mai mare, decât 1% și pH > 8.*

Dacă cantitatea ionilor de hidroxil care se formează în rezultatul hidrolizei creează o concentrație de $[OH^-] > 10^{-6}$, atunci disocierea apei poate fi neglijată. În aceste condiții:

$$[HB^{(x-1)}] = [OH^-] = h > 10^{-6}$$

și constanta de hidroliză este:

$$K_h = \frac{K_W}{K_a} = \frac{h^2}{[B^{x-}]}, \quad \text{de} \quad \text{unde} \quad [B^{x-}] = \frac{h^2 K_a}{K_W} = \frac{10^{-12} K_a}{10^{-14}} = 10^2 K_a$$

d) *sărurile acizilor slabi ce nu se înscriu în subgrupele a – c.*

Trebuie luate în calcul cel puțin trei echilibre cu constantele K_S, K_W și K_a și ulterior aplicate o serie de aproximări.

Calculul solubilității

Solubilitatea precipitatului M_mA_n format dintr-un anion al acidului slab și o bază slabă și ținându-se cont de hidroliza ionului metalic până la prima treaptă se calculează din ecuația:

$$K_S^{'} = n^n S^n \left(mS - \sqrt[2m]{\frac{K_S^{'} K_W^m}{K_{bn}^m n^n S^n}} \right)^m$$

Dacă n = m = 1, atunci:

$$S^2 - \sqrt{S}\sqrt{\frac{K_S^{'} K_W}{K_{bn}}} - K_S^{'} = 0$$

$K_S^{'}$ este produsul de solubilitate condițional, calculat fără a ține cont de hidroliza anionului, iar K_{bn} este ultima constantă de ionizare în trepte a bazei slabe $M(OH)_n$.

Hidroliza ionului metalic cu formare de hidroxocomplecși sporește solubilitatea precipitatului. Relația între solubilitate și concentrație ca rezultat al hidrolizei ionilor de hidrogen se redă prin ecuația:

$$[H_3O^+] = \sqrt[2m]{\frac{K_S^{'} K_W^m}{K_{bn}^m n^n S^n}}$$

Dacă $S \leq 10^{-9}$ mol/L, atunci concentrația $[H_3O^+]$ se menține constantă și este determinată de conținutul protonilor în soluție. Solubilitatea se calculează din produsul de solubilitate condițional K_S la $pH = 7$.

Dacă anionul precipitatului M_mA_n provine de la un acid slab H_mA, atunci echilibrul de solubilitate se va deplasa spre dizolvare ca rezultat a protonării anionului. Solubilitatea se calculează din ecuația:

$$K_S^{'} = m^m S^m \left(nS - \sqrt[2n]{\frac{K_S^{'} K_W^n}{K_{am} m^m S^m}} \right)^n$$

Dacă $n = m = 1$, atunci:

$$S^2 - \sqrt{S}\sqrt{\frac{K_S^{'} K_W}{K_{am}} - K_S^{'}} = 0$$

Dacă constantele de protonare ale anionului precipitatului și constanta de formare a hidroxocomplexului ionului metalic diferă substanțial, atunci hidroliza precipitatului este determinată de hidroliza ionului care formează compuși mai stabili. Pentru o evaluare cantitativă a solubilității se folosesc ecuațiile menționate mai sus.

În cazul când valorile numerice ale acestor constante sunt apropiate aciditatea mediului depinde de compoziția precipitatului și de solubilitate. Dacă solubilitatea este mai mică de 10^{-9} mol/L, atunci pH-ul mediului rămâne aproape neutru și solubilitatea se calculează din K_S condițional la pH = 7. Atunci când $n > m$, hidroliza precipitatului poate fi redată prin ecuația:

$$2M_mA_n + nH_2O \leftrightarrow m(MOH^{n-1} + M^{n+}) + n(HA^{1-m} + A^{m-}) + (n-m)OH^-$$

Concentrațiile de echilibru ale produșilor de hidroliză sunt:

$$[OH^-] = [OH^-]_h \qquad [MOH^{n-1}] = \frac{m}{(n-m)}[OH^-]_h$$

$$[M^{n+}] = mS - \left(\frac{m}{n-m}\right)[OH^-]_h \qquad [HA^{1-m}] = \left(\frac{n}{n-m}\right)[OH^-]_h$$

$$[A^{m-}] = nS - \left(\frac{n}{n-m}\right)[OH^-]_h$$

Substituind aceste valori în ecuația pentru constanta de hidroliză și produsul de solubilitate, și rezolvând sistemul de ecuații constituit, obținem:

$$[OH^-]_h = \sqrt[2n]{\frac{K_S^{'} K_W^n (n-m)^{(n+m)}}{m^m n^n K_{am}^n K_{bn}^m}}$$

Utilizând $[OH^-]_h$ și luând în considerație hidroliza cationului și a anionului, calculăm solubilitatea precipitatului din ecuația:

$$\left\{mS - \left(\frac{m}{m-n}\right)[OH^-]_h\right\}^m \left\{nS - \left(\frac{n}{n-m}\right)[OH^-]_h\right\}^n = K_S^{'}.$$

Dacă $m > n$, transformări similare conduc la ecuațiile:

$$[H_3O^+]_h = \sqrt[2m]{\frac{K_S^{'} K_W^m (m-n)^{(n+m)}}{m^m n^n K_{am}^n K_{bn}^m}}$$

.

$$\left\{mS - \left(\frac{m}{m-n}\right)[H_3O^+]_h\right\}^m \left\{nS - \left(\frac{n}{n-m}\right)[H_3O^+]_h\right\}^n = K_S^{'}$$

Dacă în soluție este prezent un agent de complexare complementar și un exces de agent de complexare/precipitare, se ia în calcul protonarea anionului și formarea complecșilor cationului și cu propriul anion, și cu ligandul complementar. Solubilitatea se determină prin conținutul total al tuturor speciilor la echilibru care conțin cationul precipitatului:

$$S_{MA_n} = [C_M] = [M] + [ML] + ... + [ML_p] + [MA] + [MA_p]$$

Reprezentând concentrațiile de echilibru ale ionilor complecși prin constantele de stabilitate, iar concentrația $[M]$ prin K_S, rezultă:

$$S_{MA_n} = \frac{K_S}{[A]^n}\left(\sum \beta_i^L [L]^i + \sum \beta_i^A [A]^i\right) \qquad (3.17)$$

Dacă anionul agentului de precipitare A și ligandul complementar L se protonează, atunci pentru calculul definitiv al pH-ului trebuiesc cunoscute concentrațiile de echilibru ale formelor lor stoichiometrice $[A] = [C_A]\alpha_A$ și $[L] = [C_L]\alpha_L$ care ulterior se utilizează în ecuația (3.17).

Pentru precipitatul cu formula generală M_mA_n avem ecuația:

$$S_{M_mA_n} = \frac{\sqrt[m]{K_S}}{([C_A]f_A)^n}\left(\sum \beta_i^L [L]^i + \sum \beta_i^A [A]^I\right) + S^0_{M_mA_n}$$

Solubilitatea precipitatelor de hidroxizi ai metalelor și compuși puțin solubili în care și cationul, și anionul participă în echilibre protolitice conjugate depinde de pH-ul mediului și atinge punctul minim la o anumită valoare a pH-ului. Odată cu scăderea pH-ului solubilitatea hidroxizilor crește datorită echilibrelor acido-bazice, iar la creșterea pH-ului are loc formarea hidroxocomplecșilor. Solubilitatea cea mai mică a hidroxizilor se manifestă atunci când printre speciile aflate în echilibru predomină specii nedisociate $M(OH)_n$. Pentru determinarea concentrației ionilor de hidroxil care mențin valoarea maximă a fracției molare parțiale a complexului $M(OH)_n$, ecuația:

$$f_{M(OH)_n} = \frac{\beta_n^{OH}[OH]^n}{\sum \beta_i^{OH}[OH]^i}$$

se diferențiază după concentrația [OH] și considerând derivata egală cu 0, se rezolvă ecuația finală:

$$\left(\frac{\beta_n^{OH}[OH]^n}{\sum \beta_i^{OH}[OH]^i}\right)' = n + (n-1)\beta_1^{OH}[OH] + (n-2)\beta_2^{OH}[OH]^2 + ... + (n-p)\beta_p^{OH}[OH]^p = 0$$

În soluțiile acide, odată cu scăderea pH-ului solubilitatea precipitatelor amfotere crește din contul creșterii gradului de protonare a anionului. În soluțiile bazice, odată cu creșterea pH-ului solubilitatea de asemenea crește, deoarece se formează hidroxocomplecși solubili. Solubilitatea cea mai mică se observă la o astfel de valoare a pH-ului la care protonarea se echilibrează cu formarea hidroxocomplecșilor ionului metalic al precipitatului (cea mai mică valoare a K_S condițional):

$$K_S^{'} = \frac{K_S}{\alpha_M^m \alpha_A^n}.$$

Valoarea optimă a pH-ului se determină din condiția de egalitate a derivatei *0* după $[H_3O^+]$ a funcției $\frac{1}{\alpha_M^m \alpha_A^n}$:

$$\left\{\left(\sum \beta_i^{OH} K_W [H_3O^+]^{-i}\right)^m \left(\sum \beta_i^H [H_3O^+]^i\right)^n\right\} = 0$$

Luând derivata și deschizând semnele sumelor, obținem o ecuație în forma generală:

$$m\left(\frac{\beta_1^{OH}K_W}{[H_3O^+]^2}+2\beta_2^{OH}K_W[H_3O^+]^3+...\right)\left(1+\beta_1^H[H_3O^+]+\beta_2^H[H_3O^+]^2+...\right)-$$

$$-n\left(1+\frac{\beta_1^{OH}K_W}{[H_3O^+]}+\frac{\beta_2^{OH}K_W^2}{[H_3O^+]^2}+...\right)\left(\beta_1^H+2\beta_2^H[H_3O^+]+3\beta_3^H[H_3O^+]^2+...\right)=0$$

Pentru cel mai simplu caz când *m = n = 1* și reacțiile protolitice conjugate decurg doar până la etapa întâi, rezultă:

$$\left(\frac{\beta_1^{OH}K_W}{[H_3O^+]^2}\right)\left(1+\beta_1^H[H_3O^+]\right)-\left(1+\frac{\beta_1^{OH}K_W}{[H_3O^+]}\right)\beta_1^H=0$$

de unde valoarea optimă $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]_{opt}=\left(\frac{\beta_1^{OH}K_W}{\beta_1^H}\right)^{1/2}.$$

Compușii puțin solubili se precipită atunci când produsul dintre concentrațiile de echilibru ale ionilor reactanți depășește valoarea K_S. În condiții reale precipitarea/dizolvarea precipitatului este reglată de valoarea K_S condițional. Precipitarea este totală, dacă la echilibru concentrația ionului precipitat în soluția saturată nu depășește 10^{-6} mol/L. Prin urmare, dacă $K_S^{'} \le m^{-n}n^n10^{-6(m+n)}$ în cazul precipitării ionului metalic sau $K_S^{'} \le m^{-m}n^m10^{-6(m+n)}$ în cazul precipitării anionului plenitudinea precipitării se realizează cu un conținut minim de agent de precipitare luat în exces.

Dacă $K_S^{'} \ge m^m n^n 10^{-6(m+n)}$, atunci plenitudinea precipitării se atinge prin introducerea în soluție a unui exces de ioni al agentului de precipitare:

$$C_A \ge \left(K_S^{'}10^{6m}\right)^{1/n} \qquad C_M \ge \left(K_S^{'}10^{6n}\right)^{1/m}$$

În cazul precipitatului care se dizolvă într-un exces de agent de precipitare criteriul de plenitudine a precipitării corespunde concentrației optime a agentului de precipitare:

$$\left(K_S^{'}\right)^{-1/m} \ge 10^{6(m+n)}\sum\beta_i^A[A]_{opt}^{i-n/m}.$$

Dacă ionul metalic al precipitatului formează compuși complecși nu doar cu anionul *A*, dar și cu ligandul complementar *L*, atunci criteriul de plenitudine a precipitării se exprimă prin inegalitatea:

$$\left(K_S^{'}\right)^{-1/m} \geq 10^{6(m+n)} \frac{\sum \beta_i^A [A]_{opt}^i + \sum \beta_i^L [L]^i}{[A]_{opt}^{n/m}}$$

Procesele de coprecipitare sau transformare reciprocă a fazelor solide

Dacă cationii *M* și *M'* formează cu agentul de precipitare compuși puțin solubili M_mA_n și $M_m^{'}A_n^{'}$, iar M_mA_n este mai puțin solubil, atunci precipitarea lor comună (coprecipitarea) începe în momentul când concentrația de echilibru a agentului de precipitare va satisface K_S condițional pentru ambele precipitate:

$$[C_A] = \sqrt[n]{\frac{K_{SM_mA_n}^{'}}{[C_M]^m}} = \sqrt[m]{\frac{K_{SM_m^{'}A_n^{'}}^{'}}{[C_{M^{'}}]^{m^{'}}}}$$

Raportul dintre concentrațiile de echilibru ale ionilor *M* și *M'* la care va începe precipitarea lor comună, este:

$$\frac{[C_{M^{'}}]^{m^{'}n}}{[C_M]^{mn^{'}}} = \frac{\left(K_{SM_m^{'}A_n^{'}}^{'}\right)^n}{\left(K_{SM_mA_n}^{'}\right)^{n^{'}}} .$$

Condiția coprecipitării a doi anioni *A* și *L* cu agentul de precipitare *M* care formează cu ei compuși puțin solubili M_mA_n și M_pL_q este:

$$\frac{[C_L]^{mq}}{[C_A]^{np}} = \frac{\left(K_{SM_pL_q}^{'}\right)^m}{\left(K_{SM_mA_n}^{'}\right)^p}$$

Condiția precipitării selective când concentrația de echilibru a primului ion constituie doar 0.1% din valoarea inițială este:

$$[C_M] = \sqrt[m]{\frac{K_{SM_mA_n}^{'}}{10^{-3}C_A^n}} = \sqrt[p]{\frac{K_{SM_pL_q}^{'}}{C_L^q}}$$

După unele transformări matematice din această ecuație rezultă **criteriul de eficacitate a separării anionilor**:

$$\frac{\left(K'_{SM_pL_q}\right)^m C_A^{np}}{\left(K'_{SM_mA_n}\right)^p C_L^{mq}} \geq 10^{3np}$$

sau într-o formă mai generală:

$$\frac{\left(K'_{SM_pL_q}\right)^m C_A^{np}}{\left(K'_{SM_mA_n}\right)^p C_L^{mq}} \geq \left(\frac{10^2}{\Delta}\right)^{np},$$

unde Δ este fracția concentrației de echilibru a anionului *A* din valoarea inițială la momentul începerii precipitării anionului *L*.

În mod similar, pentru amestecul a doi cationi derivă ecuația:

$$\frac{\left(K'_{SM'_mA'_n}\right)^n C_M^{mn'}}{\left(K'_{SM_mA_n}\right)^{n'} C_{M'}^{m'n}} \geq \left(\frac{10^2}{\Delta}\right)^{mn'}.$$

Posibilitatea de transformare a unui precipitat în altul este determinată de constanta de echilibru condițională a reacției:

$$mM_pL_q + npA \leftrightarrow pM_mA_n + mqL$$

și de raportul concentrațiilor de echilibru ale ionilor substituiți și a celor substituenți:

$$K' = \frac{\left(K'_{SM_pL_q}\right)^m}{\left(K'_{SM_mA_n}\right)^p}$$

În mod similar pentru transformarea unui precipitat în altul în urma schimbului de cationi avem:

$$K' = \frac{\left(K'_{SM'_m,A'_n}\right)^n}{\left(K'_{SM_mA_n}\right)^{n'}}$$

Plenitudinea și gradul de transformare a unui precipitat în altul se determină prin relația:

$$K' = \frac{(qX)^{mq} m^{np}}{(mC_1 - npX)^{np}} \qquad K' = \frac{(m'X)^{m'n} n^{mn'}}{(nC_2 - mn'X)^{mn'}}$$

unde C_1 și C_2 sunt concentrațiile inițiale a substanțelor reactante, iar X este concentrația de echilibru a părții transformate din precipitatul inițial și se determină din ecuația de mai sus pentru K'.

3.5. Echilibrele reacțiilor de oxido-reducere

Acest tip de echilibre se instalează în reacțiile care se derulează cu transfer de electroni de la unele substanțe (reducătorul *Red*) către altele (oxidantul *Ox*). Acest gen de reacții pot fi prezentate ca suma a două procese la electrod care se numesc și semireacții:

$$Ox_1 + z_1 e = Red_1 \quad z_2$$

$$Ox_2 + z_2 e = Red_2 \quad -z_1$$

$$z_2 Ox_1 + z_1 Red_2 = z_2 Red_1 + z_1 Ox_2$$

Măsura proprietății de oxido-reducere a sistemului *Ox/Red* denotă capacitatea *Ox* de a oxida cantitatea respectivă a hidrogenului gazos până la ionii de hidrogen hidratați:

$$Ox + ze = Red \quad 1$$

$$1/2H_{2(g)} = H^+ + e \quad z$$

$$Ox + 1/2H_{2(g)} = Red + zH^+$$

$$\Delta G^0 = -zF(E^0_{Ox/Red} - E^0_{H_2/H^+}) = -zFE^0_{Ox/Red}$$

Pentru simplitate procesele de oxido-reducere se reprezintă schematic în modul următor:

$$Ox + ze = Red$$

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{f\,Red} - \Delta G^0_{f\,Ox}$$

Atunci când $E^0 > 0$, deci $\Delta G^0 < 0$ în condiții standard reacția de oxido-reducere este posibilă.

Constanta de echilibru se definește prin ecuația:

$$\log K^0 = -\frac{\Delta G^0}{2.3RT} = \frac{z_1 z_2 F\left(E_1^0 - E_2^0\right)}{2.3RT}$$

Ecuația Nernst reprezintă ecuația izotermei reacției care ia în considerație condițiile de desfășurare a reacției:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTln\frac{C_{Red}}{C_{Ox}}$$

$$E = E^0_{Ox/Red} - \left(\frac{RT}{zF}\right)ln\frac{C_{Red}}{C_{Ox}}$$

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{f\ Red} - \Delta G^0_{f\ Ox}$$

$$E^0 = -\frac{\left(\Delta G^0_{f\ Red} - \Delta G^0_{f\ Ox}\right)}{zF}$$

Protonarea formelor oxidate și reduse se ilustrează prin următoarele reacții:

$$Ox + ze = Red$$

$$Ox + iH = H_iOx \qquad i = 1,2,...,n$$

$$Red + jH = H_jRed \qquad j = 1,2,...,m$$

Ecuația bilanțului de masă pentru forma oxidată se reprezintă astfel:

$$C_{Ox} = \sum[H_iOx] = [Ox]\alpha_{Ox}$$
$$\alpha_{Ox} = 1 + \sum\beta_i^H[H]^i \quad ,$$

iar pentru forma redusă:

$$C_{\mathrm{R}ed} = \sum[H_j\mathrm{R}ed] = [\mathrm{R}ed]\alpha_{\mathrm{Red}}$$
$$\alpha_{\mathrm{R}ed} = 1 + \sum\beta_j^H[H]^j$$

unde β_i^H, β_j^H sunt constante de protonare, α_{Ox} și α_{Red} sunt coeficienții reacțiilor de complexare ale formelor oxidate și reduse.

În cazul derulării reacțiilor de protonare **ecuația Nernst** se definește prin formula:

$$E = E^0_{Ox/Red} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{Red}}{C_{Ox}} + \frac{RT}{zF}\frac{\alpha_{Red}}{\alpha_{Ox}} \ ,$$

unde C_{Red} și C_{Ox} sunt concentrațiile totale a formelor oxidate și reduse.

Formarea complecșilor se redă prin reacțiile:

$$Ox + ze = Red \quad \Delta G_1^0$$

$$Ox + iOH = Ox(OH)_i \quad i = 1,2,...,n \quad \Delta G_2^0$$

$$Red + jOH = Red(OH)_j \quad j = 1,2,...,m \quad \Delta G_3^0$$

Însumând ecuațiile de mai sus, obținem:

$$Ox(OH)_i + ze \leftrightarrow Red(OH)_j + (i-j)OH$$

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = -zF\Delta E$$

Formarea complecșilor poate fi descrisă și astfel:

$$Ox + ze = \mathrm{Re}\,d$$

$$Ox + iH_2O = Ox(OH)_i + iH \qquad i = 1,2,...,n \qquad K_i$$

$$Red + jH_2O = Red(OH)_j + jH \qquad j = 1,2,...,m \qquad K_j$$

$$Ox(OH)_i + (i-j)H + ze \leftrightarrow Red(OH)_j + (i-j)H_2O$$

α_{ox} și α_{Red} în ecuația Nernst sunt coeficienții reacțiilor de formare a hidroxocomplecșilor și se reprezintă prin:

- constanta de hidroxo-complexare:

$$\alpha_{Ox} = 1 + \sum \beta_i^{OH}[OH]^i$$

$$\alpha_{Red} = 1 + \sum \beta_j^{OH}[OH]^j$$

- constanta de hidroliză:

$$\alpha_{Ox} = 1 + \sum K_i[H]^i$$

$$\alpha_{Red} = 1 + \sum K_j[H]^j$$

În cazul formării complecșilor polinucleari procesul redox are forma**:**

$$Ox_i(OH)_j + ze \leftrightarrow Red_m(OH)_n + (i-n)OH$$

sau

$$Ox_i(OH)_j + (j-n)H + ze \leftrightarrow Red_m(OH)_n + (i-n)H_2O$$

În cazul formării complecșilor cu ligandul L și protonarea ligandului echilibrele redox se descriu prin ecuațiile:

$$Ox + ze = Red$$

$$Ox + iL = OxL_i \qquad \beta_i^L \qquad i = 1,2,...,n$$

$$Red + jL = RedL_j \qquad \beta_j^L \qquad j = 1,2,...,m$$

$$L + pH = H_pL \qquad \beta_p^H \qquad p = 1,2,...,k$$

Ecuațiile bilanțului de masă sunt următoarele:

$$C_{Ox} = \sum[OxL_i] = [Ox](1 + \sum \beta_i^L [L]^i) = [Ox]\alpha_{Ox}$$

$$C_{\mathrm{R}ed} = \sum[\mathrm{R}edL_j] = [\mathrm{R}ed](1 + \sum \beta_j^L [L]^j) = [\mathrm{R}ed]\alpha_{\mathrm{R}ed}$$

α_{ox} și α_{Red} reprezintă coeficienții reacțiilor de formare a complecșilor cu ligandul L, $[L]$ este concentrația de echilibru a ligandului.

Luând în calcul protonarea, concentrația de echilibru a ligandului se determină din ecuația:

$$C_L = \sum[H_pL] = [L](1 + \sum \beta_k^H [L]^p) = [L]\alpha_L ,$$

unde α_L este coeficientul reacțiilor de formare a complecșilor protonați a ligandului.

Dacă $\beta_i^L, \beta_j^L, \beta_p^H$ sunt cunoscute, atunci poate fi calculată dependența potențialului la electrod de orice variabilă C_{Ox}, C_{Red}, C_L și pH.

În cazul determinării potențiometrice a constantelor de formare a complecșilor OxL_i și $RedL_j$ procesul la electrod poate fi reprezentat sub forma:

$$OxL_i + (j-i)H_pL + ze \leftrightarrow RedL_j + p(j-i)H ,$$

iar ecuația Nernst are forma:

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\beta_j^L}{\beta_i^L \beta_p^{H(j-i)}} - \frac{RT}{zF}\frac{C_{Red}[H]^{p(j-i)}}{C_{Ox}C_L(j-i)}$$

Ecuația Nernst de mai sus descrie dependența liniară E de $logC_{Ox}$, $logC_{Red}$, $logC_L$ și pH.

În cazul formării complecșilor polinucleari cu ligandul L (sau H^+ sau OH^-) avem:

$$Ox + ze = Red$$
$$iOx + jL = Ox_i L_j \qquad \beta_{ij}^L$$
$$mRed + nL = Red_m L_n \qquad \beta_{mn}^L$$

În cazul asocierii formelor oxidate și reduse:

$$iOx = Ox_i$$
$$mRed = Red_m \text{,}$$

iar ecuațiile bilanțului de masă se redau în modul următor:

$$C_{Ox} = \sum\sum[Ox_i L_j] = [Ox] + (1 + \sum\sum i\beta_{ij}^L [Ox]^{i-1}[L]^j) = [Ox]\alpha_{Ox}$$
$$C_{\mathrm{Red}} = \sum\sum[\mathrm{R}ed_m L_n] = [\mathrm{R}ed](1 + \sum\sum m\beta_{mn}^L [\mathrm{R}ed]^{m-1}[L]^n) = [\mathrm{R}ed]\alpha_{\mathrm{Red}} \text{,}$$

unde α_{ox} și α_{Red} iau în calcul formarea speciilor polinucleare.

În cazul formării **fazei solide** decurg reacțiile:

$$Ox + ze = \mathrm{R}ed \qquad \Delta G_1^0 = \Delta G_{f(\mathrm{Re}d)}^0 - \Delta G_{f(Ox)}^0$$

$$OxA_{(S)} \leftrightarrow Ox + A \qquad \Delta G_2^0 = -RT \ln K_{S(OxA_{(S)})}^0$$

În total**:**

$$OxA_{(S)} + ze \leftrightarrow \mathrm{R}ed + A$$
$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 - RT \ln K_{S(OxA_{(S)})}^0$$
$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K_{S(OxA_{(S)})}^0$$

În mod similar, pentru forma redusă:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K_{S(\mathrm{R}ed)}^0$$

Dacă se ia în calcul influența diferitor factori asupra potențialului sistemului Ox/Red, considerăm următoarele echilibre:

a) Oxidare – reducere:

$$Ox + ze = Red \qquad \Delta G_1 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_{Red}}{C_{Ox}}$$

b) Formarea fazei solide:

$$OxA_{(S)} \leftrightarrow Ox + A \qquad \Delta G_2 = -RT \ln K_{S(Ox)} = -RT \ln K^0_{S(OxA)} + RT \ln C_A C_{Ox}$$

c) Formarea complecșilor *Red*

$$\mathrm{R}ed + iL = \mathrm{R}edL_i \qquad \Delta G_3 = -RT \ln \alpha_{\mathrm{R}ed} = -RT \ln(1 + \sum \beta_i^L [L]^i)$$

d) Protonarea anionului:

$$A + jH = H_j A \qquad \Delta G_4 = -RT \ln \alpha_A = -RT \ln(1 + \sum \beta_j^H [H]^j)$$

Funcțiile globale în acest sistem complex se calculează cu ajutorul expresiilor:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln K_{S(OxA)} - RT \ln \alpha_{\mathrm{R}ed} + RT \ln C_{\mathrm{R}ed} C_A$$

$$E = E^0_{Ox/\mathrm{R}ed} + \frac{RT}{zF} \alpha_{\mathrm{R}ed} \alpha_A - \frac{RT}{zF} \ln C_{\mathrm{R}ed} C_A$$

În mod similar pot fi examinate și alte scheme de reacții conjugate.

Capitolul IV. APLICAȚII, EXERCIȚII ȘI PROBLEME DE CALCUL VIZÂND ECHILIBRELE CHIMICE COMPLEXE

Capitolul IV include aplicații, exerciții și probleme de calcul al echilibrelor ionice complexe, unele alcătuite de autori, altele fiind preluate și adaptate din diverse lucrări care se bucură de popularitate și recunoaștere. Problemele cu rezolvare au menirea să faciliteze înțelegerea de către utilizatori a metodelor de calcul pentru aplicarea acestora în diverse domenii. Sunt integrate, de asemenea, și probleme propuse pentru rezolvare individuală.

Calculul constantelor de echilibru reale și condiționale

Problema 1.

Calculaţi activitatea ionilor de sodiu şi sulfat în soluţia 0.1 M de sulfat de sodiu.

Rezolvare:

Calculăm tăria ionică a soluţiei:

$$I = \frac{1}{2}\left([Na^+]Z^2_{Na^+} + [SO_4^{2-}]Z^2_{SO_4^{2-}}\right) = \frac{1}{2}\left[0.20 \cdot 1^2 + 0.10 \cdot (-2)^2\right] = 0.3$$

În datele tabelare găsim, că la tăria ionică egală cu 0.3:

$$\gamma_{Na^+} = 0.81 \text{ şi } \gamma_{SO_4^{2-}} = 0.42.$$

Astfel, în soluţia 0.10 M de sulfat de sodiu:

$$\alpha_{Na^+} = [Na^+]\gamma_{Na^+} = 0.20 \cdot 0.81 = 0.162$$

$$\alpha_{SO_4^{2-}} = [SO_4^{2-}]\gamma_{SO_4^{2-}} = 0.10 \cdot 0.42 = 0.042$$

Problema 2.

Constanta termodinamică de aciditate a acidului formic este egală cu $1.80 \cdot 10^{-4}$. Calculaţi constanta reală în soluţia cu tăria ionică 0.01.

Rezolvare:

În tabelă găsim valorile coeficienţilor de activitate ale ionilor de H^+ şi $HCOO^-$ la tăria ionică egală cu 0.01:

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{HCOO^-} = 0.89.$$

Coeficientul de activitate a moleculelor de acid formic este egal cu 1.

$$K^0 = \frac{\alpha_{H^+}\alpha_{HCOO^-}}{\alpha_{HCOOH}} = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}\gamma_{H^+}\gamma_{HCOO^-}.$$

Prin urmare:

$$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{K^0}{\gamma_{H^+}\gamma_{HCOO^-}} = \frac{1.80\cdot 10^{-4}}{(0.89)^2} = 2.2\cdot 10^{-4}.$$

Problema 3.

Cum se va schimba pH-ul soluției 0.01 M de acid benzoic, dacă în această soluție se va adăuga clorură de sodiu până la concentrația finală de 0.025 M?

Rezolvare:

Acidul benzoic este un acid slab, de aceea în absența unui electrolit străin tăria ionică poate fi considerată egală cu zero. Acest fapt permite să utilizăm constanta termodinamică de aciditate pentru calculul pH-ului:

$$\alpha_{H^+} = \sqrt{K^0_{C_6H_5COOH}\cdot C_{C_6H_5COOH}} = \sqrt{1.62\cdot 10^{-6}\cdot 1\cdot 10^{-2}} = 1.27\cdot 10^{-4}$$

pH = 3.90

Pentru determinarea pH-ului după adăugarea clorurii de potasiu trebuie să calculăm constanta reală a acidului acetic:

$$K_{C_6H_5COOH} = \frac{K^0_{C_6H_5COOH}}{\gamma_{H^+}\gamma_{C_6H_5COO^-}}$$

Determinăm tăria ionică creată de ionii de sodiu și clorură:

$$I = \frac{1}{2}\left(0.025\cdot 1^{2.} + 0.025\cdot 1^2\right) = 0.025$$

La tăria ionică egală cu 0.025 vom avea:

$$\gamma_{H^+} = 0.88\,.$$

$$\gamma_{C_6H_5COO^-} = 0.87$$

De aceea:

$$K = \frac{1.62 \cdot 10^{-5}}{0.87 \cdot 0.88} = 2.12 \cdot 10^{-5}$$

Rezultă, că:

$$[H^+] = \sqrt{K^0_{C_6H_5COOH} \cdot C_{C_6H_5COOH}} = \sqrt{2.12 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = 4.60 \cdot 10^{-4}$$

pH = 3.34

Astfel, creșterea tăriei ionice de la zero până la 0.025 a cauzat schimbarea pH-ului soluției acidului acetic cu 0.56 unități pH.

Calculul pH-ului în soluţiile de acizi, baze și săruri

Problema 1.

Calculaţi pH-ul soluţiei 0.001 M de acid azotic.

Rezolvare:

Pentru soluţia unui acid tare:

$$[H^+] = C_{HA} = 0.001 \quad M$$

$$pH = -\log(0.001) = 3.00$$

Problema 2.

Calculaţi pH-ul soluției 0.005 M de hidroxid de potasiu.

Rezolvare:

Întrucât este vorba despre o bază tare:

$$[OH^-] = C_{KOH} = 0.005 \quad M$$

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-11}$$

$$pH = -\log(2 \cdot 10^{-11}) = 10.70$$

Astfel de calcule pot fi efectuate doar dacă în soluţie nu mai există și alte surse de protoni sau prezența acestora poate fi neglijată. Aşadar, în soluţiile mai diluate, în care $C \leq 1 \cdot 10^{-5}$ M se ia în consideraţie și disocierea apei.

Problema 3.

Determinaţi pH-ul soluţie $1.0 \cdot 10^{-8}$ M de acid clorhidric.

Rezolvare:

Scriem ecuaţia de electroneutralitate:

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-],$$

unde concentraţia protonilor H^+ reprezintă suma protonilor care se formează la disocierea acidului clorhidric şi la disocierea apei. Acidul clorhidric este un acid tare și, prin urmare:

$$[Cl^-] = C_{HCl}\,.$$

$$K_W = [H^+][OH^-] = [H^+]\left([H^+] - C_{HCl}\right)$$

$$[H^+]^2 - C_{HCl}[H^+] - K_W = 0$$

$$[H^+]^2 - 1.0 \cdot 10^{-8}[H^+] - 1.0 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$[H^+] = \frac{1.0 \cdot 10^{-8} + \sqrt{1.0 \cdot 10^{-16} + 4 \cdot 1.0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1.05 \cdot 10^{-7} M$$

$$pH = -\log(1.05 \cdot 10^{-7}) = 6.98$$

Fără a lua în calcul disocierea apei am fi obținut un rezultat greșit: pH = 8.00.

Problema 4.

Calculaţi pH-ul soluţiei 0.10 M de acid acetic.

Rezolvare:

Întrucât în soluţia 0.10 M de acid acetic gradul de disociere h < 5%, se va aproxima:

$$[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH} = 0.10 \quad M$$

$$[H^+] = \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.32 \cdot 10^{-3} \quad M$$

$$pH = -\log(1.32 \cdot 10^{-3}) = 2.88$$

Problema 5.

Calculaţi pH-ul soluţiei 0.10 M de acid fosforic.

Rezolvare:

Întrucât constantele de disociere în trepte ale acidului fosforic diferă, ($7.08 \cdot 10^{-3}$; $6.17 \cdot 10^{-8}$; $4.68 \cdot 10^{-13}$), treptele 2 şi 3 pot fi omise. Vom evalua gradul de disociere al acidului fosforic la concentraţia 0.10 M.

$$h = \sqrt{\frac{K^a_{H_3PO_4}}{C_{H_3PO_4}}} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{7.08 \cdot 10^{-3}}{1.0 \cdot 10^{-1}}} \cdot 100\% \cong 27\%$$

Deci, concentrația de echilibru a acidului fosforic diferă de concentrația lui totală:

$$[H_3PO_4] \neq C_{H_3PO_4},$$

$$[H^+] = \frac{-K^a_{H_3PO_4} + \sqrt{\left(K^a_{H_3PO_4}\right)^2 + 4K^a_{H_3PO_4}C_{H_3PO_4}}}{2} =$$

$$= \frac{-7.08 \cdot 10^{-3} + \sqrt{\left(7.08 \cdot 10^{-3}\right)^2} + 4 \cdot 7.08 \cdot 10^{-3} \cdot 0.10}{2} = 2.33 \cdot 10^{-2} M$$

pH = 1.63.

Problema 6.

Calculați constanta de hidroliză, gradul de hidroliză și pH-ul soluției 0.05 M cianură de potasiu. ($K_{HCN} = 7.9 \cdot 10^{-10}$).

Rezolvare:

Scriem ecuația de hidroliză a cianurii de potasiu:

$$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^-$$

Constanta de hidroliză a reacției date este:

$$K_H = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{[HCN][OH^-][H^+]}{[CN^-][H^+]} = \frac{K_W}{K(HCN)} = \frac{10^{-14}}{7.9 \cdot 10^{-10}} = 1.26 \cdot 10^{-5}$$

Pentru calculul gradului de hidroliză (h) egalăm [*HCN*] cu [OH^-] din ecuația de hidroliză. Dacă gradul de hidroliză este mai mic de 10 %, atunci [CN^-] = C(*KCN*).

Substituim:

$$K_H = \frac{[OH^-]^2}{C(HCN)},$$

de unde;

$$[OH^-] = \sqrt{K_H C(HCN)} = \sqrt{1.26 \cdot 10^{-5} \cdot 0.05} = 8 \cdot 10^{-4}$$

$pOH = -\log(8 \cdot 10^{-4}) = 3.10$

$pH = 14 - 3.10 = 10.9$

$$h = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{0.05} \cdot 100\% = 1.6\%$$

Problema 7.

Scrieți ecuația de hidroliză și calculați constanta de hidroliză, gradul de hidroliză și pH-ul soluției 0.1 M de clorură de amoniu. K(NH_4OH) = $1.76 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

$$NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_4OH + H^+$$

$$K_H = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_4OH][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_W}{K(NH_4OH)} = \frac{10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5}} = 5.7 \cdot 10^{-10}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_W}{C(NH_4Cl)K(NH_4OH)}} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{K_h}{C(NH_4Cl)}} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{5.7 \cdot 10^{-10}}{0.1}} \cdot 100\% = 7.5 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_W - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_{sarii} = 7 - 2.38 + 0.5 = 5.12$$

Problema 8

Calculați pH-ul soluției 0.01 M de acid azotic. (*Răspuns: pH = 2*)

Problema 9.

Calculați pH-ul soluției 0.05 M de hidroxid de potasiu. (*Răspuns: pH = 12.7*)

Problema 10.

Calculați pH-ul soluției 10^{-5} M de acid azotic. (*Răspuns: pH = 4.99*)

Problema 11:

Calculați concentrația ionilor de hidrogen și pH-ul soluției 0.5 M de acid propionic. $K_{C_2H_5COOH} = 1.4 \cdot 10^{-5}$. (*Răspuns:* $[H^+] = 2.6 \cdot 10^{-3}$*; pH = 2.58*)

Problema 12.

Calculați pH-ul soluției 0.1 M de carbonat de sodiu. $K_1(H_2CO_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}; K_2(H_2CO_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}$. (*Răspuns: 11.7*)

Problema 13.

În 150 mL de soluție se conțin 0.05 g acid azotic. Calculați pH-ul soluției. (*Răspuns: 2.28*)

Problema 14.

Determinați pH-ul soluției 0.15 % de hidroxid de sodiu. (*Răspuns: 12.57*)

Problema 15.

Calculați pH-ul soluției obținută prin adăugarea 3.5 L apă la 1.0 g de acid azotic (ρ = 1.4 g/mL). (*Răspuns: 2.53*)

Problema 16.

Scrieți ecuația de hidroliză și calculați constanta de hidroliză, gradul de hidroliză și pH-ul soluției 0.1 M de cianură de amoniu. K(*HCN*) = $6.20 \cdot 10^{-10}$ (pK_a = 9.20); K(NH_4OH) = $1.76 \cdot 10^{-5}$ (pK_b = 4,75). (*Răspuns:* $K_H = 0.912$*, h = 48.8 %, pH = 9.22*)

Problema 17.

În 0.5 L soluție se conțin 4.1 g acetat de sodiu. Scrieți ecuația de hidroliză și calculați gradul de hidroliză și pH-ul soluției date. (*Răspuns: $7.6 \cdot 10^{-3}$ %; pH = 8.9*)

Problema 18.

Calculați pH-ul soluției obținută prin amestecarea a 20 mL soluție de hidroxid de sodiu 0.1 M și 16 mL de acid clorhidric 0.08 M. (*Răspuns: pH = 12.3*)

Calculul pH-ului în soluții tampon

Problema 1.

Calculaţi pH-ul soluţiei tampon, care conţine 0.10 M acid acetic şi 0.10 M acetat de sodiu.

Rezolvare:

Acidul acetic este un acid slab şi concentraţiile acidului şi ale bazei conjugate sunt destul de mari. Prin urmare:

$$[H^+] = K^a_{CH_3COOH} \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \frac{1.0 \cdot 10^{-1}}{1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.75 \cdot 10^{-5} M$$

$$pH = 4.76$$

Problema 2.

Calculaţi pH-ul soluţiei tampon care conţine 0.10 M amoniac şi 0.20 M clorură de amoniu.

Rezolvare:

$$[H^+] = K^a_{NH_4^+} \frac{C_{NH_4^+}}{C_{NH_3}} = \frac{K_{H_2O} \cdot C_{NH_4^+}}{K^b_{NH_3} \cdot C_{NH_3}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14} \cdot 2.0 \cdot 10^{-1}}{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.13 \cdot 10^{-9} M$$

$$pH = 8.96$$

Problema 3.

Calculați cum se va schimba pH-ul soluției, dacă la 1 L soluție tampon formată din 0.01 M acid acetic și 0.01 M acetat de sodiu se vor adăuga $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol de acid clorhidric.

Rezolvare:

Mai întâi calculăm valoarea pH-ului soluției tampon până la adăugarea acidului clorhidric:

$$[H^+] = K^a_{HA}\frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = 1.75\cdot10^{-5}\cdot\frac{1\cdot10^{-2}}{1\cdot10^{-2}} = 1.75\cdot10^{-5}$$

pH = 4.75

Concentrația totală a soluției tampon este:

C = C(CH_3COOH) + C(CH_3COONa) = 0.01 + 0.01 = 0.02 M

Pentru o astfel de soluție tampon concentrată capacitatea de tamponare se va calcula după ecuația:

$$\beta = \frac{dC_{baza}}{dpH} = 2.303\frac{C_{tot}K^a_{HA}[H^+]}{\left(K^a_{HA}+[H^+]\right)^2},\ C_{baza} = [A^-]$$

$$\beta = 2.303\frac{2.0\cdot10^{-2}\cdot1.75\cdot10^{-5}\cdot1.75\cdot10^{-5}}{\left(1.75\cdot10^{-5}+1.75\cdot10^{-5}\right)^2} = 1.15\cdot10^{-2}$$

Calculăm variația pH-ului:

$$\Delta pH = \frac{\Delta C_{HCl}}{\beta} = \frac{1\cdot10^{-3}}{1.15\cdot10^{-2}} = -0.087$$

Așadar, după adăugarea acidului clorhidric pH-ul soluției tampon va fi:

pH = 4.75 - 0.087 = 4.66.

Această problemă mai poate fi rezolvată și fără a calcula capacitatea de tamponare, calculând cantitatea speciilor ($n(i)$) din soluția tampon până la și după adăugarea acidului clorhidric.

În soluția inițială:

$n(HA)$ = C · V = $1.0\cdot10^{2}$ mol/L · 1.0 L = $1.0\cdot10^{-2}$ mol

$n(A^-)$ = $1.0\cdot10^{-2}$ mol.

După adăugarea $1.0\cdot 10^{-3}$ mol de HCl:

$$n(HA) = 1.0\cdot 10^{-2} + 1.0\cdot 10^{-3} = 1.1\cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(A\text{-}) = 1.0\cdot 10^{-2} - 1.0\cdot 10^{-3} = 0.9\cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

În continuare calculăm:

$$[H_3O^+] = K_{HA}^{a}\frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = 1.75\cdot 10^{-5}\frac{1.10\cdot 10^{-2}}{0.9\cdot 10^{-2}} = 2.13\cdot 10^{-5} M$$

$$\text{pH} = 4.66.$$

Problema 4.

Calculaţi pH-ul amestecului în care concentraţiile totale ale acidului benzoic şi acidului aminobenzoic sunt egale cu 0.200 şi 0.020 M, respectiv.

Rezolvare:

Chiar dacă valorile constantelor de disociere ale acidului benzoic (K_a = $1.62\cdot 10^{-6}$, o vom nota prin K_1) şi a acidului aminobenzoic (K_a = $1.10\cdot 10^{-5}$, o vom nota K_2) diferă aproape cu două ordine, din cauza că concentrațiile acizilor diferă substanţial, vom lua în calcul disocierea ambelor substanțe:

$$[H^+] = \sqrt{K_1C_1 + K_2C_2} = \sqrt{1.62\cdot 10^{-6}\cdot 2.00\cdot 10^{-1} + 1.10\cdot 10^{-5}\cdot 2.0\cdot 10^{-2}} = 7.35\cdot 10^{-4} M$$

$$pH = 3.13.$$

Problema 5.

La 15 mL soluție 0.03 M de acid formic s-au adăugat 12 mL soluție 0.15 M de formiat de potasiu. Determinați pH-ul soluției (K_{HCOOH} = $1.8\cdot 10^{-4}$; pK_{HCOOH} = 3.75).

Rezolvare:

Calculăm concentrația acidului și a sării sale după amestecarea soluțiilor:

$$V_{tot} = 12 + 15 = 27\ mL$$

$$C_{sării} = 15\cdot 0.03/27 = 0.017 \text{ M}$$

$$pH = 3.75 + \log(0.066/0.017) = 4.35.$$

Problema 6.

Ce masă de acetat de sodiu va trebui adăugată la 200 mL soluție de acid clorhidric 0.2 M pentru ca pH-ul să atingă valoarea de 4.5. *pK* (acid acetic) = 4.78.

Rezolvare:

Scriem ecuația reacției:

$$CH_3COONa + HCl \leftrightarrow CH_3COOH + NaCl$$

Concentrația acidului acetic care se formează în rezultatul acestei reacții este egală cu concentrația acidului clorhidric:

$$C(HCl) = 0.2 \text{ M}.$$

$$pH = pK_a + logC_{sării} - logC_{acid}$$

$$4.5 = 4.76 + \log(C_{sării} - 0.2) - \log 0.2$$

$$C_{sării} = 0.3099 \text{ M}.$$

Masa CH_3COONa în 200 mL de apă (*A*) este:

$$m(CH_3COONa) = 0.3099 \text{ M} \cdot 82 \text{ g/mol} \cdot 0.2 \text{ L} = 5.082 \text{ g}.$$

Problema 7:

Calculați pH-ul amestecului format din acid acetic și acetat de sodiu aflate în amestec, în raport de 1 : 1.6. (*Răspuns: pH = 5*).

Problema 8.

Să se calculeze pH-ul soluției, care conține 1 g de acid acetic și 0.3 g de acetat de sodiu în 1.5 L apă. $K_a(CH_3COOH)=1:8.10^{-5}$. (*Răspuns: pH = 4.08*)

Problema 9.

Calculați valorile *pH*-ului și a *pOH*-ului soluției care conține 8.5 g de amoniac și 107.0 g de clorură de amoniu în 1 L soluție. (*Răspuns: pOH = 5.35, pH = 8.65*)

Problema 10.

Calculați *pH*-ul soluției, dacă la 2 L de apă se adaugă 23 g de acid formic și 21 g de formiat de potasiu. (*Răspuns: 3.45*)

Problema 11.

Câți mL de soluție de acid clorhidric de 0.5 % trebuiesc adăugate la 26 mL soluție de amoniac 0.2 M pentru a obține pH-ul soluției egal cu 8.5? (*Răspuns: 30.80 mL*)

Problema 12.

Ce masă de clorură de amoniu trebuie dizolvată în 50.00 mL soluție 1 M de amoniac pentru a obține o soluție cu *pH*-ul egal cu 10? (*Răspuns: 0.48 g*)

Problema 13.

Calculați *pH*-ul soluției obținută prin amestecarea a 20 mL soluție 0.12 M de cianură de sodiu și 15 mL soluție 0.09 M de acid clorhidric. (*Răspuns: pH = 9.18*)

Problema 14.

Calculați *pH*-ul soluției obținută prin amestecarea a 10 mL soluție 0.1 M de Na_2HAsO_4 și 16 mL soluție 0.1 M de acid clorhidric. (*Răspuns: pH = 2.03*)

Modalități de exprimare a constantelor de stabilitate ale compușilor complecși

Problema 1.

Determinaţi constanta de stabilitate condițională a complexului etilendiaminotetracetat de calciu CaY^{2-} la pH = 5 (tăria ionică este egală cu 0.1), dacă constanta de stabilitate a CaY^{2-} la tăria ionică 0.1 este egală cu $5.0 \cdot 10^{10}$.

Rezolvare:

Pentru a calcula constanta de stabilitate formală a complexului la pH = 5 trebuie să ținem cont de reacţia concurentă cu participarea Y^{4-}. În acest scop calculăm valoarea fracției molare $f_{Y^{4-}}$ la pH = 5:

$$f_{Y^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2[H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4} = 3.5 \cdot 10^{-7},$$

unde K_1, K_2, K_3 şi K_4 sunt constantele de aciditate ale acidului etilendiaminotetracetic.

Constanta de stabilitate condițională a CaY^{2-} depinde de constanta de stabilitate la tăria ionică 0.1.

$$\beta' = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_Y} = 5.0 \cdot 10^{10} \cdot f_{Y^{4-}} = 5.0 \cdot 10^{10} \cdot 3.5 \cdot 10^{-7} = 1.8 \cdot 10^{4}.$$

Problema 2.

Calculați constanta de stabilitate condițională a complexonatului de zinc la concentrația de echilibru a amoniacului 0.01 M. Valoarea tabelară a constantei de stabilitate ($I = 0.1$) este $3.2 \cdot 10^{16}$.

Rezolvare:

În cazul dat la calcularea constantei condiționale se ține cont de reacțiile concurente cu participarea anionilor de Y^{4-} și a ionilor de zinc:

$$Zn^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow Zn(NH_3)^{2+}$$
$$Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow Zn(NH_3)_2^{2+}$$
$$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow Zn(NH_3)_3^{2+}$$
$$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$$

Calculăm pH-ul soluției 0.01 M de amoniac:

$$pH = -\log \frac{K_W}{\sqrt{K_{NH_3} \cdot C_{NH_3}}} = -\log \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-2}}} = 10.60$$

Pentru calculul $f_{Y^{4-}}$ la pH 10.60 se poate utiliza ecuația simplificată:

$$f_{Y^{4-}} = \frac{K_4}{[H^+] + K_4} = \frac{5.5 \cdot 10^{-11}}{2.5 \cdot 10^{-11} + 5.5 \cdot 10^{-11}} = 0.69$$

În soluția 0.01 M de amoniac:

$$C_{Zn^{2+}} = [Zn^{2+}]\left(1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4\right).$$

De unde, știind că $[NH_3] = 0.01$ M, aflăm:

$$f_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn^{2+}}} = \frac{1}{\left(1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2+\beta_3[NH_3]^3+\beta_4[NH_3]^4\right)} =$$

$$= \frac{1}{1+1.51\cdot 10^2\cdot 1\cdot 10^{-2}+2.69\cdot 10^4\cdot 10^{-4}+5.5\cdot 10^6\cdot 10^{-6}+2.51\cdot 10^9\cdot 10^{-8}} =$$

$$= \frac{1}{1+1.51+2.69+5.50+25.1} = \frac{1}{35.8} = 2.8\cdot 10^{-2}$$

Constanta condițională a ZnY^{2-} în soluția 0.01 M de amoniac este egală cu:

$$\beta' = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn^{2+}}C_Y} = 3.2\cdot 10^{16} f_{Zn^{2+}} f_{Y^{4-}} = 3.2\cdot 10^{16}\cdot 2.8\cdot 10^{-2}\cdot 0.69 = 6.2\cdot 10^{14}$$

Fracția molară a complecşilor şi calculul concentraţiilor de echilibru

Problema 1.

Determinaţi fracția molară a speciei $HgCl_3^-$, dacă se ştie că concentraţia de echilibru a ionului de clorură în soluţie, determinată experimental este de $1\cdot 10^{-2}$ M .

Rezolvare:

$$f_3 = \frac{[HgCl_3^-]}{C_{Hg}} = \frac{\beta_3[Cl^-]^3}{1+\beta_1[Cl^-]+\beta_2[Cl^-]^2+\beta_3[Cl^-]^3+\beta_4[Cl^-]^4} =$$

$$= \frac{1.18\cdot 10^{14}(1\cdot 10^{-2})^3}{1+5.5\cdot 10^6\cdot 1\cdot 10^{-2}+1.66\cdot 10^{13}\cdot(1\cdot 10^{-2})^2+1.18\cdot 10^{14}\cdot(1\cdot 10^{-2})^3+1.66\cdot 10^{16}\cdot(1\cdot 10^{-2})^4} =$$

$$= 0.0607$$

$$f_3 = 6.07\%$$

Problema 2.

Ce complex va predomina în soluţia care conţine ioni de Cd(II) şi amoniac, a căror concentraţii sunt egale cu $1\cdot 10^{-2}$ M şi 1 M, respectiv ?

Rezolvare:

În soluţia care conţine ioni de cadmiu şi ioni de amoniac se stabilesc următoarele echilibre:

$$Cd^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow Cd(NH_3)^{2+}$$
$$Cd(NH_3)^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow Cd(NH_3)_2^{2+}$$
$$Cd(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow Cd(NH_3)_3^{2+}$$
$$Cd(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow Cd(NH_3)_4^{2+}$$

Din date tabelare aflăm:

$\beta_1 = 3.24 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 2.95 \cdot 10^4$; $\beta_3 = 5.89 \cdot 10^5$; $\beta_4 = 3.63 \cdot 10^6$.

Ţinând cont de faptul, că C(NH_3) >> C(Cd^{2+}) vom considera, că [NH_3] = C(NH_3) = 1 M.

Calculăm f_0:

$$f_{Cd^{2+}} = \frac{[Cd^{2+}]}{C_{Cd^{2+}}} = \frac{1}{\left(1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2+\beta_3[NH_3]^3+\beta_4[NH_3]^4\right)} =$$
$$= \frac{1}{1+3.24\cdot10^2\cdot1+2.95\cdot10^4\cdot1^2+5.89\cdot10^5\cdot1^3+3.63\cdot10^6\cdot1^4} = 2.35\cdot10^{-7}$$

În continuare, după ecuaţia:

$$f_i = \frac{[ML_i]}{C_M} = \frac{\beta_i[L]^i}{\sum_{i=0}^{N}\beta_i[L]^i}$$

calculăm, respectiv:

$$f_1 = \frac{[Cd(NH_3]^{2+}}{C_{cd}} = \beta_1[NH_3]f_0 = 3.24\cdot10^2\cdot1\cdot2.35\cdot10^{-7} = 8\cdot10^{-5}$$
$$f_1 = 8\cdot10^{-3}\%$$

$$f_2 = \frac{[Cd(NH_3)_2^{2+}]}{C_{cd}} = \beta_2[NH_3]^2 f_0 = 2.95\cdot10^4\cdot1^2\cdot2.35\cdot10^{-7} = 7\cdot10^{-3}$$
$$f_2 = 0.7\%$$

$$f_3 = \frac{[Cd(NH_3)_3^{2+}]}{C_{cd}} = \beta_3[NH_3]^3 f_0 = 5.89\cdot10^5\cdot1^3\cdot2.35\cdot10^{-7} = 0.140$$
$$f_3 = 14.0\%$$

$$f_4 = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{C_{cd}} = \beta_4[NH_3]^4 f_0 = 3.63 \cdot 10^6 \cdot 1^4 \cdot 2.35 \cdot 10^{-7} = 0.853$$

$$f_4 = 85.3\%$$

Problema 3

Calculați concentrațiile de echilibru ale tuturor speciilor în soluția 0.010 M de clorură de cadmiu (formarea hidroxocomplecșilor nu se va lua în calcul).

Rezolvare:

În soluția de clorură de cadmiu pot exista următoarele echilibre:

$$CdCl_2 \leftrightarrow CdCl^+ + Cl^-$$

$$CdCl^+ \leftrightarrow Cd^{2+} + Cl^-$$

Scriem ecuațiile bilanțului de masă după ionul de cadmiu și ionul de clorură:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2]$$

$$C_{Cl} = [Cl^-] + [CdCl^+] + 2[CdCl_2]$$

Întrucât avem o soluție diluată a unui complex instabil ($\beta_1 = 112$), putem neglija cu formarea speciilor ce conțin mai mult de un ligand. Astfel, ecuațiile bilanțului de masă se simplifică:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+]$$

$$C_{Cl} = [Cl^-] + [CdCl^+]$$

Sau:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + \beta_1[Cd^{2+}][Cl^-]$$

$$C_{Cl} = [Cl^-] + \beta_1[Cd^{2+}][Cl^-]$$

Din ultima ecuație vom determina concentrația de echilibru a ionului de cadmiu:

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cl} - [Cl^-]}{\beta_1[Cl^-]}$$

Substituind în ecuația bilanțului de masă după cadmiu:

$$C_{Cd} = \frac{C_{Cl} - [Cl^-]}{\beta_1 [Cl^-]} + C_{Cl} - [Cl^-]$$

Calculăm concentrația de echilibru a ionului de clorură:

$$112[Cl^-]^2 - 0.12[Cl^-] - 0.02 = 0$$
$$[Cl^-] = 1.4 \cdot 10^{-2} M$$

Din ecuația bilanțului de masă determinăm concentrația de echilibru a ionilor de cadmiu:

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cl} - [Cl^-]}{\beta_1 [Cl^-]} = \frac{2.0 \cdot 10^{-2} - 1.4 \cdot 10^{-2}}{112 \cdot 1.4 \cdot 10^{-2}} = 3.8 \cdot 10^{-3}$$

In fine, calculăm valoarea concentrației de echilibru a $CdCl^+$:

$$[CdCl^+] = \beta_1 [Cd^{2+}][Cl^-] = 112 \cdot 3.8 \cdot 10^{-3} \cdot 1.4 \cdot 10^{-2} = 6.0 \cdot 10^{-3}$$

Problema 4.

O soluție conține tiocianat de potasiu și $Fe(CNS)_5^{2-}$, a căror concentrații sunt de 2 M și $1 \cdot 10^{-1}$M, respectiv. Ce concentrație de fluorură va fi necesară pentru a micșora concentrația $Fe(CNS)_5^{2-}$ până la $1 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

Pentru reacția:

$$Fe(CNS)_5^{2-} + 5F^- \leftrightarrow FeF_5^{2-} + 5CNS^-$$

constanta de echilibru K se va reprezenta astfel:

$$K = \frac{[FeF_5^{2-}][CNS^-]^5}{[Fe(CNS)_5^{2-}][F^-]^5}$$

În datele tabelare vom găsi:

$$\beta(Fe(CNS)_5^{2-}) = \frac{[Fe(CNS)_5^{2-}]}{[Fe^{3+}][CNS^-]^5} = 1.7 \cdot 10^4$$

$$\beta(FeF_5^{2-}) = \frac{[FeF_5^{2-}]}{[Fe^{3+}][F^-]^5} = 1.26 \cdot 10^{16}$$

Putem uşor observa, că:

$$K = \frac{[FeF_5^{2-}][CNS^-]^5}{[Fe(CNS)_5^{2-}][F^-]^5} = \frac{\beta(FeF_5^{2-})}{\beta(Fe(CNS)_5^{2-})} = \frac{1.26 \cdot 10^{16}}{1.7 \cdot 10^4} = 7.4 \cdot 10^{11}$$

Determinăm valoarea concentrației ionilor de fluorură [F$^-$]:

$$[F^-] = \sqrt[5]{\frac{[FeF_5^{2-}][CNS^-]^5}{K[Fe(CNS)_5^{2-}]}} = \sqrt[5]{\frac{1 \cdot 10^{-1} \cdot 2^5}{7.4 \cdot 10^{11} \cdot 1 \cdot 10^{-5}}} = 5.3 \cdot 10^{-2}\,\text{M}$$

Problema 5.

Calculați concentrația ionilor de cadmiu(II) nelegat în complex care va rămâne în soluția obținută prin amestecarea a 50.0 mL soluție 0.200 M de amoniac cu 50.0 mL soluție 0.020 M de sulfat de cadmiu.

Rezolvare:

Concentrația totală a amoniacului este mult mai mare, decât cea a ionului de cadmiu. In acest caz ecuațiile bilanțului de masă se scriu într-o formă mult mai simplă, presupunând că predomină ionii de $Cd(NH_3)_4^{2+}$.

Scriem ecuațiile bilanțului de masă după cadmiu și după amoniac:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}] = \frac{50.0mL \cdot 0.020M}{100mL} = 1.0 \cdot 10^{-2} M$$

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [Cd(NH_3)_4^{2+} = \frac{50.0mL \cdot 0.200M}{100mL} = 1.0 \cdot 10^{-1} M$$

Din prima ecuație calculăm:

$$[Cd(NH_3)_4^{2+}] = C_{Cd} - [Cd^{2+}],$$

si dintr-a doua, respectiv:

$$[NH_3] = C_{NH_3} - 4[Cd(NH_3]_4^{2+}].$$

În continuare:

$$[NH_3] = C_{NH_3} - 4(C_{Cd} - [Cd^{2+}] = 1.0 \cdot 10^{-1} - 4(1.0 \cdot 10^{-2} - [Cd^{2+}]) = 6.0 \cdot 10^{-2} + 4[Cd^{2+}]$$

Înlocuind valorile lui NH_3 și $[Cd(NH_3)_4^{2+}]$ în relația pentru β_4, obținem:

$$\beta_4 = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}][NH_3]^4} = \frac{1.0 \cdot 10^{-2} - [Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}](6.0 \cdot 10^{-2} + 4[Cd^{2+}])^4}.$$

Simplificăm ecuația, luând în calcul că concentrația amoniacului e mare, iar complexul este stabil, ceea ce permite să presupunem că concentrația ionului de cadmiu liber este foarte mică.

Din aceste considerente vom avea:

$$\beta_4 = \frac{1.0 \cdot 10^{-2}}{[Cd^{2+}](6.0 \cdot 10^{-2})^4} = 3.63 \cdot 10^6$$

$$[Cd^{2+}] = 2.1 \cdot 10^{-4} M$$

Problema 6.

Care este concentraţia ionilor de $Ag^+_{(aq)}$ într-o soluţie constituită din 150 mL apă și 1 g de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, dacă valoarea constantei de disociere a ionului complex este de 10^{-7}? (*Răspuns:* $2.35 \cdot 10^{-3}$ *mol/L*)

Problema 7.

Determinați concentrațiile de echilibru ale ionilor de *Hg*(II) și Cl^- în soluția 0.1 M de $K_2[HgCl_4]$. (*Răspuns:* $[Hg^{2+}] = 1.2 \cdot 10^{-4}$ *M*, $[Cl^-] = 4.8 \cdot 10^{-4}$ *M*)

Problema 8.

Calculați concentrația de echilibru a ionilor de cadmiu (II) în soluția ce conține 0.1 M nitrat de cadmiu și 2 M iodură de potasiu într-un volum de 1 L. (*Răspuns:* $[Cd^{2+}] = 1.21 \cdot 10^{-8}$ *M*)

Problema 9.

5.315 g clorură de argint au fost tratate cu 1 mL soluție 6 M de amoniac. Precipitatul s-a dizolvat complet un urma formării compusului complex. Calculați concentrațiile de echilibru ale ionilor de Ag^+, NH_3 și a celor complecși $[Ag(NH_3)]^+$. (*Răspuns:* $[Ag^+] = 6.07 \cdot 10^{-11}$ M; $[NH_3] = 5.63$ *M;* $[Ag(NH_3)]^+ = 3.71 \cdot 10^{-2}$ *M*)

Problema 10.

Într-o soluție cu volumul de 1 L se conține 0.1 M sulfat de cupru și 2.4 M amoniac. Calculați concentrația ionilor liberi de Cu^{2+}, dacă se consideră că se formează ionii complecși $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. (*Răspuns:* $5.83 \cdot 10^{-15}$ *M*)

Problema 11.

La o soluția ce conține 25.96 g/L clorură de cobalt s-a adăugat un volum egal de soluție 2.8 M de amoniac. Calculați concentrația ionilor liberi de cobalt Co^{2+}, dacă se consideră că în soluție se formează ionii complecși $[Co(NH_3)_4]^{2+}$. (*Răspuns:* $8.51 \cdot 10^{75}$ *M*)

Problema 12.

La 1 mL soluție care conține 5 mg Cd^{2+} s-a adăugat 1 mL soluție 1 M de cianură de potasiu. Calculați concentrațiile de echilibru ale Cd^{2+}, CN^- și $[Cd(CN)_4]^{2-}$. (*Răspuns:* $[Cd^{2+}] = 5.98 \cdot 10^{-18}$ M; $[CN^-] = 0.41$ *M;* $[Cd(CN)_4]^{2-} = 2.22 \cdot 10^{-2}$ *M*)

Problema 13.

Calculați concentrația de echilibru a ionilor de cadmiu în soluția obținută prin amestecarea a 50 mL soluție 0.4 M de clorură de cadmiu cu 450 mL soluție 4 M de cianură de potasiu. (*Răspuns:* $1.34 \cdot 10^{-15}$ *M*).

Calculul solubilității

Problema 1.

Care va fi solubilitatea oxalatului de calciu, dacă $K_S^0(CaC_2O_4) = 2.29 \cdot 10^{-9}$?

Rezolvare:

$K_S^0(CaC_2O_4)$, având o valoare numerică mică, tăria ionică poate fi considerată egală cu zero. Reacțiile concurente de asemenea pot fi neglijate, deoarece ionii $C_2O_4^{2-}$ și $HC_2O_4^-$ sunt baze slabe:

$$C_2O_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow HC_2O_4^- + OH^-$$
$$HC_2O_4^- + H_2O \leftrightarrow H_2C_2O_4 + OH^-.$$

Prin urmare:

$$\gamma_{C_2O_4^{2-}} = \gamma_{Ca^{2+}} = 1, \quad \alpha_{C_2O_4^{2-}} = 1.$$

În acest caz:

$$S = C_{Ca} = C_{C_2O_4^{2-}} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = \alpha_{Ca^{2+}} = \alpha_{C_2O_4^{2-}}$$
$$S = \sqrt{K_S^0} = \sqrt{2.29 \cdot 10^{-9}} = 4.78 \cdot 10^{-5} M.$$

Problema 2.

Calculați solubilitatea oxalatului de calciu în soluția 0.01 M de nitrat de potasiu.

Rezolvare:

Tăria ionică nu poate fi considerată egală cu zero, fiindcă concentraţia electrolitului este destul de mare. Ca şi în exemplul precedent, reacţiile concurente pot fi neglijate.

Aşadar:

$$\gamma \neq 1,\ \alpha_{C_2O_4^{2-}} = 1.$$

Tăria ionică creată de ionii de potasiu şi nitrat este egală cu:

$$I = \frac{1}{2}\left(C_{K^+} z_{K^+}^2 + C_{NO_3^-} z_{NO_3^-}^2\right) = \frac{1}{2}\left(0.01 \cdot 1^2 + 0.01 \cdot 1^2\right) = 0.01$$

Din tabele găsim: dacă I = 0.01, atunci $\gamma_{Ca^{2+}} = \gamma_{C_2O_4^{2-}} = 0.63$.

Calculăm K_S la I = 0.01:

$$K_S = \frac{K_S^0}{\gamma^2} = \frac{2.29 \cdot 10^{-9}}{(0.63)^2} = 5.77 \cdot 10^{-9}$$

$$S_{CaC_2O_4} = \sqrt{K_S} = \sqrt{5.77 \cdot 10^{-9}} = 7.6 \cdot 10^{-5} M.$$

Creșterea solubilităţii oxalatului de calciu faţă de exemplul precedent este condiționată de interacţiunile electrostatice ale ionilor de calciu şi oxalat cu ionii de nitrat şi de potasiu.

Problema 3.

Calculați solubilitatea oxalatului de calciu la pH = 3.00.

Rezolvare:

Întrucât mediul este acid, trebuiesc luate în calcul reacţiile acido-bazice cu participarea ionilor de oxalat:

$$C_2O_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow HC_2O_4^-$$

$$HC_2O_4^- + H^+ \leftrightarrow H_2C_2O_4$$

Prin urmare:

$$S = C_{C_2O_4^{2-}} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

Calculăm valoarea fracţiei molare *f* pentru ionul de oxalat la pH = 3:

$$f_{C_2O_4^{2-}} = \frac{K^a_{H_2C_2O_4} K^a_{HC_2O_4^-}}{[H^+]^2 + [H^+]K^a_{H_2C_2O_4} + K^a_{H_2C_2O_4} K^a_{HC_2O_4^-}} =$$

$$= \frac{5.62 \cdot 10^{-2} \cdot 5.89 \cdot 10^{-5}}{\left(1 \cdot 10^{-3}\right)^2 + 5.62 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3} + 5.62 \cdot 10^{-2} \cdot 5.89 \cdot 10^{-5}} = 0.06$$

Considerând coeficienţii de activitate ai ionilor de calciu şi oxalat egali cu unitatea, calculăm:

$$K_S^{'} = \frac{K^0_{S(CaC_2O_4)}}{f_{C_2O_4^{2-}}} = \frac{2.29 \cdot 10^{-9}}{0.06} = 4 \cdot 10^{-8}$$

$$S_{CaC_2O_4} = \sqrt{K_S^{'}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-8}} = 2.0 \cdot 10^{-4} M$$

Problema 4.

Calculaţi solubilitatea oxalatului de calciu în soluţia $1 \cdot 10^{-3}$ M de acid clorhidric.

Rezolvare:

Neglijând formarea $H_2C_2O_4$ din cauza diferenţei mari dintre valorile constantelor de aciditate, ecuaţia reacţiei de dizolvare a precipitatului se prezentă astfel:

$$CaC_2O_4 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HC_2O_4^- \ .$$

Constanta de echilibru a acestei reacţii este:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][HC_2O_4^-]}{[H^+]} \cong \frac{K_S^0}{K^a_{HC_2O_4^-}} = \frac{2.29 \cdot 10^{-9}}{5.89 \cdot 10^{-5}} = 3.89 \cdot 10^{-5}$$

Este evident, că:

$$Ca^{2+}] = [HC_2O_4^-] = S$$

$$[H^+] = C_{HCl} - S$$

Efectuând substituțiile respective în ecuaţia constantei de echilibru, obţinem:

$$K = \frac{S^2}{C_{HCl} - S}$$

$$S^2 + K \cdot S - K = 0$$

$$S^2 + 3.89 \cdot 10^{-5} S - 3.89 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$S = 1.8 \cdot 10^{-4} M$$

Problema 5.

Calculaţi solubilitatea acidului benzoic în: a) apă; b) soluţie 0.1 M de acid clorhidric.

Rezolvare:

În soluţia saturată de acid benzoic (notat prin *HA*) se stabilesc următoarele echilibre:

$$HA_S \leftrightarrow HA_l$$

$$HA_l \leftrightarrow A^- + H^+$$

Prin urmare:

$$S = \frac{K_S^0}{K^a_{C_6H_5COOH}} + \sqrt{K_S^0} = \frac{1.43 \cdot 10^{-6}}{6.1 \cdot 10^{-5}} + \left(1.43 \cdot 10^{-6}\right)^{1/2} = 2.34 \cdot 10^{-2} + 1.20 \cdot 10^{-3} = 2.46 \cdot 10^{-2} M.$$

Este evident,că contribuția cea mai importantă o are solubilitatea formei moleculare.

În prezenţa ionului H^+:

$$S = K_0 + \frac{K_S^0}{[H^+]} = 2.34 \cdot 10^{-2} + \frac{1.43 \cdot 10^{-6}}{0.1} = 2.34 \cdot 10^{-2} M.$$

Problema 6.

Solubilitatea clorurii de plumb (II) în soluția 0.1 M de clorură de sodiu este $1.7 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Determinați produsul de solubilitate al clorurii de plumb (II). (*Răspuns:* $K_S = 1.8 \cdot 10^{-5}$)

Problema 7.

Produsul de solubilitate al clorurii de argint este $1.8 \cdot 10^{-10}$. Determinați concentrațiile molare ale ionilor de Ag^+ și Cl^- $AgCl$(s) în contact cu apa pură. (*Răspuns: $1.3 \cdot 10^{-5}$ M*)

Problema 8.

Calculați concentrația molară a [Ag^+] în soluția de *AgCl* în 0.10 M *NaCl*. $K_S(AgCl) = 1.8 \cdot 10^{-10}$. (*Răspuns: $1.8 \cdot 10^{-9}$ M*).

Problema 9.

Ce masă de $CaSO_4$ se va forma, dacă la 20 mL de soluție 0.010 M de sulfat de sodiu se vor adăuga 100 mL soluție 0.001 M de clorură de calciu? (*Răspuns: 0.01 g*)

Problema 10.

La o soluție cu volumul de 150 mL și care conține 0.5 g Na_2SO_4 s-au adăugat 50 mL de soluție, ce conține 1 g $BaCl_2$. Determinați masa (în mg) ionului de bariu neprecipitat. (*Răspuns: $3.3 \cdot 10^{-4}$ mg*).

Determinarea condiţiilor de precipitare/dizolvare a precipitatelor

Problema 1.

Determinaţi valoarea pH-ului la care va începe precipitarea hidroxidului de magneziu în soluţia 0.010 M de clorură de magneziu.

Rezolvare:

Precipitatul va începe să se formeze atunci când produsul concentrațiilor [Mg^{2+}][OH^-] va fi mai mare decât $K_S(Mg(OH)_2)$. Pentru simplificarea calculelor se va considera că $\gamma_{Mg^{2+}}$ și γ_{OH^-} sunt egale cu unitatea. În acest caz vom avea:

$$K_{S(Mg(OH)_2)} \cong K^0_{S(Mg(OH)_2)} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K^0_{S(Mg(OH)_2)}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.12 \cdot 10^{-1}}{1.0 \cdot 10^{-2}}} = 3.35 \cdot 10^{-5} M\ ,$$

$$pOH = 4.48, \quad pH = 9.52$$

Problema 2.

Determinaţi valoarea pH-ului la care se va realiza precipitarea cantitativă a carbonatului de bariu cu o soluţie 0.5 M de carbonat de amoniu, considerând că coeficienţii de activitate sunt egali cu 1.

Rezolvare:

Conform concepțiilor teoretice, condiţia precipitării cantitative presupune scăderea concentraţiei ionului precipitat în soluţie până la $1\cdot10^{-6}$ M. Astfel rezolvarea problemei se reduce la determinarea condiţiilor în care concentraţia de echilibru a ionului de carbonat în soluţie satisface valoarea produsului de solubilitate. Calculăm concentraţia de echilibru a ionului de carbonat, necesară pentru precipitarea totală:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K^0_{S(BaSO_4)}}{1\cdot10^{-6}} = 5.13\cdot10^{-3}M.$$

Concentraţia de echilibru a ionului de carbonat este funcție de concentraţia totală a carbonatului de amoniu prin ecuaţia:

$$[CO_3^{2-}] = f_{CO_3^{2-}} C_{(NH_3)_2CO_3},$$

unde $f_{CO_3^{2-}}$ este fracția molară a ionului de carbonat, fiind o funcție de pH-ul soluţiei:

$$f_{CO_3^{2-}} = \frac{K^a_{H_2CO_3} K^a_{HCO_3^-}}{[H^+]^2 + [H^+]K^a_{H_2CO_3} + K^a_{H_2CO_3} K^a_{HCO_3^-}}.$$

Din enunțul problemei:

$$f_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_{(NH_3)CO_3}} = \frac{5.13\cdot10^{-3}}{5\cdot10^{-1}} \approx 1\cdot10^{-2}.$$

Prin urmare:

$$1\cdot10^{-2} = \frac{4.5\cdot10^{-7}\cdot5\cdot10^{-11}}{[H^+]^2 + 4.5\cdot10^{-7}[H^+] + 22.5\cdot10^{-16}}$$

$$[H^+]^2 + 4.5\cdot10^{-7}[H^+] + 22.3\cdot10^{-16} = 0$$

$$[H^+] = \frac{-4.5\cdot10^{-7} \pm \sqrt{20.25\cdot10^{-14} + 0.89\cdot10^{-14}}}{2} = 5\cdot10^{-9}M$$

$$pH = 8.30.$$

Problema 3.

Se va precipita sulfura de cadmiu, dacă prin soluţia, ce conţine $1 \cdot 10^{-3}$ M de cadmiu şi acid clorhidric de 1 M, se va barbota până la saturaţie sulfură de hidrogen (C_{H2S} = 0.1 M)?

Rezolvare:

Scriem condiţia de formare a precipitatului de sulfură de cadmiu:

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] > K^0_{S(CdS)}$$

Întrucât în condiţiile de precipitare date atât ionii de cadmiu, cât și ionii de sulf sunt antrenați în reacții concurente:

$$Cd^{2+} + Cl^- \leftrightarrow CdCl^+$$

.....

$$CdCl_3^- + Cl^- \leftrightarrow CdCl_4^{2-}$$

şi

$$S^{2-} + H^+ \leftrightarrow HS^-$$

$$HS^- + H^+ \leftrightarrow H_2S$$

La $I \approx 0$ condiţia de formare a precipitatului se reprezintă astfel:

$$f_{Cd^{2+}} C_{Cd}\, f_{S^{2-}} C_S > K^0_{S(CdS)}$$

Scriem ecuaţiile bilanţului de masă:

$$C_{cd^{2+}} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}]$$

sau

$$C_{Cd^{2+}} = [Cd^{2+}]\left(1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4\right).$$

Din date tabelare găsim valorile:

$$\beta_1 = 1.12 \cdot 10^2;\ \beta_2 = 3.98 \cdot 10^2;\ \beta_3 = 2.51 \cdot 10^2;\ \beta_4 = 7.94 \cdot 10^2.$$

Calculăm valorile $f(Cd^{2+})$ şi $f(S^{2-})$ în soluția 1 M de *HCl*:

$$f_{Cd^{2+}} = \frac{[Cd^{2+}]}{C_{Cd}} = \frac{1}{1+1.12\cdot 10^2 + 3.98\cdot 10^2\cdot 1^2 + 2.51\cdot 10^2\cdot 1^3 + 7.94\cdot 10^2\cdot 1^4} =$$

$$= \frac{1}{1+112+398+251+794} = 6.4\cdot 10^{-4}.$$

$$f_{S^{2-}} = \frac{K^a_{H_2S}K^a_{HS^-}}{[H^+]^2 + [H^+]K^a_{H_2S} + K^a_{H_2S}K^a_{HS^-}} = \frac{1.0\cdot 10^{-7}\cdot 1.3\cdot 10^{-13}}{1+1.0\cdot 10^{-7}+1.3\cdot 10^{-20}} = 1.3\cdot 10^{-20}.$$

Rezultă, că:

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] = 6.4\cdot 10^{-4}\cdot 1\cdot 10^{-3}\cdot 1.3\cdot 10^{-20}\cdot 1\cdot 10^{-1} = 8\cdot 10^{-28}.$$

Întrucât valoarea obținută este mai mică, decât $K^0_{S(CdS)} = 7.94\cdot 10^{-27}$, rezultă că precipitarea nu va avea loc.

Problema 4.

La o soluţie 1 M de nitrat de argint s-a adăugat atât amoniac, până când excesul său a constituit 0.01 M. La ce valoare minimă a concentraţiei ionilor de clorură se va precipita clorura de argint?

Rezolvare:

Condiţia de formare a precipitatului:

$$[Ag^+][Cl^-] > K^0_{S(AgCl)}$$

În continuare se calculează concentraţia de echilibru a ionilor de argint. În acest scop mai întâi scriem ecuaţia bilanţului de masă:

$$C_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)^+_2] = [Ag^+]\left(1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2\right).$$

Întrucât:

$$\beta_1 = 2.09\cdot 10^3,\ \beta_2 = 1.62\cdot 10^7,$$

vom avea:

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag}}{1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2} = \frac{0.01}{1+2.09\cdot 10^3\cdot 0.01+1.62\cdot 10^7\cdot (0.01)^2} = 6\cdot 10^{-6} M.$$

Rezultă, că pentru formarea precipitatului este necesar ca concentraţia de echilibru a ionului de clorură să fie egală cu:

$$[Cl^-] = \frac{1.78\cdot 10^{-10}}{6\cdot 10^{-6}} = 3\cdot 10^{-5} M.$$

Problema 5.

Se va forma precipitatul de hidroxid de magneziu, dacă se vor amesteca soluțiile de clorură de magneziu 0.5 M și de hidroxid de amoniu 0.1 M în volume egale? (*Răspuns: da*)

Problema 6.

La ce valoare a pH-ului va începe precipitarea hidroxidului de fier (II) din soluția 0.1 M de sulfat de fier (II), la care s-a adăugat hidroxid de sodiu? (*Răspuns: pH = 7*)

Problema 7.

La ce valoare a pH-ului și care precipitat: *($Fe(OH)_3$* sau *$Mn(OH)_2$* se va precipita mai întâi, dacă la soluția ce conține 0.1 mol/L clorură de mangan (II) și 0.001 mol/L clorură de fier (III) se va adaugă treptat soluție de hidroxid de sodiu? (*Răspuns: mai întâi, la pH 2.53 se depune hidroxidul de fier (III), apoi la pH 7.8 se precipită hidroxidul de mangan (II)*)

Problema 8.

Se va forma precipitatul la amestecarea soluțiilor de 0.01M *$CaCl_2$* și 0.01M *$(NH_4)_2C_2O_4$,* luate în volume egale? Argumentați răspunsul. (*Răspuns: Produsul ionic este egal cu $7.5\cdot 10^{-6}$, deci precipitatul se va forma).*

Reacțiile de oxido-reducere

Problema 1.

Calculați constanta termodinamică de echilibru a reacției dintre ionii de *Fe*(III) și iodura de potasiu.

Rezolvare:

Scriem ecuațiile semireacțiilor și din datele tabelare găsim valoarea potențialelor:

$$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+} \qquad E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.771 \ \ V$$

$$I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^- \qquad E^0_{I_3^-/3I^-} = +0.535 \ \ V$$

Substituim valoarea potențialelor în ecuația de mai jos și realizăm calculul:

$$\log K_p^0 = \frac{\Delta E^0 \cdot 2}{0.058} = \frac{(0.771 - 0.535)\cdot 2}{0.058} = 8.10$$

$$K_p^0 = 1.2 \cdot 10^8.$$

Problema 2.

Calculați concentrațiile de echilibru ale ionilor de *Fe*(III), *Fe*(II), *Sn*(II) și *Sn*(IV) în soluție după instalarea echilibrului reacției dintre soluția 0.1 M de $FeCl_3$ și soluția 0.1 M $SnCl_2$. Tăria ionică a soluției este egală cu zero.

Rezolvare:

Calculăm constanta de echilibru a reacției:

$$2Fe(\text{III}) + Sn(\text{II}) \leftrightarrow 2Fe(\text{II}) + Sn(\text{IV})$$

Din valoarea potențialelor standard de electrod a semireacțiilor:

$$\log K_p^0 = \frac{\left(E^0_{Fe(III)/Fe(II)} - E^0_{Sn(IV)/Sn(II)}\right)\cdot 2}{0.058} = \frac{(0.771 - 0.15)\cdot 2}{0.058} = 21$$

$$K_p^0 = 1 \cdot 10^{21}.$$

Valoarea constantei este destul de mare, ceea ce permite să considerăm că reacția a decurs complet. Luând în calcul stoichiometria procesului, se poate concluziona că au participat la reacție 0.1 M *Fe*(III) și 0.5 M *Sn*(II). Din aceste considerente rezultă că concentrația de echilibru a ionilor de *Fe*(II) este egală cu concentrația inițială a ionilor *Fe*(III), iar concentrația *Sn*(II) este egală cu concentrația în exces a clorurii de staniu (II), adică 0.05 M, și concentrația *Sn*(IV) este egală cu concentrația *Sn*(II) care a intrat în reacție:

[*Fe*(II)] = 0.1 M; [*Sn*(II)] = 0.05 M; [*Sn*(IV)] = 0.05 M.

$$K_p^0 = \frac{[Fe(II)]^2[Sn(IV)]}{[Fe(III)][Sn(II)]} = \frac{0.1^2 \cdot 0.05}{[Fe(III) \cdot 0.05},$$

de unde:

$$[Fe(III)] = \sqrt{\frac{0.01^2}{1 \cdot 10^{21}}} = 3.2 \cdot 10^{-11} M.$$

Problema 3.

Calculați concentrația de echilibru a fierului (II) în soluție după stabilirea echilibrului în reacția dintre soluția 0.01 M de permanganat de potasiu și soluția 0.5 M de sulfat de fier (II) în prezența soluției 0.18 M de acid clorhidric, fără a ține cont de tăria ionică.

Rezolvare:

Determinăm constanta de echilibru a reacției:

$$MnO_4^- + 5Fe + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O,$$

Utilizând datele tabelare pentru valoarea potențialelor standard, putem scrie:

$$\log K_p^0 = \frac{\left(E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}\right) \cdot n}{0.058} = \frac{(1.51 - 0.77) \cdot 5}{0.058} = 63.8$$

$$K_p^0 = 1 \cdot 10^{64}.$$

Constanta de echilibru are o valoare destul de mare și se consideră că:

[Fe^{3+}] = 0.05 M; [Mn^{2+}] = 0.01 M; [H^+] = 0.1 M.

$$K_p^0 = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8} = \frac{0.01 \cdot (0.05)^5}{x(5x)^5(0.10)^8} = 1 \cdot 10^{64}$$

$$x = \sqrt[6]{4.16 \cdot 10^{-52}} = 2.7 \cdot 10^{-9}$$

$$[Fe^{2+}] = 1.4 \cdot 10^{-8} M.$$

Problema 4.

Care va fi valoarea potențialul electrodului de cadmiu introdus în soluția 0.01 M de sare de cadmiu? (*Răspuns: -0.46 V*)

Rezolvare:

Pentru procesul la electrod care decurge în sistemul:

$$Cd^{2+} + 2\,e = Cd^{0},$$

găsim:

$$E^0\,(Cd^{2+}/Cd^0) = -\,0.40\ V.$$

Pentru acest sistem ecuația Nernst ia forma:

$$E(Cd^{2+}/Cd^0) = E^0(Cd^{2+}/Cd^0) + \frac{0.058}{2}\log a(Cd^{2+}) =$$
$$= -0.40 + 0.029\log 0.01 = -0.46 \quad V.$$

Problema 5.

Calculați potențialul electrodului de hidrogen introdus în soluția, care conține 41 g de acetat de sodiu în 1 L de soluție. (*Răspuns: -0.54 V*)

Problema 6.

Calculați cum se va schimba potențialul de electrod al perechii MnO_4^- / Mn^{2+} la schimbarea pH-ului de la 1 la 3 atunci când raportul dintre concentrația formei oxidate și a celei reduse va fi egală cu unitatea. (*Răspuns: potențialul se va schimba cu 0.19 V*)

Problema 7.

Calculați constanta de echilibru a reacției la temperatura de 25 ^{0}C:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O,$$

dacă:

$$E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1.51V; E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0.77V.$$

(*Răspuns: 2.34*$\cdot 10^{62}$)

Problema 8.

Determinați valoarea potențialului redox în soluția ce conține 0.2 M $K_2Cr_2O_7$, 0.3 M $Cr_2(SO_4)_3$ și 0.5 M HNO_3 la 1L de soluție. (*Răspuns: 1.29 V*)

Problema 9.

Calculați potențialul redox, dacă la 15 mL de soluție 0.2 M de permanganat de potasiu s-au adăugat 50 mL soluție 0.1 M de sulfit de sodiu. pH-ul soluției este egal cu 1. (*Răspuns: 1.49 V*)

Problema 10.

Determinați potențialul redox al perechii Cd^{2+}/Cd^0 în soluția obținută prin amestecarea a 40 mL soluție 0.2 M de clorură de cadmiu și 60 mL de soluție 4 M de cianură de potasiu. $E^0(Cd^{2+}/Cd^0) = -0.402$ V. (*Răspuns: - 0.977 V*)

Calculul produsului de solubilitate și al constantelor de stabilitate ale complecșilor din valoarea potențialelor standard

Problema 1.

Calculați produsul de solubilitate al bromurii de argint din valoarea potențialelor standard în sistemul $AgBr/Ag$ și Ag^+/Ag.

Rezolvare:

Scriem ecuațiile semireacțiilor:

$$AgBr + e \leftrightarrow Ag + Br^-$$

$$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$$

In datele tabelare găsim valoarea potențialelor standard respective:

$$E^0_{AgBr/Ag} = +0.071V \text{ și } E^0_{Ag^+/Ag} = +0.799\,V.$$

Deoarece:

$$E^0_{AgBr/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.058\log K^0_{S(AgBr)},$$

atunci:

$$\log K^0_{S(AgBr)} = \frac{E^0_{AgBr/Ag} - E^0_{Ag^+/Ag}}{0.058} = \frac{0.071 - 0.799}{0.058} = -12.550$$

$$K^0_{S(AgBr)} = 2.8 \cdot 10^{-13}.$$

Problema 2.

Calculați constanta de stabilitate a complexului CdL_4^{2-}, dacă se știe că potențialele standard ale semireacțiilor sunt:

$$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd, \quad E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0.403V$$

$$CdL_4^{2-} + 2e \leftrightarrow Cd + 4L^-, \quad E_{CdL_4^{2-}/Cd} = -0.958V.$$

Rezolvare:

Pentru semireacția:

$$CdL_4^{2-} + 2e \leftrightarrow Cd + 4L^-$$

potențialul standard poate fi reprezentat prin E^0 al semireacției:

$$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd$$

și constanta de stabilitate β_4^0 a complexului CdL_4^{2-}:

$$E^0_{CdL_4^{2-}/Cd} = E^0_{Cd^{2+}/Cd} + \frac{0.058}{2}\log\frac{1}{\beta_4^0}.$$

Prin urmare:

$$-0.958 = -0.403 + \frac{0.058}{2}\log\frac{1}{\beta_4^0}$$

$$\log\beta_4^0 = \frac{0.555}{0.029} = 19.14$$

$$\beta_4^0 = 1.4 \cdot 10^{19}.$$

Potențialul formal (condițional)

Problema 1.

Calculați constanta de echilibru a reacției dintre ionii de fier (III) și ionii de staniu (II) în soluția 1 M de acid clorhidric la temperatura de 20°C. În aceste condiții $E^{0'}_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.70V$, $E^{0'}_{Sn(IV)/Sn(II)} = 0.14V$.

Rezolvare:

Substituim valorile numerice în formulă și realizam calculul:

$$\log K^{'} = \frac{\Delta E^{0'} n}{0.058} = \frac{(0.700 - 0.14)\cdot 2}{0.058} = 19.31$$

$$K^{'} = 2.05 \cdot 10^{19}.$$

Problema 2.

Calculați potențialul formal al semireacției $Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$ în soluția 2 M de fluorură de amoniu în condițiile predominării complexului FeF_5^{2-}.

Rezolvare:

Pentru calculul potențialului formal folosim ecuația:

$$E^{'}_{Fe(III)/Fe(II)} = E^{0}_{Fe(III)/Fe(II)} + 0.058\log\frac{1}{\beta_5^0} + 0.058\log\frac{1}{[F^-]^5}.$$

Complexul FeF_5^{2-} predomină în soluție doar în cazul excesului de ioni de fluorură, astfel concentrația de echilibru a ionilor de fluorură poate fi egalată cu concentrația totală a fluorurii de amoniu. In acest caz:

$$E^{'}_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.77 + 0.058\log\frac{1}{1.28\cdot 10^{16}} + 0.058\log\frac{1}{2^5} = -0.21 \text{ V}.$$

Problema 3.

Calculați potențialul formal la pH egal cu 1.00 al semireacției:

$$NO_2^- + 2H^+ + e \leftrightarrow NO + H_2O$$

Rezolvare:

La pH 1.00 avem: $E^0_{NO_2^-,2H^+/NO} = 1.202 \quad V$.

Calculăm $E^{0'}$ a semireacției la pH = 1.00 după formula:

$$E^{0'}_{NO_2^-,2H^+/NO} = E^0_{NO_2^-,2H^+/NO} - 0.058\frac{m}{n}pH = 1.202 - 2\cdot 0.058\cdot 1.00 = 1.09 \quad V.$$

Problema 4.

La ce valoare a pH-ului constanta de echilibru a reacției dintre ionii de nitrit și cei de iodură va avea o valoare mai mare decât zece?

Rezolvare:

Pentru reacția:

$$2NO_2^- + 3I^- + 4H^+ \leftrightarrow I_3^- + 2NO + H_2O$$

Vom scrie ecuația pentru constanta de echilibru exprimată prin potențialul formal al semireacției:

$$\log K_p = \frac{2\left(E^{0'}_{NO_2^-,2H^+/NO} - E^0_{I_3^-/3I^-}\right)}{0.058}$$

Întrucât:

$$E^{0'}_{NO_2^-,2H^+/NO} = E^0_{NO_2^-,2H^+/NO} - 0.058\frac{m}{n}pH = 1.202 - 0.116pH,$$

atunci:

$$\log K_p = \frac{\Delta E^0\cdot 2}{0.058} = \frac{(1.202 - 0.116pH - 0.535)\cdot 2}{0.058}.$$

Rezultă, că:

$$1 < \frac{(0.667 - 0.116pH)\cdot 2}{0.058}$$

$$pH < 5.50.$$

Construirea diagramelor de distribuție

Problema 1.

Construiți diagrama de distribuție pentru soluția acidului sulfhidric în intervalul de pH: 4.00 - 14.00.

Rezolvare:

Scriem ecuația bilanțului de masă pentru soluția acidului sulfhidric:

$$C_{H_2S} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S].$$

Din datele tabelare găsim:

$$K^a_{H_2S} = 1.0 \cdot 10^{-7}; \quad K^a_{HS^-} = 1.3 \cdot 10^{-13}.$$

Calculăm fracțiile molare ale tuturor particulelor în soluție:

$$f_{H_2S} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K^a_{H_2S}[H^+] + K^a_{H_2S}K^a_{HS^-}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + 1.0 \cdot 10^{-7}[H^+] + 1.3 \cdot 10^{-20}};$$

$$f_{HS^-} = \frac{K^a_{H_2S}[H^+]}{[H^+]^2 + K^a_{H_2S}[H^+] + K^a_{H_2S}K^a_{HS^-}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-7}[H^+]}{[H^+]^2 + 1.0 \cdot 10^{-7}[H^+] + 1.3 \cdot 10^{-20}};$$

$$f_{S^{2-}} = \frac{K^a_{H_2S}K^a_{HS^-}}{[H^+]^2 + K^a_{H_2S}[H^+] + K^a_{H_2S}K^a_{HS^-}} = \frac{1.3 \cdot 10^{-20}}{[H^+]^2 + 1.0 \cdot 10^{-7}[H^+] + 1.3 \cdot 10^{-20}}.$$

Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.1:

Tabelul 4.1. Fracțiile molare ale H_2S; HS^-; S^{2-} (%)

pH	f_{H_2S}	f_{HS^-}	$f_{S^{2-}}$
4.00	100	0	0
5.00	99	1	0
6.00	91	9	0
7.00	50	50	0
8.00	9	91	0
9.00	1	99	0
10.00	0	100	0
11.00	0	99	1
12.00	0	88	12
13.00	0	43	57
14.00	0	7	93

Diagramele de distribuție pentru acidul sulfhidric sunt reprezentate în Fig.4.1. Curbele se intersectează la valorile pH-ului egale 7.00 și 12.90, ceea ce corespunde valorilor $pK^a_{H_2S}$; $pK^a_{HS^-}$, respectiv.

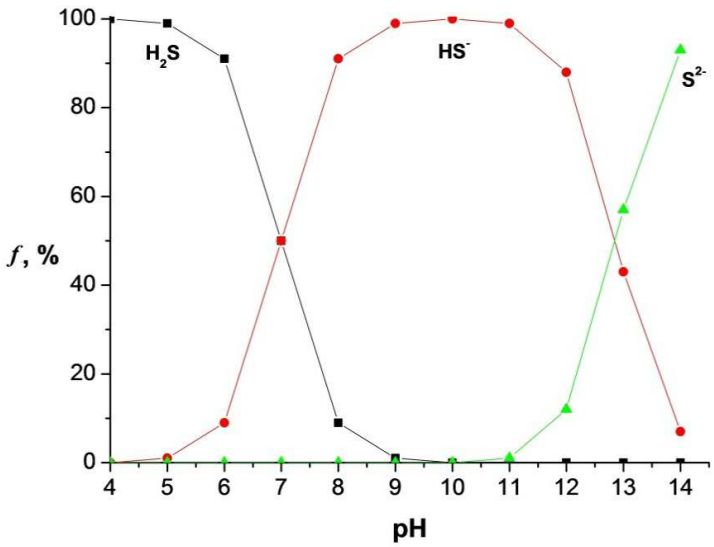

Fig. 4.1. Diagramele de distribuție ale acidului sulfhidric în soluție.

Problema 2.

Calculați concentrațiile de echilibru ale acidului sulfhidric H_2S, ale ionilor de HS^- și S^{2-} în soluția 0.10 M de sulfură de hidrogen la pH 7.2.

Rezolvare:

Din diagrama (Fig. 4.2) prezentată în exemplul precedent găsim fracțiile molare: f_{H_2S} = 43 %, f_{HS^-} = 57 %. Valoarea $f_{S^{2-}}$ la pH 7.2 este extrem de mică și nu poate fi determinată prin metoda grafică. Deci, la pH 7.2 concentrațiile de echilibru ale sulfurii de hidrogen și HS^- este egală:

$$[H_2S] = f_{H_2S} C_{H_2S} = 0.43 \cdot 0.10 = 4.3 \cdot 10^{-2} M$$

$$[HS^-] = f_{HS^-} C_{H_2S} = 0.57 \cdot 0.10 = 5.7 \cdot 10^{-2} M.$$

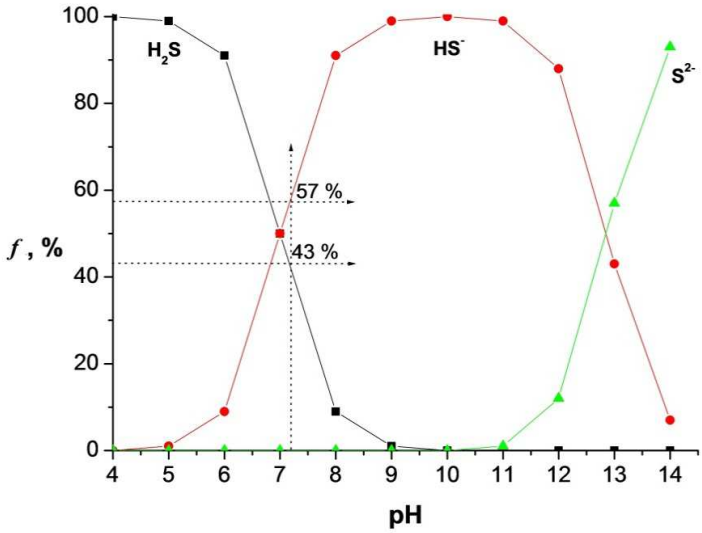

Fig. 4.2. Diagramele de distribuție ale acidului sulfhidric în soluție.

Problema 3.

Construiți diagrama de distribuție pentru soluția complexului $Ag(NH_3)_2^+$ în intervalul de concentrații 1.0 - 1.0·10^{-7} M.

Rezolvare:

În soluție se stabilesc următoarele echilibre:

$$Ag^+ + NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)^+$$
$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+,$$

care se caracterizează prin constantele de stabilitate, respectiv:

$$\beta_{Ag(NH_3)^+} = 2.09 \cdot 10^3 \text{ și } \beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 1.52 \cdot 10^7.$$

Calculăm fracțiile molare ale tuturor particulelor în soluție după ecuațiile:

$$f_{Ag^+} = \frac{1}{1 + 2.09 \cdot 10^3 [NH_3] + 1.62 \cdot 10^7 [NH_3]^2};$$

$$f_{Ag(NH_3)^+} = \frac{2.09 \cdot 10^3 [NH_3]}{1 + 2.09 \cdot 10^3 [NH_3] + 1.62 \cdot 10^7 [NH_3]^2};$$

$$f_{Ag(NH_3)_2^+} = \frac{1.62 \cdot 10^7 [NH_3]^2}{1 + 2.09 \cdot 10^3 [NH_3] + 1.62 \cdot 10^7 [NH_3]^2}.$$

Rezultatele calculelor sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Fracțiile molare ale ionilor $Ag^+, Ag(NH_3)^+, Ag(NH_3)_2^+$.

pNH₃	f_{Ag^+}	$f_{Ag(NH_3)^+}$	$f_{Ag(NH_3)_2^+}$
0.00	0	0	100
1.00	0	0	100
2.00	0	1	99
3.00	5	11	84
4.00	73	15	12
5.00	98	2	0
6.00	100	0	0
7.00	100	0	0

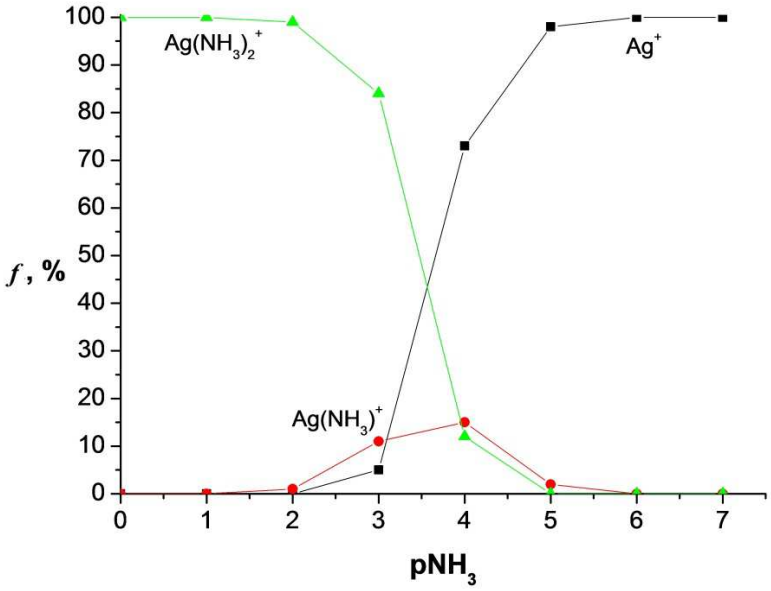

Fig. 4.3. Diagramele de distribuție ale complexului $Ag(NH_3)_2^+$.

Problema 4.

Determinați fracțiile molare și concentrațiile de echilibru ale tuturor particulelor în soluția 0.10 M de nitrat de argint, dacă concentrația de echilibru a amoniacului este $6.3 \cdot 10^{-4}$ M.

Rezolvare:

$$pNH_3 = -\log 6.3 \cdot 10^{-4} = 3.20.$$

Din Fig. 4.4 determinăm:

$$f_{Ag^+} = 22\%, \quad f_{Ag(NH_3)^+} = 11, \quad f_{Ag(NH_3)_2^+} = 67\%.$$

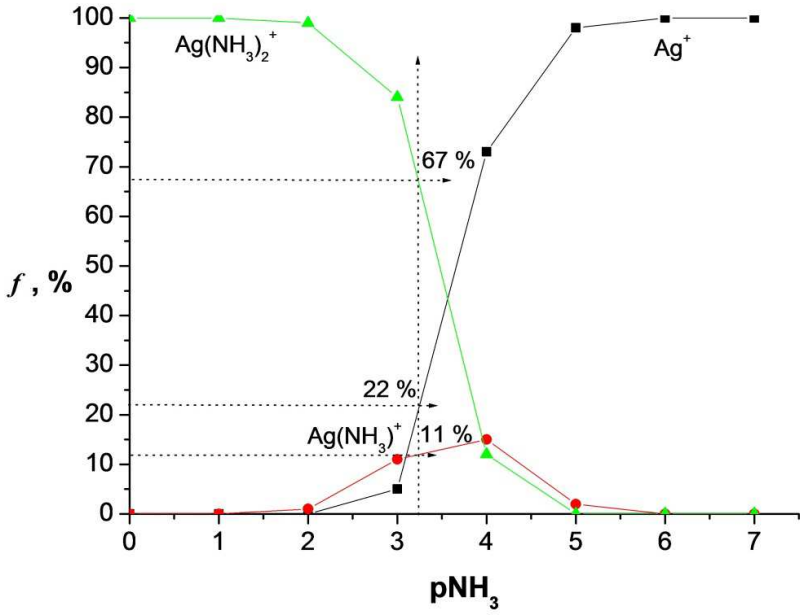

Fig. 4.4. Diagramele de distribuție ale complexului $Ag(NH_3)_2^+$.

Deci, în soluția 0.1 M de $AgNO_3$ la pNH_3 = 3.20 concentrațiile de echilibru sunt egale cu:

$$[Ag^+] = 0.22 \cdot 0.10 = 2.2 \cdot 10^{-2} M$$

$$[Ag(NH_3)^+] = 0.11 \cdot 0.10 = 1.1 \cdot 10^{-2} M$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0.67 \cdot 0.10 = 6.7 \cdot 10^{-2} M.$$

ANEXE

ALFABETUL GRECESC

Α α	alpha	Ν ν	nu
Β β	beta	Ξ ξ	ksi
Γ γ	gamma	Ο ο	omicron
Δ δ	delta	Π π	pi
Ε ε	epsilon	Ρ ρ	rho
Ζ ζ	zeta	Σ σς	sigma
Η η	eta	Τ τ	tau
Θ θ	theta	Υ υ	upsilon
Ι ι	iota	Φ ϕ	phi
Κ κ	kappa	Χ χ	chi
Λ λ	lambda	Ψ ψ	psi
Μ μ	mu	Ω ω	omega

TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Atomic Simbol Nume Masa

C Solid
Hg Lichid
H Gaz
Rf Necunoscut

Metal: Metal alcalin; Metal alcalino-pământos; Lantanide; Actinide; Metal de tranziție; Post-transition metals
Metaloid
Nemetal: Alte nemetale; Gaz nobil

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15 (Pnictogen)	16 (Calcogen)	17 (Halogeni)	18
1	1 H Hidrogen 1,008																	2 He Heliu 4,0026
2	3 Li Litiu 6,94	4 Be Beriliu 9,0122											5 B Bor 10,81	6 C Carbon 12,011	7 N Azot 14,007	8 O Oxigen 15,999	9 F Fluor 18,998	10 Ne Neon 20,180
3	11 Na Sodiu 22,990	12 Mg Magneziu 24,305											13 Al Aluminiu 26,982	14 Si Siliciu 28,085	15 P Fosfor 30,974	16 S Sulf 32,06	17 Cl Clor 35,45	18 Ar Argon 39,948
4	19 K Potasiu 39,098	20 Ca Calciu 40,078	21 Sc Scandiu 44,956	22 Ti Titan 47,867	23 V Vanadiu 50,942	24 Cr Crom 51,996	25 Mn Mangan 54,938	26 Fe Fier 55,845	27 Co Cobalt 58,933	28 Ni Nichel 58,693	29 Cu Cupru 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Galiu 69,723	32 Ge Germaniu 72,630	33 As Arsen 74,922	34 Se Seleniu 78,971	35 Br Brom 79,904	36 Kr Kripton 83,798
5	37 Rb Rubidiu 85,468	38 Sr Stronțiu 87,62	39 Y Ytriu 88,906	40 Zr Zirconiu 91,224	41 Nb Niobiu 92,906	42 Mo Molibden 95,95	43 Tc Technețiu (98)	44 Ru Ruteniu 101,07	45 Rh Rodiu 102,91	46 Pd Paladiu 106,42	47 Ag Argint 107,87	48 Cd Cadmiu 112,41	49 In Indiu 114,82	50 Sn Staniu 118,71	51 Sb Stibiu 121,76	52 Te Telur 127,60	53 I Iod 126,90	54 Xe Xenon 131,29
6	55 Cs Cesiu 132,91	56 Ba Bariu 137,33	57–71	72 Hf Hafniu 178,49	73 Ta Tantal 180,95	74 W Wolfram 183,84	75 Re Reniu 186,21	76 Os Osmiu 190,23	77 Ir Iridiu 192,22	78 Pt Platină 195,08	79 Au Aur 196,97	80 Hg Mercur 200,59	81 Tl Taliu 204,38	82 Pb Plumb 207,2	83 Bi Bismut 208,98	84 Po Poloniu (209)	85 At Astatin (210)	86 Rn Radon (222)
7	87 Fr Franciu (223)	88 Ra Radiu (226)	89–103	104 Rf Rutherfordiu (267)	105 Db Dubniu (268)	106 Sg Seaborgiu (269)	107 Bh Bohriu (270)	108 Hs Hassiu (277)	109 Mt Meitneriu (278)	110 Ds Darmstadtiu (281)	111 Rg Roentgeniu (282)	112 Cn Coperniciu (285)	113 Nh Nihoniu (286)	114 Fl Fleroviu (289)	115 Mc Moscoviu (290)	116 Lv Livermoriu (293)	117 Ts Tennessin (294)	118 Og Oganesson (294)

Pentru elementele care nu au isotopi stabili, numărul de masă al izotopului cu cea mai mare durată de înjumătățire este între paranteze.

6	57 La Lantan 138,91	58 Ce Ceriu 140,12	59 Pr Praseodim 140,91	60 Nd Neodim 144,24	61 Pm Prometiu (145)	62 Sm Samariu 150,36	63 Eu Europiu 151,96	64 Gd Gadoliniu 157,25	65 Tb Terbiu 158,93	66 Dy Disprosiu 162,50	67 Ho Holmiu 164,93	68 Er Erbiu 167,26	69 Tm Tuliu 168,93	70 Yb Yterbiu 173,05	71 Lu Lutetiu 174,97
7	89 Ac Actiniu (227)	90 Th Thoriu 232,04	91 Pa Protactiniu 231,04	92 U Uraniu 238,03	93 Np Neptuniu (237)	94 Pu Plutoniu (244)	95 Am Americiu (243)	96 Cm Curiu (247)	97 Bk Berkeliu (247)	98 Cf Californiu (251)	99 Es Einsteiniu (252)	100 Fm Fermiu (257)	101 Md Mendeleviu (258)	102 No Nobeliu (259)	103 Lr Lawrenciu (266)

Ptable

CONSTANTE FIZICE

Constantă	Simbol	Valoare numerică	Unitate de măsură
Numărul lui Avogadro	N_A	$6.0222 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Constanta lui Boltzmann	k	$1.3806 \cdot 10^{-23}$	$J\ K^{-1}$
Constanta gazelor	R	8.3143	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
Constanta lui Rydberg	$R\infty$	$2.179 \cdot 10^{-18}$	J
Viteza luminii în vid	c	$2.9979 \cdot 10^{8}$	$m\ s^{-1}$
Constanta lui Planck	h	$6.6262 \cdot 10^{-34}$	J s
Constanta Wien	σ_w	0.02898	m K
Constanta Stefan-Boltzmann	σ	$5.6697 \cdot 10^{-8}$	$W/m^2\ K^4$
Sarcina elementară	e	1.6022	C
Masa de repaus a electronului	m_e	$9.1096 \cdot 10^{-31}$	kg
Masa de repaus a neutronului	m_n	$1.6748 \cdot 10^{-27}$	kg
Masa de repaus a protonului	m_p	$1.6725 \cdot 10^{-27}$	kg
Constanta lui Faraday	$F = N_A \cdot e$	$9.6487 \cdot 10^{4}$	$C\ mol^{-1}$
Magnetonul Bohr	μ_ε	$-9.2732 \cdot 10^{-24}$	$A\ m^2$
Magnetonul nuclear	μ_π	$5.0505 \cdot 10^{-27}$	$A\ m^2$
Constanta dielectrică a vidului	ε_0	$8.859 \cdot 10^{-12}$	$F\ m^{-1}$
Raza Bohr	a_0	$5.2917 \cdot 10^{-11}$	M
Constanta structurii fine	α	$7.2972 \cdot 10^{-3}$	-
Constanta gravitațională	G	$6.673 \cdot 10^{-11}$	Nm^2/kg

RELAŢII ÎNTRE UNELE UNITĂŢI

1 A = 10^{-10} m
1 N = 10^5 dyne
1 J = 1 N m = 10^7 ergi
1torr = 1 mm Hg la 0 °C = $1.33 \cdot 10^2$ N m^{-2}
1 atm = 760 torr = $1.013 \cdot 10^5$ N m^{-2} = $1.013 \cdot 10^6$ dyne cm^{-2}
1 at = $9.807 \cdot 10^4$ N m^{-2} = 1 kgf cm^{-2}
1 bar = 10^5 N m^{-2} = 10^6 dyne cm^{-2}
1 cal = 4.18 J
1 eV = $1.602 \cdot 10^{-19}$ J
1 MeV = 10^6 eV
1 GeV = 10^9 eV

FORMULE PENTRU TRANSFORMAREA TEMPERATURII EXPRIMATE ÎN GRADE CELSIUS

Convertite din	în	Formulă
Celsius	Fahrenheit	°F = °C · 1.8 + 32
Fahrenheit	Celsius	°C = (°F – 32) / 1.8
Celsius	Kelvin	K = °C + 273.15
Kelvin	Celsius	°C = K - 273.15

VALORILE APROXIMATIVE ALE COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE A IONILOR

Tăria ionică a soluției	**Coeficienții de activitate pentru ionii cu sarcina**					
	1	**2**	**3**	**4**	**pentru H^+**	**pentru OH^-**
0	1	1	1	1	1	1
0.001	0.97	0.87	0.73	0.56	0.98	0.98
0.002	0.95	0.82	0.64	0.45	0.97	0.97
0.005	0.93	0.74	0.51	0.30	0.95	0.95
0.01	0.90	0.66	0.39	0.19	0.92	0.92
0.02	0.87	0.57	0.28	0.10	0.90	0.89
0.05	0.81	0.44	0.15	0.04	0.88	0.85
0.1	0.76	0.33	0.084	0.01	0.84	0.81
0.2	0.70	0.24	0.041	0.03	0.83	0.80
0.5	0.62	0.15	0.014	0.0005	-	-

CONSTANTELE DE ACIDITATE ȘI BAZICITATE

ACIZII	K_1^a	K_2^a	K_3^a	K_4^a
Acid benzoic C_6H_5COOH	$1.62\cdot 10^{-6}$			
Acid boric H_3BO_3	$5.75\cdot 10^{-10}$			
Acid tartric $C_4H_6O_6$	$1.05\cdot 10^{-3}$	$1.57\cdot 10^{-5}$		
Glicina $C_2H_5NO_2$	$2.00\cdot 10^{-10}$			
Acid citric $C_6H_8O_7$	$7.94\cdot 10^{-3}$	$1.74\cdot 10^{-5}$	$3.98\cdot 10^{-7}$	
Acid arsenios H_3AsO_3	$5.00\cdot 10^{-10}$	$3.20\cdot 10^{-14}$		
Acid arsenic H_3AsO_4	$6.46\cdot 10^{-3}$	$1.15\cdot 10^{-7}$	$3.16\cdot 10^{-12}$	
Acid formic HCOOH	$1.78.\ 10^{-4}$			
Acid sulfuros H_2SO_3	$1.3\cdot 10^{-2}$	$6.8\cdot 10^{-8}$		
Acid sulfhidric H_2S	$1.0\cdot 10^{-7}$	$1.3\cdot 10^{-13}$		
Acid carbonic H_2CO_3	$4.5\cdot 10^{-7}$	$5.0\cdot 10^{-11}$		
Acid acetic CH_3COOH	$1.75\cdot 10^{-5}$			
Acid fosforic H_3PO_4	$7.08\cdot 10^{-3}$	$6.17\cdot 10^{-8}$	$4.68\cdot 10^{-13}$	
Acid cianhidric HCN	$6.5\cdot 10^{-10}$			
Acid oxalic $C_2H_2O_4$	$5.6\cdot 10^{-2}$	$5.89\cdot 10^{-5}$		
EDTA H_4Y	$1.0\cdot 10^{-2}$	$2.1\cdot 10^{-3}$	$6.9\cdot 10^{-7}$	$5.5\cdot 10^{-11}$

BAZELE	K_1^b	K_2^b
Amoniac NH_3	$1.76\cdot 10^{-5}$	
Hidrazina N_2H_4	$9.33\cdot 10^{-7}$	$1.86\cdot 10^{-14}$
Hidroxilamina NH_2OH	$9.33\cdot 10^{-9}$	
Glicina $C_2H_5NO_2$	$2.0\cdot 10^{-12}$	
Dietilamina $C_4H_{11}N$	$9.55\cdot 10^{-4}$	
Ureea CH_4N_2O	$1.5\cdot 10^{-14}$	
Piridina C_5H_5N	$1.51\cdot 10^{-9}$	

PRODUSUL DE SOLUBILITATE

Compusul	pK_S^0	K_S^0	Compusul	pK_S^0	K_S^0
AgBr	12.27	$5.35\cdot10^{-13}$	**$Ca[Mg(CO_3)_2]$ dolomit**	11.00	$1.00\cdot10^{-11}$
AgCl	9.75	$1.77\cdot10^{-10}$	**$CaCrO_4$**	3.15	$7.10\cdot10^{-4}$
AgI	16.07	$8.52\cdot10^{-17}$	**CaF_2**	8.28	$5.30\cdot10^{-9}$
$AlAsO_4$	15.80	$1.60\cdot10^{-16}$	**$CaHPO_4$**	7.00	$1.00\cdot10^{-7}$
$Al(OH)_3$	32.89	$1.30\cdot10^{-33}$	**$Ca(OH)_2$**	5.26	$5.50\cdot10^{-6}$
$AlPO_4$	20.01	$9.84\cdot10^{-21}$	**$Ca_3(PO_4)_2$**	28.68	$2.07\cdot10^{-29}$
As_2S_3	21.68	$2.10\cdot10^{-22}$	**$CaSiO_3$**	7.60	$2.50\cdot10^{-8}$
$Ba_3(AsO_4)_2$	50.11	$8.00\cdot10^{-51}$	**$CaSO_4$**	4.31	$4.93\cdot10^{-5}$
$BaCO_3$	8.59	$2.58\cdot10^{-9}$	**$CaSO_4\cdot2H_2O$**	4.50	$3.14\cdot10^{-5}$
$BaCrO_4$	9.93	$1.17\cdot10^{-10}$	**$Cr(OH)_3$**	30.20	$6.30\cdot10^{-31}$
BaF_2	6.74	$1.84\cdot10^{-7}$	**$Co_3(AsO_4)_2$**	28.17	$6.80\cdot10^{-29}$
$BaHPO_4$	6.49	$3.20\cdot10^{-7}$	**$CoCO_3$**	12.84	$1.40\cdot10^{-13}$
$Ba(OH)_2\cdot8H_2O$	3.59	$2.55\cdot10^{-4}$	**$Co(OH)_3$**	43.80	$1.60\cdot10^{-44}$
$Ba(NO_3)_2$	2.33	$4.64\cdot10^{-3}$	**$Cu_3(AsO_4)_2$**	35.10	$7.95\cdot10^{-36}$
BaC_2O_4	6.79	$1.60\cdot10^{-7}$	**$CuCO_3$**	9.86	$1.40\cdot10^{-10}$
$BaC_2O_4\cdot H_2O$	7.64	$2.30\cdot10^{-8}$	**$Cu(OH)_2$**	19.66	$2.20\cdot10^{-20}$
$Ba(MnO_4)_2$	9.61	$2.50\cdot10^{-10}$	**$FeCO_3$**	10.50	$3.13\cdot10^{-11}$
$Ba_3(PO_4)_2$	22.47	$3.40\cdot10^{-23}$	**$Fe(OH)_2$**	16.31	$4.87\cdot10^{-17}$
$BaSO_4$	9.97	$1.08\cdot10^{-10}$	**$Fe(OH)_3$**	38.55	$2.79\cdot10^{-39}$
$BaSO_3$	9.30	$5.00\cdot10^{-10}$	**$PbCO_3$**	13.13	$7.40\cdot10^{-14}$
BaS_2O_3	4.79	$1.60\cdot10^{-5}$	**$PbCrO_4$**	12.55	$2.80\cdot10^{-13}$
$Cd_3(AsO_4)_2$	32.66	$2.20\cdot10^{-33}$	**$Pb(OH)_2$**	14.84	$1.43\cdot10^{-15}$
$CdCO_3$	12.00	$1.00\cdot10^{-12}$	**$MgCO_3$**	5.17	$6.82\cdot10^{-6}$
CdF_2	2.19	$6.44\cdot10^{-3}$	**$MgCO_3\cdot3H_2O$**	5.62	$2.38\cdot10^{-6}$
$Cd(OH)_2$ proaspăt	14.40	$7.20\cdot10^{-15}$	**$Mg(OH)_2$**	11.25	$5.61\cdot10^{-12}$
CdC_2O_4	7.85	$1.42\cdot10^{-8}$	**$MnCO_3$**	10.63	$2.34\cdot10^{-11}$
$Cd_3(PO_4)_2$	32.60	$2.53\cdot10^{-33}$	**$Mn(OH)_2$**	12.72	$1.90\cdot10^{-13}$
CdS	26.10	$8.00\cdot10^{-27}$	**$NiCO_3$**	6.85	$1.42\cdot10^{-7}$
$Ca(CH_3COO)_2\cdot3H_2O$	2.40	$4.00\cdot10^{-3}$	**$ZnCO_3$**	9.94	$1.46\cdot10^{-10}$
$Ca_3(AsO_4)_2$	18.17	$6.80\cdot10^{-19}$	**$Zn(OH)_2$**	16.50	$3.00\cdot10^{-17}$
$CaCO_3$	8.54	$2.80\cdot10^{-9}$	**$Zn_3(PO_4)_2$**	32.04	$9.00\cdot10^{-33}$
$CaCO_3$ calcit	8.47	$3.36\cdot10^{-9}$	**α-ZnS**	23.80	$1.60\cdot10^{-24}$
$CaCO_3$ aragonit	8.00	$6.00\cdot10^{-9}$	**β-ZnS**	21.60	$2.5\cdot10^{-22}$

CONSTANTA DE ECHILIBRU ŞI ENTALPIA REACŢIEI CHIMICE LA 25°C

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
S^{2-}	-17.30	49.40
Se^{2-}	-15.00	48.116
Tl^{3+}	3.291	-
$Hg_{(aq)}$	6.5667	-45.735
Hg^{2+}	6.194	-39.720
Cr^{3+}	9.5688	-129.62
OH^-	-13.997	55.810
Sn^{2+}	7.0940	-
$SnOH^+$	3.6970	-
$Sn(OH)_3^-$	-9.497	-
$Sn_2(OH)_2^{2+}$	9.394	-
$Sn_3(OH)_4^{2+}$	14.394	-
$HSnO_2^-$	-8.9347	-
Sn^{4+}	21.2194	-
SnO_3^{2-}	-2.2099	-
$PbOH^+$	-7.597	-
$Pb(OH)_{2(aq)}$	-17.094	-
$Pb(OH)_3^-$	-28.091	-
Pb_2OH^{3+}	-6.397	-
$Pb_3(OH)_4^{2+}$	-23.888	115.24
$Pb(OH)_4^{2-}$	-39.699	-
$Pb_4(OH)_4^{4+}$	-19.988	88.24
$AlOH^{2+}$	-4.997	47.810
$Al(OH)_2^+$	-10.094	-
$Al(OH)_{3(aq)}$	-16.791	-
$Al(OH)_4^-$	-22.688	173.240
$ZnOH^+$	-8.997	55.81
$Zn(OH)_{2(aq)}$	-17.794	-

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$Zn(OH)_3^-$	-28.091	-
$Zn(OH)_4^{2-}$	-40.488	-
$CdOH^{2+}$	-10.097	54.810
$Cd(OH)_{2(aq)}$	-20.294	-
$Cd(OH)_3^-$	-32.505	-
$Cd(OH)_4^{2-}$	-47.288	-
Cd_2OH^{3+}	-9.397	45.810
$HgOH^+$	2.797	-18.910
$Hg(OH)_3^-$	-14.897	-
$CuOH^+$	-7.497	35.810
$Cu(OH)_{2(aq)}$	-16.194	-
$Cu(OH)_3^-$	-26.879	-
$Cu(OH)_4^{2-}$	-39.98	-
$Cu_2(OH)_2^{2+}$	-10.594	76.620
$AgOH_{(aq)}$	-11.997	-
$Ag(OH)_2^-$	-24.004	-
$NiOH^+$	-9.897	510.810
$Ni(OH)_{2(aq)}$	-18.994	-
$Ni(OH)_3^-$	-29.991	-
$CoOH^+$	-9.697	-
$Co(OH)_{2(aq)}$	-18.794	-
$Co(OH)_3^-$	-31.491	-
$Co(OH)_4^{2-}$	-46.288	-
Co_2OH^{3+}	-10.997	-
$Co_4(OH)_4^{4+}$	-30.488	-
$CoOOH^-$	-32.0915	260.45
$CoOH^{2+}$	-1.291	-
$FeOH^+$	-9.397	55.81
$Fe(OH)_{2(aq)}$	-20.494	119.62

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0 **, kJ/mol**
$Fe(OH)_3^-$	-28.991	126.43
$FeOH^{2+}$	-2.187	41.810
$Fe(OH)_2^+$	-4.594	-
$Fe(OH)_{3(aq)}$	-12.56	103.80
$Fe(OH)_4^-$	-21.588	-
$Fe_2(OH)_2^{4+}$	-2.854	57.62
$Fe_3(OH)_4^{5+}$	-6.288	65.24
$MnOH^+$	-10.597	55.81
$Mn(OH)_3^-$	-34.80	-
$Mn(OH)_4^{2-}$	-48.288	-
MnO_4^-	-127.7945	822.669
MnO_4^{2-}	-118.4218	711.069
$Cr(OH)^{2+}$	5.9118	-77.91
$Cr(OH)_{3(aq)}$	-8.4222	-
$Cr(OH)_4^-$	-17.8192	-
CrO_2^-	-17.7456	-
VOH^+	-6.487	59.81
VOH^{2+}	-2.297	43.81
$V(OH)_2^+$	-6.274	-
$V(OH)_{3(aq)}$	-3.0843	-
$V_2(OH)_2^{4+}$	-3.794	-
$V_2(OH)_3^{3+}$	-10.1191	-
$V(OH)_3^+$	-5.697	-
$H_2V_2O_4^{2+}$	-6.694	53.62
UOH^{3+}	-0.597	47.81
$U(OH)_2^{2+}$	-2.27	74.18
$U(OH)_3^+$	-4.935	94.74

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$U(OH)_{4(aq)}$	-8.498	103.59
$U(OH)_5^-$	-13.12	115.37
$U_6(OH)_{15}^{9+}$	-17.155	-
UO_2OH^+	-5.897	47.81
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	-5.574	41.82
$(UO_2)_3(OH)_5^+$	-15.585	108.05
$BeOH^+$	-5.397	-
$Be(OH)_{2(aq)}$	-13.594	-
$Be(OH)_3^-$	-23.191	-
$Be(OH)_4^{2-}$	-37.388	-
Be_2OH^{3+}	-3.177	-
$Be_3(OH)_3^{3+}$	-8.8076	-
$MgOH^+$	-11.397	67.810
$CaOH^+$	-12.697	64.110
$SrOH^+$	-13.177	60.810
$BaOH^+$	-13.357	60.810
$HF_{(aq)}$	3.17	13.30
HF_2^-	3.75	17.40
$H_2F_{2(aq)}$	6.768	-
SiF_6^{2-}	30.18	-68.0
SnF^+	11.582	-
$SnF_{2(aq)}$	14.386	-
SnF_3^-	17.206	-
SnF_6^{2-}	33.5844	-
PbF^+	1.848	-
$PbF_{2(aq)}$	3.142	-
PbF_3^-	3.42	-
PbF_4^{2-}	3.10	-
AlF^{2+}	7.00	4.60

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
AlF_2^+	12.60	8.30
$AlF_{3(aq)}$	16.70	8.70
AlF_4^-	19.40	8.70
$TlF_{(aq)}$	0.1	-
ZnF^+	1.30	11.0
CdF^+	1.20	5.0
$CdF_{2(aq)}$	1.50	-
HgF^+	7.763	-35.72
CuF^+	1.80	13.0
$AgF_{(aq)}$	0.40	12.0
NiF^+	1.40	7.10
CoF^+	1.5	9.20
FeF^{2+}	6.04	10.0
FeF_2^+	10.4675	17.0
$FeF_{3(aq)}$	13.617	29.0
MnF^+	1.60	11.0
CrF^{2+}	14.7688	-70.24
VOF^+	3.778	7.90
$VOF_{2(aq)}$	6.352	14.0
VOF_3^-	7.902	20.0
VOF_4^{2-}	8.5080	26.0
$VO_2F_{(aq)}$	3.244	-
$VO_2F_3^{2-}$	6.90	-
$VO_2F_4^{3-}$	6.592	-
UF^{3+}	9.30	21.129
UF_2^{2+}	16.40	30.124
UF_3^+	21.60	29.915
$UF_{4(aq)}$	23.64	19.246
UF_5^-	25.238	20.292
UF_6^{2-}	27.718	13.807
UO_2F^+	5.14	1.0

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$UO_2F_{2(aq)}$	8.60	2.0
$UO_2F_3^-$	11.0	2.00
$UO_2F_4^{2-}$	11.90	0.40
MgF^+	2.05	13.00
CaF^+	1.038	14.00
SrF^+	0.548	16.00
$NaF_{(aq)}$	-0.20	12.00
$SnCl^+$	8.734	-
$SnCl_{2(aq)}$	9.524	-
$SnCl_3^-$	8.3505	-
$PbCl^+$	1.55	8.70
$PbCl_{2(aq)}$	2.20	12.0
$PbCl_3^-$	1.80	4.0
$PbCl_4^{2-}$	1.46	14.769
$ZnCl^+$	0.40	5.40
$ZnCl_{2(aq)}$	0.60	37.00
$ZnCl_3^-$	0.50	39.999
$ZnCl_4^{2-}$	0.199	45.856
$ZnOHCl_{(aq)}$	-7.48	-
$CdCl^+$	1.98	1.00
$CdCl_{2(aq)}$	2.60	3.00
$CdCl_3^-$	2.40	10.0
$CdOHCl_{(aq)}$	-7.4040	18.221
$HgCl^+$	13.494	-62.72
$HgCl_{2(aq)}$	20.194	-92.42
$HgCl_3^-$	21.194	-94.02
$HgCl_4^{2-}$	21.794	-100.72
$HgClOH_{(aq)}$	10.444	-42.72
$CuCl^+$	0.20	8.30
$CuCl_{2(aq)}$	-0.26	44.183
$CuCl_3^-$	-2.29	57.279

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$CuCl_4^{2-}$	-4.59	32.551
$CuCl_2^-$	5.42	-1.757
$CuCl_3^{2-}$	4.75	1.087
$CuCl_{(aq)}$	3.10	-
$AgCl_{(aq)}$	3.31	-12.00
$AgCl_2^-$	5.25	-16.00
$AgCl_3^{2-}$	5.20	-
$AgCl_4^{3-}$	5.51	-
$NiCl^+$	0.408	2.0
$NiCl_{2(aq)}$	-1.89	-
$CoCl^+$	0.539	2.00
$CoCl^{2+}$	2.3085	16.00
$FeCl^{2+}$	1.48	23.00
$FeCl_2^+$	2.13	-
$FeCl_{3(aq)}$	1.13	-
$MnCl^+$	0.10	-
$MnCl_{2(aq)}$	0.25	-
$MnCl_3^-$	-0.31	-
$CrCl^{2+}$	9.6808	-103.62
$CrCl_2^+$	8.658	-39.22
$CrOHCl_{2(aq)}$	2.9627	-
$VOCl^+$	0.448	-
UCl^{3+}	1.70	-20.00
UO_2Cl^+	0.21	16.00
$SnBr^+$	8.254	-
$SnBr_{2(aq)}$	8.794	-
$SnBr_3^-$	7.48	-
$PbBr^+$	1.70	8.00
$PbBr_{2(aq)}$	2.60	-4.00
$ZnBr^+$	-0.07	1.00
$ZnBr_{2(aq)}$	-0.98	-
$CdBr^+$	2.15	-3.00

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$CdBr_{2(aq)}$	3.00	-3.00
$HgBr^+$	15.803	-81.92
$HgBr_{2(aq)}$	24.2725	-127.120
$HgBr_3^-$	26.7025	-138.820
$HgBr_4^{2-}$	27.933	-153.72
$HgBrCl_{(aq)}$	22.1811	-113.77
$HgBrI_{(aq)}$	27.3133	-151.27
$HgBrI_3^{2-}$	34.2135	-
$HgBr_2I_2^{2-}$	32.3994	-
$HgBr_3I^{2-}$	30.1528	-
$HgBrOH$	12.433	-
$AgBr_{(aq)}$	4.60	-
$AgBr_2^-$	7.50	-
$AgBr_3^{2-}$	8.10	-
$NiBr^+$	0.50	-
$CrBr^{2+}$	7.5519	-46.906
PbI^+	2.00	-
$PbI_{2(aq)}$	3.20	-
ZnI^+	-2.0427	-4.00
$ZnI_{2(aq)}$	-1.69	-
CdI^+	2.28	-9.60
$CdI_{2(aq)}$	3.92	-12.00
HgI^+	19.603	-111.22
$HgI_{2(aq)}$	30.8225	-182.72
HgI_3^-	34.6025	-194.22
HgI_4^{2-}	36.533	-220.72
$AgI_{(aq)}$	6.60	-
AgI_2^-	11.70	-
AgI_3^{2-}	12.60	-122.00
AgI_4^{3-}	14.229	-

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
CrI^{2+}	4.8289	
$H_2S_{(aq)}$	7.02	-22.00
$Pb(HS)_{2(aq)}$	15.27	-
$Pb(HS)_3^-$	16.57	-
$Zn(HS)_{2(aq)}$	12.82	-
$Zn(HS)_3^-$	16.10	-
$ZnS(HS)_2^{2-}$	6.12	-
$Zn(HS)_4^{2-}$	14.64	-
$ZnS(HS)^-$	6.81	-
$CdHS^+$	8.008	-
$Cd(HS)_{2(aq)}$	15.212	-
$Cd(HS)_3^-$	17.112	-
$Cd(HS)_4^{2-}$	17.112	-
HgS_2^{2-}	29.414	-
$Hg(HS)_{2(aq)}$	44.5160	-
$Cu(HS)_3^-$	25.899	-
$AgHS_{(aq)}$	13.8145	-
$Ag(HS)_2^-$	17.9145	-
$Fe(HS)_{2(aq)}$	8.95	-
$Fe(HS)_3^-$	10.987	-
S_2^{2-}	-11.7828	46.40
S_3^{2-}	-10.7667	42.20
S_4^{2-}	-9.9608	39.30
S_5^{2-}	-9.3651	37.60
S_6^{2-}	9.881	-
$Cu(S_4)_2^{3-}$	3.39	-
$Ag(S_4)_2^{3-}$	0.991	-

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$Ag(HS)(S_4)_2^{2-}$	10.431	-
HSO_4^-	1.99	22.00
$NH_4SO_4^-$	1.03	-
$PbSO_{4(aq)}$	2.69	-
$Pb(SO_4)_2^{2-}$	3.47	-
$AlSO_4^-$	3.89	28.00
$Al(SO_4)_2^-$	4.92	11.90
$ZnSO_{4(aq)}$	2.34	6.20
$Zn(SO_4)_2^{2-}$	3.28	-
$CdSO_{4(aq)}$	2.37	8.7
$Cd(SO_4)_2^{2-}$	3.50	-
$HgSO_{4(aq)}$	8.612	-
$CuSO_{4(aq)}$	2.36	8.70
$AgSO_4^-$	1.30	6.20
$NiSO_{4(aq)}$	2.30	5.80
$Ni(SO_4)_2^{2-}$	0.82	-
$CoSO_{4(aq)}$	2.30	6.20
$FeSO_{4(aq)}$	2.39	8.00
$FeSO_4^+$	4.05	25.00
$Fe(SO_4)_2^-$	5.38	19.20
$MnSO_{4(aq)}$	2.25	8.70
$CrSO_4^+$	12.9371	-98.62
$CrOHSO_{4(aq)}$	8.2871	-
$Cr_2(OH)_2SO_4^{2+}$	16.155	-
$Cr_2(OH)_2(SO_4)_{2(aq)}$	17.9288	-
USO_4^{2+}	6.60	8.00
$U(SO_4)_{2(aq)}$	10.50	33.00
$UO_2SO_{4(aq)}$	3.18	20.00

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0 **, kJ/mol**
$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	4.30	38.00
VSO_4^+	2.674	-
$VOSO_{4(aq)}$	2.44	17.00
$VO_2SO_4^-$	1.378	-
$MgSO_{4(aq)}$	2.26	5.80
$CaSO_{4(aq)}$	2.36	7.10
$SrSO_{4(aq)}$	2.30	8.00
$LiSO_4^-$	0.64	-
$NaSO_4^-$	0.73	1.00
KSO_4^-	0.85	4.10
$NH_{3(aq)}$	-9.244	-52.00
$AgNH_3^+$	-5.934	-72.00
$Ag(NH_3)_2^+$	-11.268	-160.00
$HgNH_3^{2+}$	5.75	-
$Hg(NH_3)_2^{2+}$	5.5060	-246.72
$Hg(NH_3)_3^{2+}$	-3.138	-312.72
$Hg(NH_3)_4^{2+}$	-11.482	-379.72
$CuNH_3^{2+}$	-5.234	-72.00
$NiNH_3^{2+}$	-6.514	-67.00
$Ni(NH_3)_2^{2+}$	-13.598	-111.60
$CoNH_3^{2+}$	-7.164	-65.00
$Co(NH_3)_2^{2+}$	-14.778	-
$Co(NH_3)_3^{2+}$	-22.922	-
$Co(NH_3)_4^{2+}$	-31.446	-
$Co(NH_3)_5^{2+}$	-40.47	-

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$Co(NH_3)_6OH^{2+}$	-43.7148	-
$Co(NH_3)_5Cl^{2+}$	-17.9584	113.38
$Co(NH_3)_6Cl^{2+}$	-33.9179	104.34
$Co(NH_3)_6Br^{2+}$	-33.8884	110.5699
$Co(NH_3)_6I^{2+}$	-33.4808	115.4399
$Co(NH_3)_6SO_4^{+}$	-28.9926	124.4999
$Cr(NH_3)_6^{3+}$	-32.8952	-
$Cr(NH_3)_5OH^{2+}$	-30.2759	-
$Cr(NH_3)_6Cl^{2+}$	-31.7932	-
$Cr(NH_3)_6Br^{2+}$	-31.887	-
$Cr(NH_3)_6I^{2+}$	-32.008	-
$cis-Cr(OH)_2(NH_3)_4^{+}$	-29.8574	-
$trans-Cr(OH)_2(NH_3)_4^{+}$	-30.5537	-
$CaNH_3^{2+}$	-9.144	-
$Ca(NH_3)_2^{2+}$	-18.788	-
$SrNH_3^{2+}$	-9.344	-
$BaNH_3^{2+}$	-9.444	-
$AgNO_{2(aq)}$	2.32	-29.00
$Ag(NO_2)_2^{-}$	2.51	-46.00
$CuNO_2^{+}$	2.02	-
$Cu(NO_2)_{2(aq)}$	3.03	-
$CoNO_2^{+}$	0.848	-
$SnNO_3^{+}$	7.942	-
$PbNO_3^{+}$	1.17	2.00
$Pb(NO_3)_{2(aq)}$	1.40	-6.60

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$CdNO_3^+$	0.50	-21.00
$Cd(NO_3)_{2(aq)}$	0.20	-
$HgNO_3^+$	5.7613	-
$Hg(NO_3)_{2(aq)}$	5.38	-
$CuNO_3^+$	0.50	-4.10
$Cu(NO_3)_{2(aq)}$	-0.40	-
$ZnNO_3^+$	0.40	-4.60
$Zn(NO_3)_{2(aq)}$	-0.30	-
$AgNO_3$	-0.10	22.60
$NiNO_3^+$	0.40	-
$CoNO_3^+$	0.20	-
$Co(NO_3)_{2(aq)}$	0.5085	-
$FeNO_3^{2+}$	1.00	-37.00
$MnNO_3^+$	0.20	-
$Mn(NO_3)_{2(aq)}$	0.60	-1.6569
$CrNO_3^{2+}$	8.2094	-65.4378
$UO_2NO_3^+$	0.30	-12.00
$VO_2NO_{3(aq)}$	-0.296	-
$CaNO_3^+$	0.50	-5.40
$SrNO_3^+$	0.60	-10.00
$BaNO_3^+$	0.70	-13.00
$HCN_{(aq)}$	9.21	-43.63
$CdCN^+$	6.01	-30.00
$Cd(CN)_{2(aq)}$	11.12	-54.30
$Cd(CN)_3^-$	15.65	-90.30
$Cd(CN)_4^{2-}$	17.92	-112.00
$HgCN^+$	23.194	-136.72
$Hg(CN)_{2(aq)}$	38.944	154.28

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0 **, kJ/mol**
$Hg(CN)_3^-$	42.504	-262.72
$Hg(CN)_4^{2-}$	45.164	-288.72
$Cu(CN)_2^-$	21.9145	-121.00
$Cu(CN)_3^{2-}$	27.2145	-167.40
$Cu(CN)_4^{3-}$	28.7145	-214.20
$Ag(CN)_2^-$	20.48	-137.00
$Ag(CN)_3^{2-}$	21.70	-140.00
$AgCNOH^-$	-0.777	-
$Ni(CN)_4^{2-}$	30.20	-180.00
$NiH(CN)_4^-$	36.0289	-
$NiH_2(CN)_{4(aq)}$	40.7434	-
$NiH_3(CN)_4^+$	43.3434	-
$Co(CN)_3^-$	14.312	-
$Co(CN)_5^{3-}$	23.00	-257.00
$Fe(CN)_6^{4-}$	35.40	-358.00
$HFe(CN)_6^{3-}$	39.71	-356.00
$H_2Fe(CN)_6^{2-}$	42.11	-352.00
$Fe(CN)_6^{3-}$	43.60	-293.00
$Fe_2(CN)_6$	47.6355	-218.00
HPO_4^{2-}	12.375	-15.00
$H_2PO_4^-$	19.573	-18.00
H_3PO_4	21.721	-10.10
$CoHPO_{4(aq)}$	15.4128	-
$FeH_2PO_4^+$	22.273	-
$FeHPO_{4(aq)}$	15.975	-

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$FeH_2PO_4^{2+}$	23.8515	-
$FeHPO_4^{+}$	22.292	-30.5432
$CrH_2PO_4^{2+}$	31.9068	-
$UHPO_4^{2+}$	24.4430	31.38
$U(HPO_4)_{2(aq)}$	46.833	7.1128
$U(HPO_4)_3^{2-}$	67.564	-32.6362
$U(HPO_4)_4^{4-}$	88.4830	-110.876
$UO_2HPO_{4(aq)}$	19.655	-8.7864
$UO_2(HPO_4)_2^{2-}$	42.988	-47.6934
$UO_2H_2PO_4^{+}$	22.833	-15.4808
$UO_2(H_2PO_4)_{2(aq)}$	44.70	-69.0360
$UO_2(H_2PO_4)_3^{-}$	66.245	-119.6624
$UO_2PO_4^{-}$	13.25	-
$MgPO_4^{-}$	4.654	12.9704
$MgH_2PO_4^{+}$	21.2561	-4.6861
$MgHPO_{4(aq)}$	15.175	-3.00
$CaHPO_{4(aq)}$	15.035	-3.00
$CaPO_4^{-}$	6.46	12.9704
$CaH_2PO_4^{+}$	20.923	-6.00
$SrHPO_{4(aq)}$	14.8728	-
$SrH_2PO_4^{+}$	20.4019	-
$NaHPO_4^{-}$	13.445	-
$KHPO_4^{-}$	13.255	-
AsO_3^{3-}	-34.744	84.726
$HAsO_3^{2-}$	-21.33	59.4086
$H_2AsO_3^{-}$	-9.29	27.41

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0 **, kJ/mol**
$H_4AsO_3^+$	-0.305	-
AsO_4^{3-}	-20.70	12.90
$HAsO_4^{2-}$	-9.20	-4.10
$H_2AsO_4^-$	-2.24	-7.10
HCO_3^-	10.329	-14.60
$H_2CO_{3(aq)}$	16.681	-23.76
$Pb(CO_3)_2^{2-}$	9.938	-
$PbCO_{3(aq)}$	6.478	-
$PbHCO_3^+$	13.20	-
$ZnCO_{3(aq)}$	4.76	-
$ZnHCO_3^+$	11.829	-
$HgCO_{3(aq)}$	18.272	
$Hg(CO_3)_2^{2-}$	21.772	
$HgHCO_3^+$	22.542	
$CdCO_{3(aq)}$	4.3578	-
$CdHCO_3^+$	10.6863	
$Cd(CO_3)_2^{2-}$	7.2278	
$CuCO_{3(aq)}$	6.77	-
$CuHCO_3^+$	12.129	-
$Cu(CO_3)_2^{2-}$	10.20	-
$NiCO_{3(aq)}$	4.5718	-
$NiHCO_3^+$	12.4199	-
$CoCO_{3(aq)}$	4.228	-
$CoHCO_3^+$	12.2199	-
$FeHCO_3^+$	11.429	-
$MnHCO_3^+$	11.629	-10.60
$UO_2CO_{3(aq)}$	9.60	4.00

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0, kJ/mol
$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	16.90	16.00
$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	21.60	-40.00
$MgCO_{3(aq)}$	2.92	12.00
$MgHCO_3^+$	11.3390	-10.60
$CaHCO_3^+$	11.599	5.40
$CaCO_{3(aq)}$	3.20	16.00
$SrCO_{3(aq)}$	2.81	20.00
$SrHCO_3^+$	11.539	10.40
$BaCO_{3(aq)}$	2.71	16.00
$BaHCO_3^+$	11.309	10.40
$NaCO_3^-$	1.27	-20.350
$NaHCO_{3(aq)}$	10.079	-28.33
$H_2SiO_4^{2-}$	-23.04	61.00
$H_3SiO_4^-$	-9.84	20.00
$UO_2H_3SiO_4^+$	-1.9111	-
$HCrO_4^-$	6.51	2.00
$H_2CrO_{4(aq)}$	6.4188	39.00
$Cr_2O_7^{2-}$	14.56	-15.00
CrO_3Cl^-	7.3086	-
$CrO_3SO_4^{2-}$	8.9937	-
$CrO_3H_2PO_4^-$	29.3634	-
$CrO_3HPO_4^{2-}$	26.6806	-
$NaCrO_4^-$	0.6963	-
$KCrO_4^-$	0.57	-
$HMoO_4^-$	4.2988	20.00
$H_2MoO_{4(aq)}$	8.1636	-26.00

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0 **, kJ/mol**
$Mo_7O_{24}^{6-}$	52.99	-228.00
$HMo_7O_{24}^{5-}$	59.3768	-218.00
$H_2Mo_7O_{24}^{4-}$	64.159	-215.00
$H_3Mo_7O_{24}^{3-}$	67.405	-217.00
$Ag_2MoO_{4(aq)}$	-0.4219	-1.18
VO_4^{3-}	-30.20	-25.00
HVO_4^{2-}	-15.90	-
$H_2VO_4^{-}$	-7.30	-
$H_3VO_{4(aq)}$	-3.30	44.47
$V_2O_7^{4-}$	-31.24	-28.00
$HV_2O_7^{3-}$	-20.67	-
$H_3V_2O_7^{-}$	-3.79	-
$V_3O_9^{3-}$	-15.88	-
$V_4O_{12}^{4-}$	-20.56	-87.00
$V_{10}O_{28}^{6-}$	-24.0943	-
$HV_{10}O_{28}^{5-}$	-15.9076	90.039
$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	-10.70	-
H(EDTA)	10.9480	-
H_2*(EDTA)*	17.2210	-
H_3*(EDTA)*	20.34	-
H_4*(EDTA)*	22.50	-
H_5*(EDTA)*	24.00	-
Sn(EDTA)	27.026	-
SnH(EDTA)	29.9340	-
SnH_2*(EDTA)*	31.6380	-
Pb(EDTA)	19.80	-
PbH(EDTA)	23.00	-
PbH_2*(EDTA)*	24.90	-

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0 **, kJ/mol**
Al(EDTA)	19.10	-
AlH(EDTA)	21.80	-
AlOH(EDTA)	12.80	-
Zn(EDTA)	18.00	
ZnH(EDTA)	21.40	-
ZnOH(EDTA)	5.80	-
Cd(EDTA)	18.20	-
CdH(EDTA)	21.50	-
Hg(EDTA)	29.30	-
HgH(EDTA)	32.90	-
Cu(EDTA)	20.50	-
CuH(EDTA)	24.00	-
$CuH_2(EDTA)$	26.20	-
CuOH(EDTA)	8.50	-
Ag(EDTA)	8.08	-
AgH(EDTA)	15.21	-
Ni(EDTA)	20.10	-
NiH(EDTA)	23.60	-
NiOH(EDTA)	7.60	-
$Co^{2+}(EDTA)$	18.1657	-
$Co^{2+}H(EDTA)$	21.5946	-
$Co^{2+}H_2(EDTA)$	23.4986	-
$Co^{3+}(EDTA)$	43.9735	-
$Co^{3+}H(EDTA)$	47.1680	-
$Fe^{2+}(EDTA)$	16.00	-
$Fe^{2+}H(EDTA)$	19.06	-
$Fe^{2+}OH(EDTA)$	6.50	-
$Fe^{2+}(OH)_2(EDTA)$	-4.00	
$Fe^{3+}(EDTA)$	27.70	-
$Fe^{3+}H(EDTA)$	29.20	-
$Fe^{3+}OH(EDTA)$	19.90	-
$Fe^{3+}(OH)_2(EDTA)$	9.85	-
Mn(EDTA)	15.60	-
MnH(EDTA)	19.10	-
Mg(EDTA)	10.57	-
MgH(EDTA)	14.97	-
Ca(EDTA)	12.42	-

Specia chimică	$\log K_r^0$	ΔH_r^0 **, kJ/mol**
CaH(EDTA)	15.90	-
Sr(EDTA)	10.4357	-
SrH(EDTA)	14.7946	-
Ba(EDTA)	7.72	-
Na(EDTA)	2.70	-
K(EDTA)	1.70	-

POTENȚIALUL STANDARD DE ELECTROD E^0 FAȚĂ DE ELECTRODUL STANDARD DE HIDROGEN LA 25 °C

Elementul	Semireacția	E^o/V
Ag	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag\downarrow$	0.80
	$AgBr\downarrow + e \leftrightarrow Ag\downarrow + Br^-$	0.07
	$AgCl\downarrow + e \leftrightarrow Ag\downarrow + Cl^-$	0.22
	$AgI\downarrow + e \leftrightarrow Ag\downarrow + I^-$	-0.15
	$Ag_2O + 2H_2O \leftrightarrow 2Ag + 2OH^-$	0.34
As	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow HAsO_2 + 2\,H_2O$	0.56
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow AsO_2^- + 4OH^-$	-0.72
Bi	$BiCl_4^- + 3e \leftrightarrow Bi + 4Cl^-$	0.16
Br^-	$Br_2 + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	1.09
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \leftrightarrow Br_2 + 6H_2O$	1.52
	$2BrO_3^- + 6H_2O + 10e \leftrightarrow Br_2 + 12OH^-$	0.50
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \leftrightarrow Br^- + 3H_2O$	1.45
	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \leftrightarrow Br^- + 6OH^-$	0.61
C	$C_6H_4O_2$ *(chinona)* $+ 2H^+ + 2e \leftrightarrow$ $C_6H_4(OH)_2$ *(hidrochinona)*	0.70
	$HCOOH + 2H^+ + 2e \leftrightarrow HCHO + H_2O$	-0.01
	$HCOO^- + 2H_2O + 2e \leftrightarrow HCHO + 3OH^-$	-1.07
	$CO_2\uparrow + 2H^+ \leftrightarrow CO\uparrow + H_2O$	-0.12
Ce	$CeCl_6^{2-} + e \leftrightarrow Ce^{3+} + 6Cl^-$	1.28
	$CeCl_4^{2-} + e \leftrightarrow Ce^{3+} + 6ClO_4^-$	1.70
	$Ce(SO_4)_3^{2-} + e \leftrightarrow Ce^{3+} + 3SO_4^{2-}$	1.44
Cl	$Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	1.36
	$ClO_3^- + 6H^+ + 16e \leftrightarrow Cl^- + 3H_2O$	1.45

Elementul	Semireacția	E°/V
	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e \leftrightarrow Cl_2 + 6H_2O$	1.47
	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e \leftrightarrow Cl^- + 6OH^-$	0.63
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \leftrightarrow Cl^- + 4H_2O$	1.38
	$ClO_4^- + 4H_2O + 8e \leftrightarrow Cl^- + 8OH^-$	0.56
Cr	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	0.41
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
	$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O + 3e \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH$	-0.13
Cu	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu\downarrow$	0.35
	$Cu^{+} + 2e \leftrightarrow Cu\downarrow$	0.53
	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu^{+}$	0.16
	$Cu^{2+} + I^- + e \leftrightarrow CuI\downarrow$	0.86
	$Cu(NH_3)_4^{2+} + e \leftrightarrow Cu(NH_3)_2^{+} + 2NH_3$	-0.01
Fe	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	0.77
	$Fe(CN)_6^{3-} + e \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
	$Fe_3O_4 + 2e \leftrightarrow 3Fe^{2+} + 4H_2O$	1.21
H	$2H^{+} + 2e \leftrightarrow H_2\uparrow$	0.00
	$H_2O_2 + 2H^{+} \leftrightarrow 2H_2O$	1.77
	$HO_2^- + H_2O + 2e \leftrightarrow 3OH^-$	0.88
Hg	$2Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg_2^{2+}$	0.91
	$Hg_2^{2+} + 2e \leftrightarrow 2Hg\downarrow$	0.79
	$HgCl_{2-} + 2e \leftrightarrow 2Hg\downarrow + 2Cl^-$	0.27
I	$I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$	0.54

Elementul	Semireacția	E^o/V
	$I_3 + 2e \leftrightarrow 3I^-$	0.55
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \leftrightarrow I_2 + 6H_2O$	1.19
	$IO_3^- + 6H^+ + 6e \leftrightarrow I^- + 3H_2O$	1.08
Mn	$MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
	$MnO_4^- + 2H_2O + 2e \leftrightarrow MnO_2 \downarrow + 4OH^-$	0.60
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
N	$HNO_2 + H^+ + e \leftrightarrow NO \uparrow + H_2O$	0.98
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow NO + 2H_2O$	0.96
O	$O_2\uparrow + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	1.23
	$O_2\uparrow + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-$	0.40
	$O_2\uparrow + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O_2$	0.68
	$O_2 \uparrow + H_2O + 2e \leftrightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.08
Pb	$PbO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46
	$PbO_2 \downarrow + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \leftrightarrow PbSO_4 +$	1.69
S	$S\downarrow + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2S\downarrow$	0.14
	$S_4O_6^{2-} + 2e \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}$	0.09
	$S_2O_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	2.0
Sn	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	-0.14
	$Sn(OH)_6^{2-} + 2e \leftrightarrow HSnO_2^- + 3OH^- + H$	-0.93
Ti	$TiO_2 + e \leftrightarrow Ti^{3+} + H_2O$	0.10
Tl	$Tl^{3+} + 2e \leftrightarrow Tl^+$	1.28
V	$VO^{2+} + e \leftrightarrow VO^+$	-0.044
	$VO_4^{3-} + 6H^+ + 2e \leftrightarrow VO^+ + 3H_2O$	1.26

Elementul	Semireacția	E^o/V
	$H_2VO_4^- + 4H^+ + e \leftrightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	1.31
Zn	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn\downarrow$	-0.7628
	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow Zn\downarrow + 4OH^-$	-1.216
	$ZnO^{2+} + 2H^+ + 4e \leftrightarrow Zn\downarrow + H_2O$	-1.57

VARIAŢIA ENERGIEI GIBBS STANDARD DE FORMARE A IONILOR METALELOR, HIDROXOCOMPLECŞILOR, OXIZILOR ŞI HIDROXIZILOR LA 298.15 K

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
Ac	Ac^{3+}	-684.5
	Ac_2O_3	-1958.1
Ag	Ag^+	77.13
	$AgOH$	-68.78
	$Ag(OH)_2^-$	-214.7
	AgO^+	225.5
	AgO^-	-22.97
	Ag^{2+}	268.2
	$AgO_{(s)}$	14.49
	$Ag_2O_{2(s)}$	-36.82
	$AgO_{2(s)}$	-10.98
	$Ag_2O_{3(s)}$	87.03
	$AgOH_{(s)}$	-124.8
	$Ag_2O_{(s)}$	-11.26
Al	Al^{3+}	-489.5
	$AlOH^{2+}$	-698.3
	$Al(OH)_2^+$	-914.2
	$Al(OH)_3$	-1115.4
	$Al(OH)_4^-$	-1302.1
	$Al(OH)_5^{2-}$	-1480.0
	$Al_2(OH)_2^{4+}$	-1410.11
	$Al_3(OH)_4^{5+}$	-2339.0
	$Al_8(OH)_{20}^{4+}$	-8270.9
	AlO_2^-	-832.1
	$H_2AlO_3^-$	-1067.8
	$Al_2O_{3(s)}$	-1582.3
	$Al_2O_3 \cdot H_2O_{(s)}$	-1821.46
	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O_{(s)}$	-2313.4
	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O_{(s)}$	-2288.6

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$AlOOH_{(s)}$	-908.4
	$Al(OH)_{3(s)}$	-1156.9
Am	Am^{3+}	-655.6
	Am^{4+}	-438.5
	AmO_2^+	-813.8
	AmO_2^{2+}	-648.5
	$Am_2O_{3(s)}$	-1673.6
	$Am(OH)_{3(s)}$	-1255.2
	$AmO_{2(s)}$	-962.3
	$Am(OH)_{4(s)}$	-1451.9
	$Am_2O_{5(s)}$	-1888.2
As	AsO^+	-163.8
	AsO_2^-	-350.2
	AsO_4^{3-}	-648.9
	$HAsO_4^{2-}$	-715.6
	$H_2AsO_4^-$	-755.6
	H_3AsO_4	-768.2
	$HAsO_2$	-402.7
	$H_2AsO_3^-$	-587.4
	$As(OH)_3$	-639.7
	$As(OH)_4^-$	-886.3
	$AsH_{3(g)}$	68.9
	$As_2O_{3(s)}$	-588.3
	$As_4O_{6(s)}$	-1178.5
	$As_2O_{5(s)}$	-783.8
Au	Au^{3+}	433.5
	Au^+	163.2
	$AuOH^{2+}$	147.7
	$Au(OH)_2^+$	-86.67
	$Au(OH)_{3(s)}$	-318.2
	$Au(OH)_4^-$	-488.3

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$Au(OH)_5^{2-}$	-649.3
	$Au(OH)_6^{3-}$	-793.6
	AuO_3^{3-}	-24.27
	$HAuO_3^{2-}$	-115.5
	$H_2AuO_3^-$	-191.6
	$Au_2O_{3(s)}$	78.66
	$Au(OH)_{3(s)}$	-349.8
Ba	Ba^{2+}	-546.8
	$BaOH^+$	-707.2
	$BaO_{(s)}$	-552.3
	$Ba(OH)_{2(s)}$	-853.5
	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O_{(s)}$	-2789.9
	$BaO_{2(s)}$	-564.8
	$BaO_2 \cdot H_2O_{(s)}$	-815.9
	$BaH_{2(s)}$	-132.2
Be	Be^{2+}	-375.7
	$BeOH^+$	-586.1
	$Be(OH)_2$	-776.2
	$Be(OH)_3^-$	-958.6
	$Be(OH)_4^{2-}$	-1114.9
	Be_2OH^{3+}	-966.0
	$Be_3(OH)_3^{3+}$	-1787.9
	$Be_6(OH)_8^{4+}$	-3996.8
	BeO_2^{2-}	-649.8
	Be_2O^{2+}	-912.1
	$Be_2O_3^{2-}$	-1246.8
	$BeO_{(s)}$	-569.5
	$Be(OH)_{2(s,\alpha)}$	-816.5
	$Be(OH)_{2(s,\beta)}$	-818.6
	$Be(OH)_{2(precipitat)}$	-813.0
Bi	Bi^{3+}	91.80

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$BiOH^{2+}$	-138.6
	$Bi(OH)_2^+$	-359.2
	$Bi(OH)_3$	-568.7
	$Bi(OH)_4^-$	-732.0
	BiO^+	-144.5
	$Bi_6(OH)_{12}^{6+}$	-2351.0
	$Bi_6O_6^{6+}$	-923.0
	$Bi_6O_6(OH)_3^{3+}$	-1588.2
	$Bi_9(OH)_{20}^{7+}$	-3981.1
	$Bi_9(OH)_{21}^{6+}$	-4199.9
	$Bi_9(OH)_{22}^{5+}$	-4422.1
	$BiH_{3(g)}$	231.6
	$BiO_{(s)}$	-179.9
	$Bi_2O_{3(s)}$	-497.3
	$Bi(OH)_{3(s)}$	-582.8
	$BiOOH_{(s)}$	-369.9
	$Bi_4O_{7(s)}$	-964.0
	$Bi_2O_{4(s)}$	-456.1
Bk	Bk^{2+}	-364.0
	Bk^{3+}	-692.4
	Bk^{4+}	-535.5
	$BkO_{2(s)}$	86.19
Ca	Ca^{2+}	-552.7
	$CaOH^+$	-716.6
	$CaO_{(s)}$	-603.7
	$Ca(OH)_{2(s)}$	-898.6
	$CaO_{2(s)}$	-598.3
	$CaH_{2(s)}$	-136.4
Cd	Cd^{2+}	-77.66
	$CdOH^+$	-257.3
	$Cd(OH)_2$	-453.9
	$Cd(OH)_3^-$	-597.3

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$Cd(OH)_4^{2-}$	-756.1
	$Cd(OH)_5^{3-}$	-908.5
	$Cd(OH)_6^{4-}$	-1060.7
	Cd_2^{2+}	-38.60
	$CdO_{(s)}$	-229.3
	$Cd(OH)_{2(s)}$	-473.7
	Cd_2OH^{3+}	-339.0
	$Cd_4(OH)_4^{4+}$	-1072.1
Ce	Ce^{3+}	-675.4
	$CeOH^{2+}$	-866.4
	$Ce(OH)_2^{+}$	-1056.8
	$Ce(OH)_3$	-1238.7
	$Ce(OH)_4^{-}$	-1407.4
	$Ce_2(OH)_2^{4+}$	-1736.7
	$Ce_3(OH)_5^{4+}$	-3021.0
	Ce^{4+}	-506.7
	$CeOH^{3+}$	-750.2
	$Ce(OH)_2^{2+}$	-982.9
	$Ce_2(OH)_2^{6+}$	-1508.4
	$Ce_2(OH)_3^{5+}$	-1748.5
	$Ce_2(OH)_4^{4+}$	-1982.3
	$Ce_6(OH)_{12}^{12+}$	-5974.9
	$CeO_{2(s)}$	-1025.1
	$Ce_2O_{3(s)}$	-1698.3
	$Ce(OH)_{3(s)}$	-1268.6
Cf	Cf^{3+}	-596.2
	Cf^{2+}	-412.1
	Cf^{4+}	-278.2
Cm	Cm^{3+}	-767.8

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	Cm^{2+}	-286.6
	Cm^{4+}	-468.6
Co	Co^{2+}	-53.64
	$CoOH^{+}$	-236.5
	$Co(OH)_2$	-421.5
	$Co(OH)_3^-$	-586.2
	$Co(OH)_4^{2-}$	-738.9
	Co_2OH^{3+}	-280.6
	$Co_4(OH)_4^{4+}$	-989.2
	Co^{3+}	129.7
	$CoO_{(s)}$	-215.1
	$Co(OH)_{2(s)}$	-457.3
	$Co(OH)_{3(s)}$	-596.4
	$Co_3O_{4(s)}$	-786.6
Cr	Cr^{2+}	-183.3
	Cr^{3+}	-223.1
	$CrOH^{2+}$	-437.5
	$Cr(OH)_2^+$	642.2
	$Cr(OH)_4^-$	-1015.6
	$Cr_2(OH)_2^{4+}$	-891.7
	$Cr_3(OH)_4^{5+}$	-1571.6
	CrO_4^{2-}	-729.4
	$HCrO_4^-$	-766.6
	$Cr_2O_7^{2-}$	-1304.6
	CrO_2^-	-523.0
	$Cr(OH)_{2(s)}$	-576.1
	$Cr(OH)_{3(s)}$	-846.8
	$Cr_2O_{3(s)}$	-1059.4
	$CrO_{2(s)}$	-528.0
	$CrO_{3(s)}$	-505.0
Cs	Cs^{+}	-291.6

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$Cs_2O_{(s)}$	-274.5
	$Cs_2O_{2(s)}$	-327.2
	$Cs_2O_{3(s)}$	-360.2
	$Cs_2O_{4(s)}$	-387.0
	$CsOH$	-439.3
	$CsOH_{(s)}$	-355.2
Cu	Cu^+	50.0
	Cu^{2+}	65.56
	$CuOH^+$	-126.2
	$Cu(OH)_2$	-316.0
	$Cu(OH)_3^-$	-493.3
	$Cu(OH)_4^{2-}$	-657.1
	$Cu_2(OH)_2^{2+}$	-284.2
	$HCuO_2^-$	-257.0
	CuO_2^{2-}	-182.0
	$Cu_2O_{(s)}$	-150.5
	$CuO_{(s)}$	-129.4
	$Cu(OH)_{2(s)}$	-359.4
Dy	Dy^{3+}	-660.9
	$DyOH^{2+}$	-852.5
	$Dy(OH)_2^+$	-1042.9
	$Dy(OH)_3$	-1231.6
	$Dy(OH)_4^-$	-1410.1
	$Dy_2O_{3(s)}$	-1773.7
	$Dy(OH)_{3(s)}$	-1277.8
Er	Er^{3+}	-670.9
	$ErOH^{2+}$	-861.1
	$Er(OH)_2^+$	-1052.6
	$Er(OH)_3$	-1242.4
	$Er(OH)_4^-$	-1431.7
	$Er_2(OH)_2^{4+}$	-1738.4

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$Er_3(OH)_5^{4+}$	-3006.1
	$Er_2O_{3(s)}$	-1808.2
	$Er(OH)_{3(s)}$	-1290.8
Es	Es^{3+}	-566.9
	Es^{2+}	-412.1
	Es^{4+}	-115.2
Eu	Eu^{3+}	-577.8
	$EuOH^{2+}$	-770.5
	$Eu(OH)_2$	-959.8
	$Eu(OH)_3$	-1146.8
	$Eu(OH)_4$	-1315.6
	Eu^{2+}	-535.6
	$Eu(OH)_{3(s)}$	-1177.0
	$Eu_2O_{3(s)}$	-1534.3
Fe	Fe^{2+}	-78.91
	$FeOH^{+}$	-261.9
	$Fe(OH)_2$	-435.8
	$Fe(OH)_3$	-613.7
	$Fe(OH)_4^{2-}$	-765.3
	Fe^{3+}	-4.52
	$FeOH^{2+}$	-229.2
	$Fe(OH)_2^{+}$	-446.5
	$Fe(OH)_3$	-641.3
	$Fe(OH)_4^{-}$	-829.9
	$Fe_2(OH)_2^{4+}$	-466.6
	$Fe_3(OH)_4^{5+}$	-926.4
	$FeO_{(s)}$	-244.3
	$Fe(OH)_{2(s)}$	-479.7
	$Fe_2O_{3(s,\alpha)}$	-742.0
	$Fe_2O_{3(s,\beta)}$	-1013.8
	$Fe_2O_{3(s,\gamma)}$	-709.1
	$Fe(OH)_{3(s)}$	-699.7
	$FeOOH_{(s,\alpha)}$	-489.7
	$FeOOH_{(s,\beta)}$	-457.2

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$FeOOH_{(s,\gamma)}$	-472.6
Fm	Fm^{3+}	-587.9
	Fm^{2+}	-462.3
	Fm^{4+}	-85.77
Ga	Ga^{2+}	-87.86
	Ga^{3+}	-161.9
	$GaOH^{2+}$	-384.3
	$Ga(OH)_2^+$	-602.7
	$Ga(OH)_3$	-814.8
	$Ga(OH)_4^-$	-1013.8
	$Ga_2O_{2(s)}$	-314.6
	$Ga_2O_{3(s)}$	-998.2
	$Ga_2O(g)$	-115.3
	GaO_3^{2-}	-619.2
	$HGaO_3^{2-}$	-686.2
	$H_2GaO_3^-$	-744.8
	$Ga_2O_{(s)}$	-314.6
	$Ga(OH)_{3(s)}$	-832.6
Gd	Gd^{3+}	-659.4
	$GdOH^{2+}$	-850.9
	$Gd(OH)_3^+$	-1040.2
	$Gd(OH)_3$	-1227.2
	$Gd(OH)_4^-$	-1405.7
	$GdO_{1.5(monocl.)}$	-864.8
	$Gd_2O_{3(s)}$	-1729.5
	$Gd(OH)_{3(s)}$	-1288.7
Ge	$GeH_{4(g)}$	113.2
	H_2GeO_3	-761.5
	$HGeO_3$	-711.3
	$GeO_{(s)}$	-209.2
	$GeO_{2(s)}$	-500.8
Hf	Hf^{4+}	-656.1
	$HfOH^{3+}$	-891.8

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$Hf(OH)_2^{2+}$	-1116.7
	$Hf(OH)_3^{+}$	-1333.3
	$Hf(OH)_4$	-1543.7
	$Hf(OH)_5^{-}$	-1743.8
	$HfO_{2(s)}$	-1088.3
	$Hf(OH)_{4(s)}$	-1361.9
	$HfO_{(s)}$	-1356.9
Hg	Hg_2^{2+}	153.6
	Hg^{2+}	164.7
	$HgOH^{+}$	-53.16
	$Hg(OH)_2$	-274.59
	$Hg(OH)_3^{-}$	-426.62
	Hg_2OH^{3+}	111.1
	$Hg_3(OH)_3^{3+}$	-181.0
	$HHgO_2^{-}$	-190.04
	$HgO_{(s,\ roșu)}$	-58.67
	$HgO_{(s,\ galben)}$	-58.37
	$Hg(OH)_{2(s)}$	-295.4
	$Hg_2O_{(s)}$	-54.39
Ho	Ho^{3+}	-685.9
	$Ho_2O_{3(s)}$	-1791.6
	$Ho(OH)_{3(s)}$	-1272.3
In	In^{+}	-18.28
	In^{2+}	-53.51
	In^{3+}	-98.41
	$InOH^{2+}$	-312.8
	$In(OH)_2^{+}$	-528.3
	$In(OH)_3$	-739.4
	$In(OH)_4^{-}$	-921.41
	$In_3(OH)_4^{5+}$	-1211.0
	$In(OH)_{3(s)}$	-760.0

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$In_2O_{3(s)}$	-831.9
Ir	Ir^{3+}	289.5
	$IrO_{2(s)}$	-112.5
	$Ir_2O_{3(s)}$	-175.7
K	K^+	-282.5
	$K_2O_{(s)}$	-193.3
	$K_2O_{2(s)}$	-418.8
	$KOH_{(s)}$	-374.5
	KOH	-439.6
La	La^{3+}	-682.9
	$LaOH^{2+}$	-871.6
	$La(OH)_2^+$	-1059.2
	$La(OH)_3$	-1246.8
	$La(OH)_4^-$	-1421.2
	$La_5(OH)_9^{6+}$	-5143.1
	$La(OH)_{3(s)}$	-1286.2
	$La_2O_{3(s,\ hex.)}$	-1705.4
Li	Li^+	-292.3
	$Li_2O_{(s)}$	-560.2
	$Li_2O_{2(s)}$	-564.8
	$LiOH_{(s)}$	-443.1
	$LiOH$	-451.1
	$LiOH{\cdot}H_2O_{(s)}$	-683.2
Lr	Lr^{3+}	-836.8
	Lr^{4+}	33.47
Lu	Lu^{3+}	-652.7
	$Lu_2O_{3(s)}$	-1789.1
	$Lu(OH)_{3(s)}$	-1259.4
Md	Md^{3+}	-629.7
	Md^{2+}	-615.0
	Md^{4+}	-77.4
Mg	Mg^{2+}	-457.3
	$MgOH^+$	-629.2
	$Mg_4(OH)_4^{4+}$	-2551.5

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$MgO_{(s)}$	-568.9
	$Mg(OH)_{2(s)}$	-833.66
Mn	Mn^{2+}	-231.0
	$MnOH^{+}$	-407.8
	$Mn(OH)_2$	-578.7
	$Mn(OH)_3^-$	-751.48
	$Mn(OH)_4^{2-}$	-904.2
	$Mn_2(OH)_3^+$	-1027.0
	Mn^{3+}	-82.01
	Mn^{4+}	124.07
	MnO_4^-	-449.4
	MnO_4^{2-}	-503.8
	MnO_4^{3-}	-532.7
	MnO	-363.0
	$Mn(OH)_{2(s)}$	-616.7
	$Mn_2O_{3(s)}$	-878.0
	$Mn(OH)_{3(s)}$	-857.3
	$MnO_{2(s)}$	-465.7
	$Mn_3O_{4(s,\ \alpha)}$	-1279.7
Mo	Mo^{3+}	-57.74
	MoO_4^{2-}	-838.9
	$HMoO_4^-$	-861.1
	H_2MoO_4	-881.7
	$Mo_7O_{24}^{6-}$	-5252.9
	$Mo_7O_{23}(OH)^{5-}$	-5278.0
	$Mo_7O_{22}(OH)_2^{4-}$	-5298.2
	$Mo_7O_{21}(OH)_3^{3-}$	-5312.7
	$Mo_{19}O_{59}^{4-}$	-13026.4
	MoO_4	-644.3
	$MoO_{2(s)}$	-533.2

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$MoO_{3(s)}$	-688.2
	$MoO_3 \cdot H_2O_{(s)}$	-949.8
Na	Na^+	-262.1
	$NaO_{2(s)}$	-194.5
	$Na_2O_{(s)}$	-376.6
	$Na_2O_{2(s)}$	-430.1
	$NaOH_{(s)}$	-376.9
	$NaOH$	-419.2
	$NaOH \cdot H_2O_{(s)}$	-623.4
Nb	Nb^{3+}	-318.0
	$NbO_{(s)}$	-388.0
	$NbO_{2(s)}$	-751.9
	$Nb_2O_{4(s)}$	-1483.2
	$Nb_2O_{5(s)}$	-1764.0
Nd	Nd^{3+}	-670.1
	$NdOH^{2+}$	-861.7
	$Nd(OH)_2^+$	-1051.5
	$Nd(OH)_3$	-1242.0
	$Nd(OH)_4^-$	-1413.5
	$Nd_2(OH)_2^{4+}$	-1735.6
	$Nd_3(OH)_5^{4+}$	-3033.8
	$Nd(OH)_{3(s)}$	-1273.7
	$Nd_2O_{3(s)}$	-1720.04
Ni	Ni^{2+}	-45.6
	$NiOH^+$	-227.3
	$Ni(OH)_2$	-412.4
	$Ni(OH)_3^-$	-586.8
	$Ni(OH)_4^{2-}$	-750.9
	Ni_3OH^{3+}	-267.4
	$Ni_4(OH)_4^{4+}$	-973.0
	$NiO_{(s)}$	-211.6
	$Ni(OH)_{2(s)}$	-458.4
	$Ni(OH)_{3(s)}$	-540.0

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$NiO_{2(s)}$	-198.7
	$Ni(OH)_{4(s)}$	-1379.9
No	No^{3+}	-725.9
	No^{2+}	-864.0
	No^{4+}	-39.75
Np	Np^{3+}	-537.2
	Np^{4+}	-522.6
	NpO_2^+	-924.7
	NpO_2^{2+}	-813.8
	$NpOH^{3+}$	-751.3
	$NpO_2(OH)$	-1111.4
	$NpO_2(OH)_{(s)}$	-1135.1
	$NpO_2(OH)^+$	-1021.6
	$(NpO_2)_2(OH)_2^{2+}$	-2065.6
	$(NpO_2)_3(OH)_5^+$	-3527.8
	$NpO_2(OH)_{2(am)}$	-1250.6
Os	OsO_4	-287.0
	$HOsO_5^-$	-455.2
	H_2OsO_5	-524.2
	$OsO_{2(s)}$	-209.2
	$OsO_{4(monocl.)}$	-302.5
	$OsO_{4(s,\ galben)}$	-299.2
Pa	Pa^{3+}	-564.8
	Pa^{4+}	-655.2
	PaO_2^+	-956.9
	$PaOH^{3+}$	-897.3
	$Pa(OH)_2^{2+}$	-1129.6
	$Pa(OH)_3^+$	-1358.4
	$Pa_2O_{5(s,act.)}$	-2173.9
	$PaO_{2(s)}$	-1126.3
	$PaO_2(OH)$	-1168.5
	$PaO(OH)^{2+}$	-954.1
Pb	Pb^{2+}	-24.39

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$PbOH^+$	-217.2
	$Pb(OH)_2$	-400.6
	$Pb(OH)_3^-$	-575.4
	$Pb(OH)_4^{2-}$	-748.6
	$Pb_3(OH)_4^{2+}$	-885.8
	$Pb_4(OH)_4^{4+}$	-927.3
	$Pb_6(OH)_8^{4+}$	-1795.3
	Pb^{4+}	302.5
	$HPbO_2^-$	-338.9
	$PbO_{(s,\ galben)}$	-188.2
	$PbO_{(s,\ roşu)}$	-189.1
	$Pb(OH)_{2(s)}$	-451.2
	$PbO_{2(s)}$	-218.3
	$Pb_3O_{4(s)}$	-606.2
Pd	Pd^{2+}	190.4
	$PdO_{(s)}$	-85.29
	$Pd(OH)_{2(s)}$	-307.1
	$Pd(OH)_{4(s)}$	-498.5
	$Pd_2H_{(s)}$	-17.15
Pm	Pm^{3+}	-702.9
	$Pm_2O_{3(s)}$	-861.9
	$Pm(OH)_{3(s)}$	-1292.9
Po	Po^{2+}	125.5
	Po^{4+}	292.9
	PoO_3^{2-}	-422.6
	$Po(OH)_2^{4+}$	-472.8
	$PoO_{2(s)}$	-192.5
	$Po(OH)_{4(s)}$	-543.9
	$PoO_{3(s)}$	-138.1
Pr	Pr^{3+}	-712.5
	Pr^{4+}	-401.7
	$Pr(OH)_{3(s)}$	-1297.0

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$PrO_{2(s)}$	-920.5
	$Pr_2O_{3(s)}$	-1735.5
	$Pr_6O_{11(s)}$	-5389.8
Pt	Pt^{2+}	-229.3
	$PtO_{(s)}$	-46.02
	$Pt(OH)_{2(s)}$	-269.0
	$Pt_3O_{4(s)}$	-59.83
Pu	Pu^{3+}	-578.6
	$PuOH^{2+}$	-770.3
	Pu^{4+}	-481.6
	$PuOH^{3+}$	-715.9
	$Pu(OH)_2^{2+}$	-942.7
	$Pu(OH)_3^{+}$	-1163.0
	$Pu(OH)_4$	-1376.0
	$Pu(OH)_5^{-}$	-1582.0
	PuO_2^{+}	-850.0
	PuO_2^{2+}	-756.9
	$PuO_2(OH)^{+}$	-961.9
	$(PuO_2)_2(OH)_2^{2+}$	-1941.0
	$(PuO_2)_3(OH)_5^{+}$	-3333.0
	PuO_2OH	-1032.0
	$Pu_2O_{3(s)}$	-1594.0
	$PuO_{2(s)}$	-998.0
	$Pu(OH)_{3(s)}$	-1172.3
	$Pu(OH)_{4(s)}$	-1422.6
	$PuO_2OH_{(s)}$	-1032.2
	$PuO_2OH_{(am)}$	-1056.0
Ra	Ra^{2+}	-562.8
	$RaO_{(s)}$	-493.7
Rb	Rb^{+}	-283.5
	$Rb_2O_{(s)}$	-290.8
	$Rb_2O_{2(s)}$	-349.8
	$RbOH_{(s)}$	-364.4

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$RbOH$	-441.4
Re	Re^-	38.50
	ReO_4^-	-699.1
	$ReO_{2(s)}$	-346.7
	$ReO_{3(s)}$	-532.2
	$Re_2O_{7(s)}$	-1066.9
	$Re_2O_{8(s)}$	-1075.3
	$HReO_{4(s)}$	-656.9
Rh	Rh^{3+}	231.4
	$RhOH^{2+}$	13.54
	$RhO_{(s)}$	-66.94
	$Rh_2O_{(s)}$	-79.49
	$Rh_2O_{3(s)}$	-276.8
Sb	SbO_2^-	-345.2
	$HSbO_2$	-407.5
	SbO^+	-175.6
	SbO_2^+	-340.2
	$Sb(OH)_3$	-645.5
	$Sb(OH)_2^+$	-414.7
	$Sb(OH)_4^-$	-815.2
	$Sb(OH)_5$	-1004.4
	$Sb(OH)_6^-$	-1227.5
	$Sb_{12}(OH)_{64}^{4-}$	13132.9
	$Sb(OH)_{3(s)}$	-640.2
	$Sb_2O_{3(s)}$	-627.6
	$Sb_2O_{5(s)}$	-864.7
	$Sb_2O_{4(s)}$	-795.9
	$Sb_4O_{6(s)}$	-1246.8
	$SbH_{3(g)}$	147.6
Sc	Sc^{3+}	-583.9
	$ScOH^{2+}$	-796.6
	$Sc(OH)_2^+$	-1003.0
	$Sc(OH)_3$	-1203.7

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$Sc(OH)_4^-$	-1384.4
	$Sc_2(OH)_2^{4+}$	-1608.0
	$Sc_3(OH)_5^{4+}$	-2844.5
	$Sc(OH)_{3(s)}$	-1242.6
	$Sc_2O_{3(s)}$	-1782.4
Se	Se^{2+}	133.9
	HSe^-	48.20
	H_2Se	26.00
	SeO_3^{2-}	-369.6
	$HSeO_3^-$	-411.1
	SeO_4^{2-}	-444.5
	$HSeO_4^-$	-454.0
	H_2SeO_3	-426.2
	H_2SeO_4	-441.1
	$H_2Se_{(g)}$	19.71
	$SeO_{2(s)}$	-173.6
Sm	Sm^{2+}	-517.1
	Sm^{3+}	-661.8
	$SmOH^{2+}$	-853.9
	$Sm(OH)_2^+$	-1042.1
	$Sm(OH)_3$	-1230.8
	$Sm(OH)_4^-$	-1399.5
	$Sm_2(OH)_2^{4+}$	-1719.9
Sn	Sn^{2+}	-27.24
	$SnOH^+$	-245.1
	$Sn(OH)_2$	-461.4
	$Sn(OH)_3^-$	-644.1
	$Sn_2(OH)_2^{2+}$	-501.7
	$Sn_3(OH)_4^{2+}$	-991.4
	Sn^{4+}	2.5

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	SnO_3^{2-}	-575.1
	$HSnO_2^-$	-410.0
	$Sn(OH)_6^{2-}$	-1299.1
	$SnO_{(s)}$	-256.9
	$Sn(OH)_{2(s)}$	-491.6
	$SnO_{2(s)}$	-519.9
	$Sn(OH)_{4(s)}$	-945.6
Sr	Sr^{2+}	-563.9
	$SrOH^+$	-725.3
	$SrO_{(s)}$	-574.5
	$Sr(OH)_{2(s)}$	-870.3
	$Sr_2O_{(s)}$	-616.7
	$SrO_{2(s)}$	-581.6
	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O_{(s)}$	-2789.6
Ta	$Ta_2O_{5(s)}$	-1987.6
Tb	Tb^{3+}	-690.4
	$TbOH^{2+}$	-882.5
	$Tb(OH)_2^+$	-1071.8
	$Tb(OH)_3$	-1260.0
	$Tb(OH)_4^-$	-1440.1
	$Tb(OH)_{3(s)}$	-1279.1
	$Tb_2O_{3(s)}$	-1729.7
	$TbO_{2(s)}$	-903.7
	$Tb_4O_{7(s)}$	-3531.3
Tc	TcO_4^-	-630.2
	$TcO_{2(s)}$	-380.7
	$TcO_{3(s)}$	-460.2
	$Tc_2O_{7(s)}$	-937.6
	$HTcO_{4(s)}$	-593.3
Te	Te_2^{2-}	162.1
	Te^{2-}	220.5
	H_2Te	142.7
	$H_2Te_{(g)}$	85.16

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	TeO_3^{2-}	-391.2
	$TeO_{2(g)}$	-264.6
	HTe^-	157.7
	$H_6TeO_{6(s)}$	-702.5
	$H_2TeO_{3(s)}$	-484.1
Th	Th^{3+}	-500.8
	Th^{4+}	-719.6
	$ThOH^{3+}$	-951.9
	$Th(OH)_2^{2+}$	-1167.8
	$Th(OH)_3^{+}$	-1381.0
	$Th(OH)_4$	-1591.0
	$Th(OH)_5^{-}$	-1798.3
	$Th_2(OH)_2^{6+}$	-1878.6
	$Th_4(OH)_8^{8+}$	-4655.7
	$Th_6(OH)_{15}^{9+}$	-7666.1
	$Th(OH)_{3(s)}$	-384.5
	$Th(OH)_{4(s)}$	-1599.1
	$ThO_{2(s)}$	-1169.0
Ti	Ti^{2+}	-314.2
	Ti^{3+}	-349.8
	TiO^{2+}	-577.4
	$TiOH^{2+}$	-538.9
	$Ti_2(OH)_2^{4+}$	-1082.4
	$TiO_{(s)}$	-496.6
	$TiO_{(s,\ rutil)}$	-888.2
	$Ti_2O_{3(s,\ II)}$	-1434.1
	$Ti_2O_{5(s)}$	-2317.0
	$TiO(OH)_{2(s)}$	-1058.6
	$TiO_{2(hidrat.)}$	-821.3
Tl	Tl^+	-32.43
	Tl^{3+}	214.8
	$TlOH$	-194.3

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$TlOH^{2+}$	-19.00
	$Tl(OH)_2^+$	-250.7
	$Tl(OH)_3$	-478.1
	$Tl(OH)_4^-$	-648.5
	$TlOH_{(s)}$	-195.8
	$Tl_2O_{(s)}$	-156.1
	$Tl_2O_{3(s)}$	-321.4
	$Tl(OH)_{3(s)}$	-514.6
Tm	Tm^{3+}	-661.07
	$Tm_2O_{3(s)}$	-1794.1
	$Tm(OH)_{3(s)}$	-1265.2
Tu	Tu^{3+}	-659.4
	$Tu(OH)_{3(s)}$	-1265.2
U	U^{3+}	-480.7
	U^{4+}	-530.9
	UOH^{3+}	-764.0
	$U(OH)_2^{2+}$	-992.0
	$U(OH)_3^+$	-1214.0
	$U(OH)_4$	-1431.0
	$U(OH)_5^-$	-1642.0
	UO_2^+	-968.6
	UO_2^{2+}	-952.7
	$UO_2(OH)^+$	-1157.0
	$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	-2348.0
	$(UO_2)_3(OH)_5^+$	-3955.0
	$(UO_2)_3(OH)_7^-$	-4343.0
	$UO_2(OH)_2$	-1359.0
	$UO_{2(s)}$	-1031.8
	$UO_2(OH)_{2(s,\beta)}$	-1394.0
	$UO_3 \cdot 2H_2O_{(s)}$	-1632.0
	$UO_{3(s,\gamma)}$	-1146.0
	$U_3O_{8(s,\alpha)}$	-3370.0

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$U_4O_{9(s)}$	-4278.0
	$U(OH)_{4(s)}$	1472.8
	$U(OH)_{3(s)}$	-1101.2
	$UO_3 \cdot H_2O_{(s)}$	-1435.1
	$UO_{3(s,\ \alpha)}$	-1152.7
V	V^{2+}	-218.0
	VOH^{+}	-467.0
	V^{3+}	-242.7
	VOH^{2+}	-418.2
	$V_2(OH)_2^{4+}$	-936.5
	$V(OH)_2^{+}$	-675.5
	VO_2^{2+}	-456.06
	VO^{2+}	-447.3
	HVO_2^{+}	-652.1
	$H_2V_2O_4^{2+}$	-1330.9
	$HV_2O_5^{-}$	-1491.4
	VOH^{3+}	-454.7
	$(VO)_2V(OH)_2^{5+}$	-1601.4
	VO_2^{+}	-588.3
	HVO_4^{2-}	-977.8
	$H_2VO_4^{-}$	-1023.0
	$V_2O_7^{4-}$	-1722.2
	$HV_2O_7^{3-}$	-1778.8
	$H_2V_2O_7^{2-}$	-1824.5
	$V_4O_{13}^{6-}$	-3330.1
	$HV_4O_{13}^{5-}$	-3381.5
	$V_4O_{12}^{4-}$	-3200.2
	$V_5O_{15}^{5-}$	-3999.5

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$V_{10}O_{28}^{6-}$	-7680.9
	$HV_{10}O_{28}^{5-}$	-7715.1
	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	-7736.5
	$H_3V_{10}O_{28}^{3-}$	-7745.8
	$V(OH)_4^+$	-1071.1
	$HV_6O_{17}^{3-}$	-4736.3
	$H_2V_6O_{17}^{2-}$	-4748.8
	VO_3^-	-783.7
	VO_4^-	-853.12
	$VO_{(s)}$	-402.6
	$V_2O_{2(s)}$	-782.4
	$V_3O_{3(s)}$	-1139.0
	$V_2O_{4(s)}$	-1316.1
	$V_2O_{5(s)}$	-1421.2
	$VO(OH)_{2(s)}$	-888.7
	$V_6O_{13(s)}$	-4102.4
W	WO_4^-	-931.4
	HWO_4^-	-940.5
	H_2WO_4	-966.7
	$W_6O_{20}(OH)^{5-}$	-5119.3
	$W_{12}O_{41}^{10-}$	10013.1
	$W_{12}O_{39}^{6-}$	-9666.9
	$WO_{2(s)}$	-533.9
	$WO_{3(s,\ \alpha)}$	-764.1
	$H_2WO_{4(s)}$	-1036.4
	$W_2O_{5(s)}$	-1284.1
	$W_4O_{11(s)}$	2820.0
	$WO_3 \cdot H_2O_{(s)}$	-1035.5
Y	Y^{3+}	-533.5

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	YOH^{2+}	-724.5
	$Y(OH)_2^+$	-914.3
	$Y(OH)_3$	-1102.5
	$Y(OH)_4^-$	-1271.2
	$Y_2(OH)_2^{4+}$	-1460.2
	$Y_3(OH)_5^{4+}$	-2606.3
	$Y(OH)_{3(s)}$	-1298.3
	$Y_2O_{3(s)}$	-1816.9
Yb	Yb^{2+}	-510.45
	Yb^{3+}	-688.7
	$YbOH^{2+}$	-881.98
	$Yb(OH)_2^+$	-1073.3
	$Yb(OH)_3$	-1262.8
	$Yb(OH)_4^-$	-1443.0
	$Yb(OH)_{3(s)}$	-1262.3
	$Yb_2O_{3(s)}$	-1726.7
Zn	Zn^{2+}	-147.16
	$ZnOH^+$	-333.2
	$Zn(OH)_2$	-525.1
	$Zn_2(OH)_6^{2-}$	-1387.97
	$Zn(OH)_3^-$	-696.7
	$Zn(OH)_4^{2-}$	-860.5
	ZnO_2^{2-}	-389.2
	$ZnO_{(s)}$	-320.7
	$Zn(OH)_{2(s,\ romb.)}$	-554.6
Zr	Zr^{4+}	-521.7
	$ZrOH^{3+}$	-828.8
	$Zr(OH)_2^{2+}$	-1055.7
	$Zr(OH)_3^+$	-1274.6
	$Zr(OH)_4$	-1483.3

Elementul	Specia	$\Delta G_f^0, kJ/mol$
	$Zr(OH)_5^-$	-1684.5
	$Zr(OH)_6^{2-}$	-1875.5
	$Zr_3(OH)_4^{8+}$	-2510.6
	$Zr_3(OH)_5^{7+}$	-2772.4
	$Zr_4(OH)_8^{8+}$	-4018.9
	$ZrO_{2(s)}$	-1039.7
	$Zr(OH)_{4(s)}$	-1487.9
	$ZrO(OH)_{2(s)}$	-1305.4

REPREZENTAREA GRAFICĂ A CALCULELOR FUNCȚIILOR TERMODINAMICE ALE SISTEMELOR ANALIZATE ÎN CAPITOLUL II, PARAGRAFUL 3

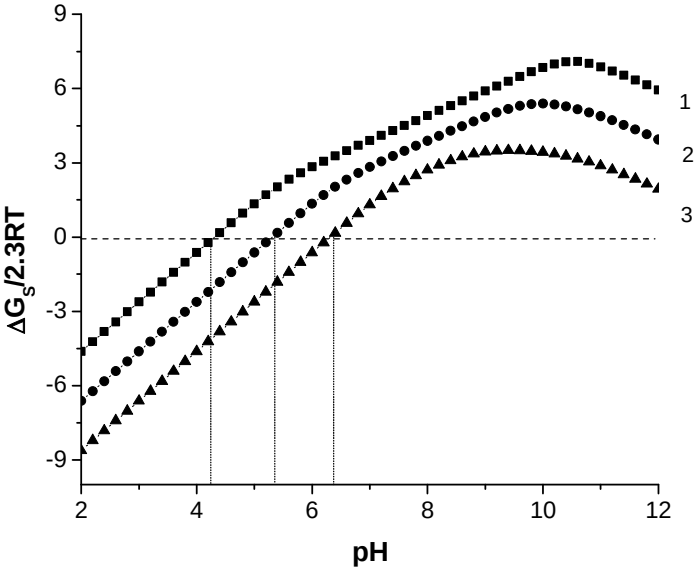

Fig. 1A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „*Cu(OH)₂ – soluție saturată*”. $C^0_{Cu^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) 1·10^{-1}; 2) 1·10^{-3}; 3) 1·10^{-5}.

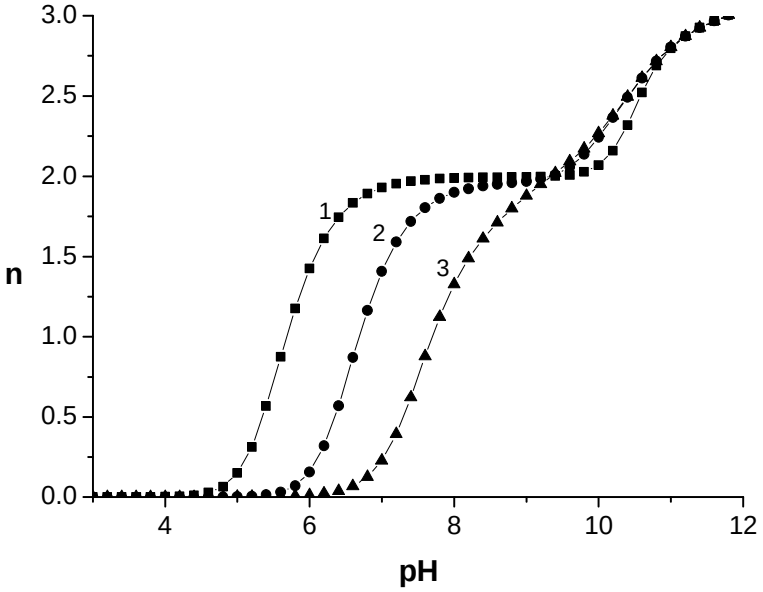

Fig. 2A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „$Cu^{2+} – H_2O$”. $C^0_{Cu^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) 1·10^{-1}; 2) 1·10^{-3}; 3) 1·10^{-5}.

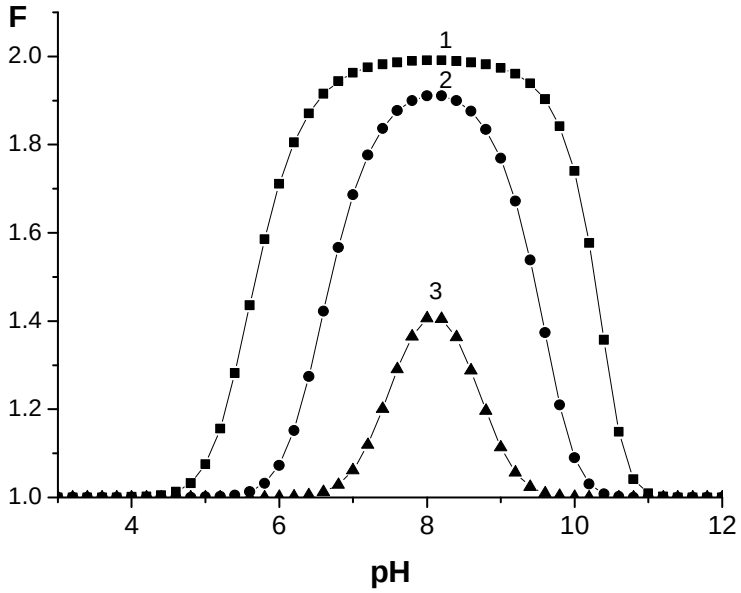

Fig. 3A. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul „$Cu^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Cu^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$.

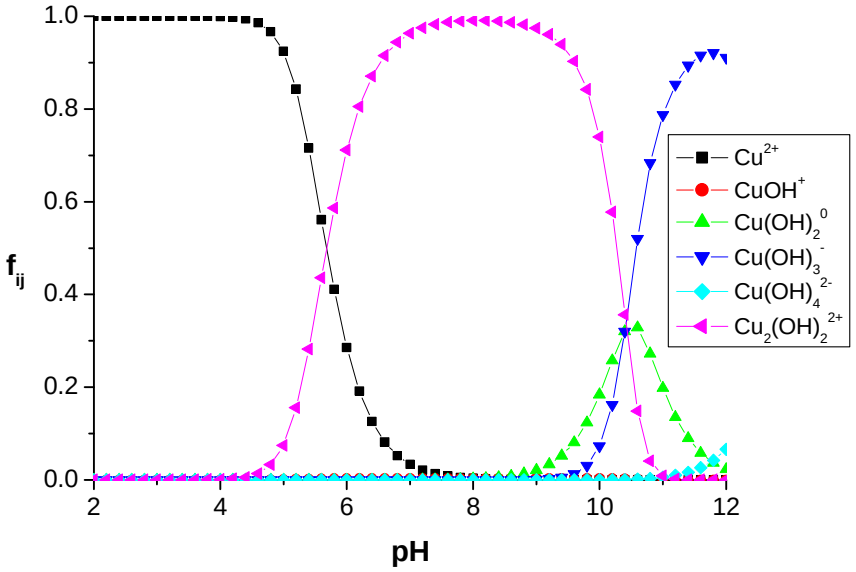

Fig. 4A. Curbele de distribuție în sistemul „$Cu^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Cu^{2+}} = 1\cdot10^{-1}$ mol L^{-1}.

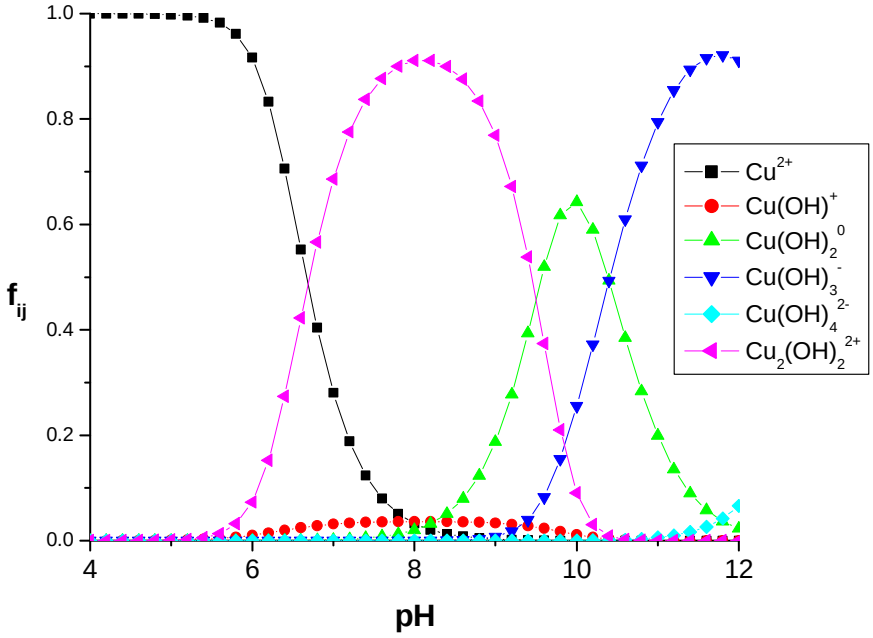

Fig. 5A. Curbele de distribuție în sistemul „$Cu^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Cu^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}.

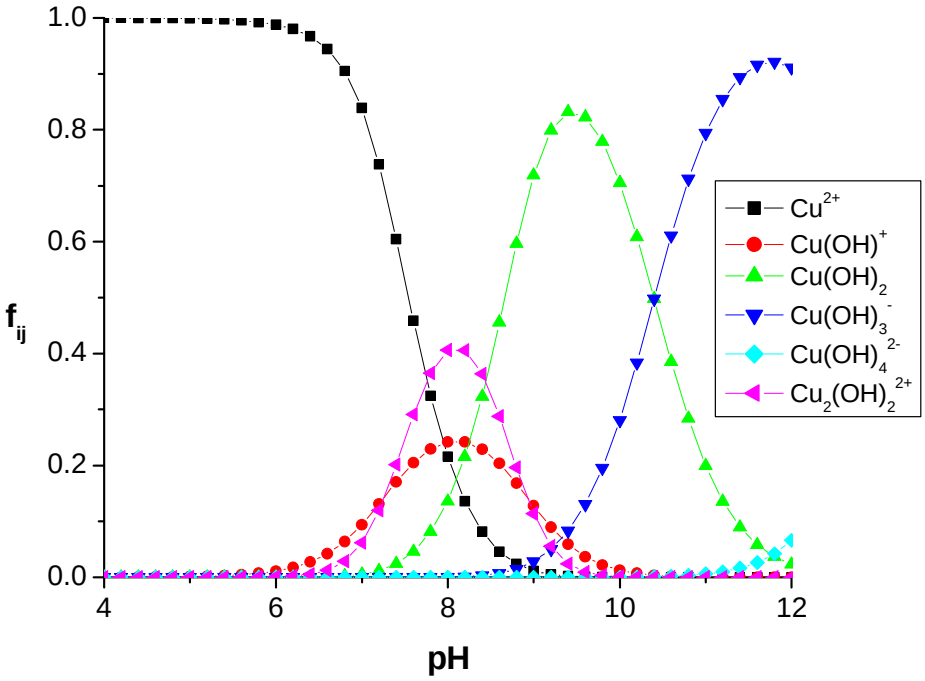

Fig. 6A. Curbele de distribuție în sistemul „$Cu^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Cu^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}.

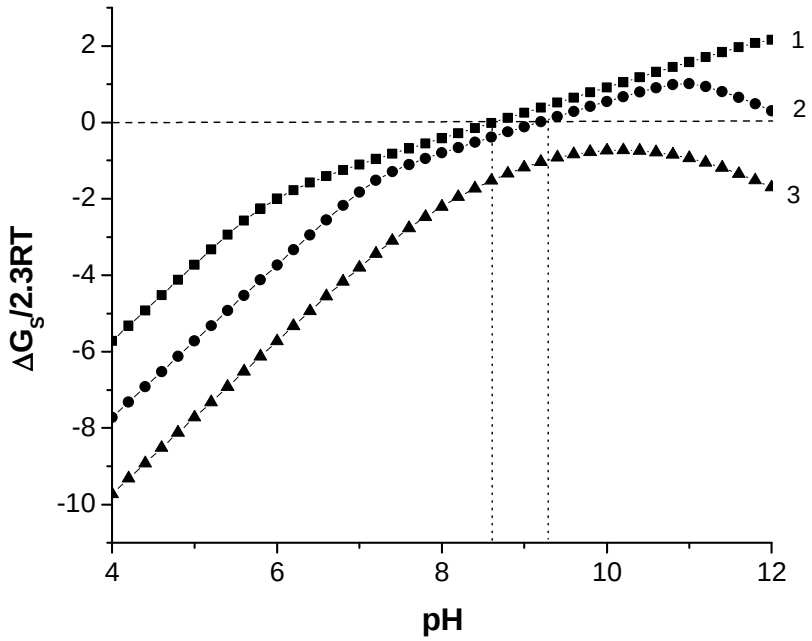

Fig. 7A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „*Pb(OH)$_2$ – soluție saturată*”. $C^0_{Pb^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) 1·10^{-1}; 2) 1·10^{-3}; 3) 1·10^{-5}.

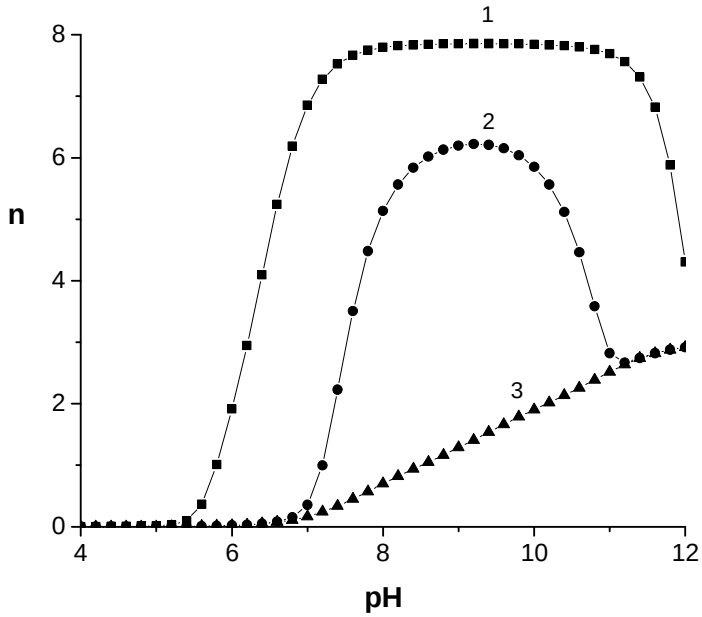

Fig. 8A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „*Pb^{2+} – H$_2$O*”. $C^0_{Pb^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) 1·10^{-1}; 2) 1·10^{-3}; 3) 1·10^{-5}.

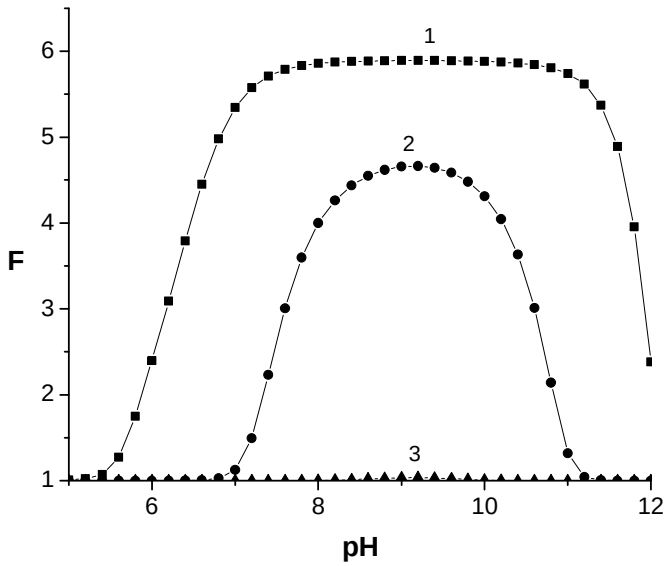

Fig. 9A. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul „$Pb^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Pb^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$.

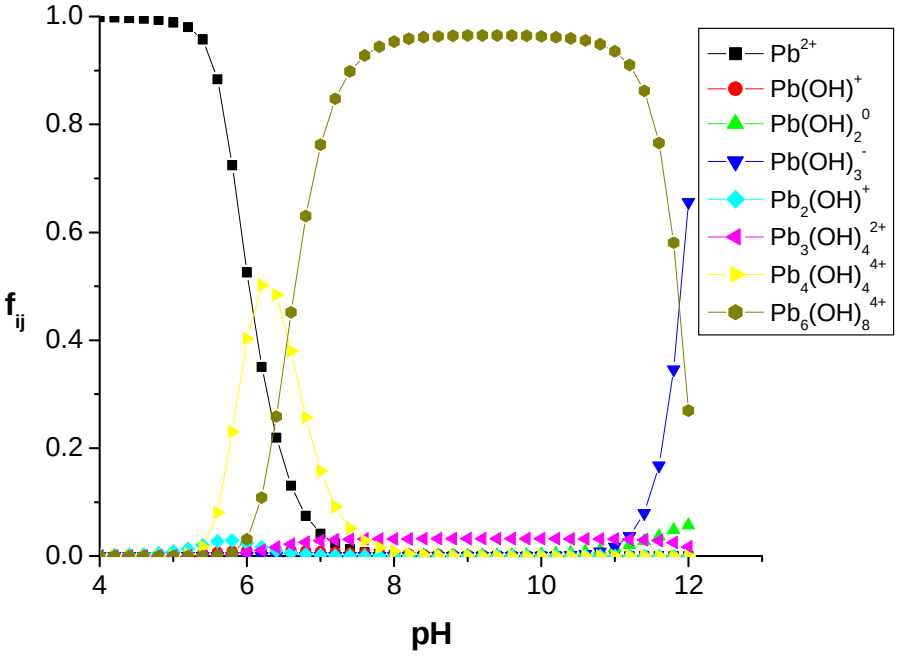

Fig. 10A. Curbele de distribuție în sistemul „$Pb^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Pb^{2+}} = 1\cdot10^{-1}$ mol L^{-1}.

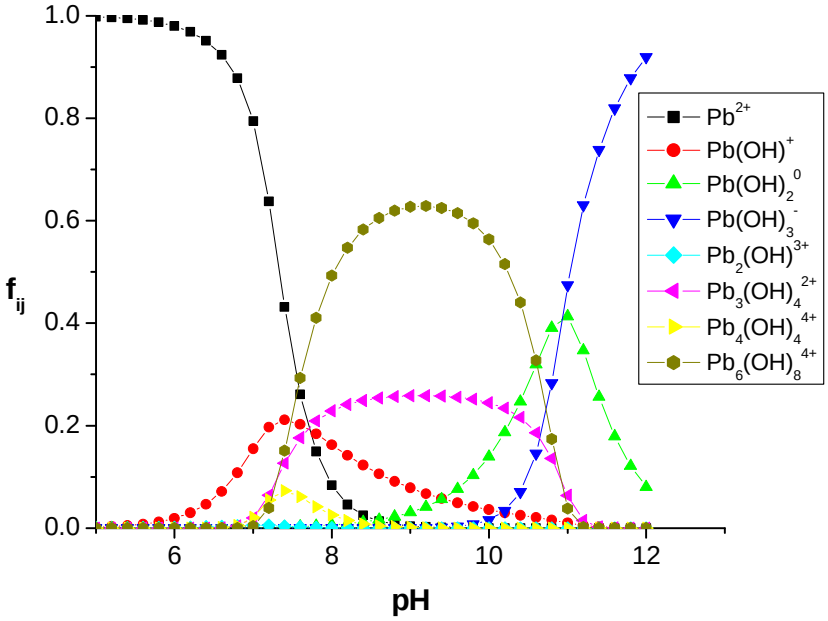

Fig. 11A. Curbele de distribuție în sistemul „$Pb^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Pb^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}.

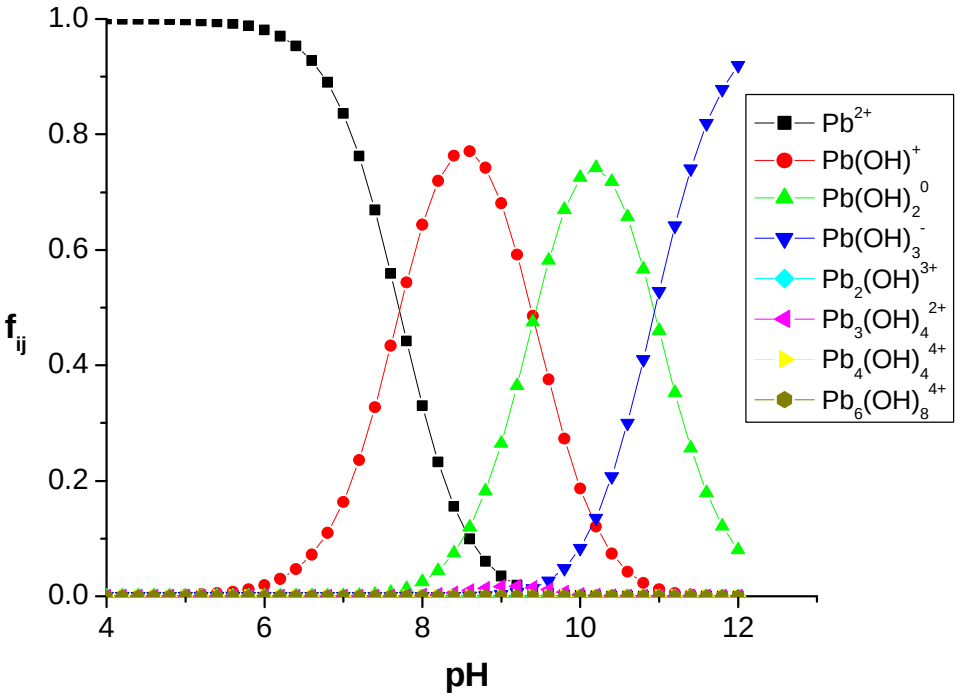

Fig. 12A. Curbele de distribuție în sistemul „$Pb^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Pb^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}.

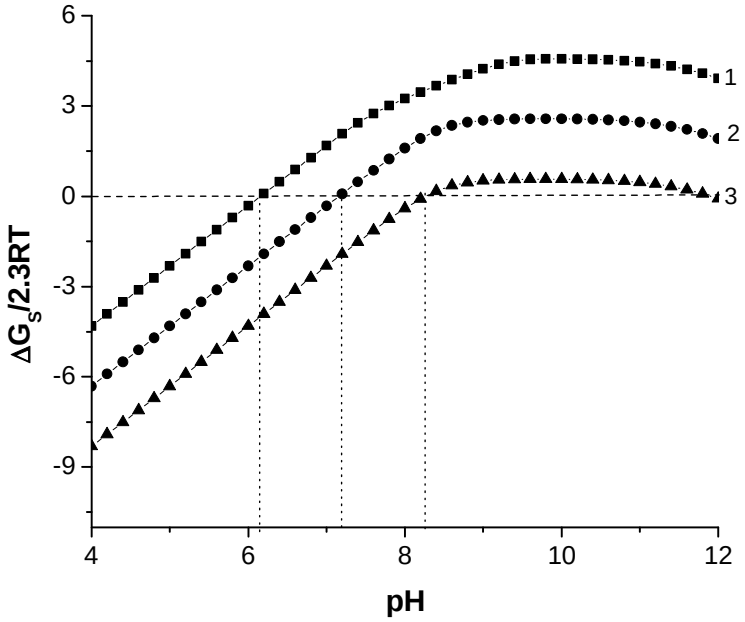

Fig. 13A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „*$Zn(OH)_2$ – soluție saturată*”. $C^0_{Zn^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$.

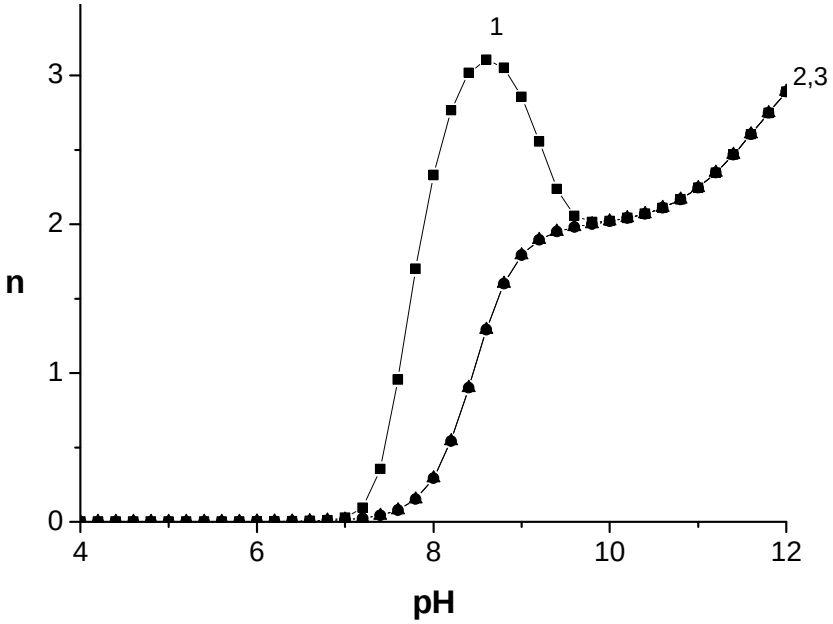

Fig. 14A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „*Zn^{2+} – H_2O*”. $C^0_{Zn^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$.

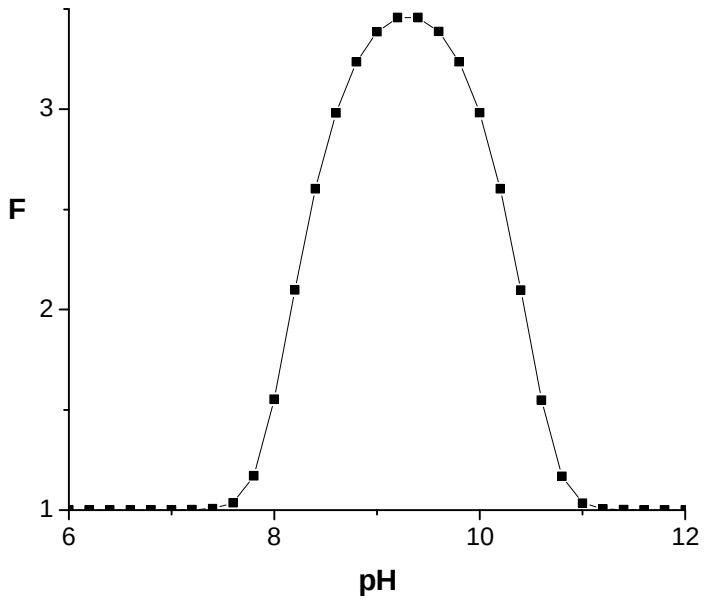

Fig. 15A. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul

„$Zn^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}.

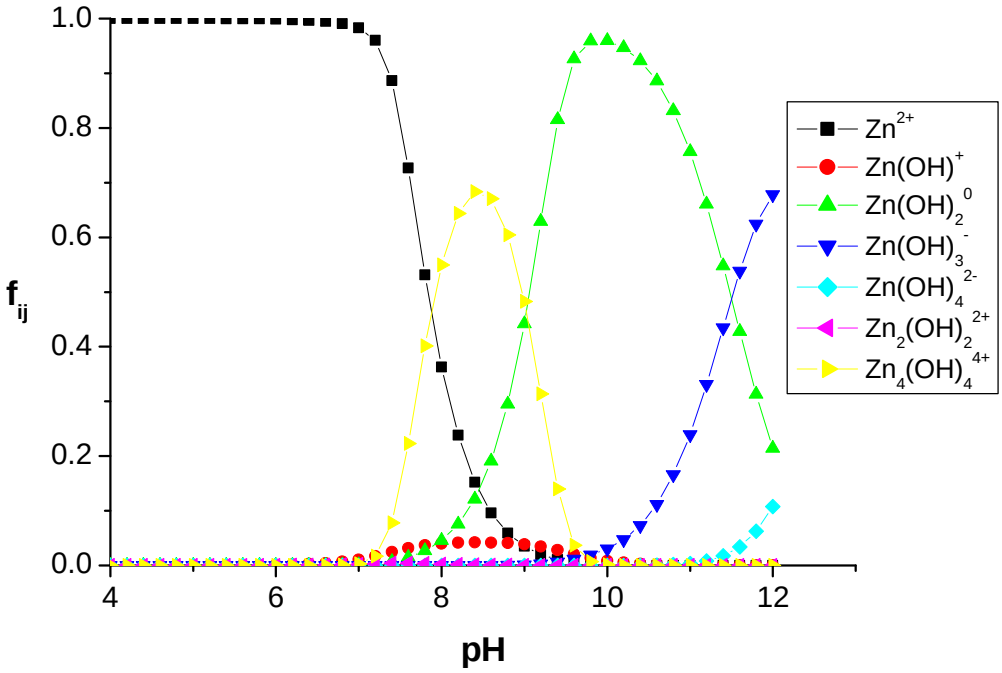

Fig. 16A. Curbele de distribuție în sistemul „$Zn^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}.

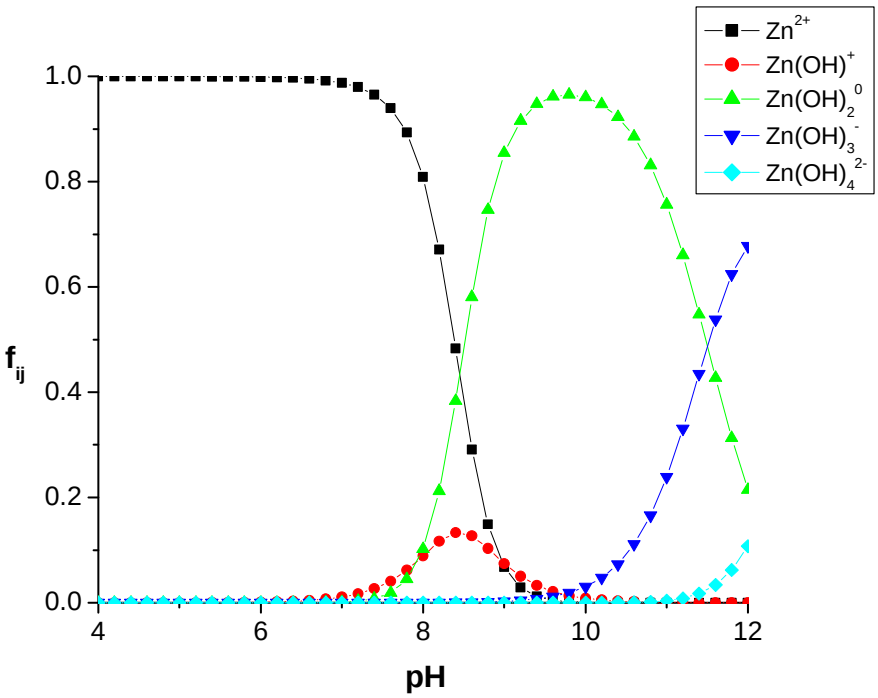

Fig. 17A. Curbele de distribuție în sistemul „$Zn^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}.

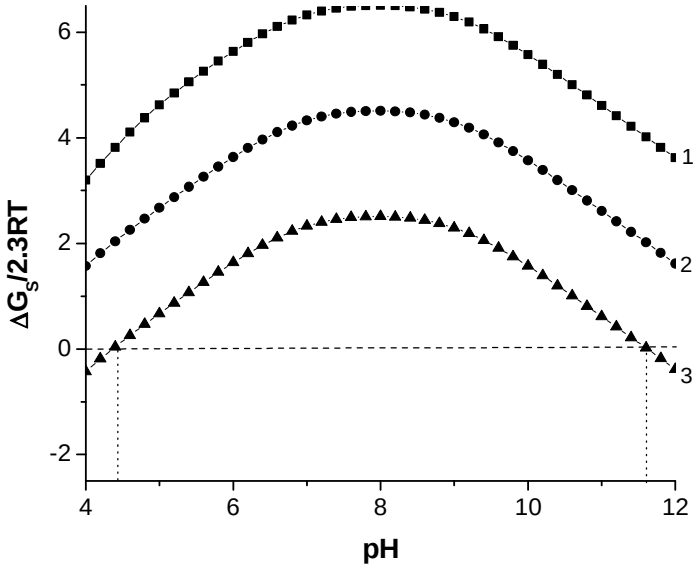

Fig. 18A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „*$Fe(OH)_3$ – soluție saturată*”. $C^0_{Fe^{3+}}$, mol L^{-1}. 1) $1 \cdot 10^{-1}$; 2) $1 \cdot 10^{-3}$; 3) $1 \cdot 10^{-5}$.

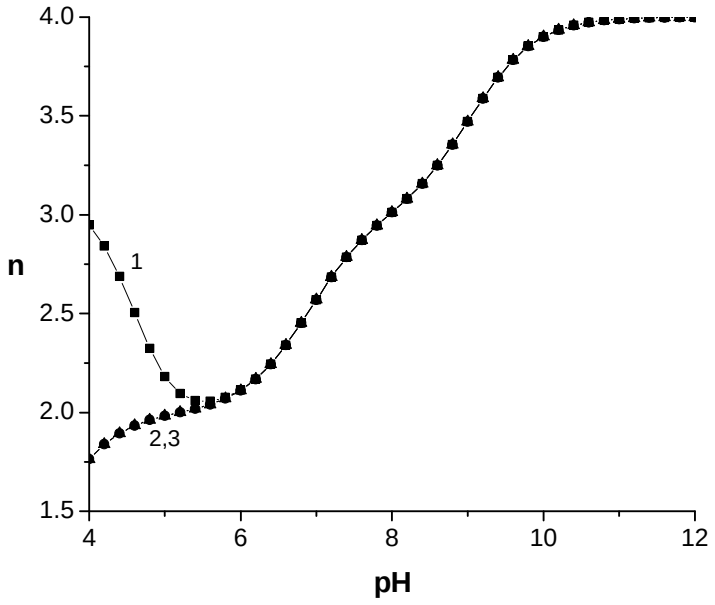

Fig. 19A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „$Fe^{3+} - H_2O$”. $C^0_{Fe^{3+}}$, mol L^{-1}. 1) 1·10^{-1}; 2) 1·10^{-3}; 3) 1·10^{-5}.

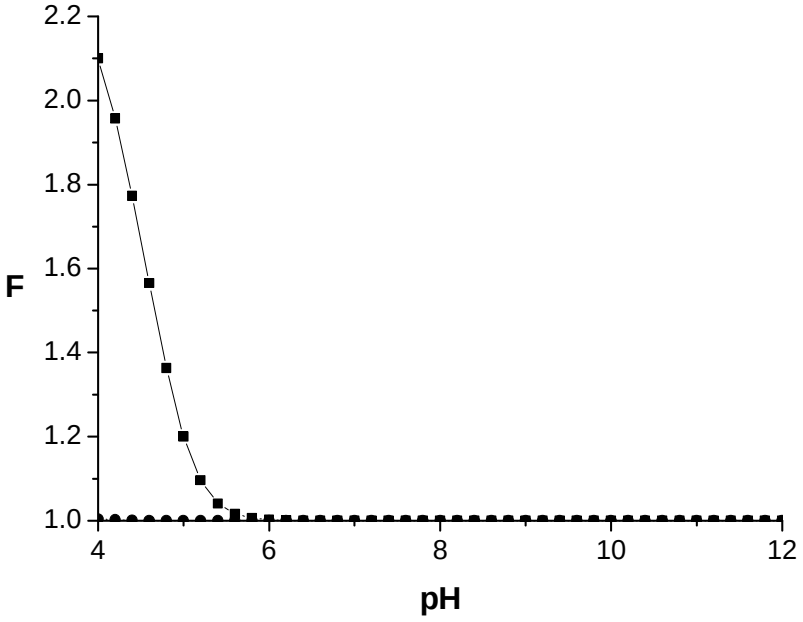

Fig. 20A. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul „$Fe^{3+} - H_2O$”. $C^0_{Fe^{3+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}.

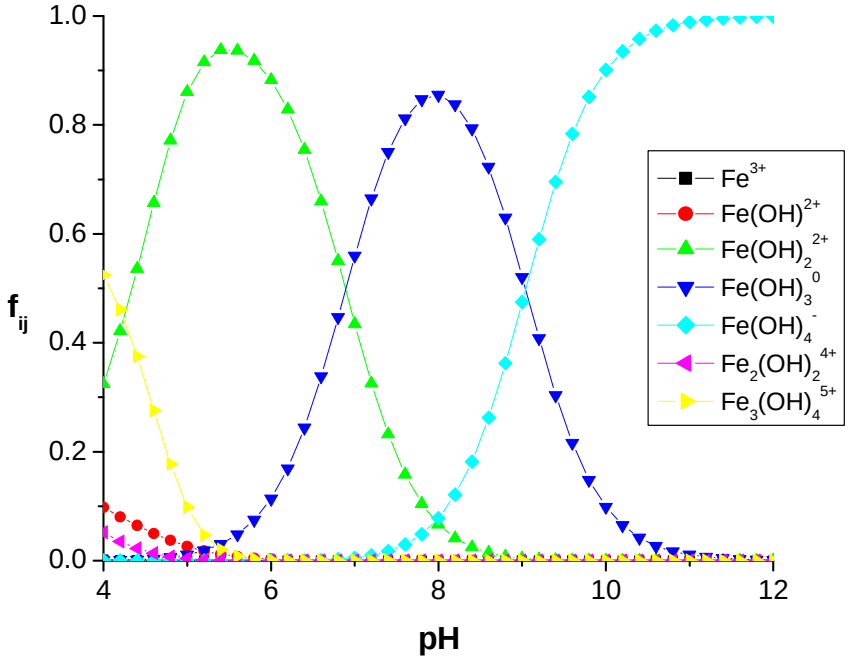

Fig. 21A. Curbele de distribuție în sistemul „$Fe^{3+} - H_2O$”. $C^0_{Fe^{3+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}.

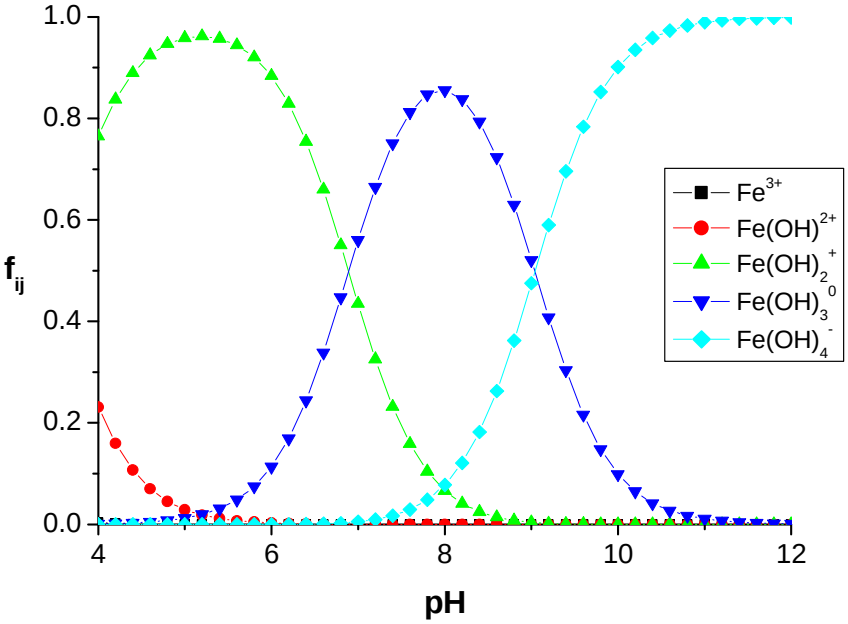

Fig. 22A. Curbele de distribuție în sistemul „$Fe^{3+} - H_2O$”. $C^0_{Fe^{3+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}.

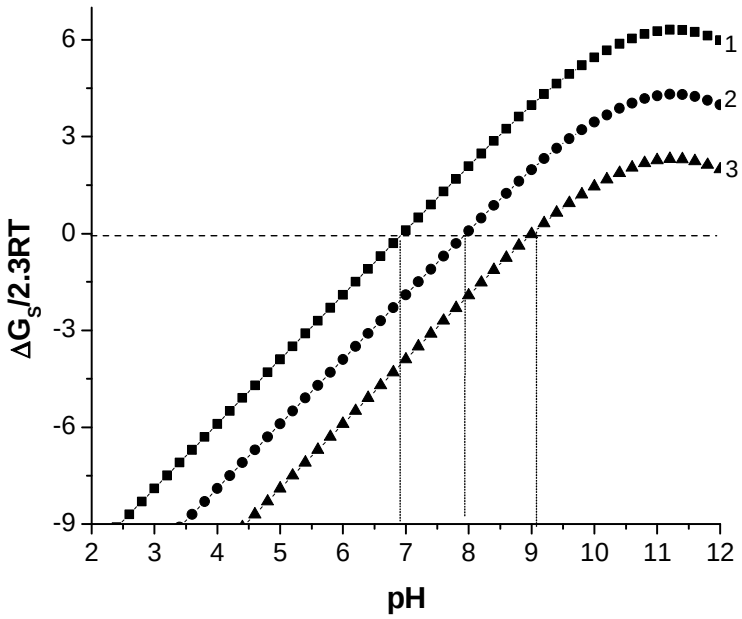

Fig. 23A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „*Fe(OH)₂ – soluție saturată*”.

$C^0_{Fe^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) 1·10^{-1}; 2) 1·10^{-3}; 3) 1·10^{-5}.

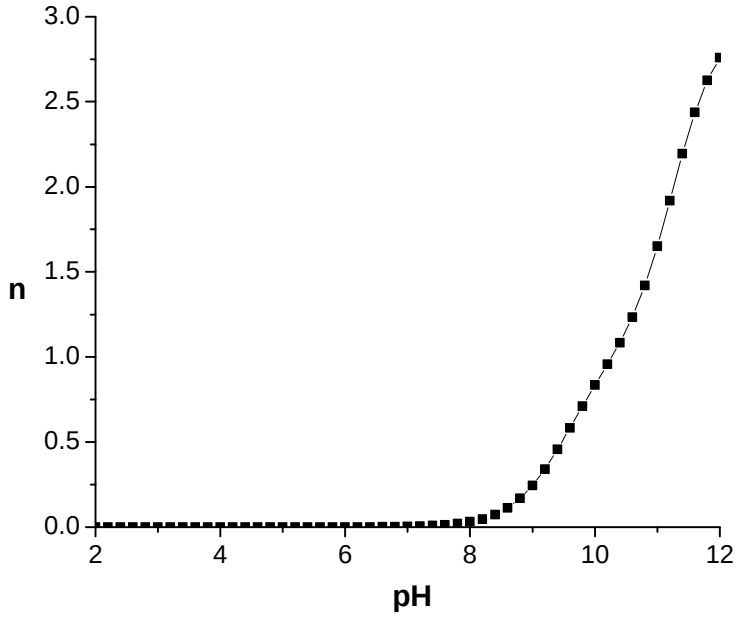

Fig. 24A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „Fe^{2+} – H_2O”.

$C^0_{Fe^{2+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}.

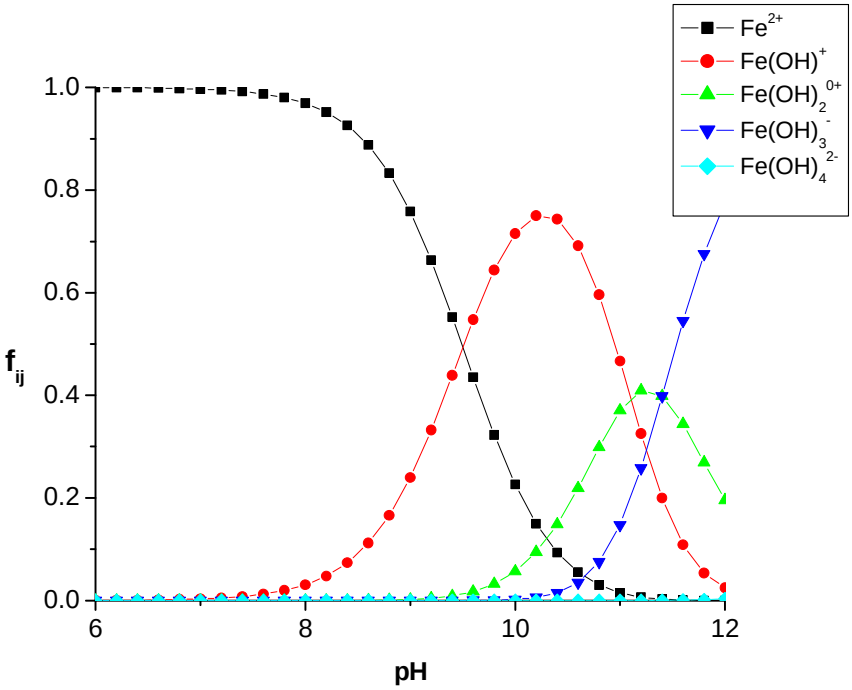

Fig. 25A. Curbele de distribuție în sistemul „$Fe^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Fe^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}.

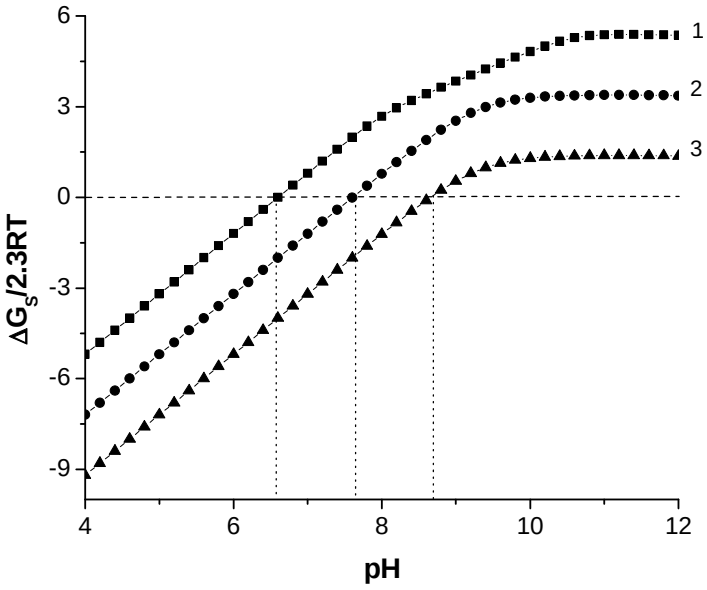

Fig. 26A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „$Co(OH)_2$ – *soluție saturată*”. $C^0_{Co^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1 \cdot 10^{-1}$; 2) $1 \cdot 10^{-3}$; 3) $1 \cdot 10^{-5}$.

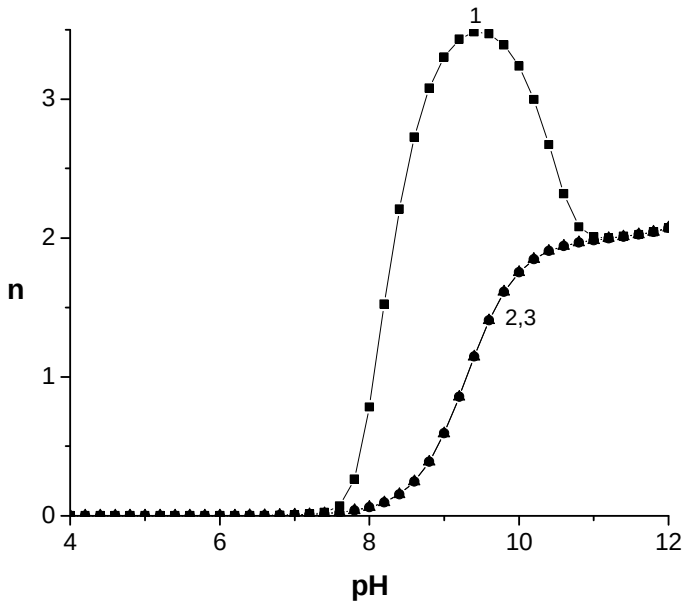

Fig. 27A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „$Co^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Co^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) 1·10^{-1}; 2) 1·10^{-3}; 3) 1·10^{-5}.

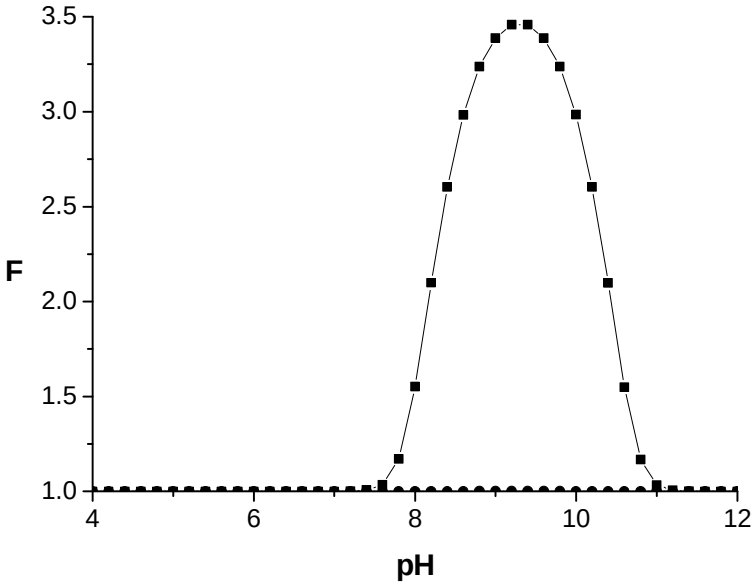

Fig. 28A. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul „$Co^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Co^{2+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}.

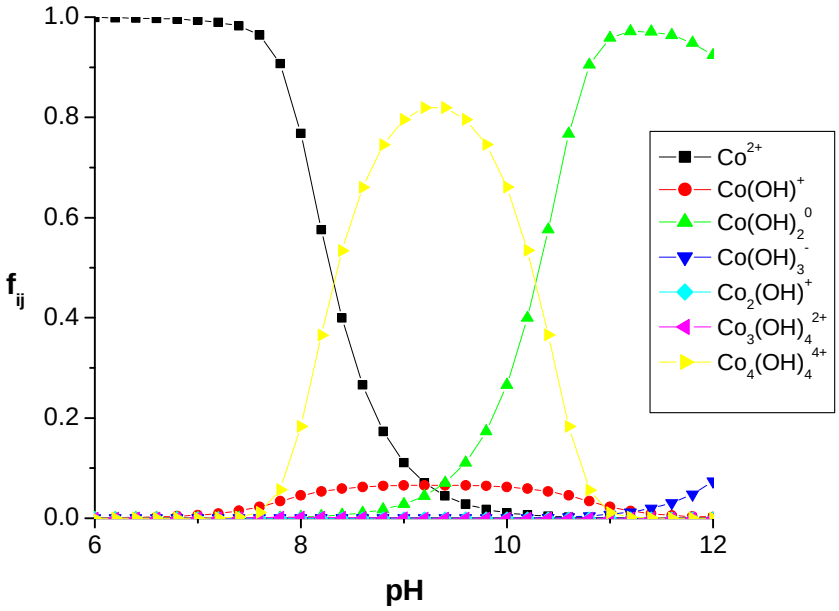

Fig. 29A. Curbele de distribuție în sistemul „$Co^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Co^{2+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}.

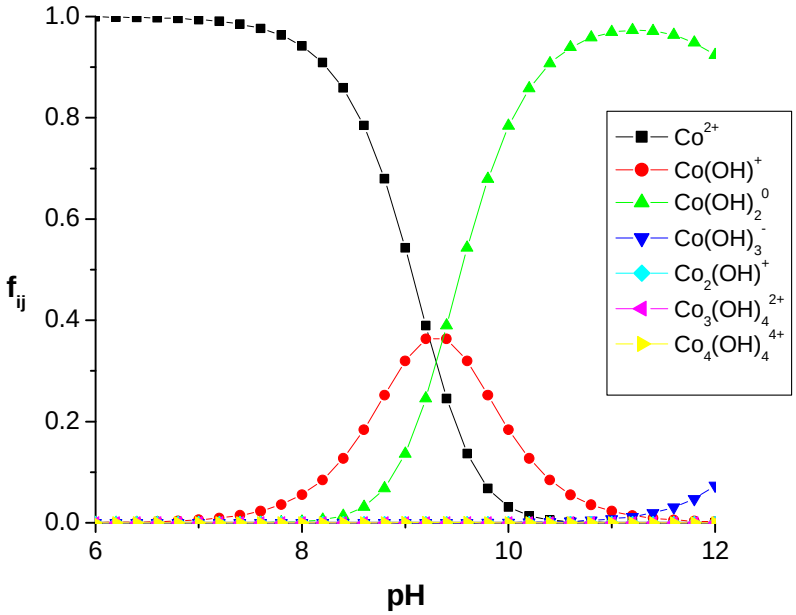

Fig. 30A. Curbele de distribuție în sistemul „$Co^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Co^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}.

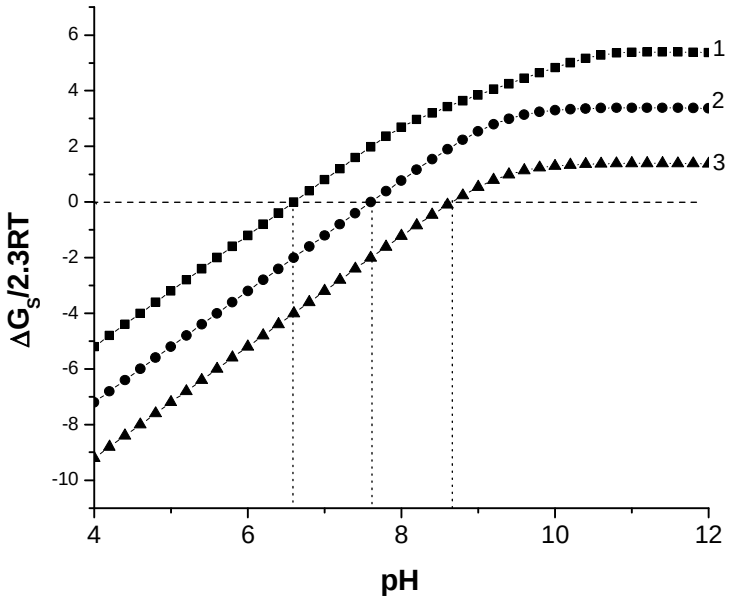

Fig. 31A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „*Ni(OH)$_2$ – soluție saturată*”. $C^0_{Ni^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) 1·10^{-1}; 2) 1·10^{-3}; 3) 1·10^{-5}.

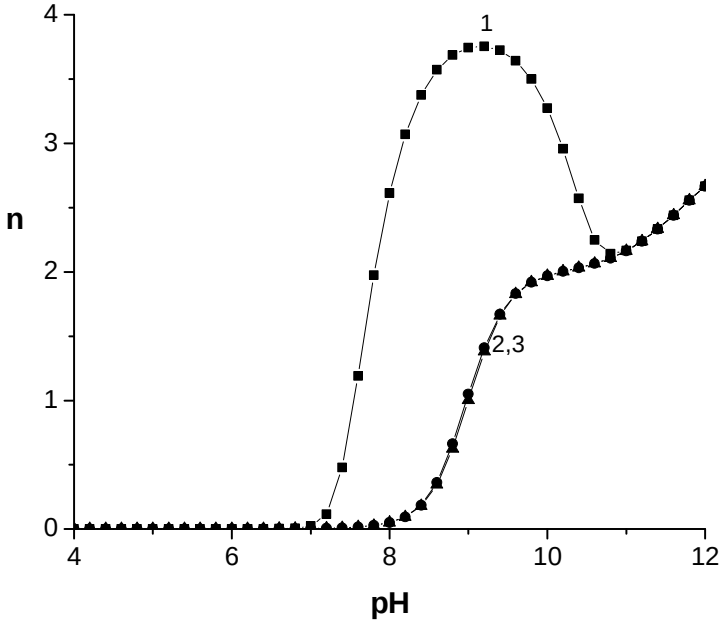

Fig. 32A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „*Ni^{2+} – H_2O*”. $C^0_{Ni^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) 1·10^{-1}; 2) 1·10^{-3}; 3) 1·10^{-5}.

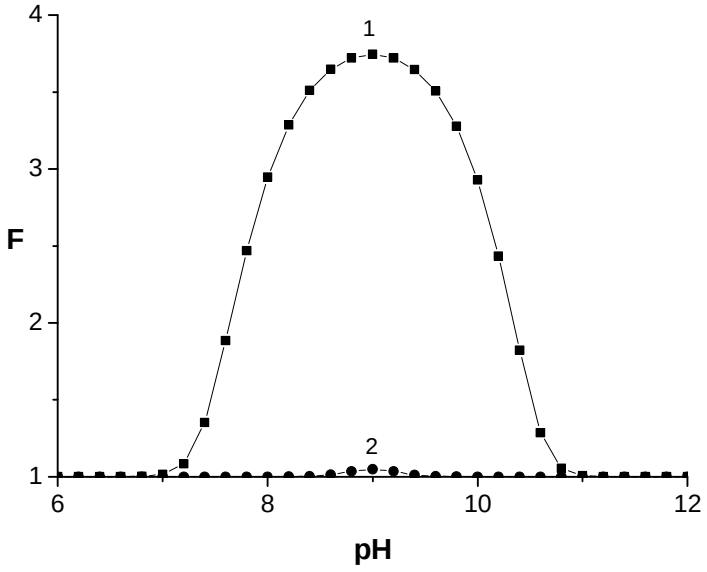

Fig. 33A. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul „$Ni^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Ni^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$

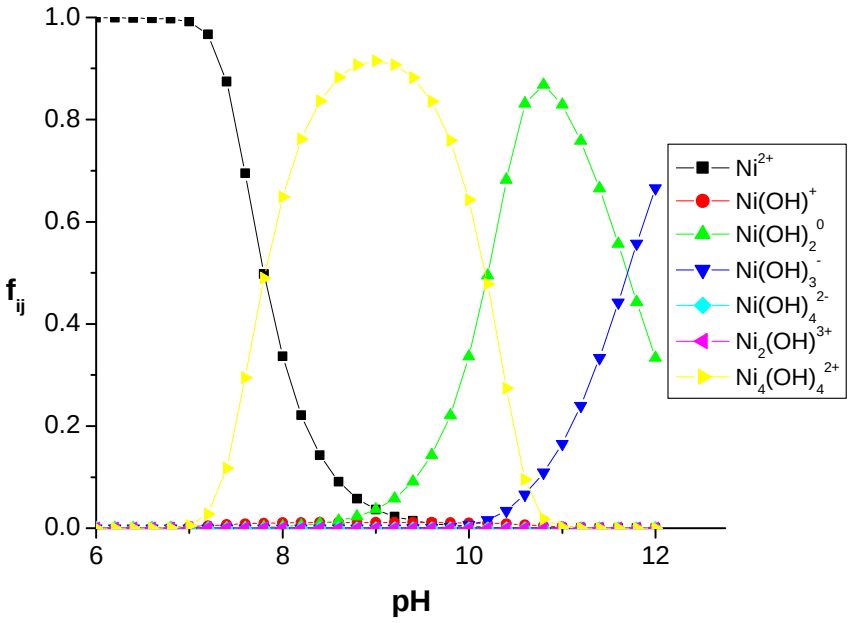

Fig. 34A. Curbele de distribuție în sistemul „$Ni^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Ni^{2+}} = 1\cdot10^{-1}$ mol L^{-1}.

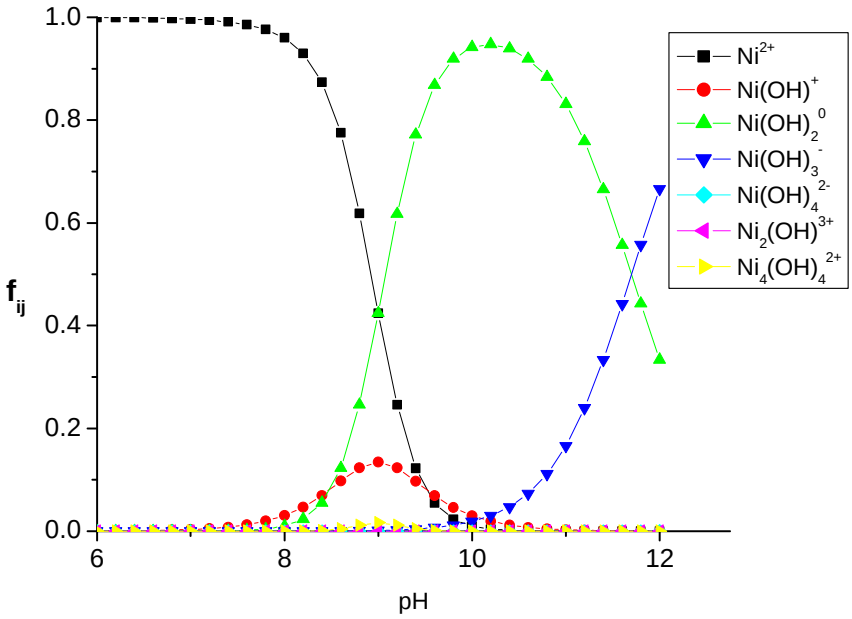

Fig. 35A. Curbele de distribuție în sistemul „$Ni^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Ni^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}.

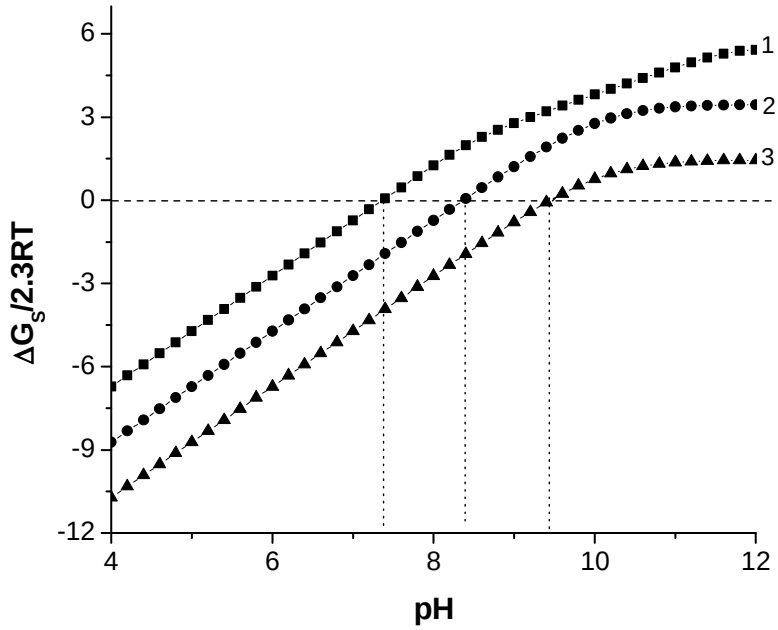

Fig. 36A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „$Cd(OH)_2$ – *soluție saturată*”. $C^0_{Cd^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1 \cdot 10^{-1}$; 2) $1 \cdot 10^{-3}$; 3) $1 \cdot 10^{-5}$.

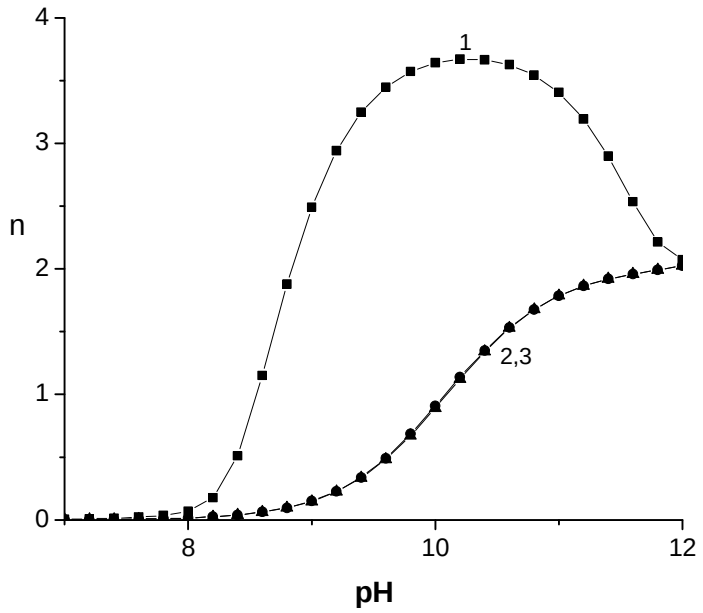

Fig. 37A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „Cd^{2+} – H_2O”. $C^0_{Cd^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$.

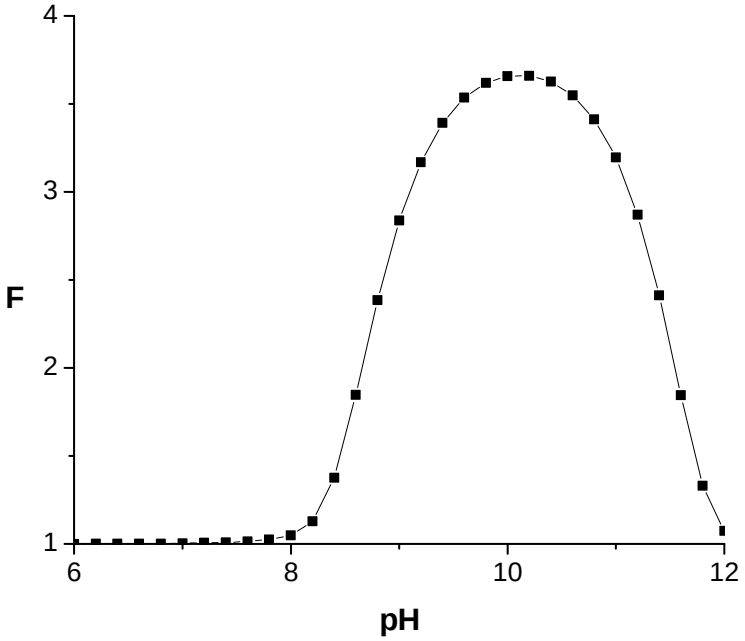

Fig. 38A. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul „Cd^{2+} – H_2O”. $C^0_{Cd^{2+}} = 1\cdot10^{-1}$ mol L^{-1}.

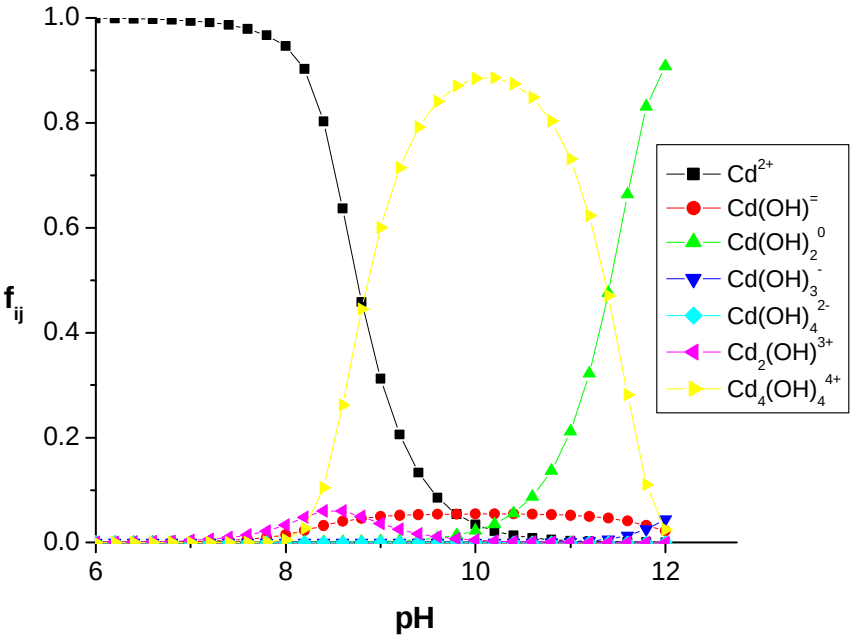

Fig. 39A. Curbele de distribuție în sistemul „$Cd^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Cd^{2+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}.

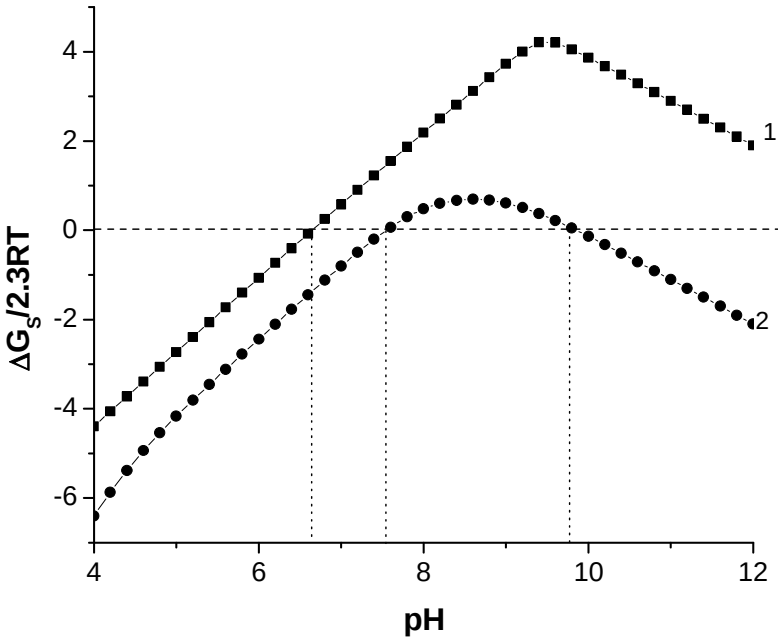

Fig. 40A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „$Cr(OH)_3$ – *soluție saturată*”. $C^0_{Cr^{3+}}$, mol L^{-1}. 1) $1 \cdot 10^{-1}$; 2) $1 \cdot 10^{-5}$

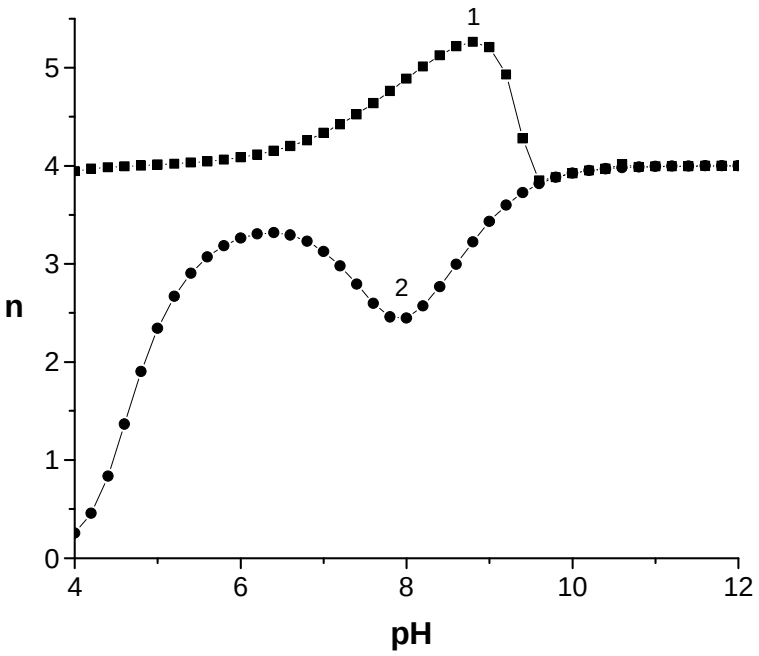

Fig. 41A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „$Cr^{3+} – H_2O$”. $C^0_{Cr^{3+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-5}$

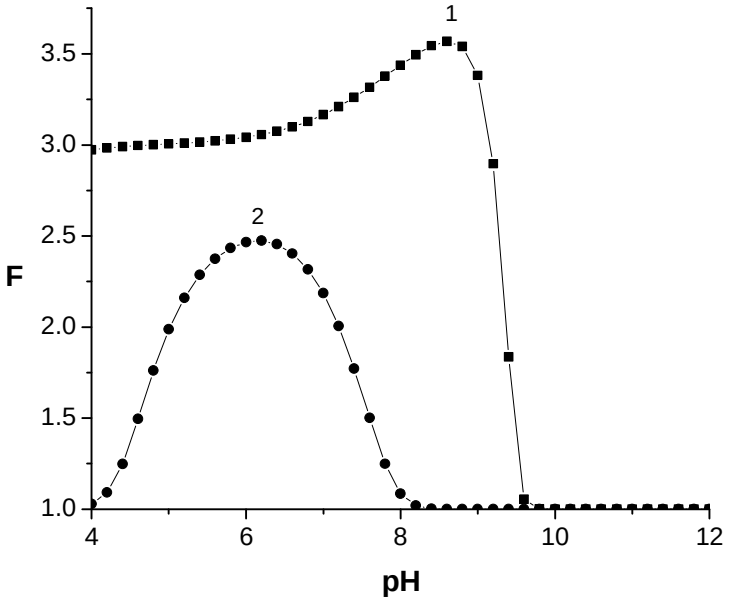

Fig. 42A. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul „$Cr^{3+} – H_2O$”. $C^0_{Cr^{3+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-5}$

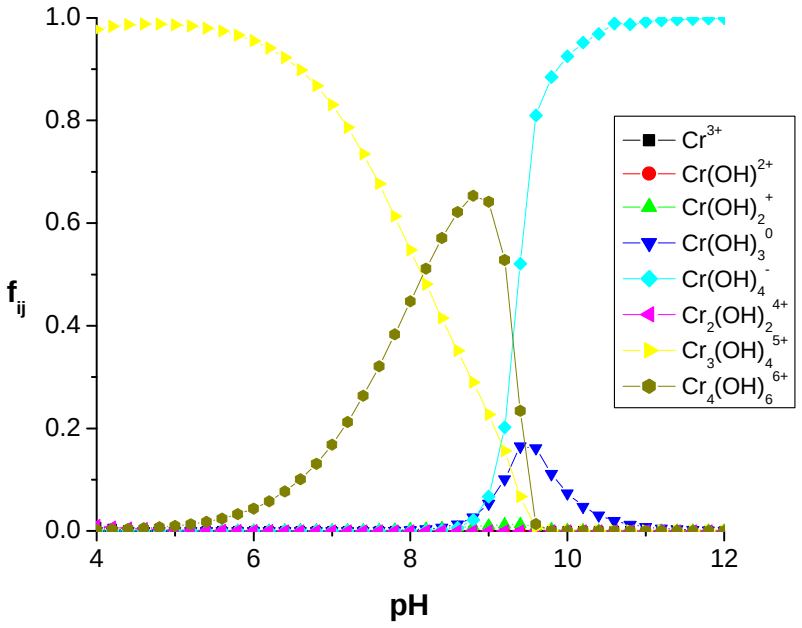

Fig. 43A. Curbele de distribuție în sistemul „$Cr^{3+} - H_2O$”. $C^0_{Cr^{3+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}.

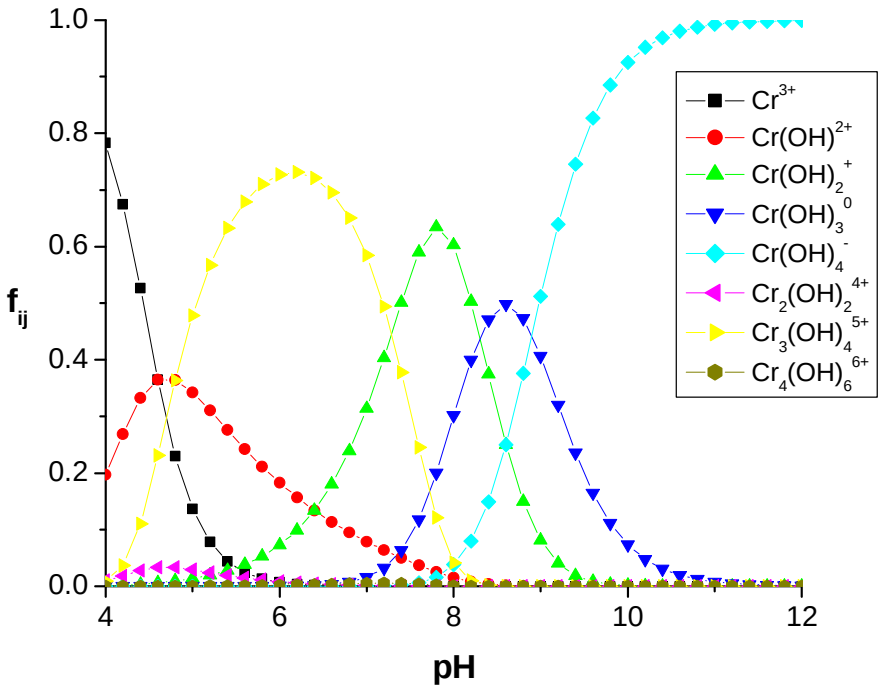

Fig. 44A. Curbele de distribuție în sistemul „$Cr^{3+} - H_2O$”. $C^0_{Cr^{3+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}.

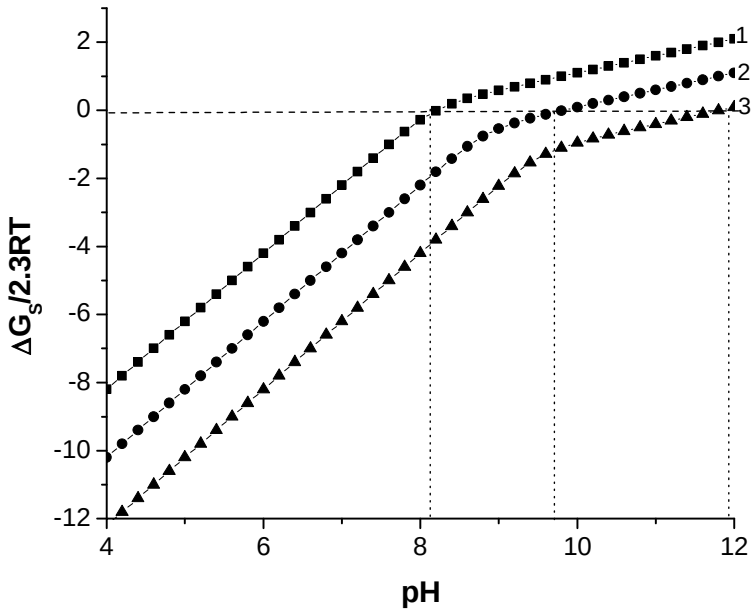

Fig. 45A. Dependența energiei Gibbs de pH în sistemul eterogen „*Mn(OH)₂ – soluție saturată*”. $C^0_{Mn^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$.

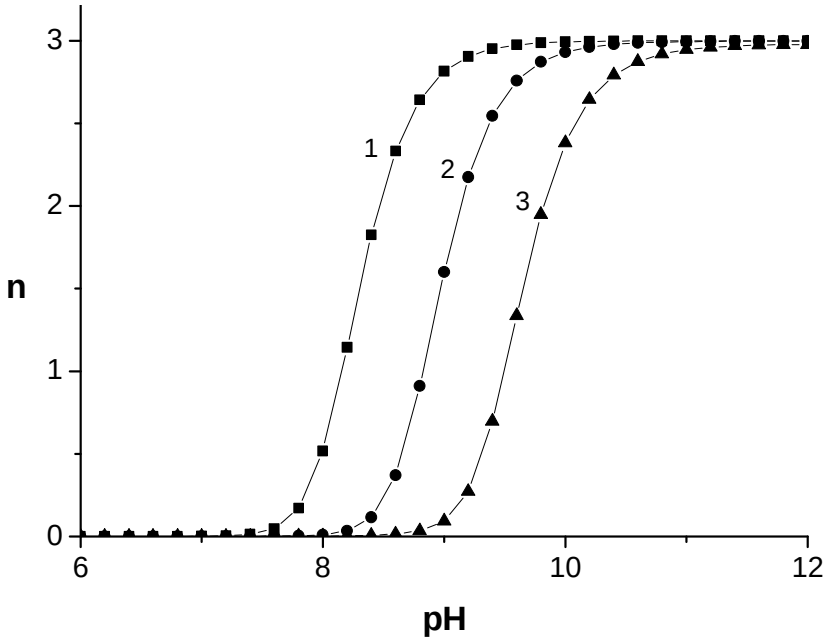

Fig. 46A. Dependența funcției Bjerrum de pH în sistemul „$Mn^{2+} – H_2O$”. $C^0_{Mn^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$.

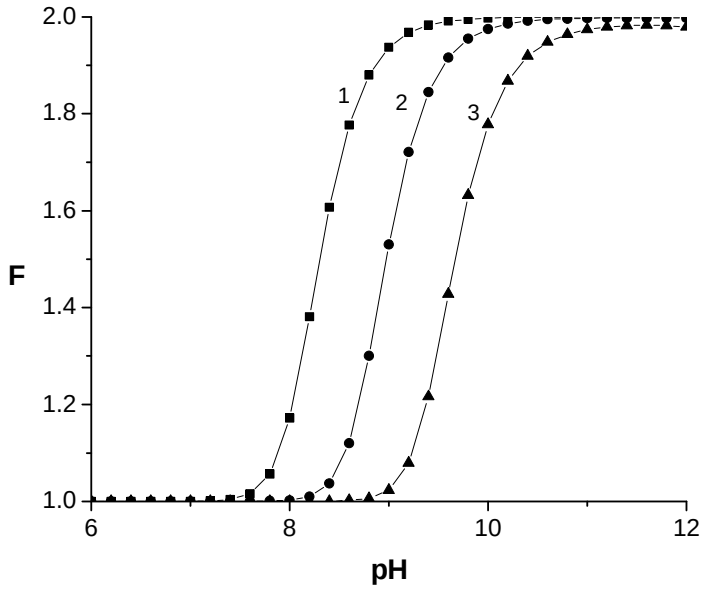

Fig. 47A. Dependența funcției de formare a complecșilor polinucleari de pH în sistemul „$Mn^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Mn^{2+}}$, mol L^{-1}. 1) $1\cdot10^{-1}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-5}$.

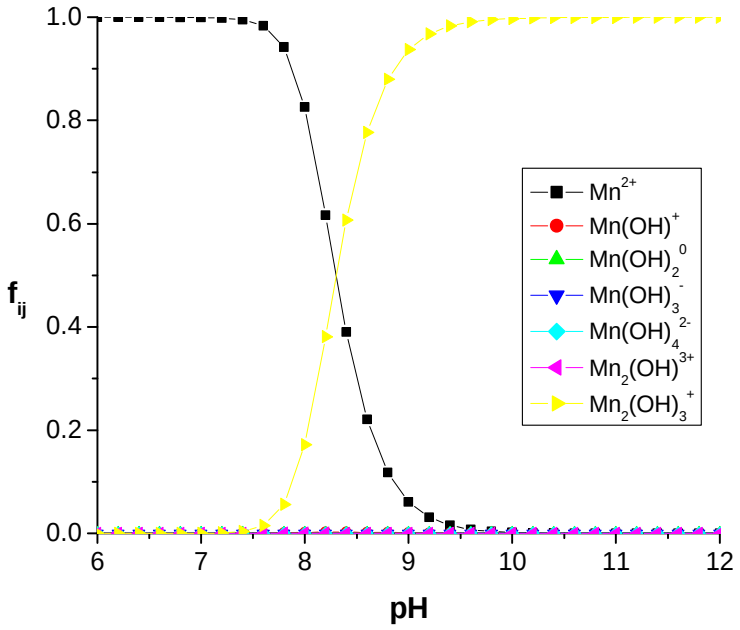

Fig. 48A. Curbele de distribuție în sistemul „$Mn^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Mn^{2+}} = 1\cdot10^{-1}$ mol L^{-1}.

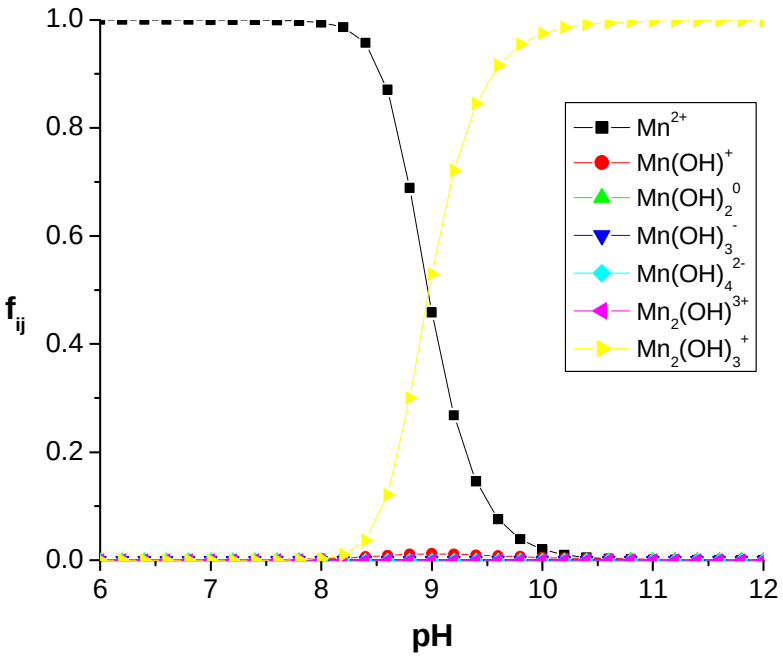

Fig. 49A. Curbele de distribuție în sistemul „$Mn^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Mn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}.

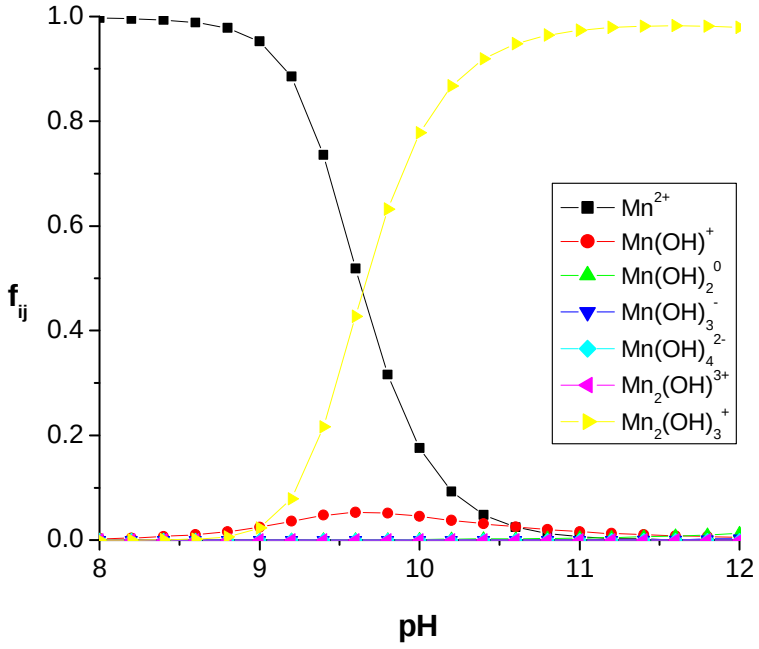

Fig. 50A. Curbele de distribuție în sistemul „$Mn^{2+} - H_2O$”. $C^0_{Mn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}.

Igor POVAR, Boris PINTILIE, Oxana SPÎNU

APLICAȚII PRACTICE LA REACȚIILE ÎN SISTEME OMOGENE ȘI ETEROGENE APOASE (ECHILIBRE CHIMICE COMPLEXE)

Asistență computerizată – *Maria Bondari*

Bun de tipar 2021. Formatul 60x84 $^{1}/_{8}$.
Coli de tipar 28,0. Coli editoriale 15,0.
Comanda . Tirajul 300 ex.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. Al. Mateevici, 60, Chişinău, MD 2009