

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE
„NICOLAE TESTEMIȚANU”

FACULTATEA FARMACIE
Catedra Chimie Generală

Grigore BUDU

CURS DE CHIMIE ANALITICĂ
Partea I. Analiza chimică calitativă.

Chișinău * 2015

Aprobat de Consiliul Metodic Central al USMF Nicolae Testemițanu

pe 18. 02. 2015, proces verbal nr. 3.

Autor: *Grigore Budu*, doctor în chimie, conferențiar universitar.

Recenzenți: *Vladimir Valica*, șef catedră Chimie Farmaceutică și Toxicologică, doctor habilitat în științe farmaceutice, profesor universitar, *Loghin Chistruga*, conferențiar al catedrei Chimie Generală, dr. în chimie.

Cuprins

1. Introducere în cursul de chimie analitică.....	4
2. Tezele de bază ale teoriilor de electroliți și aplicarea lor în analiza chimică.....	10
3. Echilibre în soluții apoase de acizi și baze.....	14
4. Echilibre protolitice în soluții (sisteme) tampon.....	20
5. Echilibre în soluții apoase de săruri.....	23
6. Echilibre în sisteme eterogene de tip „ precipitat- soluție”.....	32
7. Echilibre în sisteme de oxido- reducere (sisteme redox).....	50
8. Aplicarea legii acțiunii maselor la echilibrele din soluții de compuși complecși. Rolul compușilor complecși în analiza chimică.....	61
9. Metode de separare a substanțelor. Analiza amestecurilor de substanțe anorganice.....	72

1. ÎNTRUDUCERE ÎN CURSUL DE CHIMIE ANALITICĂ.

1.1 Obiectul și sarcinile chimiei analitice, metodele de analiză și clasificarea lor.

Chimia analitică este știința despre metodele de determinare calitativă și cantitativă a compoziției substanțelor sau amestecurilor de substanțe, adică- știința despre metodele de analiză a substanțelor.

Analiza este metoda științei de cercetare bazată pe studierea fiecărui component în parte.

Metodele de analiză în general pot fi clasificate în trei grupe: chimice, instrumentale și biologice.

Analiza chimică este metoda chimiei ca știință, care ne permite să studiem compoziția, structura, proprietățile și procedeele de obținere a substanțelor. Metodele chimice de analiză au la bază utilizarea reacțiilor chimice, iar efectul analizei se fixează vizual.

Deosebim metode chimice de analiză: calitativă, cantitativă, structurală și sistemică.

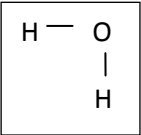
Analiza chimică calitativă- are ca sarcină stabilirea din ce fel de elemente, grupe de atomi, ioni sau molecule este compusă substanța de analizat sau amestecul de substanțe.

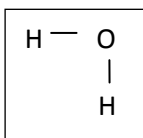
Analiza chimică cantitativă- are ca scop stabilirea compoziției cantitative a sistemului chimic de analizat.

Analiza structurală- are ca scop stabilirea structurii substanțelor, adică a modului de legare a elementelor din substanțe.

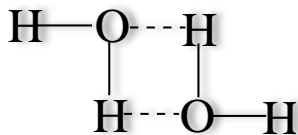
Ex: H₂O. Compoziția calitativă: H și O;

compoziția cantitativă: 2H + 1O sau două părți de masă H + 16 p. m. O;

structura:  și nu H-O- H sau H- H- O.



Analiza sistemică- are ca scop stabilirea legăturilor dintre molecule sau ioni în substanțe.



(H₂O)_n – rezultatul analizei sistemice.

Ultimele două metode se aplică în cercetările științifice. În cursul de chimie analitică în conformitate cu programul de studiu pentru studenții facultății de farmacie se studiază metodele chimice de analiză calitativă și cantitativă.

Metodele instrumentale de analiză au la bază aplicarea instrumentelor, aparatelor speciale cu ajutorul cărora se detectează proprietățile fizice ale substanțelor. Dacă în acest caz are loc și o reacție chimică atunci ele se numesc metode fizico- chimice de analiză, dacă nu- metode fizice.

Ex: Determinarea concentrației de KMnO_4 , măsurînd intensitatea culorii soluției de KMnO_4 – metodă fizică; oxidarea Mn^{2+} la MnO_4^- și măsurarea intensității culorii sol. de MnO_4^- - metodă fizico – chimică de analiză.

Cursul de chimie analitică se constituie din 3 părți: analiza chimică calitativă, analiza chimică cantitativă și analiza instrumentală.

La etapa actuală partea a treia se studiază aparte la anul III sub denumirea de MFCA (metode fizico- chimice de analiză), iar la anul II conform planului de studiu însușim chimia analitică clasică care include partea I (analiza chimică calitativă) și partea II (analiza chimică cantitativă).

Analiza biologică are la bază măsurarea proprietăților unor substanțe de a influența comportarea unor microorganisme.

De exemplu: măsurarea proprietăților antibiotecelor de a stopa creșterea (înmulțirea) microorganismelor. Metodele de analiză biologică se studiază în cursurile de microbiologie, biochimie și chimie farmaceutică.

1.2 Importanța chimiei analitice pentru practica farmaceutică. Serviciul de control farmaceutic.

Chimia analitică are numeroase aplicații în majoritatea domeniilor de activitate. În orice ramură se aplică metode analitice pentru urmărirea calității materiilor prime, a produșilor intermediari și mai ales a celor finali. Există un serviciu de control chimico- analitic pentru fiecare domeniu de activitate care este reglementat de ministerul respectiv. Acest serviciu analitic de control din industria medicamentelor se numește serviciu de control farmaceutic. El asigură un control riguros a calității materiilor prime, a produșilor intermediari dintr- un proces de producție a medicamentelor și a produșilor finiți (respectiv formele farmaceutice). Niciun medicament nu poate fi expus în farmacie pentru eliberare pacienților fără avizul pozitiv al serviciului de control farmaceutic. Detaliat acest subiect se studiază la catedrele de profil și în primul rînd la catedra de chimie farmaceutică.

1.3 Noțiunile de bază, principiile și metodele de analiză chimică calitativă.

1.3.1. Reacții analitice și reactivi analitici

Pentru identificarea substanțelor din orice sistem chimic, este necesar ca acestea sau părțile lor componente sa manifeste proprietăți chimice, sau fizice, prin care ionii sau substanțele se deosebesc.

Printre proprietățile fizice și chimice ale substanțelor cele mai importante, din punct de vedere analitic, sunt: solubilitatea în anumiți solvenți, culoarea combinațiilor, mirosul, sublimarea etc. Astfel

de proprietăți se numesc **proprietăți analitice**. Aceste însușiri analitice sunt utilizate nu numai la identificarea, ci și la separarea substanțelor de analizat.

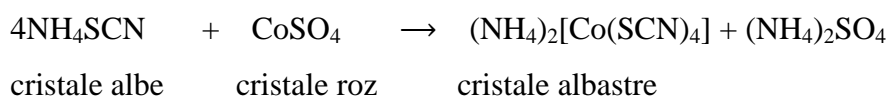
În cazul când substanța de analizat nu posedă asemenea însușiri analitice, se efectuează, o reacție chimică a unui reactiv cu substanța dată sau componenții ei, în urma căreia se obțin produse cu anumite însușiri analitice (de exemplu: un gaz cu miros caracteristic sau de o anumită culoare, un precipitat, o combinație complexă colorată etc.). Astfel de reacții chimice se numesc **reacții analitice**. Deci, reacții analitice sunt reacțiile chimice însoțite de producerea anumitor efecte analitice (formare de precipitat, schimbarea culorii, eliminarea de gaz etc.), iar substanțele chimice care provoacă aceste reacții se numesc **reactivi analitici**.

În funcție de modul de executare, reacțiile analitice se împart în două grupe mari:

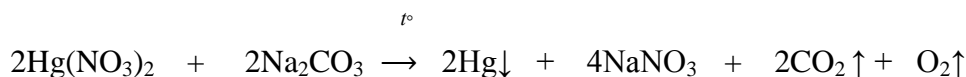
- a) Reacții efectuate pe cale uscată;
- b) Reacții efectuate pe cale umedă sau în soluții.

Reacțiile pe cale uscată se execută cu substanța solidă de analizat care se supune la diferite încercări: se încălzește, se topește cu alte substanțe, se calcinează pe cărbune etc. De exemplu, dacă substanța dată colorează flacăra incoloră a becului de gaz într- o culoare galben- aprins, atunci aceasta indică prezența sodiului în substanța de analizat. Dacă la topirea substanței de analizat cu borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) se obține o bilă sticloasă, de culoare verde, atunci aceasta indică prezența cromului în substanța de analizat. Din reacții pe cale uscată mai fac parte:

- reacții ce au loc la pisarea substanțelor de analizat cu reactivi solizi (reacția propusă de savantul rus F. Flavițki):



- reacțiile de descompunere sau sublimare (la încălzirea unui amestec de azotat de mercur (II) cu carbonat de sodiu are loc descompunerea sării de mercur și pe pereții reci ai eprubetei se depun picături mici de mercur metalic):



Reacțiile pe cale uscată în analiza calitativă se utilizează mai des pentru încercările preliminare ale substanțelor.

Reacțiile pe cale umedă se efectuează în soluții. Aceste reacții pot fi acido- bazice, redox, de precipitare, cu formare de complecși etc. Ele sunt mai frecvent utilizate în analiza chimică calitativă .

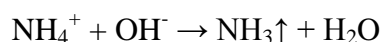
Substanța de analizat la început se dizolvă într- un solvent potrivit, iar apoi soluția obținută se tratează cu soluții de reactivi respectivi. În calitate de solvenți sunt folosiți de obicei apa distilată și acizii (HCl, HNO₃ etc.), mai rar lichide ca apa regală (un amestec din 3 volume de acid clorhidric concentrat și 1 volum de acid azotic concentrat), soluții de baze alcaline etc.

Majoritatea substanțelor anorganice în soluții disociază în ioni. Prin urmare, reacțiile lor cu reactivii analitici sunt reacții dintre ioni și deci, în urma analizei, se identifică nu elementele ca atare, ci ionii.

Deosebim:

- Reactivi specifici (respectiv reacții specifice);
- Reactivi selectivi (respectiv reacții selective);
- Reactivi comuni (respectiv reacții comune).

Reactivii specifici se utilizează pentru identificarea unor ioni în prezența altora. De exemplu, la acțiunea unei baze alcaline cu o soluție a unei sări de amoniu se elimină un gaz cu miros caracteristic.



Prezența altor cationi nu poate duce la obținerea aceluiași efect analitic. Deci, baza alcalină este un reactiv specific pentru cationul de amoniu, iar reacția respectivă este reacție specifică pentru identificarea lui.

Reactivii selectivi, în anumite condiții, reacționează cu un număr limitat de ioni (componenti), dând produși asemănători. Exemple: iodurile alcaline sunt reactivii selectivi pentru cationii Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Hg₂²⁺ și Bi³⁺ (în toate cazurile se formează precipitate, însă cu însușiri analitice diferite); acidul clorhidric reprezintă un reactiv selectiv pentru cationii Ag⁺, Hg₂²⁺ și Pb²⁺ (se formează precipitate, însă cu proprietăți diferite). Reactivii selectivi se utilizează atât pentru identificarea, cât și pentru separarea componentilor.

Reactivii comuni reacționează cu un număr mare de ioni, dând produși asemănători. Exemple: bazele alcaline (reactivi comuni pentru o multitudine de cationi ce se sedimentează în formă de hidroxizi), carbonații alcalini, fosfații alcalini etc. Reactivii comuni sunt utilizați mai des pentru separare.

Reactivii selectivi sau comuni care se utilizează pentru separarea unei grupe analitice de ioni în cadrul unei metode concrete de analiză sistematică a amestecului de ioni sunt numiți **reactivi de grupă**. Exemple: H_2S , $(NH_4)_2CO_3$, în metoda sulfhidrică; HCl , H_2SO_4 , $NaOH$ în metoda acido- bazică.

Reacțiile analitice (specifice, selective și unele comune) care se utilizează pentru identificarea ionilor se numesc **reacții de identificare**, iar acele reacții care sunt recomandate de Farmacopeea de Stat pentru identificarea ionilor din substanțe medicamentoase sunt numite **reacții farmaceutice**.

1.3.2. Condițiile de efectuare și sensibilitatea reacțiilor chimice

Orice reacție chimică poate să decurgă în anumite condiții, și anume: condiții de mediu (acid, bazic, neutru), condiții de temperatură (unele reacții trebuie efectuate la rece, iar altele la cald), în prezența unor reactivi care favorizează decurgerea reacției în direcția dorită, etc.

Reacțiile folosite în analiză trebuie să fie sensibile. Cu cât este mai mică cantitatea de substanță de analizat care poate fi identificată cu reactivul dat, cu atât este mai sensibilă reacția respectivă. Cantitativ sensibilitatea unei reacții analitice se caracterizează prin mai multe noțiuni: limita de recunoaștere (sau de identificare) L_r , μg ; concentrația limită C_{lim} , g/ml ; diluția limită W , ml ; indicele de sensibilitate pD .

Limita de recunoaștere este masa minimă de substanță (ion), care mai poate fi identificată cu reactivul dat în condiții determinate de natura reacției date.

Concentrația limită este cea mai mică concentrație a componentei de analizat, la care reacția dată mai poate avea un rezultat pozitiv și reprezintă raportul dintre o unitate de masă (1 g) de substanță de analizat și masa, g, sau volumul, ml, solventului. De exemplu : $C_{lim} = 1 : 10000$ înseamnă că 1 g de substanță se află în 10000 ml de apă.

Diluția limită este volumul de soluție apoasă care conține 1 g de substanță de analizat.

Matematic noțiunile indicate mai sus sunt legate între ele prin relația:

$$L_r = C_{lim} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = \frac{1}{W} \cdot V_{min} \cdot 10^6$$

unde V_{min} este volumul minimal al soluției de analizat (mai des volumul unei picături),ml.

Indicele de sensibilitate este legat de concentrația limită și diluția limită astfel:

$$pD = -lg C_{lim} = -lg \frac{1}{W} = lg w$$

1.3.3. Analiza fracționată și analiza sistematică

Analiza calitativă a substanțelor anorganice poate fi efectuată cu ajutorul metodelor de analiză fracționată și sistematică.

Esența metodei de analiză fracționată constă în identificarea ionilor cu ajutorul reacțiilor specifice în probe separate ale soluției de analizat în orice succesiune. Analiza fracționată înlesnește detectarea ionului dat în prezența altora. Pentru aceasta se folosesc reactivi specifici foarte sensibili. Asemenea reacții specifice în practica de analiză calitativă sunt limitate. De aceea, în cele mai multe cazuri, ionii dintr- un amestec se identifică prin metoda sistematică.

Efectuarea reacțiilor analitice într- o anumită succesiune, astfel încât identificarea fiecărui ion să fie precedată de înlăturarea tuturor ionilor care împiedică această identificare, se numește **analiză sistematică**.

Principiul acestei metode constă în separarea din amestecul de analizat, cu ajutorul reactivilor comuni sau selectivi, a anumitor grupe de ioni, care, la rândul lor, se separă în grupe mai mici, pînă cînd vom obține ioni complet separați sau așa grupe mici de ioni, unde identificarea fiecărui ion cu ajutorul reacțiilor corespunzătoare nu este împiedicată.

1.3.4. Macro-, micro-, semimicro- și ultramicroanaliza

În funcție de cantitatea de substanță luată pentru analiză deosebim următoarele metode: **macroanaliza, microanaliza, semimicroanaliza și ultramicroanaliza**. În **macroanaliză (gram-metodă)** pentru cercetare se iau 0,5- 1 g de substanță solidă, în 10- 15 ml soluție. Reacțiile analitice se efectuează în eprubete și se lucrează cu 1- 2 ml de soluție. În **microanaliză (miligram- metodă)** pentru cercetare se iau 0,001- 0,01 g de substanță solidă, în 0,1- 0,5 ml soluție. În acest caz sunt folosite reacțiile sensibile și se execută pe o hîrtie de filtru, sticlă portobiect sau placă de porțelan, luînd cîte 1- 2 picături de soluție a substanței de analizat și de reactiv corespunzător. Această metodă, numită **metoda de picurare**, a fost propusă de savantul rus N. Tananaev. Rezultatul analizei se stabilește după culoarea petei pe hîrtia de filtru și după caracterul colorației soluției sau precipitatului obținut pe placă. Adesea cristalele obținute pe sticla portobiect se examinează la microscop. Forma cristalelor indică prezența ionului dat în soluția de analizat. Această variantă a microanalizei se numește **metoda microcristaloscopică**.

Semimicroanaliza (centigram- metoda) ocupă un loc intermediar între macro- și microanaliză. Pentru cercetare se iau de 10- 20 ori mai puțină substanță (0,01- 0,1 g) decît în macroanaliză. Se folosesc aceleași reacții analitice ca și în macroanaliză, dar acestea se efectuează în eprubete mai mici.

În **ultramicroanaliză** pentru cercetare se iau mai puțin de 1 mg de substanță solidă sau un volum de soluție mai mic de 10^{-3} ml. În acest caz se folosesc dispozitive speciale, operațiile se urmăresc deseori prin lupă sau la microscop.

În lucrările de laborator mai des se utilizează semimicroanaliza și microanaliza.

2. TEZELE DE BAZĂ ALE TEORIILOR SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI ȘI APLICAREA LOR ÎN ANALIZA CHIMICĂ.

2.1. Soluțiile ca mediu de efectuare a reacțiilor analitice. Formarea ionilor în soluții.

Clasificarea solvenților.

Majoritatea reacțiilor analitice se efectuează în soluții, adică pe cale umedă, de aceea cunoașterea teoriei soluțiilor este o necesitate.

Soluțiile sunt sisteme fizico- chimice, alcătuite din substanța dizolvată, solvent și produsele lor de interacțiune. Caracterul interacțiunii substanței dizolvate cu moleculele solventului depinde de natura ambilor componenți și influențează manifestarea de către substanța dizolvată a proprietăților analitice.

Mai des în calitate de solvent se utilizează apa, însă în ultimul timp găsesc întrebuințare și alți solvenți: NH_3 lichid, alte amine lichide, alcooli, acizi organici, etc.

Deosebim mai multe clasificări ale solvenților:

I. Reieșind din proprietățile lor polare:

1. solvenți polari- $\epsilon > 30$ (unde ϵ - constanta dielectrică sau permitivitatea, care descrie interacțiunea sarcinilor electrice). Acești solvenți înlesnesc disociația substanțelor.
2. Solvenți puțin polari- $\epsilon = 10- 30$. Ei puțin înlesnesc disocierea substanțelor dizolvate.
3. Solvenți nepolari- $\epsilon < 10$. Ei nu înlesnesc disocierea substanțelor dizolvate.

II. Reieșind din proprietățile acido- bazice deosebim:

1. Solvenți protonici- solvenți care au proprietatea de a ceda sau adăuna protoni.
2. Solvenți aprotonici- solvenți care nu au așa proprietăți, deci nu iau parte la procesele de cedare și adăune de protoni.

La rândul său solvenții protonici sunt clasificați în trei grupe:

1. **Protogenici** (sau acizi)- solvenți care au proprietatea de a ceda protoni.
2. **Protofilici** (sau bazici)- solvenți care au proprietatea de a adăuna protoni.
3. **Amfoteri**- solvenți care au proprietatea și de cedare și de adăune de protoni.

III. Reieșind din capacitatea de a ioniza legăturile covalente deosebim:

1. Solvenți care ionizează substanțele dizolvate (apa, amine lichide, alcooli, etc.)
2. Solvenți care nu pot ioniza substanțele dizolvate (CCl_4 , dicloretanul, benzenul etc.)

Majoritatea solvenților au o anumită structură, care reprezintă o asociație a moleculelor și este cauzată de legăturile de hidrogen. De exemplu apa este compusă din macromolecule

$(\text{H}_2\text{O})_n$ și molecule monomer H_2O . Echilibrul dintre acestea se modifică sub acțiunea: temperaturii, presiunii și ionilor electrolitului dizolvat.

Structuritatea solventului influențează procesele care au loc la dizolvarea substanțelor în acest solvent.

Procesul de dizolvare a substanțelor este funcție a naturii legăturilor chimice în substanța dată. Dacă legătura este ionică, atunci moleculele solventului polar solvatează (hidratează în cazul apei) ionii substanței ionice dizolvate și-i trec în soluție. Dacă legătura este covalentă polară, atunci interacțiunea cu solventul polar conduce la polarizarea de mai departe a legăturilor covalente și transformarea ei în legătură ionică, apoi substanța disociază în ioni.

Soluțiile substanțelor chimice cu legături ionice și covalente polare conduc curentul electric și se numesc soluții de electroliți.

În soluțiile de electroliți fiecare ion este înconjurat de moleculele solventului. Așa fenomen se numește solvatare (hidratare în cazul apei). Legătura dintre ioni și moleculele solventului este coordinativă (donor- acceptor). De aceea ei sunt numiți solvatocomplecși sau, când solventul este apă, hidratocomplecși.

Exemple: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sau în linii generale $[\text{Me}(\text{solv.})_n]^{m+}$, $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$, unde n- numărul de solvatare sau de coordinație.

Ionii solvatați mai reacționează cu un număr suplimentar de molecule ale solventului, dar aceste molecule se găsesc la o distanță mai mare de ion și numărul lor este necunoscut. Plus la aceasta fiecare ion solvatare este înconjurat de alți ioni solvatați cu sarcină opusă, formînd asociați numiți și perechi de ioni. Cu cât ϵ este mai mică cu atît mai ușor are loc fenomenul de asociație și invers.

Reacțiile analitice a substanțelor anorganice și a unor substanțe organice în soluție sunt reacții dintre ioni și modul lor de decurgere depinde de procesele de solvatare, asociere și ionizare.

Electroliții tari în soluție se găsesc în formă de ioni (solvatați sau asociați). Electroliții slabi în soluție se găsesc parțial în formă de molecule neionizate. Ei sunt caracterizați prin gradul de disociere (ionizare) α , care este raportul dintre numărul de molecule disociate (n) la numărul total de molecule dizolvare (N).

$\alpha = \frac{n}{N}$; sau $\alpha = c_i/c_o$; unde c_i și c_o – concentrațiile molare a moleculelor ionizate și respectiv a tuturor moleculelor dizolvate.

2.2. Noțiunile de bază a teoriei electroliților tari. Activitatea ionilor în soluții apoase de electroliți. Tăria ionică a soluțiilor.

Electroliții tari în soluții apoase disociază complet și de aceea noțiunile de grad de disociere electrolică și constanta de disociere nu se aplică în cazul lor. Gradul de disociere real al electroliților tari este 1.

Însă măsurarea unor proprietăți ale soluțiilor electroliților tari (de exemplu, conductibilitatea electrică) demonstrează că gradul de disociere a electroliților tari are valori mai mici de 1. Acesta se numește grad de disociere aparent. Teoria electroliților tari explică acest fenomen prin existența interacțiunii electrostatice între ioni. Fiecare ion în soluție atrage și se înconjoară cu ioni de semn contrar, ei interacționează și cu moleculele polare ale solventului. Concomitent cu creșterea concentrației soluției de electroliți tari crește și atracția reciprocă a ionilor. Din această cauză scade și viteza de mișcare a ionilor în soluție, având drept efect scăderea activității chimice a acestora.

Pentru a ține cont de influența interacțiunii electrostatice a ionilor asupra proprietăților fizice și chimice ale soluțiilor electroliților tari, s-a introdus în locul concentrației reale, “ c ”, noțiunea de activitate, “ a ”, numită și concentrație efectivă sau concentrație activă. Activitatea și concentrația ionilor sunt corelate reciproc prin relația:

$$a = f \cdot c \quad 2.1$$

în care: *f*- coeficientul de activitate a ionului (ne arată în ce măsură forțele interionice influențează capacitatea de acțiune chimică a fiecărui ion).

a- activitatea ionului (concentrația lui efectivă), deci concentrația ionului în conformitate cu care el se manifestă în soluție.

Coeficientul de activitate de regulă e mai mic de cât 1. În soluțiile foarte diluate ale electroliților tari, interacțiunea ionilor practic lipsește și *f* = 1, *a* = *c*. Coeficientul de activitate a ionului dat într- o soluție care conține mai mulți electroliți este funcție a concentrațiilor și sarcinilor tuturor ionilor din soluție. Ca măsură a interacțiunii tuturor ionilor din soluție s- a introdus noțiunea de tărie ionică *I* care se calculează cu ajutorul formulei:

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2), \quad 2.2$$

în care *c* și *z* sunt concentrațiile și respectiv sarcinile tuturor ionilor din soluție. Legea tăriei ionice: coeficienții de activitate “*f*” a ionilor de aceeași sarcină au aceleași valori în toate soluțiile diluate cu aceeași tărie ionică.

Valorile lui “*f*” din soluțiile foarte diluate se calculează cu ajutorul relației (deduse de Debye și Huckel):

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I} \quad 2.3$$

Pentru soluțiile în care *I* > 0,01, valorile lui *f* a ionilor se calculează cu ajutorul unei relații mult mai complicate. În îndreptarele de chimie analitică sunt adunate într- un tabel valorile medii ale coeficienților de activitate a ionilor în funcție de tăria ionică a soluției. Pentru a calcula activitatea

ionului dat într-o soluție, mai întâi se determină tăria ionică (formula 2.2) apoi, se găsește coeficientul de activitate în tabela respectivă sau se calculează din relația 2.3 și în final se aplică formula 2.1.

2.3. Legea acțiunii maselor (LAM) și importanța ei în chimia analitică.

LAM: viteza reacțiilor chimice este direct proporțională cu concentrația substanțelor reactante. O parte importantă de reacții analitice sunt reversibile. Ele decurg pînă la stabilirea unui echilibru chimic care este influențat de concentrațiile substanțelor participante, temperatură și presiune. Stabilirea echilibrului chimic pentru reacția $A + B \leftrightarrow C + D$ are ca consecință egalarea vitezelor reacțiilor directe și indirecte.

$$V_{dir} = K_1 c(A) \cdot c(B); \quad V_{indir.} = K_2 c(C) \cdot c(D) \quad \text{și} \quad V_1 = V_2, \quad \text{apoi} \quad \frac{K_{dir}}{K_{indir}} = K_{ech.} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

K_{ech} – constanta echilibrului de reacție. Ea nu este influențată de concentrația substanțelor reactante, însă este funcție a temperaturii și presiunii.

Folosind constantele echilibrului de reacție se poate teoretic prevedea și calcula sensul diferitor reacții chimice. De exemplu: $K_{ech} \leq 10^{-6}$, atunci reacția este deplasată spre stînga, iar atunci cînd $K_{ech} \gg 1$ - reacția va fi deplasată spre dreapta. Atunci cînd K_{ech} variază în jurul valorii 1, reacția este reversibilă și pentru deplasarea ei în direcția dorită e necesar modificarea concentrațiilor unor substanțe reactante. Această constantă de echilibru se mai numește constantă de concentrație și se notează K_{ech}^c .

Pentru reacția $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$:

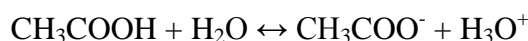
$$K_{ech}^c = \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^m(A) \cdot c^n(B)},$$

$-\lg K = pK$ - indicele constantei de echilibru.

Cunoașterea valorilor K_{ech} ale reacțiilor analitice ne permit:

- Calcularea concentrațiilor de echilibru a participanților la procesul chimic respectiv.
- Alegerea corectă a condițiilor de deplasare a echilibrului chimic cu scopul obținerii unui efect dorit.

Exemplu: $c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$, $c(\text{H}^+) = ?$



$$K_{\text{ech.}} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) - c(\text{H}^+)} \approx \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{\text{ech.}} \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = \sqrt{18 \cdot 10^{-8}}$$

Pentru calculele precise constanta de echilibru se calculează luând în considerare activitatea ionilor și ea se numește constantă termodinamică.

Pentru aceeași reacție $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + q\text{D}$ scriem relația pentru constanta termodinamică de echilibru.

$$K_{\text{ech}}^T = \frac{a^p(\text{C})a^q(\text{D})}{a^m(\text{A})a^n(\text{B})} = \frac{c^p(\text{C})c^q(\text{D})}{c^m(\text{A})c^n(\text{B})} \cdot \frac{f_c^p f_D^q}{f_A^m f_B^n} = K_{\text{ech}}^c \frac{f_c^p f_D^q}{f_A^m f_B^n}$$

În analiza calitativă mai frecvent se folosește expresia K_{ech}^c .

3. ECHILIBRE ÎN SOLUȚII APOASE DE ACIZI ȘI BAZE.

3.1 Produsul ionic al apei. Scara pH în soluții apoase.

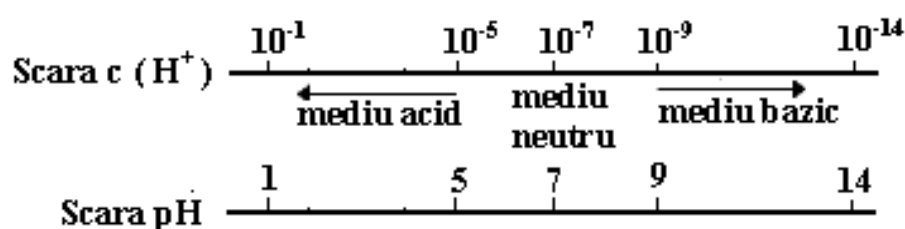
În orice soluție apoasă produsul concentrațiilor ionilor de hidrogen și hidroxid este o mărime constantă numită produsul ionic al apei. Această constantă se notează prin K_w sau $K_{\text{H}_2\text{O}}$ și la 22°C este egală cu 10^{-14} .

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w = 10^{-14} \quad (3.1)$$

La logaritmare cu semnul minus a acestei relații obținem:

$$-\lg c(\text{H}^+) - \lg c(\text{OH}^-) = -\lg K_w = 14 \text{ sau}$$

$$pH + pOH = pK_w = 14 \quad (3.2)$$



În mediu neutru: $c(H^+) = c(OH^-) = 10^{-7}$ moli/l; $pH = pOH = 7$

În mediu acid: $c(H^+) > 10^{-7}$, $pH < 7$, $c(OH^-) < 10^{-7}$, $pOH > 7$

În mediu bazic: $c(H^+) < 10^{-7}$, $pH > 7$, $c(OH^-) > 10^{-7}$, $pOH < 7$

Relația 3.1 s-a obținut în rezultatul aplicării legii acțiunii maselor la procesul de disociere (autoprotoliză) a apei. Pentru a caracteriza aciditatea sau bazicitatea unei soluții apoase e suficient să cunoaștem valorile $c(H^+)$ sau pH . De aceea, în practica analizei chimice adesea e necesar să calculăm $c(H^+)$ sau pH -ul soluțiilor care se analizează. În funcție de natura acizilor și bazelor (sau a altor substanțe) din soluția de analizat întâlnim diferite modalități de calculare a $c(H^+)$ și pH -ului.

3.2 Teoria protolitică a acizilor și bazelor. Scara pH în soluții neapoase. Tăria acizilor și bazelor.

Bronsted și Lowry în a. 1923 au expus o nouă teorie despre acizi și baze, numită teoria protonică (protolitică), care menține din teoria ionică (Arrhenius- Ostwald) tot ceea ce era incontestabil, îndepărtând în același timp insuficiențele, ca de exemplu: neregnoașterea rolului solventului în disocierea acizilor și bazelor, absolutizarea soluțiilor apoase prin care se defineau cele două noțiuni.

Teoria ionică nu poate explica următoarele fenomene:

- HCl (gaz)- nu este acid;
- H₂SO₄ (fără apă) – nu are proprietăți acido-bazice;
- Manifestarea proprietăților de bază și acid în solvenți neapoși;
- Manifestarea proprietăților de baze a NH₃ și aminelor organice;
- Manifestarea proprietăților acido-bazice de către diferiți ioni (CO₃²⁻, Bi³⁺, etc.) și altele.

Toate aceste fenomene sunt ușor lămurite de teoria protonică a acizilor și bazelor.

În conformitate cu această teorie:

Acid: substanțele (molecule sau ionii lor) care cedează protoni, de ex.: HCl, H₂PO₄⁻, HCO₃⁻, etc.

Bază: substanțele (molecule sau ionii lor) care adăuionează protoni, de ex.: NH₃, CO₃²⁻, PO₄³⁻,

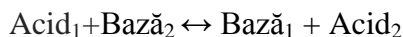
OH⁻, etc.

Protonii nu pot exista în soluție în stare liberă, ei sunt adăuionați de bază. Deci, cedarea de protoni are loc concomitent cu adăuionarea. În așa mod iau naștere perechi conjugate acido-bazice. Moleculele solventului pot juca rolul de bază sau acid.

Acid₁ ↔ Bază₁ + H⁺ - pereche acido-bazică simplu conjugată;

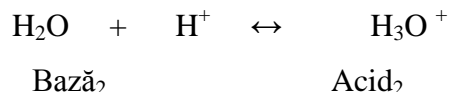
Bază₂ + H⁺ ↔ Acid₂ – pereche acido-bazică simplu conjugată;

Procesul sumar acido-bazic reprezintă un sistem dublu conjugat:

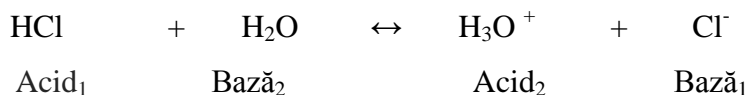


Exemplu concret :

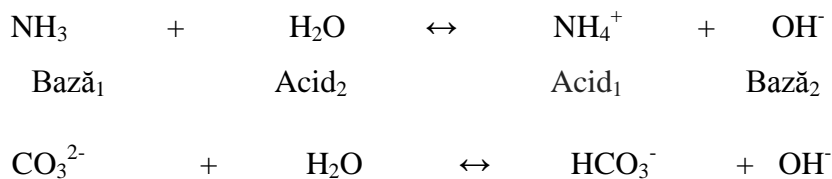
$\text{HCl (gaz)} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ -proces acido-bazic simplu conjugat care are loc numai împreună cu al doilea
Acid₁ Bază₁ proces (deci la dizolvarea gazului HCl în apă).



Manifestarea proprietății de acid a HCl la dizolvarea în apă (procesul sumar) :



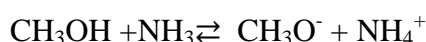
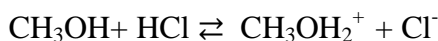
Analogic lămurim manifestarea de către NH₃ și CO₃²⁻ a proprietăților de bază



În aceste cazuri apa joacă rolul de substanță amfoteră.

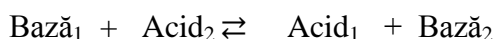
Printr-un sistem acido-bazic dublu conjugat, teoria protolitică definește: a) reacțiile de neutralizare; b) reacțiile de disociere a acizilor și bazelor; c) reacțiile de hidroliză; d) manifestarea proprietăților acido- bazice a substanțelor în solvenți neapoși; e) reacțiile de autoprotoliză a solvenților, etc.

Manifestarea proprietăților acido-bazice a substanțelor în solvenți neapoși:



Produsul ionic al alcoolului metilic:

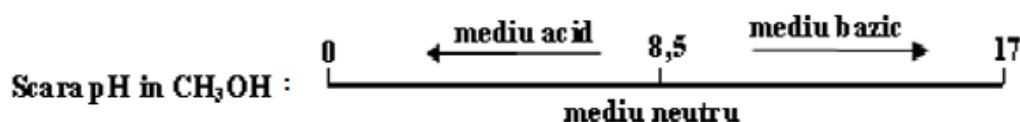
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$ procesul de autoprotoliză a alcoolului metilic



$$K_{ech} = \frac{c(CH_3OH_2^+) \cdot c(CH_3O^-)}{c^2(CH_3OH)}$$

$K_{ech} c^2(CH_3OH) = const = K_{CH_3OH} = c(H^+) c(CH_3O^-) \approx 10^{-17}$ - produsul ionic al alcoolului metilic, unde K_{CH_3OH} este constanta de autoprotoliză a CH_3OH

$pH + pCH_3O^- = pK_{CH_3OH} = 17$ - forma logaritmică a produsului ionic al alcoolului metilic.



Tăria acizilor slabi și bazelor slabe se caracterizează prin gradul de disociere și constantele de aciditate (K_a) și de bazicitate (K_b).

$\alpha = \frac{n}{N}$; $\alpha = \frac{C_{ion}}{C_0}$, unde n- numărul de molecule ionizate; N- numărul total de molecule dizolvate;

C_{ion} - concentrația formei ionice a substanței dizolvate ; C_0 - concentrația inițială a substanței dizolvate.

$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$ - ionizarea acidului slab HA.

$K_{ech} = \frac{c(H_3O^+) c(A^-)}{c(HA) c(H_2O)}$; $K_{ech} \cdot c(H_2O) = const = K_a^{HA} = \frac{c(H^+) c(A^-)}{c(HA)}$, unde K_a^{HA} – constanta de aciditate a acidului slab HA.

$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ -ionizarea bazei slabe B

$K_{ech} = \frac{c(BH^+) c(OH^-)}{c(B) \cdot c(H_2O)}$; $K_{ech} \cdot c(H_2O) = \frac{c(BH^+) c(OH^-)}{c(B)} = K_b^B$ -constanta de bazicitate a bazei slabe B.

-lgk = pk – indicile constantei

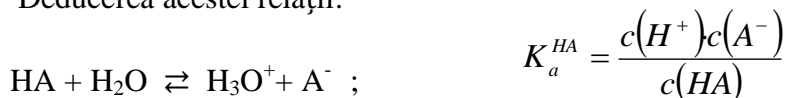
Din teoria protonică rezultă că tăria acizilor și bazelor este funcție a naturii solventului. Acizii ionizează mai puternic în solvenți bazici, pe când bazele- în solvenți acizi. Într-adevăr ,acidul HA mai ușor cedează protonul moleculei de NH_3 decât moleculei de H_2O . Deci, K_a^{HA} (în NH_3 lichid) > K_a^{HA} (în apă). De asemenea, K_b^B (în CH_3COOH) > K_b^B (în apă).

Produsul dintre K_a și K_b a acidului și bazei conjugate cu el în solventul dat este egal cu constanta de autoprotoliză a solventului.

În apă pentru HA:

$$K_a^{HA} \cdot K_b^{A^-} = K_{H_2O} \quad 3.3$$

Deducerea acestei relații:



$$K_a^{HA} \cdot K_b^{A^-} = \frac{c(H^+)c(A^-)}{c(HA)} \cdot \frac{c(HA)c(OH^-)}{c(A^-)} = c(H^+) \cdot c(OH^-) = K_{HOH}$$

Forma logaritmică a relației 3.3 :

$$pK_a^{HA} + pK_b^{A^-} = pK_{HOH} = 14 \quad 3.3a$$

Formulele de calcul a gradului de ionizare a acidului slab HA și a bazei slabe B:

$$\alpha_{HA} = \frac{c(HA)_{ion}}{c_o(HA)} = \frac{c(H^+)}{c_o(HA)}$$

$$\alpha_B = \frac{c(B)_{ion}}{c_o(B)} = \frac{c(OH^-)}{c_o(B)}$$

3.3 Calcularea $c(H^+)$ și pH-ului în soluții apoase de acizi și baze.

3.3.1 Calcularea $c(H^+)$ și pH-ului în soluții apoase de acizi tari și baze tari.

Scriem ecuația reacției de ionizare (ionizare completă) a acidului tare monobazic HA.



Presupunând că coeficientul de activitate este aproximativ egal cu o unitate, scriem:

$$a(H^+) \approx c(H^+) = c(HA)$$

$$pH = -\lg c(H^+) = -\lg c(HA)$$

În mod analog și pentru bazele tari monoacide MeOH:

$$a(OH) \approx c(OH) = c(MeOH) \text{ și}$$

$$pOH = -\lg c(OH) = -\lg c(MeOH)$$

$$pH = 14 - pOH \text{ (a se vedea relația 3.2).}$$

Pentru calcule mai precise e necesar să ținem cont și de coeficienții de activitate. În acest caz pH -ul și pOH -ul, se notează: p_aOH și p_aH .

3.3.2 Calcularea $c(H^+)$ și pH -ului în soluții apoase de acizi slabi și baze slabe.

Acizii slabi și bazele slabe disociază în soluții apoase doar parțial. În soluția apoasă a acidului monobazic HA există echilibrul:



El se caracterizează prin constanta de disociere (constanta de aciditate):

$$K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} = \frac{c^2(H^+)}{c_0(HA) - c(H^+)} \quad (3.5)$$

$$\text{sau} \quad c^2(H^+) + K_a \cdot c(H^+) - K_a \cdot c_0(HA) = 0 \quad (3.6)$$

unde, $c(HA)$ și $c_0(HA)$ sunt concentrațiile de echilibru și respectiv inițială a acidului HA.

Rezolvăm ecuația pătrată 3.6:

$$c(H^+) = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0(HA)}}{2} \quad (3.7)$$

Dacă $c(H^+) \ll c_0(HA)$, atunci $c_0(HA) - c(H^+) \approx c_0(HA)$ și rezolvarea ecuației 3.5 se simplifică:

$$c(H^+) = c(A^-) \cong \sqrt{K_a c_0(HA)} \quad (3.8)$$

$$\text{sau în formă logaritmică:} \quad -\lg c(H^+) = pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg c_0(HA) \quad (3.9)$$

Formulele 3.8 și 3.9 se aplică când gradul de disociere a acidului $\alpha \leq 0,05$ (deci 5%) sau când $c_0(HA)/K_a \geq 400$.

În mod analog deducem formulele de calcul ale concentrației ionilor OH^- și pOH -ului în soluțiile apoase de baze slabe monoacide B.

$B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$ - ecuația reacției de disociere a bazei B.

$$K_b = \frac{c(OH^-) \cdot c(BH^+)}{c(B)} = \frac{c^2(OH^-)}{c_0(B) - c(OH^-)} \quad (3.11)$$

unde, K_b – constanta de disociere a bazei B (constanta de bazicitate).

$$c^2(OH^-) + K_b \cdot c(OH^-) - K_b \cdot c_0(B) = 0 \quad (3.12)$$

$$c(OH^-) = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_0(B)}}{2} \quad (3.13)$$

Dacă $c(OH^-) \ll c_0(B)$, atunci $c_0(B) - c(OH^-) \approx c_0(B)$ și ecuația 3.11 va avea o formă mai simplă :

$$K_b \approx c^2(OH^-) / c_0(B) \quad \text{și} \quad c(OH^-) = \sqrt{K_b \cdot c_0(B)} \quad (3.14)$$

sau în formă logaritmică:

$$pOH = -\lg c(OH^-) = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg c_0(B)$$

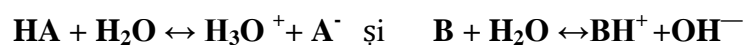
$$\text{iar} \quad pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg c_0(B) \quad (3.15)$$

Concentrațiile ionilor în soluțiile de acizi slabi și baze slabe pot fi calculate și din relațiile :

$$\alpha = c(H^+) / c_0(HA) = c(A^-) / c_0(HA) \quad (3.17)$$

$$\alpha = c(OH^-) / c_0(B) = c(BH^+) / c_0(B), \quad (3.18)$$

care caracterizează echilibrele:



Raportul dintre K , c și α pentru electroliții slabi:

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (3.19)$$

$$\text{sau dacă } \alpha \leq 5\% : K \approx c\alpha^2 \quad (3.20)$$

4. ECHILIBRE PROTOLITICE ÎN SOLUȚII (SISTEME) TAMPON.

Soluțiile care păstrează aproape constantă concentrația ionilor de hidrogen la diluare și chiar dacă se adaugă acid tare sau bază tare se numesc *soluții tampon*. Aceste soluții conțin două substanțe care se

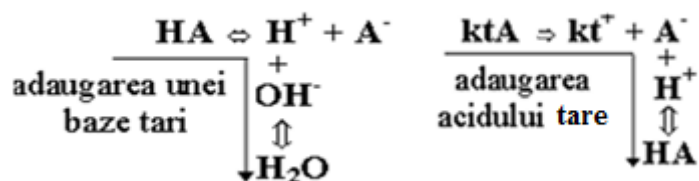
opun variațiilor de pH ale mediului atunci când i se adaugă mici cantități de acid tare sau bază tare.

Cele mai răspândite soluții tampon sunt sistemele de tipul :

Acid slab HA + sarea lui KtA –sistem tampon acid;

Bază slabă B + sarea ei [BH]A- sistem tampon bazic.

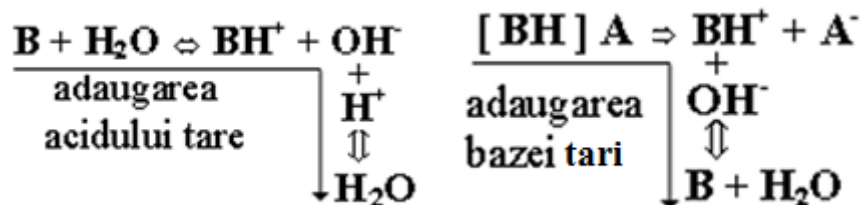
Schema mecanismului de acțiune a sistemului tampon acid:



La adăugarea bazelor tari ,ionii OH⁻ nu se acumulează în soluție deoarece ei reacționează cu ionii H⁺ a acidului HA formînd H₂O și deplasînd echilibrul de ionizare a acidului HA spre dreapta.

Adăugarea acidului tare,deasemenea nu modifică pH-ul, deoarece ionii H⁺ nu se acumulează în soluție,ci reacționează cu ionii sării A⁻ ,formînd acidul slab HA.

Schema mecanismului de acțiune a sistemului tampon bazic:



Lămurirea este analogică ca și la sistemul tampon acid.

Soluțiile tampon se caracterizează prin doi parametri :

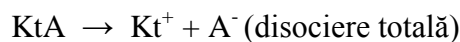
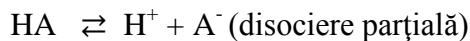
- 1) capacitate tampon;
- 2) valoarea pH-ului lor.

Capacitatea tampon- cantitatea de substanță (moli) de acid monobazic tare sau bază monoacidă tare care poate fi adăugată la un litru de soluție tampon în așa fel ca pH-ul să se modifice cu o unitate. Ea este funcție a naturii componentelor sistemelor tampon și concentrațiilor lor (a se vedea schemele de mai sus).

Deducerea formulelor de calcul a $c(H^+)$ și pH-ului soluțiilor tampon.

Fie că componenții soluției tampon sunt acidul slab HA și sarea lui KtA

În soluții au loc procesele:



$$K_a^{HA} = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \approx \frac{c(H^+) \cdot c_0(\text{sare})}{c_0(\text{acid})}$$

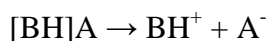
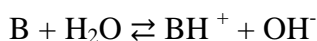
$$c(H^+) \approx K_a^{HA} \frac{c_0(\text{acid})}{c_0(\text{sare})} \quad (4.1)$$

$$pH = -\lg c(H^+) = pK_a^{HA} - \lg \frac{c_0(\text{acid})}{c_0(\text{sare})} \quad (4.2)$$

$$\text{sau} \quad pH = pK_a^{HA} - \lg \frac{n(\text{acid})}{n(\text{sare})} \quad (4.2a)$$

unde: n – cantitatea de substanță, mmol

Într-un mod analog obținem formulele de calcul ale $c(OH^-)$ și pOH-ului soluțiilor tampon de tipul : bază slabă B și sarea ei [BH]A.



$$K_b^B = \frac{c(OH^-) \cdot c(BH^+)}{c(B)} \approx \frac{c(OH^-) \cdot c_0(\text{sare})}{c_0(\text{bază})}$$

$$c(OH^-) \approx K_b^B \frac{c_0(\text{bază})}{c_0(\text{sare})} \quad (4.3)$$

$$pOH = pK_b^B - \lg \frac{c_0(\text{bază})}{c_0(\text{sare})} \quad (4.4)$$

$$c(H^+) \approx \frac{K_w \cdot c_0(\text{sare})}{K_b^B \cdot c_0(\text{bază})} \quad (4.5)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b^B + \lg \frac{c_0(\text{bază})}{c_0(\text{sare})} \quad (4.6)$$

sau

$$pH = 14 - pK_b^B + \lg \frac{n(\text{bază})}{n(\text{sare})} \quad (4.6a)$$

Acțiune tampon mai au și amestecurile de săruri acide ale acizilor slabi cu sărurile neutre, de exemplu NaHCO_3 și Na_2CO_3 (sistem tampon carbonat), sau amestecul a două săruri acide ale acizilor slabi, de exemplu NaH_2PO_4 și Na_2HPO_4 (sistemul tampon fosfat). În aceste cazuri anionii HCO_3^- , H_2PO_4^- joacă rolul de acizi slabi, iar Na_2CO_3 și Na_2HPO_4 – săruri ale acestor acizi.

Aplicarea sistemelor tampon în analiza chimică

Analiza calitativă a ionilor se efectuează deseori, în anumite condiții de pH. Aceste condiții de pH se creează adăugând anumiți componenți a sistemelor tampon. În conformitate cu formulele deduse mai sus pentru calcularea $c(H^+)$ și pH-ului se determină compoziția soluției tampon necesară pentru obținerea anumitei valori a pH-ului sistemului de analizat.

5. ECHILIBRE ÎN SOLUȚII APOASE DE SĂRURI.

Echilibrele chimice la care iau parte moleculele apei și particulele substanței dizolvate în apă poartă denumirea de reacții de hidroliză. Prin hidroliza unei sări se înțelege reacția dintre ionii sării și ionii apei în urma căreia rezultă cel puțin un electrolit slab (un acid sau bază). Procesul de hidroliză schimbă de cele mai multe ori concentrația ionilor de hidrogen și soluția rezultată capătă un caracter bazic sau acid.

Hidrolizează sărurile provenite din neutralizarea unui acid slab cu o bază tare, din neutralizarea unei baze slabe cu un acid tare și din neutralizarea unui acid slab cu bază slabă.

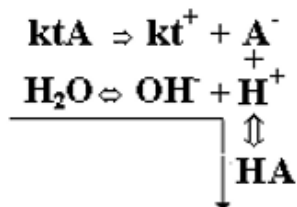
Starea de echilibru a unei reacții de hidroliză se caracterizează prin gradul de hidroliză h și constanta de hidroliză K_h . Gradul de hidroliză este raportul numeric dintre concentrația sării hidrolizate și concentrația inițială a sării din soluție.

În analiza chimică este frecvent necesar de calculat $c(H^+)$, $c(OH^-)$, concentrațiile altor molecule sau ioni care rezultă din reacțiile de hidroliză a sărurilor.

Examinăm cazurile de hidroliză enumerate mai sus.

5.1 Hidroliza sărurilor provenite de la un acid monobazc slab și o bază monoacidă tare (KtA).

Mecanismul procesului de hidroliză:



În acest caz hidrolizează anionul sării: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

$$K_h = c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-) / c(\text{A}^-) \quad (5.1)$$

Luând în considerare că $c(\text{OH}^-) = K_w / c(\text{H}^+)$, obținem:

$$K_h = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} = \frac{K_w}{K_a^{HA}} \quad (5.2)$$

Din ecuația reacției de hidroliză rezultă:

$$h = \frac{c(\text{KtA})_h}{c_0(\text{KtA})} = \frac{c(\text{HA})}{c_0(\text{KtA})} = \frac{c(\text{OH}^-)}{c_0(\text{KtA})} \quad (5.3)$$

unde: K_h – constanta de hidroliză, $c_0(\text{KtA})$ – concentrația inițială a sării, $c(\text{KtA})_h$ – concentrația sării hidrolizate, K_a^{HA} – constanta de aciditate a acidului HA.

Din 5.3 rezultă că $c(\text{HA}) = c(\text{OH}^-) = c(\text{KtA})_h = c_0 h$.

Atunci $c(\text{A}^-) = c_0(\text{KtA}) - c(\text{KtA})_h = c_0 - c_0 h = c_0 (1 - h)$.

Înlocuind aceste date în relația 5.2, obținem:

$$K_h = \frac{(c_0 h)^2}{c_0 (1 - h)} = \frac{K_w}{K_a^{HA}} \quad \text{sau} \quad K_h = \frac{c_0 h^2}{(1 - h)} = \frac{K_w}{K_a^{HA}} \quad (5.4)$$

Rezolvarea acestei ecuații pătrate oferă posibilitatea să calculăm gradul de hidroliză h .

Dacă K_h este o valoare mică și $h \ll 1$ ($h \leq 0,05$), atunci formula (5.4) se simplifică:

$$K_h \approx c_0 h^2 \approx \frac{K_w}{K_a^{HA}} \quad \text{și} \quad h \approx \sqrt{\frac{K_h}{c_0}} = \sqrt{\frac{K_w}{c_0 \cdot K_a^{HA}}} \quad (5.5)$$

unde: c_0 – concentrația inițială a sării.

Pentru a obține formula de calcul a $c(\text{OH}^-)$, rescriem relația 5.2 astfel:

$$\frac{c^2(\text{OH}^-)}{c_0(\text{sare}) - c(\text{OH}^-)} = \frac{K_w}{K_a^{HA}} \quad (5.6)$$

Rezolvând această ecuație pătrată găsim $c(\text{OH}^-)$, apoi calculăm valorile pOH și pH.

În cazul când $h \leq 0,05$

$c_0(\text{sare}) - c(\text{OH}^-) \approx c_0(\text{sare})$ și

$$c(\text{OH}^-) \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot c_0(\text{sare})}{K_a^{HA}}} \quad (5.6a)$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_a^{HA} - \frac{1}{2} \lg c_0(\text{sare}),$$

$$\text{iar} \quad \text{pH} \approx 14 - \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a^{HA} + \frac{1}{2} \lg c_0(\text{sare}) \quad (5.7)$$

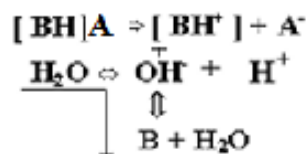
Altă variantă de calculare a pH-ului: $c(\text{OH}^-) = -\lg c_0(\text{sare}) \cdot h$;

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg c_0(\text{sare}) - \lg h;$$

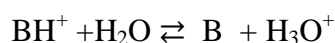
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg c_0(\text{sare}) + \lg h \quad (5.7a)$$

5.2 Hidroliza sărurilor provenite de la un acid monobasic tare și o bază monoacidă slabă ([BH]A)

Mecanismul acestui proces de hidroliză:



În acest caz hidrolizează cationul:



$$K_h = \frac{c(B) \cdot c(H^+)}{c(BH^+)} \quad (5.8)$$

Fiindcă $c(H^+) = K_w / c(OH^-)$, scriem:

$$K_h = \frac{c(B) \cdot c(H^+)}{c(BH^+)} = \frac{K_w}{K_b^B} \quad (5.9)$$

Din ecuația reacției de hidroliză rezultă:

$$h = c(BH^+)_h / c_o(BH^+) = c(B) / c_o(BH^+) = c(H^+) / c_o(BH^+) \quad (5.10)$$

Deoarece $c(BH^+)_h = c(B) = c(H^+) = c_o h$ și $c(BH^+) = c_o(BH^+) - c(BH^+)_h = c_o - c_o h$, atunci, înlocuind aceste date în relația 5.9., obținem:

$$K_h = \frac{c_o h^2}{(1-h)} = \frac{K_w}{K_b^B} \quad (5.11)$$

sau (când K_h este mică și $h \leq 0,05$): $K_h \approx c_o h^2 \approx \frac{K_w}{K_b^B}$ (5.12)

și
$$h \approx \sqrt{\frac{K_w}{c_o \cdot K_b^B}} \quad (5.12a)$$

unde: K_h - constanta de hidroliză; c_o - concentrația inițială de sare, $c(BH^+)_h$ - concentrația sării hidrolizate; K_b^B - constanta de bazicitate a bazei B.

Pentru a obține formula de calcul a $c(H^+)$, rescriem formula 5.9 în felul următor :

$$\frac{c^2(H^+)}{c_o(BH^+) - c(H^+)} = \frac{K_w}{K_b^B} \quad (5.13)$$

Rezolvând această ecuație pătrată găsim $c(H^+)$ și apoi calculăm pH-ul soluției. Dacă $h \leq 0,05$, atunci $c_o(BH^+) - c(H^+) \approx c_o(BH^+)$ și relația (5.13) se simplifică:

$$c(H^+) \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot c_o(BH^+)}{K_b^B}} \quad (5.13a)$$

$$\text{pH} = -\lg c(H^+) \approx \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b^B - \frac{1}{2} \lg c_o(BH^+) \quad (5.14)$$

Altă variantă de calculare a pH-ului:

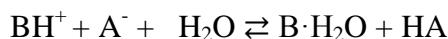
$$c(\text{H}^+) = c_0(\text{sare}) \cdot h;$$

$$\text{pH} = -\lg c_0(\text{sare}) - \lg h \quad (5.15)$$

5.3. Hidroliza sărurilor provenite de la bază monoacidă slabă și un acid monobazic slab

([BH]A sau KtA)

În acest caz hidrolizează ambii ioni ai sării:



(Exemplu concret: hidroliza acetatului de amoniu).

$$K_h = \frac{c(\text{B}) \cdot c(\text{HA})}{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{A}^-)} \quad (5.16)$$



(Exemplu concret: hidroliza acetatului de argint)

$$K_h = \frac{c(\text{KtOH}) \cdot c(\text{HA})}{c(\text{Kt}^+) \cdot c(\text{A}^-)} \quad (5.16a)$$

Înmulțind numărătorul și numitorul relației 5.16 cu produsul ionic al apei, obținem:

$$K_h = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{B})}{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{BH}^+)} \cdot \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{K_w}{K_a^{\text{HA}} \cdot K_b^{\text{B}}} \quad (5.17)$$

Împreună ecuațiile 5.16 și 5.17:

$$K_h = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{B})}{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{BH}^+)} = \frac{K_w}{K_a^{\text{HA}} \cdot K_b^{\text{B}}} \quad (5.18)$$

Dacă cationul și anionul sării hidrolizează aproximativ în aceeași măsură, atunci:

$c(\text{HA}) \approx c(\text{B}) \approx c_0(\text{sare}) \cdot h$; $c(\text{A}^-) \approx c(\text{BH}^+) \approx c_0(\text{sare}) - c_0(\text{sare}) \cdot h$ și relația 5.18 va căpăta următorul aspect:

$$K_h = \frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_w}{K_a^{\text{HA}} \cdot K_b^{\text{B}}} \quad (5.19)$$

Pentru cazurile când $h \ll 1$

$$h \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_a^{\text{HA}} \cdot K_b^{\text{B}}}} \approx \sqrt{K_h} \quad (5.20)$$

Deducerea formulei de calcul a $c(H^+)$:

relația 5.18 poate fi scrisă astfel:
$$\frac{c^2(HA)}{c_0^2(sare)} \approx \frac{K_w}{K_a^{HA} \cdot K_b^B} \quad (5.21)$$

Ținând cont, că $c(HA) = c(A^-) \cdot c(H^+) / K_a^{HA} \approx c(H^+) \cdot c_0(sare) / K_a^{HA}$, obținem:

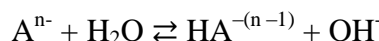
$$c(H^+) \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a^{HA}}{K_b^B}} \quad (5.22)$$

$$pH = -\lg c(H^+) \approx \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a^{HA} - \frac{1}{2}pK_b^B \quad (5.23)$$

Valorile h , $c(H^+)$ și pH , calculate din relațiile 5.19, 5.20, 5.22 și 5.23, sunt aproximative, deoarece în cele mai multe cazuri gradul de hidroliză a cationului și anionului sării este diferit.

5.4. Hidroliza sărurilor neutre provenite de la un acid polibazic slab (H_nA) și o bază tare.

În acest caz anionul sării hidrolizează în mai multe trepte, însă se ține cont numai de prima treaptă, deoarece hidroliza ulterioară este împiedicată de ionii OH^- din soluție.



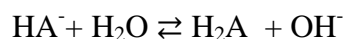
La calcularea K_h , h și a pH -ului se va ține cont de constanta de aciditate la ultima treaptă a acidului slab, în rest relațiile sunt aceleași ca și pentru sărurile acizilor slabi monobazici.

5.5. Hidroliza sărurilor neutre provenite de la un acid tare și o bază slabă poliacidă.

Și în acest caz cationul sării hidrolizează în mai multe trepte, însă se ține cont numai de prima treaptă. Relațiile pentru calcularea K_h , h , $c(H^+)$ și a pH -ului de asemenea sunt analoge cu acelea pentru sarea unui acid tare și a unei baze slabe monoacide, dar se va utiliza constanta de bazicitate la ultima treaptă a bazei slabe.

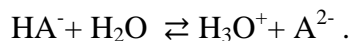
5.6. Hidroliza sărurilor acide de tipul: $NaHA$, NaH_2A și Na_2HA

Reacția de hidroliză a sării $NaHA$:



$$K_h = \frac{c(H_2A) \cdot c(OH^-)}{c(HA^-)} = \frac{K_w}{K_{a1}^{H_2A}} \quad (5.24)$$

Ionul HA^- , în afară de acceptarea de proton (reacția de hidroliză), mai participă și la procesul de cedare de proton:



De aceea pentru deducerea formulei de calcul a $c(H^+)$ se aplică condiția electroneutralității și ecuația bilanțului material. Rezultă o relație destul de complicată, dar pentru soluțiile cu concentrații mari și medii (condiții obișnuite pentru analizele chimice mai frecvent întâlnite) poate fi suficient simplificată și are următorul aspect:

$$c(H^+) \approx \sqrt{K_{a_1}^{H_2A} \cdot K_{a_2}^{H_2A}} \quad (5.25)$$

$$\text{iar} \quad pH \approx \frac{pK_{a_1}^{H_2A} + pK_{a_2}^{H_2A}}{2} \quad (5.26)$$

Aceleași relații se utilizează și la calcularea $c(H^+)$ și a pH-ului soluțiilor de tipul NaH_2A .

În acest caz K_{a_1} și K_{a_2} sunt constantele de aciditate a acidului H_3A .

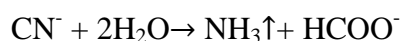
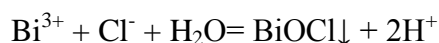
Formulele de calcul a $c(H^+)$ și a pH-ului soluțiilor sărurilor de tipul Na_2HA sunt:

$$c(H^+) \approx \sqrt{K_{a_2}^{H_3A} \cdot K_{a_3}^{H_3A}} \quad (5.27)$$

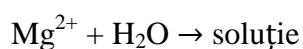
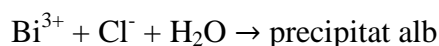
$$pH \approx \frac{pK_{a_2}^{H_3A} + pK_{a_3}^{H_3A}}{2} \quad (5.28)$$

5.7 Aplicarea proceselor de hidroliză în analiza chimică calitativă

a) La identificarea unor ioni (Bi^{3+} , CN^- , etc.)



b) Separarea unor ioni (Bi^{3+} și Mg^{2+})



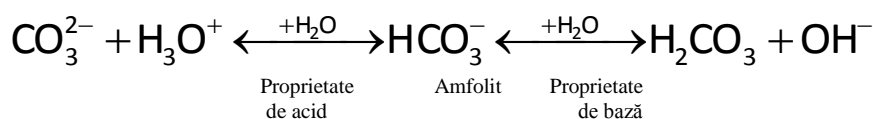
c) La neutralizarea soluțiilor acide sau bazice, de ex: neutralizarea soluțiilor acide cu soluție de CH_3COONa sau adăugarea la o soluție bazică clorură de amoniu.

5.5 Combinații amfotere în analiza chimică

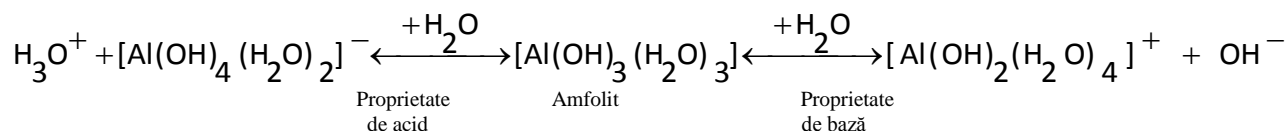
Substanțele care, în funcție de condiții pot manifesta în soluție proprietăți atât de acid cât și de bază se numesc amfotere sau amfoliți.

În conformitate cu teoria protolitică a acizilor și bazelor, fenomenul de amfoteritate este frecvent întâlnit, majoritatea substanțelor comportându-se amfoter. Exemple: H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, hidroxizii unor metale ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ etc.), anionii unor săruri acide (HCO_3^- , H_2PO_4^- etc.)

NaHCO_3 - substanță amfoteră datorită faptului:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ de asemenea manifestă proprietăți amfotere:



Substanțele amfotere pot funcționa ca acizi sau ca baze în funcție de pH-ul soluției. Într-adevăr cu cât pH-ul este mai mic cu atât proprietățile de bază a amfoliților sunt mai pronunțate (deplasarea echilibrelor de mai sus spre dreapta) și invers, adică în mediu bazic, proprietățile lor acide sunt mai pronunțate (deplasarea echilibrelor respective spre stînga).

Partenerul de reacție de asemenea influențează comportarea substanțelor amfotere.

NaHCO_3 în acid acetic manifestă proprietăți de bază (prevalează proprietățile de adiție de protoni), pe când în NH_3 lichid –proprietăți de acid (predomină procesul de cedare de protoni).

Într-un mod analog se poate de vorbit despre $\text{Al}(\text{OH})_3$ și alți hidroxizi amfoteri proprietățile cărora sunt funcție a solventului, adică a partenerului de reacție.

Ionizarea amfoliților este în general slabă și de cele mai multe ori, ionizarea acidă este diferită de cea bazică. În cazul apei cele două ionizări sunt egale, apa fiind un amfolit ideal.

La o anumită valoare a pH-ului, caracteristică fiecărui amfolit, cele două ionizări sunt egale, ceea ce înseamnă că și concentrația ionilor pozitivi devine egală cu concentrația ionilor negativi. Această valoare de pH constituie punctul isoelectric al amfolitului. La un pH mai mare, amfolitul conține anioni în concentrație mai mare, la un pH mai mic decât pH-ul punctului isoelectric predomină concentrația ionilor pozitivi ai amfolitului.

Exemple : $\text{As}(\text{OH})_3$ are $\text{pH}_{\text{izo}} = 4,6$; $\text{Zn}(\text{OH})_2 = 7,5$; $\text{Al}(\text{OH})_3 = 4,2$. La punctul izoelectric solubilitatea hidroxizilor amfoteri e cea mai redusă. În practica de analiză calitativă de obicei se creează condițiile de $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{izo}} \pm 1$, în care e posibil sedimentarea completă a hidroxidului amfolit. Așa că $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mai complet se sedimentează la $\text{pH} = 6,2 - 8,7$, iar $\text{Al}(\text{OH})_3$ – la $\text{pH} = 3,4 - 5,0$. Din aceste considerente este important să putem calcula pH-ul în punctul izoelectric.

Fie că avem amfolitul BH:



Scriem expresiile pentru K_a^{BH} și K_b^{BH} :

$$K_a^{BH} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{BH})}; \quad K_b^{BH} = \frac{c(\text{BH}_2^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{BH})};$$

În punctul izoelectric ionizările ca acid și ca bază sunt egale și $c(\text{BH}_2^+) = c(\text{B}^-)$.

Atunci
$$\frac{K_a \cdot c(\text{BH})}{c(\text{H}^+)} = \frac{K_b \cdot c(\text{BH})}{c(\text{OH}^-)} = \frac{K_b \cdot c(\text{BH}) \cdot c(\text{H}^+)}{K_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$\frac{K_a}{c(\text{H}^+)} = \frac{K_b \cdot c(\text{H}^+)}{K_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}}$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \text{p}K_a - \text{p}K_b)$$

Pentru amfolitul HCO_3^- (NaHCO_3):
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \text{p}K_a^{\text{HCO}_3^-} - \text{p}K_b^{\text{HCO}_3^-})$$

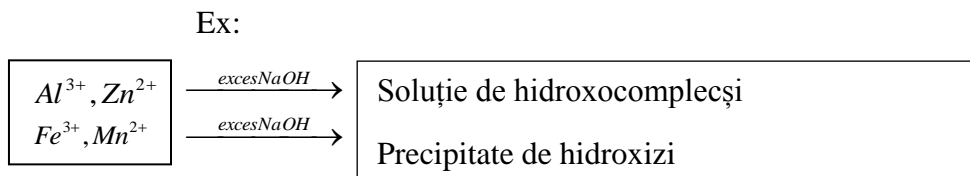
Fiindcă $\text{p}K_a^{\text{HCO}_3^-} = \text{p}K_{a_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ și $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}K_b^{\text{HCO}_3^-} = \text{p}K_{a_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ scriem:

$$\text{pH}_{\text{sol}^* \text{NaHCO}_3} = \frac{\text{p}K_{a_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3} + \text{p}K_{a_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3}}{2}$$

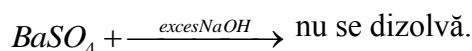
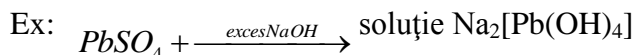
(a se vedea formulele de calcul a pH-ului soluțiilor apoase de săruri acide).

Aplicații ale combinațiilor amfotere în analiza chimică

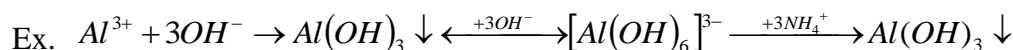
1) La separarea ionilor din amestecuri:



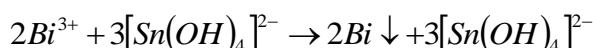
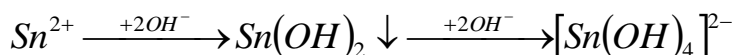
2) Separarea sulfatilor de Ba și Pb:



3) Identificarea unor substanțe ioni:



4) Identificarea Bi^{3+} cu Sn^{2+} în mediu alcalin:



6. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE DE TIP “PRECIPITAT- SOLUȚIE”.

6.1 Reacții analitice cu formare de produși greu solubili (precipitate).

În analiză, separarea ionilor pe grupe și subgrupe se realizează prin reacții de precipitare. Reacțiile de identificare în marea lor majoritate sunt reacții de precipitare. De asemenea o serie de metode de dozare (determinare cantitativă) au la bază un fenomen de precipitare.

Precipitarea se poate defini ca un proces de formare a unei noi faze solide într-un sistem lichid. Ea poate fi atât consecința unor reacții chimice, cât și a unor fenomene fizice.

De exemplu, dacă la soluția unei sări se adaugă alcool, poate avea loc ieșirea din lichid sub formă solidă a unei cantități de sare, ca urmare a unui proces fizic. De cele mai multe ori însă apariția unui precipitat se produce printr-un fenomen chimic (reacții de dublu schimb, reacții de oxido-reducere, reacții de formare de combinații complexe etc.). Formarea precipitatelor, indiferent de tipul de reacție, implică procese mai complexe. Echilibrele de precipitare, care fac parte din echilibrele în faze eterogene, depind de solubilitatea substanțelor care iau parte la proces, precum și de o serie de

factori care influențează solubilitatea și respectiv procesul de precipitare. Fiecare reacție de precipitare, ca un proces de echilibru, este caracterizată prin produsul de solubilitate. De altfel, orice precipitat este caracterizat prin două valori: solubilitate și produs de solubilitate.

În soluția saturată a unui electrolit greu solubil decurg două procese opuse unul altuia: dizolvarea (trecerea ionilor din precipitat în soluție), și cristalizarea (trecerea ionilor din soluție în precipitat).

De exemplu:



Precipitat

Soluție

Aplicînd la acest echilibru eterogen legea acțiunii maselor, obținem:

$$K = \frac{a(Ag^+) * a(Cl^-)}{a(AgCl)};$$

$$K * a(AgCl) = const = K_s = PS_{AgCl} = a(Ag^+) * a(Cl^-) \quad (6.1)$$

Din această ecuație rezultă regula produsului solubilității: în soluția saturată a unui electrolit greu solubil produsul dintre activitățile ionilor acestui electrolit este o mărime constantă la temperatura dată. Această mărime se numește produs de solubilitate și se notează prin PSsau K_s . Rescriem relația 6.1 altfel:

$$PS_{AgCl} = c(Ag^+) * c(Cl^-) * f_{Ag^+} * f_{Cl^-} \quad (6.2)$$

Deoarece în soluția saturată a electrolitului greu solubil, concentrația ionilor este mică (în lipsa altor electroliți), atunci valorile coeficienților de activitate a lor practic sunt egale cu 1. În acest caz:

$$PS_{AgCl} \approx c(Ag^+) * c(Cl^-) \quad (6.3)$$

În general, pentru electrolitul greu solubil A_mB_n , scriem (fără a indica sarcinile ionilor):

$$PS_{A_mB_n} = a^m(A) * a^n(B) = c^m(A) * c^n(B) * f_A^m * f_B^n \quad (6.4)$$

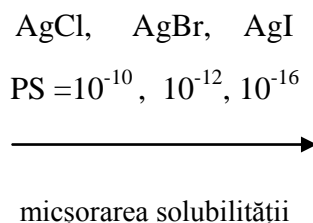
$$\text{sau} \quad PS_{A_mB_n} \approx c^m(A) * c^n(B) \quad (6.5)$$

Valorile PS sunt găsite în diferite îndreptare chimice. Acestea sunt utilizate pentru rezolvarea mai multor probleme practice și teoretice de analiză chimică.

Valorile PS sunt funcție a naturii substanțelor ($PS_{BaCO_3} \approx 10^{-8}, PS_{BaSO_4} \approx 10^{-10}$), naturii solventului (PS_{CaSO_4} în apă $\approx 10^{-5}, PS_{CaSO_4}$ în $C_2H_5OH \approx 10^{-10}$) și a temperaturii (PS_{PbCl_2} la $15^\circ C \approx 10^{-4}, PS_{PbCl_2}$ la $80^\circ C \approx 10^{-2}$).

Într-o soluție saturată de electrolit greu solubil produsul ionic (produsul concentrațiilor ionilor acestui electrolit) $PI = PS$. În soluția nesaturată a acestui electrolit greu solubil $PI < PS$. În acest caz faza solidă (precipitat) lipsește. Soluția suprasaturată a electrolitului greu solubil se caracterizează prin $PI > PS$. Aceste sisteme nu-s stabile, are loc reacția de precipitare și acest proces se prelungește pînă cînd PI devine egal cu PS , adică pînă la stabilirea unui echilibru dintre soluția saturată și precipitat. Valorile PS și regula produsului de solubilitate se aplică în analiză chimică:

- a) Pentru aprecierea solubilității substanțelor în baza cunoașterii valorilor PS a electroliților greu solubili de același tip. Exemplu:



- b) La calcularea concentrației ionilor electrolitului greu solubil în funcție de modificarea concentrației unuia sau altuia din ioni;
- c) Calcularea condiției de sedimentare a unui ion, cînd se începe sedimentarea și cînd ea se socoate completă;
- d) Calcularea condițiilor de dizolvare a electroliților greu solubili, etc.

Întradevăr, condiția principală a sedimentării componentului A în formă de electrolit $A_m B_n$ este adăugarea ionului comun B, mărirea concentrației ultimului conduce la deplasarea echilibrului $mA + nB \Leftrightarrow A_m B_n \downarrow$ la dreapta spre formarea precipitatului și sedimentarea mai completă a ionului A. Acest proces se numește **efectul ionului comun**.

Exemplu concret: sistema chimică alcătuită din precipitat AgCl și soluția saturată de AgCl. Adăugarea ionilor comuni Ag^+ și Cl^- conduce la deplasarea echilibrului $Cl^- + Ag^+ \Leftrightarrow AgCl \downarrow$ spre dreapta, deci aceasta conduce la micșorarea solubilității AgCl. Dacă mărim concentrația unuia de ionii comuni celălalt se sedimentează mai complet.

Deoarece $PS \neq 0$, atunci absolut complet nici un ion nu poate fi sedimentat. Iată de ce când verificăm plenitudinea sedimentării unui ion în practica analizei calitative ne stăruim ca să micșorăm concentrația ionului dat (adăugînd ion comun) pînă la valorile $10^{-5} - 10^{-6}$ moli/l. În acest caz ionul respectiv se consideră practic complet sedimentat.

Problemă: La 10 ml soluție de $AgNO_3$ cu $c(AgNO_3) = 10^{-3}$ moli/l s-a adăugat 10 ml soluție 0,01 molară NaCl. Se va forma precipitat AgCl? Dacă da, va fi complet sedimentat ionul Ag^+ ?

Rezolvare:

Calculăm concentrația ionilor de Ag^+ și Cl^- în soluția finală (după amestecarea celor două soluții).

$$c(Ag^+) = \frac{c_0 AgNO_3}{2} = \frac{10^{-3}}{2} \text{ moli/l},$$

$$c(Cl^-) = \frac{c_0 NaCl}{2} = \frac{10^{-2}}{2} \text{ moli/l}, PI = c(Ag^+) * c(Cl^-) = \frac{10^{-3}}{2} * \frac{10^{-2}}{2} = \frac{10^{-5}}{2}$$

Fiindcă $PS_{AgCl} \approx 10^{-10}$ și $PI \approx \frac{10^{-5}}{4} \gg 10^{-10}$, atunci conchidem: se va forma precipitat AgCl.

Calculăm $c(Ag^+)$ din expresia regulii produsului de solubilitate.

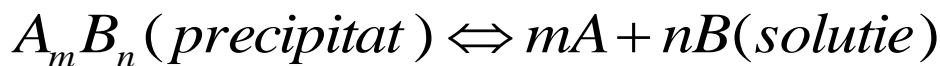
$$c(Ag^+) = \frac{PS_{AgCl}}{c(Cl^-)} = \frac{10^{-10}}{0,005 - 0,0005} = \frac{10^{-10}}{4,5 * 10^{-3}} = \frac{10^{-10}}{0,45 * 10^{-2}} \approx 2 * 10^{-8}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 2 * 10^{-8} \text{ mol/l} \ll 10^{-6} - 10^{-5} \text{ mol/l.}$$

Concluzie: Ionii de Ag^+ practic sunt complet sedimentați.

În cazul comparării valorilor PS a unor electroliți greu solubili de același tip (Ex.: AgCl ... AgI) putem vorbi și despre solubilitatea lor. Valorile PS a electroliților de diferite tipuri (Ex. : AgBr și $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) nu ne permite aprecierea solubilității lor comparative. Pentru aceasta e necesar de recalculat din PS-ul lor solubilitatea S exprimată în mol/l.

Relațiile dintre solubilitatea (S, mol/l) electrolitului greu solubil A_mB_n și PS al acestui electrolit:



$$S_{A_mB_n} = c(A) / m = c(B) / n; c(A) = m * S; c(B) = n * S;$$

$$PS_{A_mB_n} = c^m(A) * c^n(B) * f_A^m * f_B^n = (m * S)^m * (n * S)^n * f_A^m * f_B^n;$$

$$S_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{\frac{PS_{A_mB_n}}{m^m * n^n * f_A^m * f_B^n}} \quad (6.6)$$

În majoritatea soluțiilor de electroliți greu solubili, cînd lipsesc alți electroliți, tăria ionică este suficient de mică și valorile f practic sunt egale cu 1. În aceste cazuri :

$$S_{A_mB_n} \approx \sqrt[m+n]{\frac{PS_{A_mB_n}}{m^m * n^n}} \quad (6.7)$$

Practica analizei chimice calitative ne arată că solubilitatea electroliților greu solubili este funcție nu numai a concentrațiilor ionilor comuni (efectul ionului comun) dar și a concentrațiilor ionilor străini. Și anume, în prezența ionilor străini solubilitatea electroliților greu solubili crește cu creșterea concentrațiilor ionilor străini și invers. Acest fenomen se numește **efectul salin**.

Acest lucru se lămurește foarte simplu dacă analizăm relația 6.6. Cu cât concentrația ionilor străini este mai mare cu atât tăria ionică este mai mare și deci coeficienții de activitate mai mici și ca rezultat valoarea S va crește. Deci, efectul salin se opune efectului ionului comun.

În principiu efectul salin are loc și atunci când adăugăm pentru o precipitare mai cimplată un exces de reactiv ce conține ion comun. Pur și simplu la adăugarea unui exces nu prea mare de ion comun prevalează efectul ionului comun iar la adăugarea unui mai mare exces de reactiv ce conține ion comun va conduce la mărirea tăriei ionice și ca rezultat mărirea solubilității. Iată de ce pentru ca sedimentarea unui ion să fie practic completă se adaugă exces de reactiv (ion comun) dar excesul nu trebuie să fie prea mare. El trebuie să constituie un surplus de reactiv de 1,2-1,5 ori (în funcție de PS al precipitatului).

Problemă:

De câte ori se va schimba solubilitatea clorurii de argint, dacă la un l de soluție saturată de $AgCl$ se va adăuga 0,01 moli KCl ?

Rezolvare:



Precipitat

soluție

$$S_1 = c(Ag^+) = c(Cl^-) = \sqrt{PS_{AgCl}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ moli / l } -$$

solubilitatea clorurii de argint în apă.

Calculăm solubilitatea clorurii de argint în soluția 0,01 molară de KCl (S_2).

$$S_2 \neq c(Cl^-). \text{ Însă } S_2 = c(Ag^+) = PS_{AgCl} / c(Cl^-), \text{ unde}$$

$$c(Cl^-) = c(Ag^+) + c(KCl) \approx c(KCl) \approx 0,01 \text{ moli / l } . \text{ Deci}$$

$$S_2 = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ moli/l.}$$

$$S_1 / S_2 = 1,33 \cdot 10^{-5} / 1,78 \cdot 10^{-8} = 750 \text{ ori.}$$

Mai precis:

$$PS_{AgCl} = a(Ag^+) * a(Cl^-) = c(Ag^+) * c(Cl^-) * f_{Ag^+} * f_{Cl^-} = S_2 * c(Cl^-) * f^2$$

$$\text{și } S_2 = \frac{PS_{AgCl}}{c(Cl^-) * f^2};$$

Tăria ionică a soluției este egală cu 0,01 și $f = 0,899$.

$$S_2 = \frac{1,78 * 10^{-10}}{0,01 * 0,899 * 0,899} = 2,2 * 10^{-8} \text{ moli/l}$$

$$S_1 / S_2 = 1,33 * 10^{-5} / 2,2 * 10^{-8} \approx 604 \text{ ori.}$$

6.3 Formarea precipitatelor. Factorii, care influențează plenitudinea sedimentării.

Formarea precipitatelor electroliților greu solubili are loc atunci când $PI > PS$, adică când produsul concentrațiilor ionilor acestui electrolit este mai mare decât valoarea PS a lui la temperatura dată. Formarea precipitatelor, adică procesul de sedimentare, se prelungește pînă cînd PI devine egal cu PS , adică pînă la stabilirea echilibrului eterogen respectiv. Deoarece $PS \neq 0$ deci o sedimentare absolut completă nu poate fi realizată. Din punct de vedere analitic un ion se socoate practic sedimentat dacă concentrația lui din soluția saturată e micșorată pînă la $10^{-5} - 10^{-6}$ moli/l.

Plenitudinea sedimentării unui ion este funcție a următorilor factori : 1) solubilitatea precipitatului; 2) cantitatea de reactiv-precipitant adăugată; 3) gradul de ionizare a precipitantului; 4) gradul de hidroliză a precipitantului; 5) pH-ul soluției.

Analizăm toți acești factori:

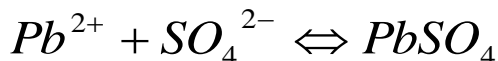
- 1) Influența solubilității precipitatului asupra plenitudinii sedimentării ionilor comuni ai acestui precipitat.

	$PbCl_2,$	$PbSO_4,$	PbS
PS	$2,4 * 10^{-4}$	$2,2 * 10^{-8}$	$1,1 * 10^{-29}$
$S(\text{moli/l})$	$3,9 * 10^{-2}$	$1,5 * 10^{-4}$	$3,3 * 10^{-15}$

Ionul de Pb^{2+} poate fi sedimentat mai complet în formă de PbS .

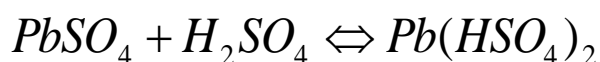
2) Cantitatea de reactiv adăugat

Pentru separarea practic completă a unui ion prin reacție de precipitare este necesar de adăugat un exces de reactiv - ion comun. Aceasta rezultă din fenomenul acțiunii ionului comun. Intradevăr mărirea concentrației reactivului H_2SO_4 conduce la o precipitare mai completă a ionului de Pb^{2+}

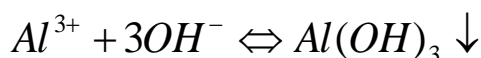
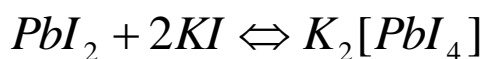
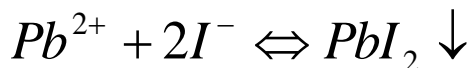


Însă nu trebuie de adăugat reactiv-ion comun într-o cantitate prea mare din următoarele cauze :

a) pot fi formate săruri acide mai solubile: $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 \downarrow$



b) se pot forma combinații complexe solubile :



c) Mărirea cantității de reactiv conduce la mărirea tăriei ionice și deci la mărirea solubilității (efectul salin)

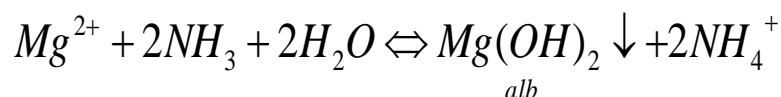
Concluzie : Pentru o sedimentare completă a ionului dat este necesar de adăugat un exces de reactiv dar care trebuie să constituie o valoare de 1,2-1,5 ori mai mare decât cantitatea echivalentă rezultată din ecuația reacției.

3) Gradul de disociere a precipitantului.

Cu cât gradul de disociere a reactivului-precipitant este mai mare cu atât plenitudinea sedimentării se asigură mai ușor.



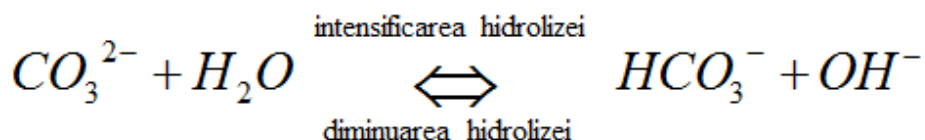
(NaOH) alb



În primul caz ($\alpha_{NaOH} \approx 1$) sedimentarea e mai completă decât în cazul al doilea ($\alpha_{NH_3} \approx 0,05$). În al doilea caz ionii-precipitanți OH^- sunt mai puțini și pentru o sedimentare completă e necesar de adăugat o cantitate de reactiv comparativ mult mai mare.

4) Gradul de hidroliză a reactivului.

La sedimentarea Ca^{2+} cu $(NH_4)_2CO_3$ și $(NH_4)_2C_2O_4$ precipitanți sunt de fapt ionii CO_3^{2-} și $C_2O_4^{2-}$. Acești anioni hidrolizează formînd anioni HCO_3^- și $HC_2O_4^-$ care nu sedimentează cationul Ca^{2+} . Deci trebuie de diminuat gradul de hidroliză creînd mediu bazic și prin asta se mărește concentrația anionilor CO_3^{2-} și $C_2O_4^{2-}$ care sunt adevărații precipitanți.

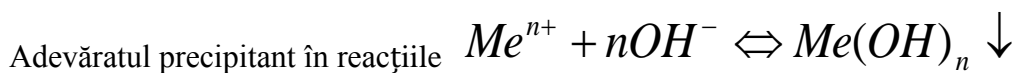


Gradul de hidroliză h a anionilor CO_3^{2-} este mai mare comparativ cu h ($C_2O_4^{2-}$), deci sedimentarea ionilor de Ca^{2+} va fi mai completă în formă de CaC_2O_4 în aceleași condiții de pH.

5) Influența pH-ului soluției asupra plenitudinii sedimentării.

pH-ul soluției influențează solubilitatea, deci și plenitudinea sedimentării, electroliților greu solubili: hidroxizii insolubili, sărurile acizilor slabi.

a) Precipitarea hidroxizilor.



este ionul OH^- , iar concentrația lui depinde de pH-ul soluției. În fiecare caz în parte se poate calcula valoarea pH-ului la care $PI \geq PS$, adică se începe sedimentarea hidroxidului dat și pH-ul soluției cînd această sedimentare devine completă. Evident că aceste valori sunt funcție a $PS_{Me(OH)_n}$.

Problemă : $c(Mg^{2+})$ în sol. de analizat = 0,01 moli/l. Să se calculeze pH-ul soluției în momentul începerii sedimentării ionului de Mg^{2+} în formă de $Mg(OH)_2$ și în momentul când acest ion practic este complet precipitat.

Rezolvare :

Din tabel găsim $PS_{Mg(OH)_2} = 6,0 * 10^{-10}$. Calculăm $c(OH^-)$ din relația :

$$PS_{Mg(OH)_2} = c(Mg^{2+}) * c^2(OH^-).$$

$$c_1(OH) = \sqrt{\frac{PS_{Mg(OH)_2}}{c(Mg^{2+})}} = \sqrt{\frac{6,0 * 10^{-10}}{0,01}} \approx 2,45 * 10^{-4}.$$

$$pOH = -\lg c_1(OH^-) = -\lg(2,45 * 10^{-4}) = 3,6.$$

pH-ul în momentul începerii sedimentării cationului Mg^{2+} : $pH_1 = 14,0 - 3,6 = 10,4$.

Un ion se socoate practic complet sedimentat dacă concentrația lui în soluție scade pînă la valorile $10^{-5} - 10^{-6}$ moli/l.

Calculăm $c(OH^-)$ pentru acest moment (cînd $c(Mg^{2+}) = 10^{-6}$ moli/l) :

$$c_2(OH^-) = \sqrt{\frac{PS_{Mg(OH)_2}}{c(Mg^{2+})}} = \sqrt{\frac{6,0 * 10^{-10}}{10^{-6}}} \approx 2,45 * 10^{-2} \text{ moli / l.}$$

$$pOH = -\lg(2,45 * 10^{-2}) = 1,6; pH_2 = 14 - pOH = 14 - 1,6 = 12,4.$$

Deci în aceste condiții de concentrație precipitarea are loc în intervalul de pH 10,4 – 12,4. La pH < 10,4 precipitarea nu are loc iar la pH > 12,4 precipitarea va fi și mai completă .

Calculule analoge pentru sedimentarea Fe^{3+} în formă de $Fe(OH)_3$ ($PS = 3,8 * 10^{-38}$) în aceleași condiții ne dă rezultatele $pH_1 = 2,2; pH_2 = 3,5$. Aceste rezultate ne permit elaborarea condițiilor de separare a Mg^{2+} și Fe^{3+} dintr-o soluție de analizat.

b) Precipitarea sărurilor greu solubile ale acizilor slabi.

Sărurile unor cationi sunt precipitate cu anioni ai acizilor slabi : CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, S^{2-} etc.

Concentrațiile acestor ioni sunt funcție a pH-ului, fiindcă cu cât pH-ul este mai mic cu atât $c(H^+)$ este mai mare și cu atât mai mulți anioni-precipitanți se transformă în hidroanioni (HCO_3^- , $HC_2O_4^-$, HS^-), care nu sedimentează majoritatea cationilor. Intradevăr, $CaCO_3$ e greu solubil dar $Ca(HCO_3)_2$ practic e solubil în apă.

Valoarea pH-ului la care are loc sedimentarea acestor săruri este cu atât mai mică cu cât Ka^{HA^-} este mai mare și invers. $CaCO_3$ se sedimentează la $pH > 7$ ($Ka^{HCO_3^-} = 5,6 * 10^{-11}$) iar CaC_2O_4 poate fi sedimentat și în mediu slab acid ($Ka^{HC_2O_4^-} = 6,5 * 10^{-5}$).

6.4 Sedimentarea fracțională. Precipitarea a două sau mai multe substanțe puțin solubile.

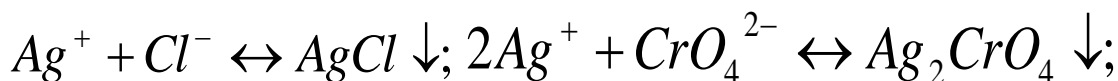
La efectuarea sedimentării deseori trebuie de luat în considerare probabilitatea sedimentării mai multor substanțe, deoarece în soluția analizată e posibil prezența a câtorva ioni, ce formează compuși puțin solubili cu reactivul-precipitant. În așa mod reacționează reactivii de grupă, comuni și selectivi. Regula PS ne permite să determinăm : în ce succesiune se precipită ionii din soluția de analizat, care e concentrația primului ion când se începe sedimentarea celuiilalt etc.

În primul rînd se sedimentează acea substanță, PS al căreia va fi atins la o concentrație mai mică a precipitantului, apoi celălalt și a. m. d. Aceasta e sedimentarea fracțională.

Fie că în soluția de analizat se conțin ionii : Cl^- și CrO_4^{2-} :

$$c(Cl^-) = 0,1 \text{ moli / l}; c(CrO_4^{2-}) = 0,01 \text{ moli / l};$$

$AgNO_3$ sedimentează acești ioni conform ecuațiilor :



Concentrația ionului de Ag^+ necesară pentru începerea sedimentării ionului Cl^- :

$$c(Ag^+)_{AgCl} = \frac{PS_{AgCl}}{c(Cl^-)} = \frac{1,8 * 10^{-10}}{10^{-1}} = 1,8 * 10^{-9} \text{ moli / l};$$

Concentrația ionului Ag^+ necesară pentru începerea sedimentării ionului CrO_4^{2-} :

$$c(Ag^+)_{Ag_2CrO_4} = \sqrt{\frac{PS_{Ag_2CrO_4}}{c(CrO_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{1,1 * 10^{-12}}{10^{-2}}} = 1,05 * 10^{-5} \text{ moli/l}$$

Concentrația ionului Cl^- în momentul începerii sedimentării ionului CrO_4^{2-} :

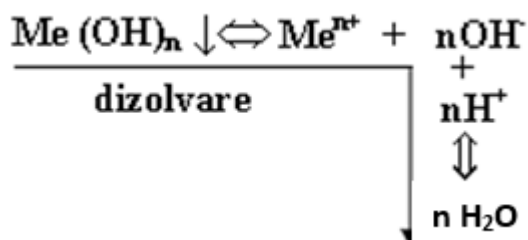
$$c(Cl^-)_{Ag_2CrO_4} = \frac{PS_{AgCl}}{c(Ag^+)_{Ag_2CrO_4}} = \frac{1,8 * 10^{-10}}{1,05 * 10^{-5}} = 1,2 * 10^{-5} \text{ moli/l}$$

Concluzie: în aceste condiții de concentrații ionul Cl^- se sedimentează în primul rând și când practic este complet sedimentat se începe sedimentarea celuilalt ion (CrO_4^{2-}). Aceste calcule stau la baza argumentării utilizării K_2CrO_4 ca indicator în metoda argentometrică Mohr (analiza cantitativă a substanțelor care conțin Cl).

6.5 Dizolvarea precipitatelor.

Regula PS se aplică și la rezolvarea problemei analitice importante cum este găsirea și calcularea condițiilor de dizolvare a precipitatelor. Dizolvarea lor este deplasarea echilibrului $KtA_n \rightleftharpoons Kt^{2+} + A_n^{2-}$ de la stînga spre dreapta.

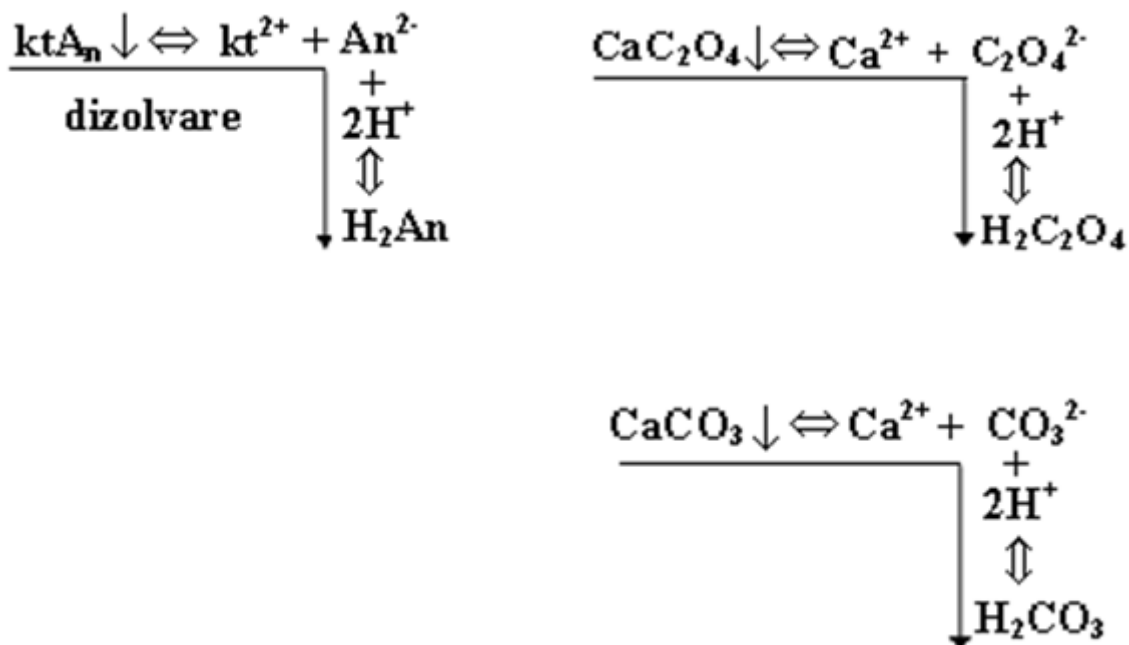
6.5.1 Dizolvarea hidroxizilor greu solubili în acizi.



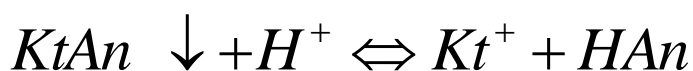
Dizolvarea este funcție a $PS_{Me(OH)_n}$ și a cantității de acid adăugate. Cu cât $PS_{Me(OH)_n}$

este mai mic cu atât mai mult acid trebuie de adăugat și invers. Iată de ce $Mg(OH)_2$ ($PS = 10^{-12}$) se dizolvă și în NH_4Cl (acid slab) iar $Fe(OH)_3$ ($PS = 10^{-38}$) - nu.

6.5.2 Dizolvarea sărurilor acizilor slabi în acizi.



Dizolvarea acestor săruri este funcție a PS_{KtAn} , cantității de acid adăugate și K_a a acidului ionul căruia intră în componența sării.



$$K_{ech} = \frac{c(Kt^+) * c(HAn)}{c(H^+)} = \frac{c(Kt^+) * c(HAn)}{c(H^+)} * \frac{c(An^-)}{c(An^-)};$$

$$\frac{S^2 KtAn}{c(H^+)} = \frac{PS_{KtAn}}{K_a^{HAn}}; \quad S_{KtAn} = \sqrt{\frac{PS_{KtAn} * c(H^+)}{K_a^{HAn}}}$$

Concluzie: solubilitatea sării $KtAn$ crește cu creșterea $c(H^+)$ și PS_{KtAn} , și micșorarea K_a^{HAn} . De exemplu: $S_{CaCO_3} > S_{CaC_2O_4}$, fiindcă $K_a^{H_2CO_3} < K_a^{H_2C_2O_4}$, iar valorile PS a lor sunt aproximativ aceleași.

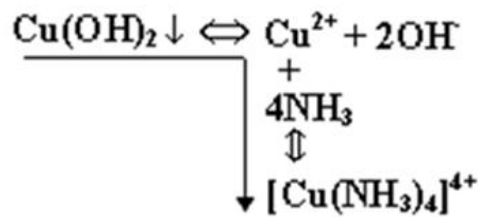
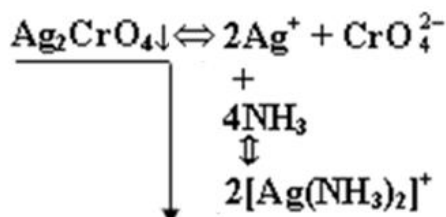
6.5.3 Dizolvarea sărurilor greu solubile a acizilor tari.

Deplasarea echilibrului în sistemele eterogene de tipul AgX în direcția amplificării procesului de dizolvare poate fi efectuată la adăugarea unor substanțe care formează combinații complexe solubile cu ionii de metal a acestor săruri.

Analogic se poate de demonstrat că S_{AgX} este funcție a PS_{AgX} , cantității de ligand adăugate și $K_{stab.}$ a combinației complexe formate.

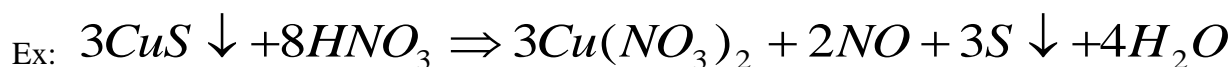
Intradevăr AgI ($PS \approx 10^{-16} \ll PS_{AgCl} \approx 10^{-10}$) nu se dizolvă în exces de amoniac pe când se dizolvă în exces de $Na_2S_2O_3$, deoarece $K_{stab.}$ a complecșilor $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ este mult mai mare decât $K_{stab.}$ a ionului $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Acest principiu de dizolvare a precipitatelor prin complexarea ionilor comuni a electrolitului greu solubil se aplică și la dizolvarea altor săruri și hidroxi :



6.5.4 Dizolvarea în urma reacțiilor de oxido-reducere.

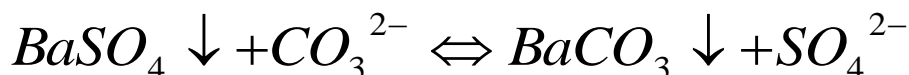
Utilizarea reacțiilor redox este deseori unica cale de dizolvare a compușilor puțin solubili.



Concluzie generală : Dizolvarea substanțelor puțin solubile se efectuează : a) sub acțiunea acizilor tari; b) în urma formării combinațiilor coordinative (complexe); c) în urma reacțiilor de oxido-reducere.

6.5.5 Transformarea unui precipitat în altul, care poate fi dizolvat mai ușor.

Precipitatele BaSO_4 , SrSO_4 nu pot fi dizolvate nici în acizi, nici în baze alcaline. E problematic de găsit un reactiv care ar dizolva acești sulfatați în urma unui proces de complexare. Iată de ce sulfatații de Ba și Sr se transformă în alt precipitat - MeCO_3 , care ușor se dizolvă chiar în acid acetic. Această transformare se efectuează la acțiunea soluției concentrate de Na_2CO_3 , adică a excesului de CO_3^{2-} .



$$K_{ech.} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} * \frac{c(\text{Ba}^{2+})}{c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{PS_{\text{BaSO}_4}}{PS_{\text{BaCO}_3}} = \frac{1,1 * 10^{-10}}{5,1 * 10^{-9}} \approx \frac{1}{46}$$

Echilibrul eterogen de mai sus e deplasat spre stînga, dar pentru ai schimba direcția e necesar ca $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-})} > 46$, adică $c(\text{CO}_3^{2-})$ trebuie să prevaleze asupra $c(\text{SO}_4^{2-})$ cel puțin de 46 ori. Practic

sistema eterogenă, alcătuită de precipitatul BaSO_4 în contact cu soluția de BaSO_4 se tratează cu soluție saturată de Na_2CO_3 , se agită și apoi se centrifugează, după care soluția se aruncă, iar precipitatul iar se tratează cu sol. Na_2CO_3 . În aceste condiții echilibrul respectiv practic complet se deplasează spre dreapta și precipitatul BaSO_4 se transformă în BaCO_3 , care după spălare se dizolvă în acid acetic. În caz că o parte din precipitat nu se dizolvă în CH_3COOH , asta ne indică că o parte mică de BaSO_4 nu s-a dizolvat și deci se separă și se aruncă, dar soluția se analizează la prezența ionului de Ba^{2+} .

6.6 Rolul soluțiilor coloidale în analiza chimică . Coagularea coloizilor. Peptizarea precipitatelor.

La efectuarea unei analize chimice deseori ne confruntăm cu fenomenul, când precipitarea unui electrolit greu solubil conduce la formarea unei soluții coloidale. În majoritatea cazurilor acest fenomen joacă un rol negativ în analiza chimică calitativă și cantitativă, deoarece devine dificil de efectuat așa proceduri ca precipitarea cantitativă, centrifugarea sistemelor eterogene ”precipitat-soluție”, filtrarea precipitatelor, spălarea lor etc.

Pentru a preîntîmpina formarea sistemelor coloidale în timpul analizei chimice e necesar să cunoaștem structura, proprietățile și condițiile de formare a sistemelor coloidale.

Sistemele în care o substanță este dispersată sub formă de particule mici în altă substanță se numesc sisteme dispersate. Substanța dispersată – fază dispersată, iar mediul în care e dispersată faza respectivă – mediu dispers.

Starea de agregare a fazei dispersate și a mediului dispers, dimensiunile particulelor fazei disperse determină proprietățile sistemelor disperse.

În funcție de mărimea particulelor fazei dispersate deosebit sisteme disperse:

- a) dispersii moleculare (soluții reale sau soluții moleculare) în care particulele dispersate sunt mai mici decât 1nm. Aceste sisteme se mai numesc și amestecuri omogene.
- b) dispersii mecanice sau sisteme macrodisperse, în care particulele dispersate sunt mai mari decât 100 nm. Aceste dispersii cuprind amestecurile heterogene formate dintr-o fază solidă și mediu gazos, sau o fază solidă și mediu lichid (aceste amestecuri se numesc suspensii) sau din două faze lichide nemiscibile (emulsii).
- c) dispersii coloidale, în care mărimea particulelor dispersate este cuprinsă între 1 și 100 nm. Deci, ele ocupă o poziție intermediară între soluțiile moleculare și sistemele macrodisperse; sunt și ele amestecuri heterogene. Particulele dispersate în aceste dispersii mai sunt numite – coloizi sau solii.

Dispersiile coloidale se mai numesc soluții coloidale sau sisteme coloidale și sunt caracterizate de unele însușiri prin care se deosebesc de soluțiile moleculare și anume :

- sunt opalescente și par tulburi datorită reflexiei luminei;
- particulele coloidale nu se pot observa la un microscop obișnuit și au o mișcare continuă (mișcarea browniană), datorită ei ele nu pot fi separate prin centrifugare, ce constituie un dezavantaj serios în analiza calitativă;

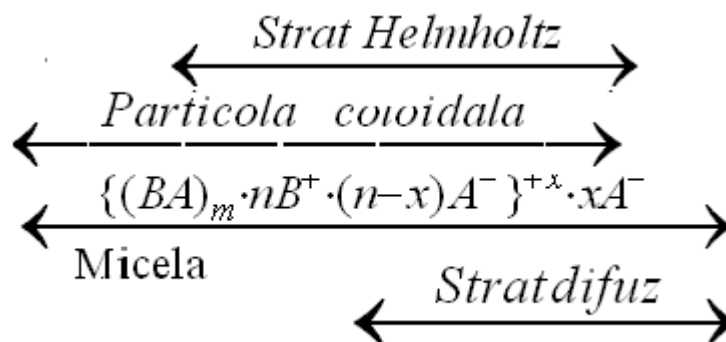
- particulele coloidale puternic adsorb pe suprafața lor diverse molecule și ioni, ele trec prin porii filtrelor obișnuite, ca rezultat substanțele respective nu pot fi separate prin filtrare. Aceasta influențează negativ analiza chimică (calitativă și cantitativă) atunci când folosim reacții de precipitare și produsele reacției reprezintă sisteme coloidale.

Stabilitatea soluțiilor coloidale se lămurește prin structura coloizilor, care sunt niște particule cu aceeași sarcină ori pozitivă ori toate cu sarcină negativă. Particulele de aceeași sarcină nu se pot lipi (apropia) una de alta și deci nu pot forma agregate mai mari care ar conduce la precipitare.

În timpul încălzirii, precum și adăugării electroliților, particulele coloidale își pierd sarcina, devin mai mari, iar apoi se depun în formă de precipitat. Acest proces se numește coagulare. Deci în analiza chimică pentru ca sistemele coloidale să coaguleze e necesar : a) încălzirea; b) adăugarea unui electrolit (acizi, săruri de amoniu).

Structura particulelor coloidale.

Sunt alcătuite din nucleu $(BH)_m$, care sunt niște agregate cu proprietatea dezvoltată de adsorbție și adsorb din soluție în mod selectiv ioni, formînd dublu strat electric al lui Helmholtz și un strat difuz.

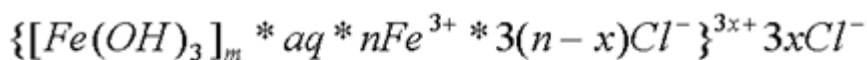


Exemple concrete:

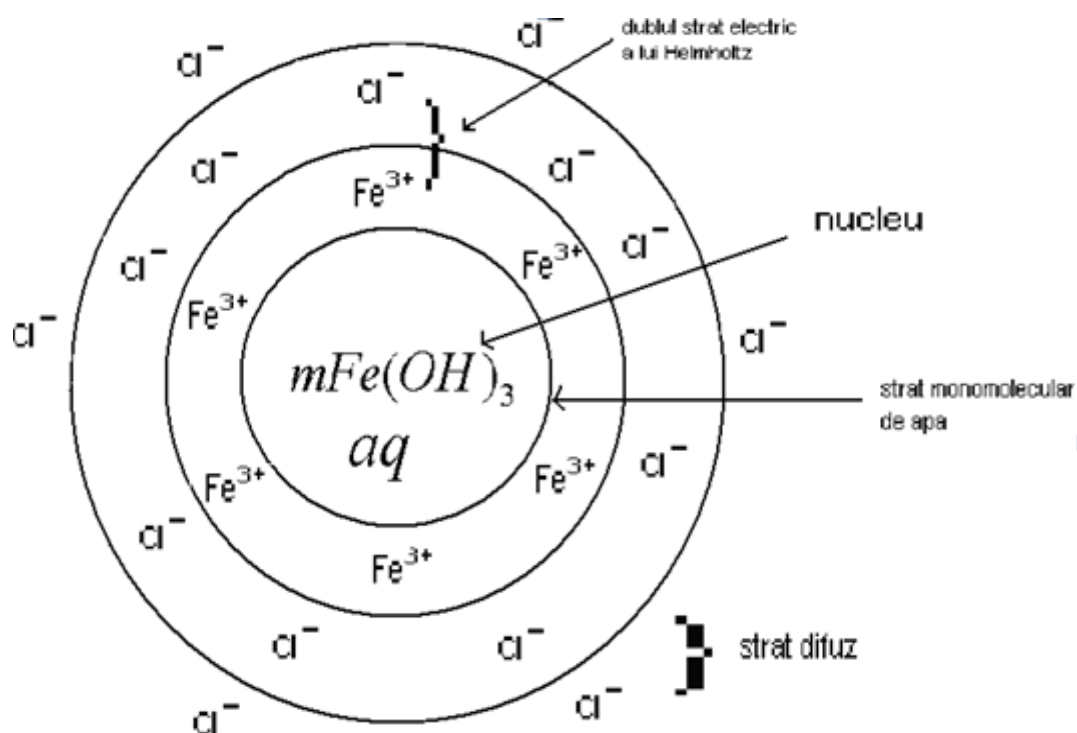


Structura particulei coloidale de hidroxid de aluminiu precipitat cu sol. NH_3

2.



Structura particulei coloidale de hidroxid de Fe(III)



Structura și sarcina particulei coloidale depinde de natura coloidului, de natura mediului respectiv și de condițiile în care se formează. Astfel, hidroxizii greu solubili adsorb din soluție ioni H^+ în mediu acid (sau alți ioni pozitivi) și ioni de hidroxid în mediu bazic (sau alți ioni negativi).

De exemplu, nucleul particulei coloidale de hidroxid de fer este alcătuit dintr-o asociere polimoleculară $(Fe(OH)_3)_m$, la suprafața căruia se fixează puternic un strat monomolecular de solvent și apoi se adsorb din soluție în mod selectiv ioni Fe^{3+} , cu rol stabilizator al particulei coloidale, acest strat de ioni conferind miclei sarcină pozitivă. Existența acestui strat de ioni pozitivi de Fe^{3+} determină adsorbția unui al doilea strat, de ioni negativi și anume $3(n-x)Cl^-$, care împreună cu ioni Fe^{3+} formează dublul strat electric a lui Helmholtz. În afară de acestuia mai există un strat de $3xCl^-$, așa numitul strat difuz, care este mai slab fixat.

Coagularea coloizilor se realizează prin neutralizarea și distrugerea dublului strat electric și prin deshidratarea particulelor coloidale. Pentru aceasta se adaugă electroliți tari ai căror ioni de semn contrar sunt adsorbiți de particulele coloidale, neutralizându-le sarcina. La adăugarea unor cantități mai mari de electrolit va avea loc și deshidratarea coloizilor. Încălzirea sistemelor coloidale de asemenea conduce la distrugerea stratului dublu ionic și la deshidratarea coloizilor, deci la coagularea lor.

Capacitatea coagulantă a unui electrolit crește proporțional cu sarcina ionilor de semn contrar adăugați. În analiza chimică pentru coagularea sistemelor coloidale se adaugă acizi tari (HCl, HNO_3) și săruri de amoniu (NH_4Cl, NH_4NO_3) excesul cărora ușor apoi se înlătură din sistema de analizat.

Iată de ce deseori în analiză chimică sedimentarea unor ioni se efectuează la încălzire și în prezența soluției tampon amoniacale ($NH_3 + NH_4Cl$).

Coagularea coloizilor se poate realiza și: a) sub acțiunea altor coloizi, dar de sarcină contrară; b) la congelare; c) concentrare; d) agitație mecanică; e) iradierea cu raze x etc.

Un alt fenomen important cu implicații în analiza chimică este peptizarea precipitatelor. Este un proces invers coagulării. La spălarea precipitatelor parțial ele pot trece în soluții coloidale – acest fenomen se numește peptizare.

E clar că pentru a împiedica acest proces, spălarea precipitatelor se face cu soluții calde de electroliți.

7. ECHILIBRE ÎN SISTEME DE OXIDARE- REDUCERE (SISTEME REDOX).

7.1 Oxidare, reducere, potențial redox și sensul (direcția) reacțiilor redox (de oxido-reducere).

Reacțiile de oxido-reducere (redox) sunt reacțiile cu schimb de electroni și se petrec între particule (atomi, ioni etc.) diferite sau de același fel, fiind însoțite de un transfer de electroni de la reducător la oxidant.

Prin oxidare se înțelege cedare de electroni, iar prin reducere, acceptare de electroni. Substanțele care cedează electroni se oxidează și sunt deci, reducători, iar cele care acceptă electroni sunt oxidanți și se reduc. De exemplu, o substanță reducătoare A, cedând n electroni se oxidează, iar o altă substanță B acceptând n electroni se reduce, conform reacțiilor generale:



Întotdeauna electronii cedați de o substanță sunt acceptați de o altă substanță, astfel că reacțiile de oxidare și cele de reducere nu se petrec izolat, ci concomitent între două sisteme simplu conjugate, formând sisteme dublu conjugate de oxido-reducere (sau redox), conform echilibrului general :



$\text{Red}_2 - \text{n}\bar{e} \leftrightarrow \text{Ox}_2$ – alt sistem redox simplu conjugat

$\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$ – sistem general redox dublu conjugat.

Exemplu concret:

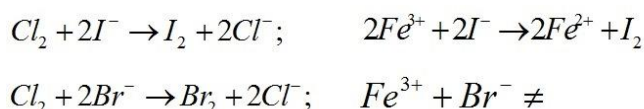
$\text{Fe}^{3+} + e^- \longleftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ - sistem redox simplu conjugat
oxidant reductor
(f. oxid.) (f. red.)

$\text{Sn}^{2+} - 2e^- \longleftrightarrow \text{Sn}^{4+}$ - sistem redox simplu conjugat
(f. red.) (f. oxid.)

$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$
 $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$] sistem redox dublu conjugat

unde f. oxid. și f. red. – forma oxidată și respectiv redusă

Reacțiile redox decurg în sensul obținerii unor reducători și oxidanți mai puțin activi comparativ cu cei luați pentru reacție. Cl_2 oxidează ionii de I^- și Br^- , dar Fe^{3+} oxidează numai ionul de I^- . Deci sistemul redox $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ are o putere de oxidare mai mare decât sistemul $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ și invers, ultimul sistem redox are o putere de reducere mai mare decât primul.



Fiindcă ionul I^- reduce atât Cl_2 cât și Fe^{3+} , iar ionul de Br^- reduce numai Cl_2 , atunci sistemul redox $\text{I}_2/2\text{I}^-$ are o putere reducătoare mai pronunțată comparativ cu sistemul $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$, și invers, puterea de oxidare a ultimului este mai mare decât a primului.

Puterea oxidantă sau reducătoare a unui sistem redox se poate caracteriza prin potențialul redox care ne determină sensul (direcția) reacției redox.

Fiecare sistem redox reprezintă o pereche (un cuplu) redox alcătuită din forma oxidată și forma redusă și se scriu la numărător și respectiv- numitor. De exemplu : sistemul redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ este format din forma oxidată Fe^{3+} și forma redusă Fe^{2+} ; sistemul redox $\text{I}_2/2\text{I}^-$ este format din forma oxidată I_2 și forma redusă I^- .

Potențialele redox se determină într-un element galvanic alcătuit din două semielemente cu

electrozi. Se măsoară forța electromotoare FEM a elementului respectiv cu ajutorul potențiometrului. Ea caracterizează capacitatea electronilor reducătorului dat de a trece la oxidantul dat. FEM este diferența dintre potențialele a doi electrozi :

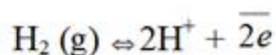
$$FEM = E_1 - E_2$$

unde E_1 –potențialul oxidantului;

E_2 - potențialul reducătorului.

Potențialul unei singure perechi de oxidare- reducere nu poate fi măsurată. Însă caracteristicile relative ale perechilor pot fi ușor obținute dacă fiecare electrod se va combina cu unul și același electrod, conventional ales ca standard.

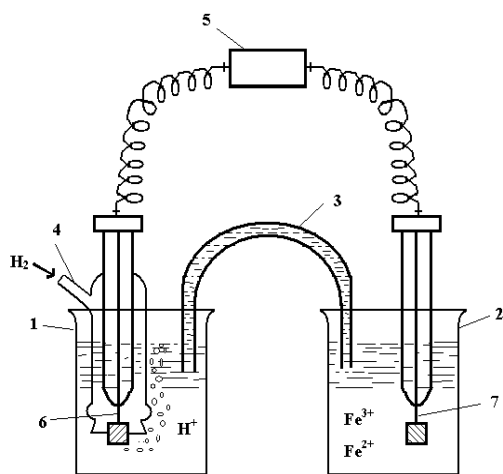
În calitate de astfel de electrod e ales electrodul standard de hidrogen, care reprezintă o placă de platină platinată, spălată cu hidrogen gazos la presiunea de $1,013 \cdot 10^5$ Pa (1 atm) și scunfundat în soluție de acid cu $a(H^+) = 1$ mol/l. Platina platinată absoarbe hidrogenul gazos și electrodul acționează astfel de parcă ar consta din hidrogen gazos (forma redusă) ,care se află în echilibru cu ionii de H^+ (forma oxidată) din soluție:



Potențialul electrodului standard de hidrogen este egal cu zero la toate temperaturile. Prin urmare: $FEM = E_1 - E_2 = E_1 - 0 = E_1$
 E_1 este potențialul standard (normal) a perechii redox combinate cu electrodul standard de hidrogen (se notează prin E^0) în anumite condiții standard și anume:
 $c(\text{form. oxid.}) = c(\text{form. red.}), c(H^+) = 1$ mol/l. (dacă ionii respectivi participă la reacție).

A se vedea schema elementului galvanic unde se determină $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ - potențialul standard al perechii redox Fe^{3+}/Fe^{2+} . El este egal cu +0,77 V.

În așa mod au fost obținute $E_{Me^{n+}/Me}^0$ din seria potențialelor standard respective ,care ne caracterizează activitatea formei reduse (Me) și formei oxidate (Me^{n+}). A se vedea schema respectivă.



Schema aparatului de determinare a potențialului standard
pentru perechea-redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Seria potențialelor standard (normale) de electrod (pentru perechile redox de tipul Me^{n+}/Me)

	Li	Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	Ag	Hg	Au <
-ne	-3,04	-3,01	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+0,85	+1,50
→	Li^{\cdot}	Cs^{\cdot}	K^{\cdot}	$\text{Ca}^{1\cdot}$	Na^{\cdot}	$\text{Mg}^{1\cdot}$	$\text{Al}^{3\cdot}$	$\text{Mn}^{1\cdot}$	$\text{Zn}^{1\cdot}$	$\text{Cr}^{3\cdot}$	$\text{Fe}^{1\cdot}$	$\text{Ni}^{1\cdot}$	$\text{Sn}^{1\cdot}$	$\text{Pb}^{1\cdot}$	2H^{\cdot}	$\text{Cu}^{1\cdot}$	Ag^{\cdot}	$\text{Hg}^{1\cdot}$	$\text{Au}^{3\cdot}$

Analogic s-au obținut potențialele standard (normale) și a altor perechi redox (vezi tabelul).

Potentialele redox normale ale unor sisteme redox

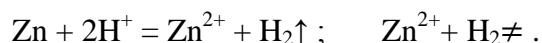
Forma oxidata	+ne ⁻	Forma redusa	E ⁰ , v
S	2e ⁻	S ²⁻	-0.48
NO ₂ +H ₂ O	1e ⁻	NO+2OH ⁻	-0.46
O ₂ +2H ₂ O	2e ⁻	H ₂ O ₂ +2OH ⁻	-0.08
2H ⁺	2e ⁻	H ₂	0.00
SO ₄ ²⁻ +4H ⁺	2e ⁻	H ₂ SO ₃ +H ₂ O	+0.17
O ₂ +2H ₂ O	4e ⁻	4OH ⁻	+0.40
I ₂	2e ⁻	2I ⁻	+0.54
MnO ₄ ⁻ +2H ₂ O	3e ⁻	MnO ₂ +4OH ⁻	+0.57
Fe ³⁺	1e ⁻	Fe ²⁺	+0.77
NO ₃ ⁻ +2H ⁺	1e ⁻	NO ₂ +H ₂ O	+0.81
NO ₃ ⁻ +4H ⁺	3e ⁻	NO+2H ₂ O	+0.96
NO ₂ ⁻ +2H ⁺	1e ⁻	NO+H ₂ O	+0.99
Br ₂	2e ⁻	2Br ⁻	+1.09
O ₂ +4H ⁺	4e ⁻	2H ₂ O	+1.23
MnO ₂ +4H ⁺	2e ⁻	Mn ²⁺ +2H ₂ O	+1.23
PbO ₂ +4H ⁺	2e ⁻	Pb ²⁺ +2H ₂ O	+1.46
Cr ₂ O ₇ ²⁻ +14H ⁺	6e ⁻	2Cr ³⁺ +7H ₂ O	+1.33
Cl ₂	2e ⁻	2Cl ⁻	+1.36
MnO ₄ ⁻ +8H ⁺	5e ⁻	Mn ²⁺ +4H ₂ O	+1.51

Cu cât valorile E⁰ sunt mai mari cu atât forma oxidată a perechii redox respective are o putere de oxidare mai mare, iar forma redusă a ei este un reducător mai slab. Deci valorile E⁰ caracterizează activitatea chimică atât a formei oxidate cât și a celei reduse a perechii redox respective.

Potențialele normale (standard) pot fi utilizate pentru determinarea posibilei direcții de decurgere a reacțiilor redox.

Exemple:

$$E^0_{2H^+/H_2} = 0; E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 \text{ V}; E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V}$$



$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77 \text{ V};$$

$$E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0,15 \text{ V};$$

Sensul reacției : $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$, și nu invers.

Mai precis, sensul reacțiilor redox este determinat de potențialele redox reale , care sunt funcție a concentrațiilor formelor redox respective și temperaturii.

Dependența potențialului de oxidare- reducere E de concentrație și temperatură se exprimă prin Ecuația Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \approx E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)}$$

unde : E° – potențiale standard de oxidare-reducere;

R- constanta universală a gazelor (8,312 J/mol·K);

T- temperatura absolută (K);

F- constanta Faraday (96 500 coulombi);

n- numărul de electroni care participă la procesul redox;

a, c- activitățile și concentrațiile formelor redox respective;

Ox- forma oxidată;

Red- forma redusă.

Pentru temperatura camerei și trecînd la logaritmul zecimal, ecuația Nernst poate fi scrisă astfel:

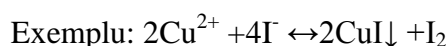
$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)}$$

Pentru procesul $a\text{Ox} + ne^{-} \leftrightarrow b\text{Red}$:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{c^a(\text{Ox})}{c^b(\text{Red})};$$

Factorii care influențează valorile potențialelor redox reale și sensul reacțiilor redox

a) Precipitarea formei oxidate sau celei reduse

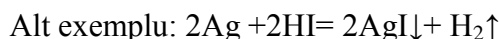


$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}} = +0,17 \text{ V} < E^{\circ}_{\text{I}_2/2\text{I}^{-}} = +0,54 \text{ V}$ și reacția de mai sus ar trebui să decurgă de la dreapta spre stînga. În realitate ea decurge de la stînga la dreapta, adică așa cum e scrisă ecuația acestei reacții. Aceasta se lămurește prin faptul că potențialul real al perechii redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ e mai mare decît

+0,54V datorită micșorării $c(\text{Cu}^+)$ (forma redusă) în rezultatul sedimentării ionilor Cu^+ în formă de CuI .

Într-adevăr, pentru soluția cu $c(\text{Cu}^{2+})=0,01 \text{ mol/l}$ și $c(\text{KI}) = 0,1 \text{ mol/l}$:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E^\circ + 0,058 \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu}^+)} = 0,17 + 0,058 \lg \frac{0,01}{PS_{\text{CuI}} / c(\text{I}^-)} = 0,17 + 0,058 \lg \frac{0,01}{1,1 \cdot 10^{-11}} = 0,67V$$



Necătfînd la faptul că $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ V}$, iar $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, această reacție decurge anume în așa mod, fiindcă

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} \ll E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

Într-adevăr dacă $c(\text{HI}) = 1 \text{ mol/l}$,atunci

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,058 \lg \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{Ag})} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,058 \lg c(\text{Ag}^+) = 0,80 + 0,058 \lg \frac{PS(\text{AgI})}{c(\text{I}^-)} \approx 0,80 + 0,058 \lg 10^{-16} \approx -0,16 \text{ V}.$$

b) Complexarea influențează potențialul real redox în același mod în care-l influențează și precipitarea. Astfel, prin complexarea formei oxidate (oxidantului), potențialul redox scade, iar prin complexarea reducătorului, potențialul crește.

De exemplu, în cazul sistemului redox: $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e} = \text{Fe}^{2+}$

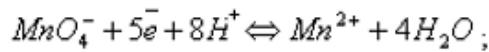
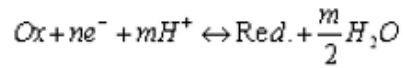
$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,058 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

În condiții standard $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{2+})$ și $E = E^0 = +0,77 \text{ V}$

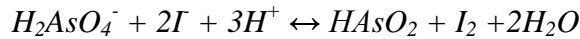
Dacă în soluția reală sunt prezenți liganzii F^- , PO_4^{3-} sau alții, atunci în rezultatul complexării ionului Fe^{3+} (forma oxidată) cu acești liganzi $c(\text{Fe}^{3+})$ scade și se micșorează potențialul real. Gradul de micșorare este funcție a concentrațiilor de Fe^{3+} , a liganzilor și a K_{stab} a complecșilor respectivi formați.

c) Influența pH-ului.

Influența pH-ului se exercită asupra formării precipitatelor și complecșilor ce includ oxidantul sau reducătorul. Însă ea este deosebit de importantă în reacțiile redox în care se consumă protoni (H^+).



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{c(MnO_4^-) \cdot c^8(H^+)}{c(Mn^{2+})}$$



Fiindcă $E^0_{H_2AsO_4^-/HAsO_2} = +0,56$ V și $E^0_{I_2/2I^-} = +0,54$ V, reacția de mai sus este reversibilă, însă ea poate fi deplasată total spre dreapta, micșorînd pH-ul, adică mărind aciditatea, iar în prezența sodei alimentare $NaHCO_3$ ($pH \approx 8$, $c(H^+) \approx 10^{-8}$) reacția practic total decurge de la dreapta spre stînga. Într-adevăr :

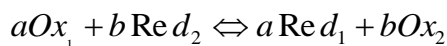
$$E_{H_2AsO_4^-/HAsO_2} = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{c(H_2AsO_4^-) \cdot c^3(H^+)}{c(HAsO_2)} = 0,56 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-24} = -0,14V$$

$$\text{Fiindcă } c(H_2AsO_4^-) = c(HAsO_2) \text{ iar } c^3(H^+) = (10^{-8})^3 = (10)^{-24}$$

Valoarea potențialului real redox E este mult mai mic comparativ cu valoarea potențialului pentru perechea redox $I_2/2I^-$ (0,54 V) în aceleași condiții ($c(Ox) = c(Red)$).

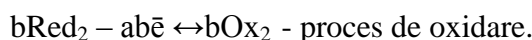
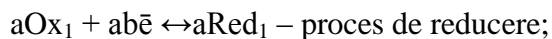
7.2 Constantele de echilibru ale reacțiilor de oxidare-reducere

O parte din reacțiile redox sunt procese reversibile la care se poate aplica legea acțiunii maselor.



$$k = \frac{c^a(Red_1) \cdot c^b(Ox_2)}{c^a(Ox_1) \cdot c^b(Red_2)}$$

Această reacție este constituită din două procese (semireacții):



Scriem pentru ele Ecuația Nernst :

$$E_{ech} = E_1^0 + \frac{0,058}{ab} \lg \frac{c^a(Ox_1)}{c^a(Red_1)}; \quad E_{ech} = E_2^0 + \frac{0,058}{ab} \lg \frac{c^b(Ox_2)}{c^b(Red_2)};$$

În stare de echilibru:

$$E_1^0 + \frac{0,058}{ab} \lg \frac{c^a(Ox_1)}{c^a(Red_1)} = E_2^0 + \frac{0,058}{ab} \lg \frac{c^b(Ox_2)}{c^b(Red_2)};$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,058}{ab} \left(\lg \frac{c^b(Ox_2)}{c^b(Red_2)} - \lg \frac{c^a(Ox_1)}{c^a(Red_1)} \right);$$

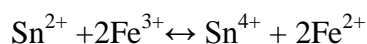
$$\frac{ab(E_1^0 - E_2^0)}{0,058} = \lg \frac{c^b(Ox_2) \cdot c^a(Red_1)}{c^b(Red_2) \cdot c^a(Ox_1)} = \lg k = \frac{(E_{Ox}^0 - E_{Red}^0)_n}{0,058};$$

$$k = 10^{\frac{ab(E_1^0 - E_2^0)}{0,058}}$$

unde E_1^0 și E_2^0 –potențialele normale (standarde) a perechilor redox respective care joacă rolul de oxidant (E_{Ox}^0) și reducător (E_{Red}^0); $n=ab$ – numărul de electroni cedați și respectiv adăunați.

Valoarea lui K e cu atât mai mare cu cât diferența $E_1^0 - E_2^0$ este mai mare.

Analogic deducem formula de calcul a constantei de echilibru pentru reacția redox concretă :



$$k_{ech} = \frac{c(Sn^{4+}) \cdot c^2(Fe^{2+})}{c(Sn^{2+}) \cdot c^2(Fe^{3+})};$$

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{c(Sn^{4+})}{c(Sn^{2+})}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,058 \lg \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$$

La stabilirea echilibrului $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

$$0,15 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c(\text{Sn}^{2+})} = 0,77 + 0,058 \cdot \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\frac{0,058}{2} \lg \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c(\text{Sn}^{2+})} - \frac{0,058}{2} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 0,77 - 0,15$$

$$\frac{0,058}{2} \lg \frac{c(\text{Sn}^{4+}) \cdot c^2(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+}) \cdot c^2(\text{Fe}^{3+})} = 0,77 - 0,15$$

$$\lg \frac{c(\text{Sn}^{4+}) \cdot c^2(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+}) \cdot c^2(\text{Fe}^{3+})} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,058} \text{ sau}$$

$$\lg k = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,058} \approx 21 ; \quad k \approx 10^{21}$$

Pentru procesul redox general:

$$\lg k = \frac{(E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0) \cdot n}{0,058}$$

7.3 Aplicarea reacțiilor redox în analiza chimică:

a) Pentru separarea ionilor.

Exemplu: separarea ionilor Cr^{3+} și Al^{3+} prin oxidarea lor cu H_2O_2 în mediu amoniacal



b) Pentru identificarea ionilor.

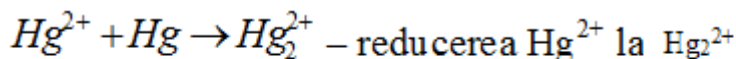
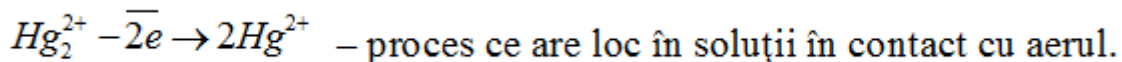
Exemple : Identificarea ionilor : Mn^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} etc.

c) Pentru dizolvarea metalelor și a diferitor săruri : (exemplu:sarea HgS nu se dizolvă în HCl însă se dizolvă în $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$).

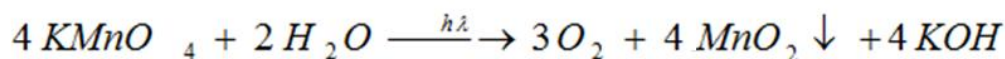
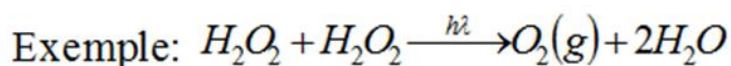
d) Pentru stabilizarea unor soluții de oxidanți sau reducători.

Exemple: 1) Sărurile de Fe^{2+} în soluții apoase la păstrare se oxidează la Fe^{3+} . Pentru a preîntîmpina acest fenomen se adaugă acidul ascorbic sau fier metalic.

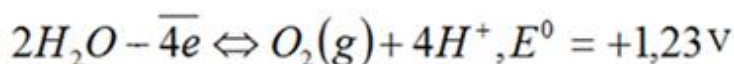
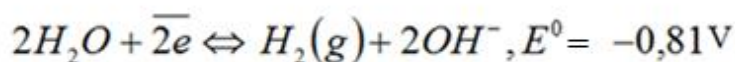
2) În soluțiile de săruri de mercur (I) cu același scop se adaugă mercur metalic care împiedică oxidarea Hg_2^{2+} în Hg^{2+} .



Unele soluții apoase de oxidanți se păstrează în recipiente din sticlă colorată pentru preîntîmpinarea reacțiilor de disproporționare :



Posibilitatea preparării soluțiilor apoase de oxidanți sau de reducători este limitată de fenomenul redox-amfoteritate a apei;



Deci, oxidanții cu potențiale redox E^0 mai mari de + 1,23 V și reducătorii cu potențiale $E^0 < -0,81$ V reacționează cu apa și ca consecință soluțiile lor apoase nu sunt stabile.

Exemple: soluțiile apoase de Cl_2 ($E^0_{Cl_2/2Cl^-} = +1,36$ V) și de $KMnO_4$ ($E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1,51$ V) sunt instabile, pe cînd soluțiile apoase de I_2 ($E^0 = +0,54$ V) și Br_2 ($E^0 = 1,09$ V) sunt stabile.

d) o impunătoare aplicare în practica analizei cantitative găsesc diferite reacții redox (a se vedea prelegerile la tema : „ Metode redoxometrice ”).

8. APLICAREA LEGII ACTIUNII MASELOR LA ECHILIBRELE DIN SOLUTII DE COMPUȘI COMPLECȘI. ROLUL COMPUȘILOR COMPLECȘI ÎN ANALIZA CHIMICĂ.

8.1. Noțiuni generale despre compuși complecși.

Combi-națiile complexe sunt compuși de ordin superior, ce se caracterizează prin prezența în moleculă a unui atom central în jurul căruia se grupează diferiți ioni sau molecule neutre. Atomul sau ionul central se mai numește generator de complex.

Ionii sau molecule grupate (coordinate) în jurul atomului central se numesc adenzi sau liganți.

Combi-națiilor complexe le este caracteristică legătura coordinativă – o legătură covalentă ce se realizează printr-un dublet de elctroni ce provin doar de la unul din atomii participanți la legătură. Donor este numit atomul care dă electroni pentru formarea legăturii, iar acceptor este numit atomul ce ia parte la formarea legăturii fără a pune la dispoziție comună vreun electron, adică atomul ce adăunează perechea de electroni a donorului.

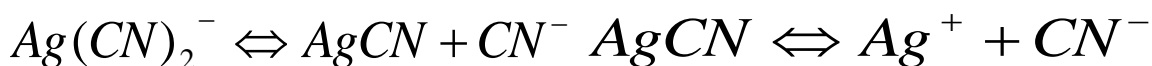
Atomul central (generatorul de complex) împreună cu liganzii formează așa numita sferă internă a complexului. Ionii, care nu sînt legați direct cu generatorul de complex, formează sfera exterioară a complexului.

Exemplu : în complecșii $K[Ag(CN)_2]$ și $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ sfera internă este formată din ionul argint (generatorul de complex) și ligandul CN^- , respectiv Cu^{2+} (generator de coplex) și moleculele de amoniac (liganzii). În sfera exterioară ionii de K^+ , respectiv OH^- .

La dizolvarea în apă combinațiile complexe, dacă sunt solubile, disociază complet formînd ioni complecși (sfera internă) și ioni obișnuiți (sfera externă).



Ionii complecși (sfera internă) se comportă ca și electroliții slabi disociind slab în trepte.



$$K_{inst.} = \frac{c(AgCN) * c(CN^-)}{c(Ag(CN)_2^-)}; K_{2inst.} = \frac{c(Ag^+) * c(CN^-)}{c(AgCN)}; K_{sum.} = K_1 * K_2$$

unde K_{inst} este constanta de instabilitate sau de disociere a particulei complexe.

Ca atomi centrali pot funcționa aproape toate elementele, dar cea mai mare tendință de a forma complecși o au cationii metalelor grele.

Ca liganzi pot funcționa anionii ușor deformabili: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- etc. – sau molecule polare – apă, amoniac, amine etc.

Exemple : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ etc.

Numărul liganzilor din sfera interioară poartă denumirea de număr de coordinație.

Numărul de coordinație depinde de natura și starea de oxidare a atomului central, de natura liganzilor, de volumul și sarcina ionului central sau a liganzilor, de polarizarea reciprocă a liganzilor și a ionului generator de complex, de natura ionilor din sfera exterioară, de condițiile practice de lucru. În funcție de toți acești parametri se disting complecși cu numărul de coordinație (n) de la 2 până la 8, cei mai întâlniți fiind complecși cu $n = 2, 4, 6$.

În general, ionii centrali monovalenți au $n = 2$, cei bivalenți 4, iar cei trivalenți 6. Când elementul central are valența variabilă, numărul de coordinație corespunde valenței superioare. Exemplu : pentru ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} $n = 6$, pentru Cu^+ și Cu^{2+} $n = 4$. Elemente tetravalente au $n = 6$.

Liganzii se grupează simetric în jurul atomului central, fie într-un plan, fie în spațiu, formând diferite figuri geometrice : tetraedre, octaedre, piramide etc.

Structura combinației complexe depinde de numărul de coordinație, de natura ionului central și de configurația electronică a acestuia, precum și de natura câmpului creat de liganzii respectivi. Astfel, complecșii cu $n=2$ au structură lineară sau unghiulară, cei cu $n = 4$ pot avea structură tetraedrică, planpătratică sau plan tetragonală; cei cu $n = 6$ au structură octoedrică sau prismă trigonală, etc.

În funcție de numărul de legături pe care le poate forma un ligand cu ionul central generator de complex, liganzii se clasifică în liganzi monodentați, bidentiați și polidentiați.

Liganzii monodentați formează o singură legătură cu generatorul de complex, ocupând deci o singură poziție în sfera de coordinare (Exemple : Cl^- , I^- , CN^- , SCN^- , NH_3 , H_2O).

Liganzii bidentiați formează două legături cu ionul metalic generator de complex, deci ocupă două poziții coordinative în sfera de coordinare (Exemple : $S_2O_3^{2-}$, acidul salicilic, o-fenantrolina, o-oxichinolina etc.).

Liganzii pilidentati formează mai multe legături cu ionul generator de complex, deci ocupă mai multe poziții coordinative în sfera de coordinare. De exemplu; acidul etilendiamintetaacetic este un ligand hexadentat. (n = 6).

8.2. Clasificarea combinațiilor complexe.

I. Luînd la bază sarcina electrică, deosebim : a) complecși neutri : ($[Co(NH_3)_3Cl_3]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ etc.); b) complecși cationici $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; c) complecși anionici - $[Fe(CN)_6]^{3-}$;

II. Luînd la bază tipul de ligand : a) complecși ce conțin unu și același ligand - $[PtCl_6]^{2-}$; b) complecși ce conțin două sau mai multe feluri de liganzi - $[Co(NH_3)_3Cl_3]^0$ (combinații mixte);

III. Luînd la bază numărul de atomi centrali : a) complecși mononucleari (exemplele de mai sus); b)

complecși polinucleari : $[(NH_3)_4Co \overset{NH_2}{<} \overset{NH_2}{>} Co(NH_3)_4]^{4+}$.

8.3. Stabilitatea combinațiilor complexe. Constanta de stabilitate.

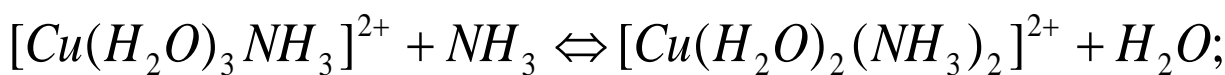
Reacțiile cu formare de complecși sînt reacții de echilibru (ca de altfel majoritatea reacțiilor chimice), iar deplasarea echilibrului într-un sens sau altul este o dovadă a stabilității mai mari sau mai mici a complecșilor.

Stabilitatea complecșilor depinde de natura ionului generator de complex, respectiv de unele însușiri ale acestuia (structura electronică, sarcina, raza ionică etc), de natura ligandului și de însușirile sale (bazicitate, sarcină, etc), de formarea legăturilor π -dative, de formarea ciclurilor chelate, etc.

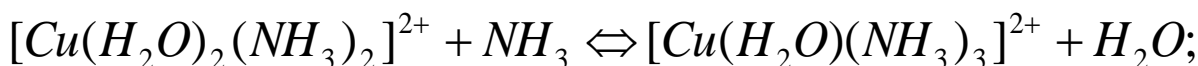
Constanta de echilibru la formarea complexului numită constantă de formare sau constantă de stabilitate servește la aprecierea cantitativă a stabilității complecșilor. Formarea complecșilor, mai ales cu liganzi anorganici, decurge în trepte, prin substituirea succesivă a moleculelor de apă (sau de alt solvent) cu ioni sau molecule a ligandului. Prin urmare fiecare treaptă a formării complexului se caracterizează printr-o constantă parțială de echilibru, deci de stabilitate, iar constantă generală (globală) de stabilitate se calculează prin înmulțirea constantelor parțiale.



$$K_1 = \frac{c([Cu(NH_3)(H_2O)_3]^{2+})}{c([Cu(H_2O)_4]^{2+}) * c(NH_3)};$$



$$K_2 = \frac{c([Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+})}{c([Cu(H_2O)_3NH_3]^{2+}) * c(NH_3)};$$



$$K_3 = \frac{c([Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+})}{c([Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}) * c(NH_3)};$$



$$K_4 = \frac{c([Cu(NH_3)_4]^{2+})}{c([Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+}) * c(NH_3)};$$

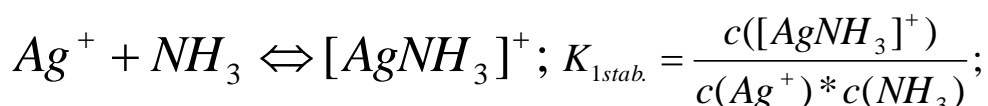
$$\beta_4 = K_1 * K_2 * K_3 * K_4; \beta_2 = K_1 * K_2; \beta_3 = K_1 * K_2 * K_3;$$

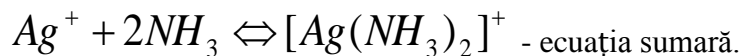
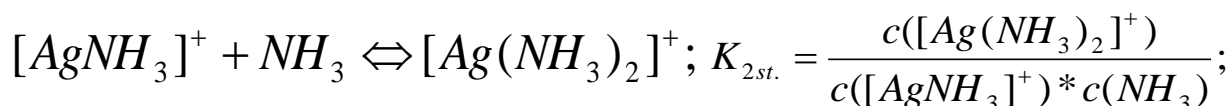


$$\beta_4 = \frac{c([Cu(NH_3)_4]^{2+})}{c([Cu(H_2O)_4]^{2+}) * c^4(NH_3)};$$

K_i - constantele parțiale de formare sau de stabilitate. β_4 - constanta generală de formare sau de stabilitate.

Ecuatiile reacțiilor de formare de complecși deseori se scriu fără a indica substituirea moleculelor solventului din solvatocomplecșii formați de ionul central.





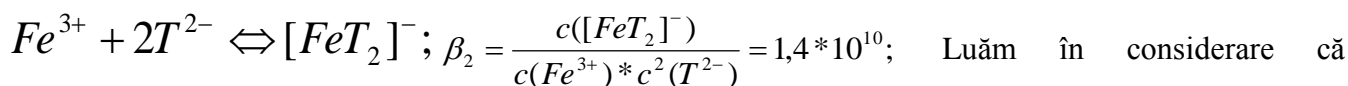
$$\beta_2 = K_{1st.} * K_{2st.} = \frac{c([Ag(NH_3)_2]^+)}{c(Ag^+) * c^2(NH_3)} \text{ - constanta generală de formare a complexului } [Ag(NH_3)_2]^+.$$

În practica analizei chimice uneori se utilizează constantele proceselor de disociere a complexilor, numite constante de instabilitate. Evident că $K_{st.} = \frac{1}{K_{inst.}}$.

Constantele de formare a complexilor (sau cele de instabilitate a lor) se folosesc pentru calculul condițiilor de aplicare a reacțiilor cu formare de complecși, pentru determinarea direcției decurgerii lor, pentru calcularea concentrațiilor ionilor centrali (generatori de complecși) și liganzilor, etc.

Exemple : 1) Într-o soluție de analizat se conțin ioni Fe^{3+} cu $c(Fe^{3+}) = 0,1 \text{ mol/l}$. De calculat concentrația tartrat-anionilor necesară pentru mascarea ionilor Fe^{3+} în formă de complecși incolori.

Rezolvare : Scriem ecuația reacției de complexare și expresia constantei de formare (stabilitate) a complexului format, din care calculăm concentrația de echilibru a anionilor T^{2-} :



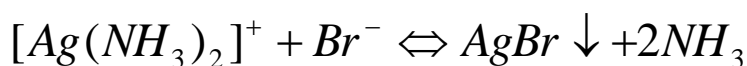
$c_{ech.}([FeT_2]^-) \approx c_0(Fe^{3+}) \approx 0,1 \text{ mol/l}$ și că $c(Fe^{3+})$ trebuie de micșorat pînă la valoarea 10^{-6} mol/l .

$$c_{ech.}(T^{2-}) = \sqrt{\frac{c([FeT_2]^-)}{c(Fe^{3+}) * \beta_2}} = \sqrt{\frac{0,1}{10^{-6} * 1,4 * 10^{10}}} \approx 2,7 * 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

Concentrația $c_0(T^{2-})$ necesară pentru micșorarea $c(Fe^{3+})$ pînă la 10^{-6} mol/l va fi egală cu $c_{ech.}(T^{2-})$ plus concentrația T^{2-} care au participat la reacția de formare a complexului $[FeT_2]^-$. Deci, $c_0(T^{2-}) = 2,7 * 10^{-3} + 2 * 0,1 \approx 0,203 \text{ mol/l}$.

2) La soluția amoniacală de $AgNO_3$ se adaugă KBr. Se va forma precipitatul AgBr?

Rezolvare : Scriem ecuația reacției în formă ionică și expresia constantei de echilibru.



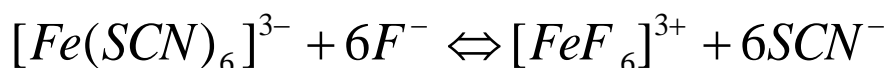
$$K_{ech.} = \frac{c(AgBr) * c^2(NH_3)}{c([Ag(NH_3)_2]^+) * c(Br^-)} = \frac{c^2(NH_3)}{c([Ag(NH_3)_2]^+) * c(Br^-)} * \frac{c(Ag^+)}{c(Ag^+)} = \frac{K_{insl.}([Ag(NH_3)_2]^+)}{PS_{AgBr}} =$$

$$= \frac{7,2 * 10^{-8}}{5,3 * 10^{-13}} = 1,4 * 10^5.$$

Concluzie : $K_{ech.} \gg 1$, deci precipitatul AgBr se va forma, fiindcă reacția este deplasată spre dreapta.

3) În soluția de analizat pot fi prezenți anioni: F^- și SCN^- . Pot fi identificați anionii SCN^- folosind reactivul Fe^{3+} ?

Rezolvare : Deoarece ambii anioni formează cu Fe^{3+} ioni complecși, scriem :



$$K_{ech.} = \frac{c([FeF_6]^{3-}) * c^6(SCN^-)}{c([Fe(SCN)_6]^{3-}) * c^6(F^-)} * \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{3+})} = \frac{\beta_6([FeF_6]^{3-})}{\beta_6([Fe(SCN)_6]^{3-})} \approx \frac{10^{16}}{10^3} \approx 10^{12}.$$

Concluzie : $K_{ech.} \gg 1$, deci reacția de mai sus decurge spre dreapta și se va forma ionii complecși incolori $[FeF_6]^{3-}$ și nu $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ de culoare roșie. Adică, în așa condiție, ionul SCN^- nu poate fi identificat folosind reactivul Fe^{3+} .

8.4. Constanta condițională de stabilitate.

La formarea complexului ML_n rezultat din reacția $M + nL \rightleftharpoons [ML_n]$; $\beta_n = \frac{c([ML_n])}{c(M) * c^n(L)}$ (1)

stabilitatea complexului se caracterizează simplist fără a lua în considerație prezența și altor liganzi, de exemplu "X", ce ar putea concura cu ligandul L, reacționând și el cu M ($M + nX \rightleftharpoons MX_n$).

Afară de aceasta și ionul de metal poate să aibă concurent și anume ionul de H^+ ce poate reacționa cu L conform ecuației $L + mH^+ \rightleftharpoons H_mL$.

(La scrierea ecuațiilor reacțiilor de complexare sarcinile particulelor respective sunt omise).

Pentru a lua în considerație aceste procese de concurență pentru diferite calcule trebuie să utilizăm nu constantele de stabilitate (K_{st}, β_n , etc) despre care am vorbit mai sus și pe care le găsim în

îndrumarul analitic, ci constantele condiționale de stabilitate. $\beta_n' = \frac{c([ML_n])}{c(M') * c^n(L')} \quad (2)$ unde,

$c(M')$ – suma concentrațiilor a toate formele ce conțin M în soluția dată, afară de acelea ce au făcut legătură cu L; $c(L')$ – suma concentrațiilor tuturor particulelor ce conțin L, afară de acelea care au făcut legătură cu M. $c(M') = c(M) + c(MX) + c(MX_2) + \dots + c(MX_n) \quad (3)$

$$c(L') = c(L) + c(HL) + c(H_2L) + \dots + c(H_mL) \quad (4)$$

Pentru a înlesni calculele se utilizează coeficienții auxiliari α_M și α_L care reprezintă părțile respective

de ion de metal și ligand. $\alpha_M = \frac{c(M)}{c(M')} \quad (5)$; $\alpha_L = \frac{c(L)}{c(L')} \quad (6)$ În așa mod se ia în considerație

concentrațiile efective a M și L. Din (5) și (2) și respectiv (6) și (2) obținem $\beta_n' = \beta_n * \alpha_M * \alpha_L^n \quad (7)$.

Deci, pentru a cunoaște valorile constantei condiționale trebuie să știm valorile β_n (vezi îndrumarul analitic) și în prealabil să calculăm α_M și α_L .

Calculul coeficienților auxiliari α_M și α_L se poate efectua dacă se cunoaște valorile constantelor de stabilitate a complecșilor $MX_i (i = 1 \rightarrow n)$ și valorile constantelor de aciditate a proton-ligand complecșilor $M_iL (i = 1 \rightarrow m)$.

Calculăm α_M și α_L când $n = 2$ pentru MX_n și $m = 2$ pentru H_mL .

Calculul α_M

Ligandul X formează complecși MX și MX_2 ; $\beta_1 = \frac{c([MX])}{c(M) * c(X)}$; $c([MX]) = \beta_{1(MX)} * c(M) * c(X)$; (8)

$$\beta_2 = \frac{c([MX_2])}{c(M) * c^2(X)}$$
; $c([MX_2]) = \beta_2 * c(M) * c^2(X) = \beta_{2(MX_2)} * c(M) * c^2(X) \quad (9)$

Avînd în vedere (8) și (9) relația (3) primește înfățișarea : $c(M') = c(M) + c(MX) + c(MX_2)$ și

$$c(M') = c(M) + \beta_1 * c(M) * c(X) + \beta_2 * c(M) * c^2(X) \quad \text{sau}$$

$$\alpha_M = \frac{c(M)}{c(M')} = \frac{c(M)}{c(M) + \beta_1 * c(M) * c(X) + \beta_2 * c(M) * c^2(X)} = \frac{1}{1 + \beta_1 * c(X) + \beta_2 * c^2(X)} \quad (10)$$

Concluzie : pentru a calcula α_M trebuie să cunoaștem valorile β pentru complexii MX și MX_2 , care le găsim în îndrumare analitice.

Calculul α_L (sarcinele particulelor L și HL sunt omise).

$$\text{Pentru HL : } K_a^{HL} = K_{a_2}^{H_2L} = \frac{c(H^+) * c(L)}{c(HL)}; c(HL) = \frac{c(H^+) * c(L)}{K_{a_2}^{H_2L}} \quad (11)$$

$$\text{Pentru } H_2L : K_{a_1}^{H_2L} = \frac{c(H^+) * c(HL)}{c(H_2L)} = \frac{c^2(H^+) * c(L)}{c(H_2L) * K_{a_2}}; c(H_2L) = \frac{c^2(H^+) * c(L)}{K_{a_1} * K_{a_2}} \quad (12)$$

Avînd în vedere (11) și (12) relația (4) primește înfățișarea : $c(L') = c(L) + c(HL) + c(H_2L)$ și

$$c(L') = c(L) + \frac{c(H^+) * c(L)}{K_{a_2}} + \frac{c^2(H^+) * c(L)}{K_{a_1} * K_{a_2}} \quad \text{sau} \quad \alpha_L = \frac{c(L)}{c(L')} = \frac{1}{1 + \frac{c(H^+)}{K_{a_2}} + \frac{c^2(H^+)}{K_{a_1} * K_{a_2}}} \quad (13), \quad \text{adică}$$

pentru a calcula valoarea lui α_L trebuie să cunoaștem constantele respective de aciditate a proton-ligand complexilor H_iL .

Problemă : De calculat constanta condițională de stabilitate β_2' a complexului $[Ag(CN)_2]^-$ în prezența tiosulfatului de sodiu cu $c(Na_2S_2O_3) = 3 * 10^{-3} \text{ moli/l}$.

Rezolvare : Din îndrumarul analitic extragem pentru $I = 0,1$: $\beta_2([Ag(CN)_2]^-) = 1,2 * 10^{21}$;

$$\beta_1(AgS_2O_3) = 6,6 * 10^8; \beta_2([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 3,2 * 10^{13}$$

$$\alpha_{Ag} = \frac{1}{1 + 6,6 * 10^8 * 3 * 10^{-3} + 3,2 * 10^{13} * 9 * 10^{-6}} = \frac{1}{2,9 * 10^8};$$

$$\beta_2'([Ag(CN)_2]^-) = \beta_2 * \alpha_{Ag} = 1,2 * 10^{21} * \frac{1}{2,9 * 10^8} = 4,1 * 10^{12}$$

Concluzie : β_2' este mai mică decît β_2 de ≈ 300000000 ori, deoarece o parte esențială a ionului de Ag^+ a reacționat cu ligandul $S_2O_3^{2-}$ care este concurent CN^- – ligandului.

Analogic se calculează constantele condiționale cînd în soluția reală ligandul mai reacționează cu ionul H^+ (H_3O^+).

Problemă : De calculat β' a complexului $[CuY]^{2-}$, dacă $pH = 3$.

Rezolvare : $Cu^{2+} + H_4Y \Leftrightarrow [CuY]^{2-} + 4H^+$; H_4Y – acidul etilendiamin-tetraacetic. Din îndrumarul analitic : $\beta_{CuY^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{18}$ ($I = 0,1$);

$$K_{a_1} = 1,02 \cdot 10^{-2}; K_{a_2} = 2,14 \cdot 10^{-3}; K_{a_3} = 6,92 \cdot 10^{-7}; K_{a_4} = 5,5 \cdot 10^{-11}.$$

$$\alpha_L = \frac{1}{1 + \frac{c(H^+)}{K_{a_4}} + \frac{c^2(H^+)}{K_{a_4} * K_{a_3}} + \frac{c^3(H^+)}{K_{a_4} * K_{a_3} * K_{a_2}} + \frac{c^4(H^+)}{K_{a_4} * K_{a_3} * K_{a_2} * K_{a_1}}} = \frac{1}{3,98 \cdot 10^{10}};$$

$$\beta'_{CuY^{2-}} = \beta * \alpha_L = 6,3 \cdot 10^{18} * \frac{1}{3,98 \cdot 10^{10}} = 1,6 \cdot 10^8. \text{ Deci, constanta condițională}$$

este cu 10^{10} mai mică decât constanta de stabilitate β .

8.5. Aplicațiile analitice ale complexilor.

Combi-națiile complexe sînt frecvent utilizate la separarea, identificarea și determinarea cantitativă a ionilor metalici. Procesul de formare a combinațiilor complexe se mai utilizează pentru mascarea unor ioni metalici.

- separare. Exemple : separarea hidroxocomplexilor cationilor gr. IV de cationii gr. V și VI, etc.
- identificare. Exemple : identificarea Mg^{2+} cu o-oxichinolina (precipitat galben-verzui), identificarea Ni^{2+} cu reactivul lui Ciugaev (precipitat roșu), identificarea Fe^{3+} cu exces de NH_4SCN (soluție roșie $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$).
- determinare cantitativă. Metoda complexometrică.
- mascarea ionului de Fe^{3+} în formă de complex incolor $[FeF_6]^{3-}$ ce ne dă posibilitate să identificăm ionul de Co^{2+} cu NH_4SCN . Alt exemplu : identificarea ionului de Cd^{2+} în prezența Cu^{2+} . Adăugăm KCN și se formează $[Me(CN)_4]^{2-}$. Deoarece complexul $[Cd(CN)_4]^{2-}$ este mai puțin stabil decât $[Cu(CN)_2]^{2-}$ precipitatul CdS galben se formează iar CuS nu, la trecerea prin soluție a unui curent de H_2S .

8.6. Aplicarea reactivilor organici în analiza chimică

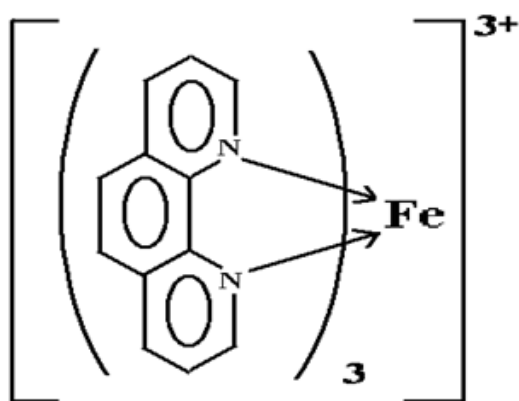
Reacțiile diferitor substanțe cu reactivi organici se aplică atât în analiza calitativă a ionilor cât și în analiza cantitativă. Cel mai des se utilizează reactivii organici care formează cu cationii combinații complexe numite chelați.

Complecșii chelați iau naștere prin acțiunea reactivilor organici asupra cationilor generatori de complecși. Acești reactivi- liganzi însă, sunt coordinați la ionul metalic central prin mai mulți atomi cu proprietăți de donor (ligand polidentat), încât se formează un heterociclu. Un asemenea ciclu a căpătat numele special de ciclu chelaț, iar molecula sau ionul care generează acest ciclu de, agent de chelare.

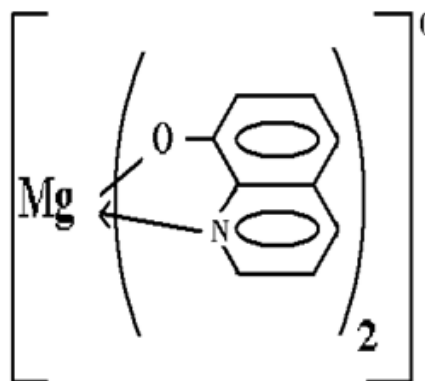
Stabilitatea complecșilor chelați crește simțitor comparativ cu complecșii obișnuiți (efectul de chelare). Mărimea ciclului și numărul lor de asemenea influențează stabilitatea complecșilor chelați. Cele mai stabile cicluri și mai frecvente, care apar în combinațiile chelate, sunt acelea care conțin 5 și 6 atomi. Cu cât numărul de cicluri este mai mare cu atât stabilitatea acestor complecși este mai mare.

Dacă combinațiile complexe realizează cicluri atât prin legături coordinative cât și prin legături ionice se numesc combinații complexe interne.

Chelații cuprind atât combinațiile complexe interne cât și combinațiile complexe chelate propriu- zise unde toate legăturile sunt coordinative.

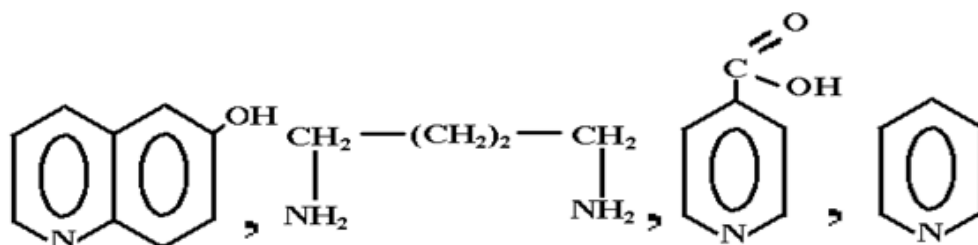


Compus chelat propriu-zis
Soluție albastră

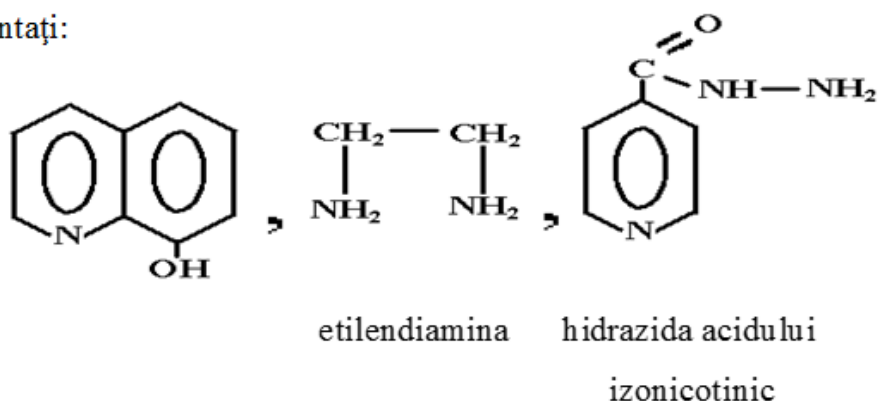


Compus complex intern
precipitat galben-verzui

Liganzi monodentați:



Liganzi bidentați:



Combinățiile complexe chelate pot fi electroliti și atunci ele ușor se dizolvă în apă sau neelectroliti, în acest caz ele sunt insolubile în apă.

Reacțiile cationilor cu așa reactivi organici sunt sensibile, selective și uneori specifice. Cele de precipitare ne dau precipitate voluminoase, iar soluțiile chelaților- electroliti sunt intensiv colorate, deci caracteristice pentru anumiți cationi.

Pentru formarea combinațiilor chelate este necesară participarea reactivilor organici ce conțin grupe funcționale, hidrogenul cărora poate fi substituit prin ionii generatorului de complex (a) sau grupe funcționale capabile de a se lega de ionul central prin legături coordinative (b).

Grupe funcționale:

a) $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, NOH , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SH}$, etc.

b) $-\text{OH}$, $\geq\text{N}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{S}-$, $>\text{C}=\text{S}$, etc.

Aceste grupe funcționale, numite și grupări analitice reactive, trebuie să fie aranjate în structura reactivului organic în așa mod ca să fie posibil formarea ciclului din 5 sau 6 atomi. În caz contrar reactivul se va comporta ca un ligand monodentat și va forma cu cationii complecși nechelați (obișnuiți).

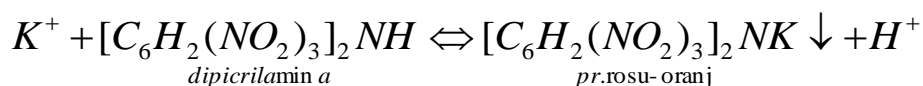
Exemple de reactivi organici care formează complexe interne sau chelați: o- oxichinoleina (identificarea Mg^{2+} , Al^{3+}), alizarina (ident. Al^{3+}), dimetilgloxima (ident. Ni^{2+}), α - nitrozo- β – naftol (ident. Co^{2+} , Co^{3+}), o- fenantrolina (ident. Fe^{2+} și Fe^{3+}), acidul salicilic (ident. Fe^{3+}), difenilcarbazonă (ident. Hg^{2+}) etc.

A se face cunoștință cu reacțiile respective la pregătirea către lucrările practice.

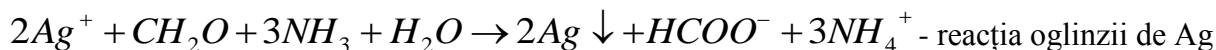
În analiza calitativă mai sunt aplicate reacțiile:

a) de schimb

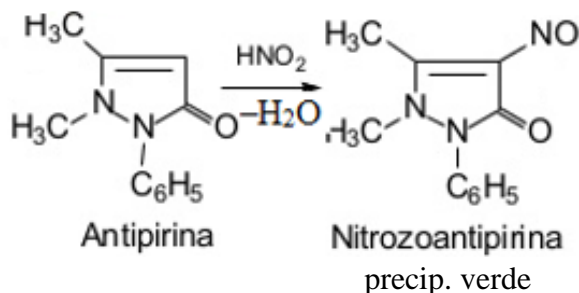
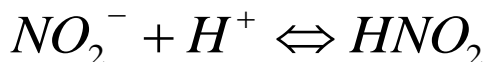




b) de oxido- reducere



c) reacția de nitrozare (ident. NO_2^-) sau nitrare (ident. NO_3^-)



În analiza cantitativă se aplică:

- reacția de precipitare cantitativă a Ni^{2+} cu dimetilgloxima;
- indicatori acido- bazici, indicatori de adsorbție și redoxindicatorii;
- acidul etilendiamintetraacetic și sărurile lui (complexonometria) etc.

9. METODE DE SEPARARE A SUBSTANȚELOR. ANALIZA AMESTECURILOR DE SUBSTANȚE ANORGANICE.

9.1 Metode chimice de separare a substanțelor.

9.1.1 Utilizarea reacțiilor de precipitare pentru separarea componentelor care în anumite condiții se precipită cu reactivul respectiv.

Exemple: a) Separarea grupelor superioare de cationi de gr.I analitică utilizând reacția cu bazele alcaline, carbonații de sodiu sau de potasiu, etc.

b) Separarea anionilor SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$ acționând cu $SrCl_2$. $SrSO_3$ e insolubil în apă, pe când tiosulfatul de stronțiu e solubil.

9.1.2 Utilizarea sedimentării fracționate pentru separarea componentelor care formează perecipitate cu reactivul respectiv, iar valorile PS diferă suficient.

Exemplu: Separarea cationilor Ba^{2+} , Ca^{2+} prin sedimentarea fracționată cu H_2SO_4 .
Fie că $c(Ba^{2+})$ și $c(Ca^{2+})$ sunt egale cu 0,01 moli/l.

De calculat condițiile de concentrație a ionilor SO_4^{2-} pentru separarea ionilor Ca^{2+} și Ba^{2+} .

$$c(SO_4^{2-}) = \frac{PS_{BaSO_4}}{c(Ba^{2+})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ moli/l, concentrația ionilor } SO_4^{2-} \text{ la care începe sedimentarea } Ba^{2+}.$$

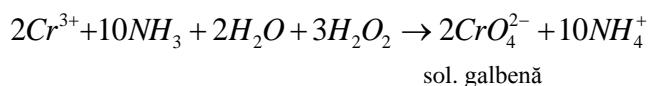
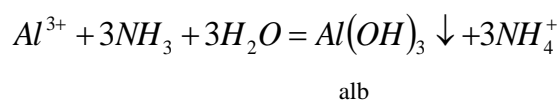
$$c(SO_4^{2-}) = \frac{PS_{CaSO_4}}{c(Ca^{2+})} = \frac{2,3 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l, concentrația la care se începe sedimentarea } Ca^{2+}$$

$$c(SO_4^{2-}) = \frac{PS_{BaSO_4}}{10^{-6}} = 10^{-4}, \text{ concentrația } SO_4^{2-} \text{ la care ionii } Ba^{2+} \text{ sunt practic complet sedimentați.}$$

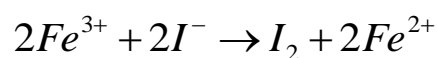
Concluzie : Creînd în soluție $c(SO_4^{2-}) \approx 10^{-4}$ moli/l, sedimentăm practic complet Ba^{2+} , iar Ca^{2+} nu se precipită.

9.1.3 Utilizarea reacțiilor de oxido-reducere.

Exemple: a) separarea Cr^{3+} de Al^{3+} prin reacția de oxidare cu H_2O_2 în mediu amoniacal.



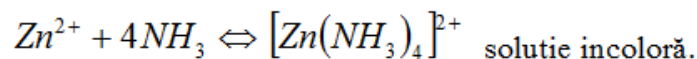
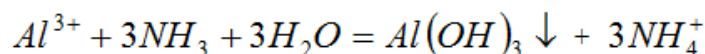
b) Separarea anionilor I^- și Br^- prin reacția de oxidare cu Fe^{3+}



I_2 liber se extrage cu un solvent organic (benzen, cloroform) și se separă din sistemul analizat.

9.1.4 Utilizarea reacțiilor de complexare.

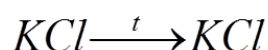
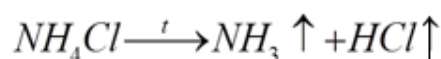
Exemple : a) Separarea Zn^{2+} de Al^{3+} prin reacția cu exces de soluție NH_3



b) Separarea gr. VI de cationi de gr.V de cationi acționînd cu exces de NH_3 .

c) Separarea ionilor Ag^+ de Hg_2^{2+} de asemenea acționînd cu exces de NH_3 . În acest caz în soluție sunt ionii $[Ag(NH_3)_2]^+$, iar precipitatul conține $[HgNH_2]NO_3 + Hg$

9.1.5 Separarea prin reacții de formare a produșilor volatili (metoda de distilare).



În așa mod se separă K^+ de NH_4^+ .

Metodele chimice de separare uneori se folosesc și pentru concentrarea soluțiilor de analizat.

Exemple: a) Sedimentarea cu colector: urme de Cu^{2+} se sedimentează cu H_2S în prezența Hg^{2+} .

Împreună cu HgS ($PS \approx 10^{-53}$) se coprecipită și CuS care apoi se dizolvă într-un volum mic de acid clorhidric (HgS e insolubil în HCl). Aici HgS joacă rolul de colector.

b) Concentrarea soluției de analizat prin precipitare și apoi dizolvare într-un volum mic de acid diluat.

c) Concentrarea prin evaporarea apei.

9.2 Noțiuni despre metodele fizico-chimice de separare și concentrare

9.2.1 Separarea și concentrarea prin extracție.

Extracția implică transferul selectiv a substanței dintr-o fază în alta.

În mod obișnuit componenta de separat este extrasă din soluția apoasă a unei probe de analizat cu un solvent organic nemiscibil. Exemplu: La soluția apoasă ce conține I_2 și $NaCl$ se adaugă tetraclorura de carbon CCl_4 și se agită. După delimitarea fazelor organică și apoasă, ele se separă cu ajutorul unei pîlnii speciale. În faza organică este extras I_2 , iar în apă rămîne $NaCl$.

Așa tip de extracție se numește extracție de tip lichid-lichid.

La baza teoretică a extracției lichid-lichid stă legea repartiției.

Pentru substanța dizolvată A(soluț), distribuită între solventul apos și solventul organic raportul de concentrație între fazele respective este o valoare constantă, numită constanta de repartiție (sau de distribuție).

$$k_D = \frac{c(A)_0}{c(A)_{H_2O}} = \frac{a(A)_0}{a(A)_{H_2O}} \quad \text{- legea de repartiție ;}$$

Valoarea K_D este o reflectare a solubilității relative a substanței A în cele două faze.

Deseori substanța A disociază și nu toate produsele se extrag de solventul organic. Pentru analiza chimică este important cunoașterea ratei de distribuție sau constanta aparentă de distribuție:

Constanta aparentă de distribuție $D = \frac{c'(A)_0}{c'(A)_{H_2O}}$ în care $c'(A)$ reprezintă

concentrația totală a tuturor formulelor componente A în faza respectivă.

Deosebim de asemenea extracție de tip solid-lichid – pe larg se aplică în practica farmaceutică.

9.2.2 Separarea, concentrarea și analiza prin metoda cromatografică

9.2.2.1 Principiile de bază

Inițiatorul cromatografiei ca metodă de separare și analiză a fost savantul rus M. T̂vet (1903), care a reușit să separe pigmentii vegetali pe o coloană de carbonat de calciu.

Esența rezultă din experiența:

Într-un tub de sticlă cu capătul de jos subțire, unde este instalat un robinet se introduce un dop de vată sau un filtru de sticlă și deasupra lui se trece un adsorbant, de exemplu praf de Al_2O_3 , stratul căruia alcătuiește $2/3$ din înălțimea tubului. Așa s-a obținut o coloană de adsorbție.

Prin acest tub se trece puțină soluție care conține ionii de Co^{2+} și Cu^{2+} . Soluția pătrunde printre particulele adsorbantului deplasându-se în jos, însă repede este adsorbită.

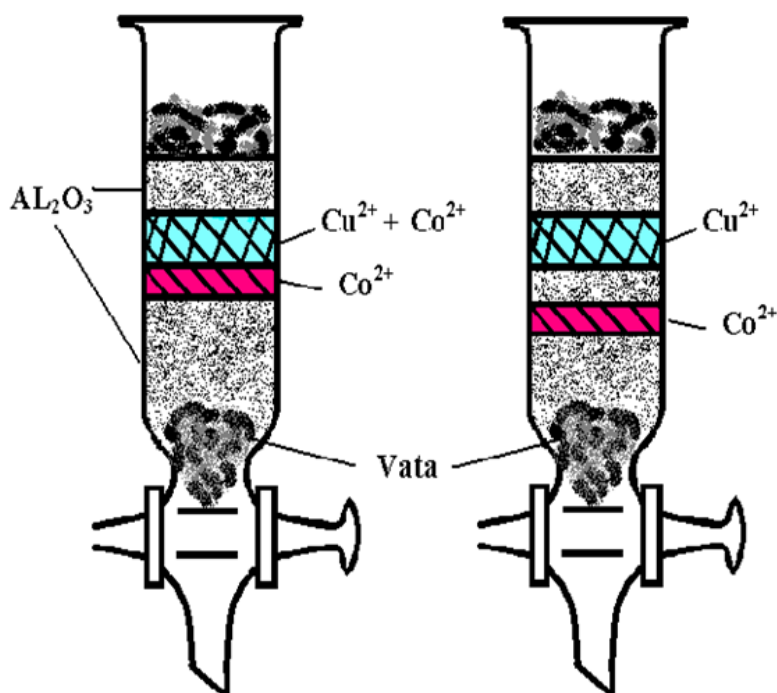
Datorită unei mai mari capacități de adsorbție, ionii de Cu^{2+} sunt adsorbiți în partea de sus a coloanei de adsorbție, formînd un spot colorat în azuriu, dar ceva mai jos apare un spot colorat în roz datorită adsorbției ionilor de Co^{2+} , care au o capacitate de adsorbție mai mică.

Acest procedeu a fost numit de Țvet "Cromatografie" (kroma-culoare , grafein- a scrie).

Rezultatul acestei cromatografieri este obținerea cîtorva spoturi de adsorbție colorate, care corespund componentilor respectivi din amestecul de analizat și care se numește cromatogramă.

În procedeul descris, am obținut o cromatogramă primară, pentru care e caracteristic suprapunerea parțială a spoturilor de adsorbție, adică componentii din amestecul de analizat nu-s separați complet (însă sunt identificați).

Spălînd coloana, cu cromatograma primară obținută, cu solvent pur, are loc procesul de desorbție a componentilor adsorbiți, care, după ce reușesc să se deplaseze puțin în jos, iar se adsorb. Acest proces de "adsorbție- desorbție" se repetă de mii de ori. În sfîrșit peste ceva timp spoturile de adsorbție se găsesc mai jos și complet separate. Aceasta se datorează vitezei diferite de deplasare a spoturilor. Așa am obținut cromatograma definitivă. Deci, am separat complet ionii Co^{2+} și Cu^{2+} , și am identificat prezența lor în amestecul de analizat. A se vedea desenul respectiv:



Dacă componentii amestecului de analizat sunt incolori, atunci spoturile de adsorbție nu se observă. În acest caz "cromatograma invizibilă" se dezvoltă, trecînd prin coloană soluția unui reactiv care va forma cu componentii spoturilor- substanțe colorate. De exemplu spoturile incolore a

ionilor Fe^{2+} și Zn^{2+} se vor colora în albastru și respectiv galben –brun, la trecerea prin coloana cromatografică a soluției de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Separarea și identificarea componentelor din sistemul de analizat poate fi efectuată prin spălarea coloanei în continuu până la obținerea ”cromatogramei lichide”. Acest proces, ușor poate fi automatizat.

Cromatografia- procesul de separare a componentelor din amestecul de analizat bazat pe diferența vitezelor de migrare a lor prin faza staționară sub influența fazei mobile.

9.2.2.2 Clasificarea metodelor cromatografice

- După starea de agregare a fazei mobile, deosebim:
 - a) Cromatografia lichidelor (C.L.) ;
 - b) Cromatografia gazelor (C.G.).

- După fenomenele ce stau la baza separării, deosebim:
 - a) Cromatografia de adsorbție;
 - b) Cromatografia de repartiție;
 - c) Cromatografia de precipitare;
 - d) Cromatografia cu schimb de ioni , ș.a .

- După felul cum este organizată faza staționară, se cunosc:
 - a) Cromatografia pe coloană;
 - b) Cromatografia pe hîrtie;
 - c) Cromatografia în straturi subțiri;
 - d) Cromatografia pe capilar.

Cromatografia pe coloană (a se vedea mai sus); Cromatografia pe hîrtie se efectuează pe fișii de hîrtie specială, care joacă rolul de fază staționară.

Cromatografia în straturi subțiri se efectuează pe suprafața cromatoplăcilor care-s acoperite cu un strat de adsorbant, ce joacă rolul de fază staționară.

Cromatografia pe capilar : un strat de lichid în capilar –faza staționară.

9.2.2.3 Cromatografia de adsorbție (a se vedea principiul metodei mai sus)

9.2.2.4 Cromatografia de repartiție

La baza acestei metode stă fenomenul de repartiție (distribuire) a componentelor amestecului de analizat între două lichide nemiscibile. Faza staționară este un lichid adsorbit pe un adsorbant solid, iar faza mobilă este un lichid ce nu se amestecă cu cel din faza staționară.

Repartizarea componentelor (substanțelor) între cele două lichide nemiscibile urmează legea de repartiție, după care raportul concentrațiilor unei substanțe dizolvate în două lichide nemiscibile, care se găsesc în echilibru, este constant la temperatura dată:

$$K = \frac{c_1}{c_2} = \frac{C(\text{mob.})}{C(\text{stat})} \text{ -- constanta de repartiție}$$

unde C_{mob} și C_{stat} -- concentrațiile substanței respective în fazele mobilă și staționară.

Varianta în coloană a cromatografiei de repartiție

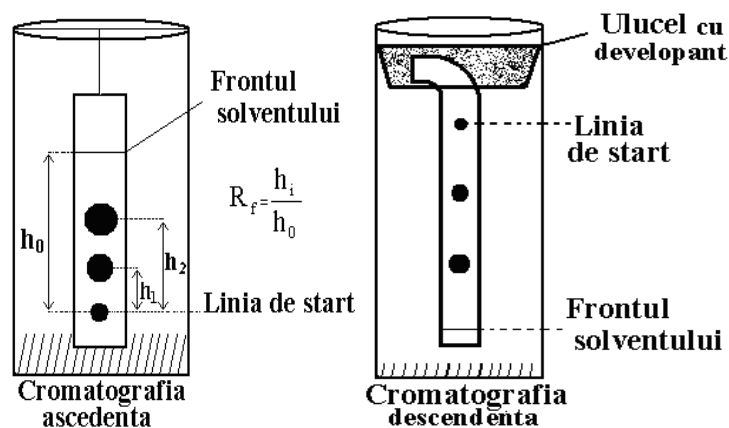
Partea exterioară a acestei variante nu se deosebește cu nimic de cromatografia de adsorbție descrisă mai sus. Deosebirea e numai în fenomenul ce stă la baza separării.

În cromatografia de repartiție adsorbantul este o substanță solidă care conține un lichid ce joacă rolul de fază staționară, iar fluidul care transportă proba prin faza staționară (faza mobilă) este un solvent nemiscibil cu primul.

De regulă, lichidul staționar este apa, iar cel mobil un solvent organic sau amestec de solvenți organici insolubili în apă.

Varianta pe hîrtie a cromatografiei de repartiție

În acest caz, suportul fazei staționare îl constituie celuloza-hîrtia. Se folosesc hîrtii speciale cromatografice care posedă pori fini și bine conturați. Mod de lucru: vezi desenul



După sensul de migrare a fazei mobile, deosebim metode cromatografice pe hîrtie:

descendentă, în care developantul (faza mobilă) migrează în sensul forțelor de gravitație;

ascendentă, în care developantul (faza mobilă) migrează în sensul invers forțelor de gravitație;
radială în care developantul (faza mobilă) migrează din centrul unei hîrtii rotunde spre periferie.

Se mai disting cromatografiile pe hîrtie unidimensională și bidimensională.

Varianta în straturi subțiri a metodei cromatografice de repartitie

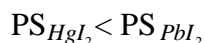
În acest caz, în loc de fișii de hîrtie se iau cromatoplăci – plăci de sticlă, aluminiu, sau alt suport inert pe care este depus un strat de adsorbant ce conține lichid-faza staționară. În rest e același mod de efectuare ca și în cromatografie pe hîrtie.

9.2.2.5 Cromatografia de precipitare

Cromatografia de precipitare este bazată pe solubilitatea diferită a precipitatelor, formate de componenții amestecului de analizat cu reactive speciale, aplicate pe adsorbant.

Se aplică pe larg varianta pe coloană, pe hîrtie (radială) și în straturi subțiri.

De exemplu, dacă soluția de analizat care conține Pb^{2+} și Hg^{2+} , se trece prin coloana de adsorbant îmbibat în prealabil cu soluție de KI, se formează două spoturi, unul roșu-portocaliu (HgI_2) și puțin mai jos altul de culoare galbenă (PbI_2).



9.2.2.6 Cromatografia cu schimb de ioni

Cromatografia cu schimb de ioni este bazată pe schimbul stechiometric de ioni din soluția de analizat cu ionii din adsorbantii- schimbători de ioni, Așa fel de adsorbantii, care conțin ioni labili, se numesc ioniți.

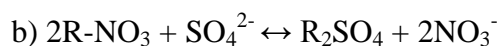
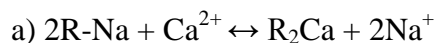
Schimbătorii de ioni pot reține și ceda cationi și se numesc cationiți sau pot reține și ceda anioni și se numesc anioniți.

Ioniții sunt substanțe macromoleculare naturale, mai des (artificiale) sintetice de tipul rășinelor macromoleculare care au în structura lor ioni labili.

R-Na , R-H , R-K – cationiți;

R-NO₃ , R-Cl etc.- anioniți.

Reacțiile de schimb de ioni sunt complet reversibile:



Aplicațiile schimbătorilor de ioni:

- 1) Separarea unor cationi. La analiza anionilor împiedică cationii din grupele superioare. Atunci ei sunt înlăturați cu ajutorul ioniților în formă de Na^+ sau K^+ , trecând soluția prin coloana cromatografică umplută cu așa fel de ioniți (vezi ecuația a));
- 2) Separarea unor anioni (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , etc.) poate fi efectuată trecând soluția de analizat prin coloana cu anionit în formă de NO_3^- (vezi ecuația b)).

9.3 Analiza amestecului de substanțe solide anorganice

A se vedea capitolul 11 din manualul Grigore V. Budu "Chimia analitică calitativă"

Bibliografie.

1. Grigore V. Budu. Chimie analitică calitativă, „Știința”, Chișinău 1994.
2. Grigore Budu, Silvia Melnic. Chimie analitică (probleme și teste), CEP „ Medicina”, Chișinău, 2009.
3. Vasile Dorneanu. Curs de chimie analitică calitativă, Iași, 1979.
4. Cheorghe Morait, Liviu Roman. Chimie analitică, editura didactică și pedagogică, București, 1983.
5. Liviu Roman, Robert Săndulescu. Chimie analitică. Vol. 1 Analiza chimică calitativă, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1999.