

5414

P 88

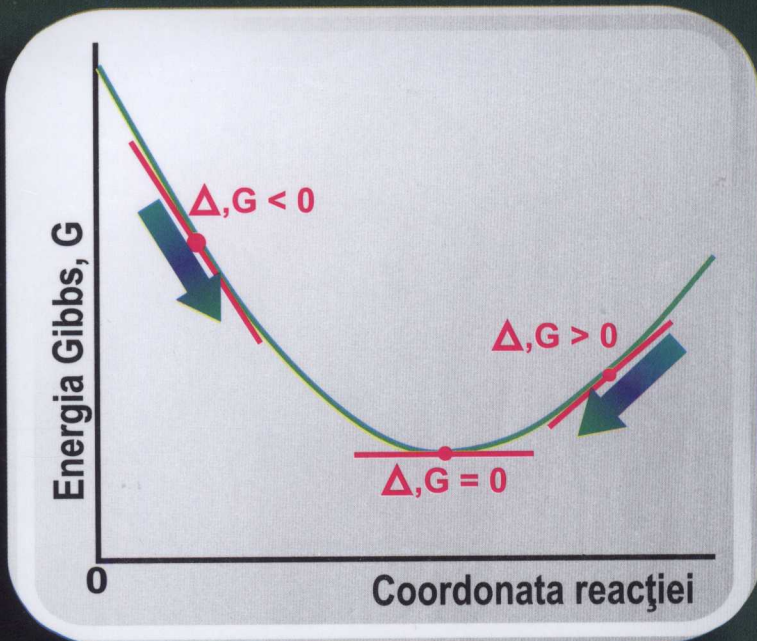


ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
INSTITUTUL DE CHIMIE



Igor POVAR ♦ Oxana SPÎNU

TERMODINAMICA ECHILIBRELOR CHIMICE COMPLEXE ÎN SISTEME ETEROGENE MULTICOMPONENTE



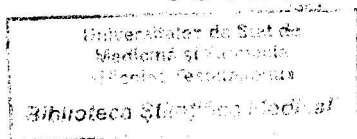
3114
1282

**Institutul de Chimie
al Academiei de Științe din Moldova**

IGOR POVAR ♦ OXANA SPÎNU

**TERMODINAMICA
ECHILIBRELOR CHIMICE COMPLEXE
ÎN SISTEME ETEROGENE
MULTICOMPONENTE**

757148



SL2

Chișinău 2014

CUPRINSUL

Prefața I	9
Prefața II	14
NOȚIUNI INTRODUCTIVE	18
1. Aplicarea termodinamicii pentru studiul echilibrelor chimice complexe în sistemele eterogene multicomponente	23
2. Metodele experimentale de cercetare a sistemelor eterogene „Faza solidă – soluție multicomponentă”	26
3. Utilizarea problemei directe și celei indirecte a termodinamicii chimice pentru cercetarea echilibrelor complexe în sisteme multicomponente	31
4. Trecerea în revistă a datelor termodinamice pentru echilibrele chimice eterogene în sisteme multicomponente	34
5. Clasificarea metodelor de calcul al echilibrelor chimice	37
6. Proprietățile de tamponare ale sistemelor chimice omogene și eterogene.....	46
 CAPITOLUL 1	
TERMODINAMICA ECHILIBRELOR CHIMICE COMPLEXE ÎN SISTEMELE ETEROGENE „FAZA SOLIDĂ – SOLUȚIE SATURATĂ”	
1.1. Termodinamica proceselor de precipitare – dizolvare a sărurilor puțin solubile în condiții reale	59
1.1.1. Variația energiei Gibbs a procesului integral de precipitare-dizolvare a sărurilor puțin solubile	61
1.1.2. Variația integrală a entalpiei, entropiei și capacității calorice.....	70
1.1.3. Cazul general	80
1.1.4. Gradul de formare a complexilor polinucleari în reacțiile de complexare	85
1.1.5. Calculul gradului de complexare în aproximație liniară	94
1.2. Termodinamica proceselor de precipitare-dizolvare a hidroxizilor, oxizilor și acizilor puțin solubili	100

CAPITOLUL 2

PROPRIETĂȚILE DE TAMPONARE ALE SISTEMELOR OMOGENE ȘI ETEROGENE MULTICOMPONENTE

2.1. Relațiile de reciprocitate între coeficienții de temperatură ai concentrațiilor de echilibru ale componentelor și proprietățile de tamponare ale sistemelor tampon omogene ..	109
2.2. Cercetarea sistemelor tampon omogene	116
2.3. Proprietățile de tamponare ale hidroxizilor și acizilor puțin solubili în soluția saturată	123
2.4. Aspectele teoretice ale capacității de tamponare ion – moleculare în apele naturale aflate în echilibru cu faza minerală gibbsit	133
2.5. Capacitatea de tamponare a soluției de sol care conține minerale de fier(III)	151
2.6. Proprietățile de tamponare ale sistemelor eterogene „ <i>Sare puțin solubilă – soluție saturată</i> ” în raport cu componentele precipitatului sării	165
2.7. Relația de reciprocitate între capacitățile de tamponare a componentelor ion-moleculare în sistemul „ <i>Mineral – soluție de sol</i> ”	174
2.8. Proprietățile de tamponare acido-bazice ale sistemelor de extracție eterogene multicomponente	191

CAPITOLUL 3

STUDIUL DEPENDENȚEI GRADULUI DE PRECIPITARE AL COMPUȘILOR PUȚIN SOLUBILI DE PARAMETRII TERMODINAMICI FUNDAMENTALI AI SISTEMELOR ETEROGENE MULTICOMPONENTE

3.1. Dependența gradului de precipitare al compușilor puțin solubili de un șir de variabile de concentrație în sistemele multicomponente	211
3.2. Coeficientul de temperatură al gradului de precipitare a compușilor puțin solubili	216
3.3. Relațiile de reciprocitate între gradul de precipitare, solubilitate și concentrațiile reziduale ale componentelor precipitatului	219

3.4. Legătura de reciprocitate între funcțiile termodinamice totale și alte caracteristici ale proceselor de precipitare-dizolvare a compușilor puțin solubili în sistemele multicomponente	225
3.4.1. Sistemul „sare puțin solubilă – soluție apoasă saturată”	225
3.4.2. Sistemul „Precipitat de hidroxid (oxid) de metal - agent de complexare – soluție apoasă”	231
3.5. Metoda de calcul al pH-ului soluției saturate corespunzătoare unei anumite valori a gradului de precipitare al hidroxidului sau sării de compoziție arbitrară în funcție de compoziția amestecului	240
3.6. Metoda aproximativă de calcul al pH-ului soluției saturate în cazul coexistenței a două precipitate cu un ion comun	243

CAPITOLUL 4

METODE DE DETERMINARE A PRODUSULUI DE SOLUBILITATE AL COMPUȘILOR PUȚIN SOLUBILI ȘI CONSTANTELOR DE STABILITATE A COMPLECȘILOR ÎN SISTEMELE „PRECIPITAT – SOLUȚIE SATURATĂ”	251
4.1. Metoda de determinare a concentrației de echilibru și celei reziduale a ionului metalic, gradului de precipitare și produsului de solubilitate a hidroxizilor de metale din date pH-metrice	252
4.2. Metoda de determinare a solubilității și produsului de solubilitate a acizilor puțin solubili	261
4.3. Metoda de calcul al produsului de solubilitate și solubilității unei sări medii de compoziție arbitrară din valorile pH-ului soluției saturate	267
4.4. Metoda de calcul al produsului de solubilitate a sărurilor acide și bazice puțin solubile	276
4.5. Metoda de determinare a constantelor de echilibru în sistemul „Complexonat puțin solubil – soluție saturată”	283

CAPITOLUL 5

UTILIZAREA EXPERIMENTELOR DE CALCUL ÎN OPTIMIZAREA UNUI ȘIR DE PROCESE CHIMICE 294

- 5.1. Domeniile de stabilitate termodinamică a polivanadaților metalelor alcalino-pământoase 295
- 5.2. Calculul termodinamic al condițiilor optime de separare a lantanoidelor prin metoda precipitării fracționate sub formă de oxalați din soluție omogenă 301
- 5.3. Analiza termodinamică a influenței temperaturii și pH-ului mediului asupra gradului de precipitare a ionilor de cadmiu cu sărurile de potasiu ale acizilor grași 310
- 5.4. Studiul termodinamic al transformării reciproce de faze în sistemul „*caprinat de cadmiu – soluție apoasă saturată*” 319
- 5.5. Termodinamica proceselor de transformare reciprocă a fazelor solide 326
- 5.6. Calculul termodinamic al pH-ului solubilității minime a oxizilor și hidroxizilor puțin solubili în condițiile hidrolizei polinucleare a ionului metalic 332
- 5.7. Utilizarea funcțiilor de concentrație secundare în soluționarea unor probleme indirecte de echilibru în soluții omogene 336
- 5.8. Metoda de determinare a constantelor de stabilitate a complexilor în sisteme polinucleare cu un punct comun de intersecție a curbelor de formare 338
- 5.9. Metoda de determinare a entalpiilor reacțiilor de formare a complexilor cu ajutorul coeficientului de temperatură al gradului de complexare 346
- 5.10. Metodele de reprezentare grafică a echilibrelor complexe în sisteme eterogene multicomponente 353
- 5.10.1. Calculul domeniilor de stabilitate termodinamică a compușilor puțin solubili cu ajutorul diagramelor $\Delta G_S^{sum}(pH)_{C_i}$ și $\Delta G_S^{sum}(C_i)_{pH, C_j(j \neq i)}$ 354
- 5.10.2. Diagramele echilibrelor chimice eterogene în sistemele multicomponente „*fază solidă – fază lichidă*” 361

5.10.3. Metoda grafică de determinare a condițiilor de disproporționare și coproporționare în sistemele eterogene „precipitat-soluție”	371
5.10.4. Metoda termodinamică de calcul al diagramelor „potențial – pH”	378
CONCLUZIILE DE BAZĂ	390
ANEXĂ	396
BIBLIOGRAFIE	406